



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0079661
(43) 공개일자 2020년07월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/83 (2006.01) C08G 18/50 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/12 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01) D01F 1/06 (2006.01)
D01F 6/70 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 18/83 (2013.01)
C08G 18/5021 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0169032
(22) 출원일자 2018년12월26일
심사청구일자 2018년12월26일
- (71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401
- 이범재
세종특별자치시 보람로 15, 908-703 (도담동, 도
람마을 9단지)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 플러스

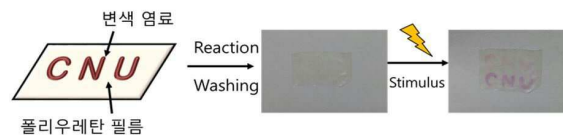
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 외부자극 감응형 성형체의 제조방법 및 이로부터 제조되는 성형체

(57) 요약

본 발명은 외부자극 감응형 성형체의 제조방법 및 이로부터 제조되는 성형체에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)
C08J 7/12 (2013.01)
C08L 75/08 (2013.01)
D01F 1/06 (2013.01)
D01F 6/70 (2013.01)

(72) 발명자

최지현

대전광역시 유성구 진잠로149번길 30 미메이드아파트 201-1502

서은별

충청북도 청주시 상당구 용암로 3, 102-202 (용암동, 덕성그린타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018013136
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	글로벌프런티어사업
연구과제명	유연 센서용 소프트 나노소재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	포항공과대학교
연구기간	2013.09.01 ~ 2020.08.31

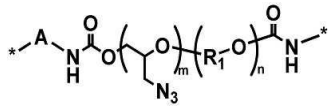
명세서

청구범위

청구항 1

알카인기가 도입된 변색 염료 및 하기 화학식 1로 표시되는 단위체를 함유하는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 클릭 반응시켜 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계를 포함하는 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 C₆~C₃₀의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, R₁은 각각 C₁~C₂₀의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성형체는 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 함유한 조성물로부터 제조되는 필름인 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 성형체는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물을 포함하는 필름 상에 변색염료를 반응시켜 제조되는 필름인 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 성형체는 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 함유한 방사도프로부터 제조되는 섬유인 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 성형체는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물을 포함하는 섬유 상에 변색염료를 반응시켜 제조되는 섬유인 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 성형체는 둘 이상의 서로 다른 변색 염료를 포함하여 제조되는 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알카인기가 도입된 변색 염료는 알카인기를 갖는 알코올 화합물과 변색 염료의 에스테르화 반응으로 제조된 것인 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 변색 염료는 광변색 염료, 수변색 염료, 용매화발색 염료 및 메카노크로믹 염료로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 외부자극 감응형 성형체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 클릭 반응은 구리 촉매 하에서 20 내지 80℃에서 실시하는 것을 포함하는 외부자극 감응형 성형체의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중에서 선택되는 어느 하나의 제조방법으로 제조되는 성형체.

청구항 11

제10항의 성형체를 포함하는 보안물품.

청구항 12

제10항의 성형체를 포함하는 감지센서.

청구항 13

제10항의 성형체에 자극을 가하여 패턴을 형성하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 외부자극 감응형 성형체의 제조방법 및 이로부터 제조되는 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄은 다른 고분자들에 비하여 상대적으로 우수한 신율 및 유연성을 가지고 있어 플렉시블 소재 등에 적용이 가능하다. 또한, 가공 형태에 따라 투명성을 구현하여 다양한 플랫폼(platform)으로의 활용 가능성이 높다.

[0003] 한편, 폴리우레탄은 기능성을 더욱 부여하고자 각종 첨가제를 포함하는 수지 조성물의 형태로 개발되고 있다. 하지만, 수지 조성물 내 첨가제는 폴리우레탄과의 상용성 측면에서 제한적이며, 첨가되는 성분에 따라 혹은 성형 가공 방식에 따라 목적하는 물성을 달성하기 어렵거나 오히려 물성이 저하되는 문제가 있다.

[0004] 이에, 폴리우레탄이 가지고 있는 본연의 우수한 물성을 구현하면서 동시에 다양한 플랫폼에 적용이 용이하도록 고기능성을 가지는 폴리우레탄의 활용에 대한 연구 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

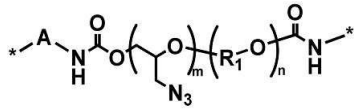
[0006] 본 발명의 목적은 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 활용하여 사용자가 원하는 다양한 형태의 플랫폼으로서 고기능성 소재를 제공하는 것이다. 특히, 변색 염료가 도입된 폴리우레탄을 이용하여 자극에 대하여 신속히 감응하고, 패턴을 용이하게 형성할 수 있도록 하는 외부자극에 감응하는 성형체를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 나아가, 특정 부분이 외부자극에 의해서 식별되도록 함으로써 감지 센서 또는 보안 요소로서 활용될 수 있는 외부자극 감응형 성형체의 제조방법 및 이로부터 제조되는 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 알카인기가 도입된 변색 염료 및 하기 화학식 1로 표시되는 단위체를 함유하는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 클릭 반응시켜 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계를 포함하는 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] [화학식 1]



- [0010]
- [0011] 상기 화학식 1에서, A는 C₆~C₃₀의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, R₁은 각각 C₁~C₂₀의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 성형체는 둘 이상의 서로 상이한 염료를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 성형체는 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 함유한 조성물로부터 제조된 필름인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 성형체는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물을 포함하는 필름 상에 변색염료를 반응시켜 제조된 필름인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 성형체는 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 함유한 방사도프로부터 제조된 섬유인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 성형체는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물을 포함하는 섬유 상에 변색염료를 반응시켜 제조된 섬유인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 알카인기가 도입된 변색 염료는 알카인기를 갖는 알코올 화합물과 변색 염료의 에스테르화 반응으로 제조된 것인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 변색 염료는 광변색 염료, 수 변색 염료, 용매화발색 염료 및 메카노크로믹 염료로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법에 있어서, 상기 클릭 반응은 구리 촉매 하에서 20 내지 80℃에서 실시하는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 양태는 상기의 제조방법으로부터 제조되는 성형체에 관한 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 양태는 상기 성형체를 포함하는 보안물품에 관한 것이다.
- [0022] 또한, 본 발명의 다른 양태는 상기 성형체를 포함하는 감지센서에 관한 것이다.
- [0023] 또한, 본 발명의 또 다른 양태는 상기 성형체에 자극을 가하여 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은 유연성 및 신축성 등의 우수한 기계적 물성과 성형 가공성을 가지는 폴리우레탄을 이용하여 외부 자극에 신속하게 반응하며, 원하는 패턴을 용이하게 형성할 수 있는 효과를 가진다.
- [0025] 또한, 소량의 변색 염료 사용에도 불구하고 뛰어난 변색 특성을 가지며, 필름 또는 섬유 등 다양한 형태의 성형 가공성이 뛰어난 효과를 가진다.
- [0026] 또한, 다양한 플랫폼에 적용하여 특정의 조건을 감지하는 센서로서 응용할 수 있다.
- [0027] 또한, 평상시에는 노출되지 않다가 외부 자극에 의한 변색이 가능하여 보안 요소로서의 기능을 수행하는 등의 활용 가치가 매우 높아 고기능성 소재로서의 응용 범위를 확대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

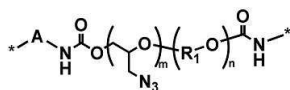
- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명한 폴리우레탄 필름의 외부자극에 따른 반응 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 섬유에 외부자극에 따른 반응 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 폴리우레탄 필름의 연성을 이용한 보안 물품의 일 양태를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 필름의 일부 또는 전체에 대하여 외부자극을 주었을 때의 반응 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 변색염료가 도입된 폴리우레탄을 원사형태로 가공한 후 외부자극에 의해 변색되는 것을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 외부자극 감응형 성형체의 제조방법 및 이로부터 제조되는 성형체에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있다. 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.

- [0031] 본 발명의 일 양태에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법은 알카인기(alkyne group)가 도입된 변색 염료 및 하기 화학식 1로 표시되는 단위체를 함유하는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 클릭 반응시켜 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 제조하는 단계를 포함한다.

- [0032] [화학식 1]



- [0033]
- [0034] 상기 화학식 1에서, A는 C₆~C₃₀의 방향족기 또는 알킬 치환된 방향족기이고, R₁은 각각 C₁~C₂₀의 알킬렌기이며, m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이다. 이때, 방향족기는 페닐기, 티오펜일기, 피리딘일기, 퓨란일기, 나프틸기 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0035] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 변색 염료는 외부 자극, 구체적으로 광, 수분, 온도, 용매 등에 의해 변색이 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 변색 염료는 광변색 염료(photochromic dye), 수변색 염료(hydrochromic dye), 용매화발색 염료(solventochromic dye), 메카노크로믹 염료(mechanochromic dye) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0036] 상기 광변색 염료는 자외선 등과 같은 광에 의해 색이 변하는 것으로, 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 스피로옥사진(spirooxazine), 벤조피란(benzopyran), 나프토피란(naphthopyran), 크로뎀(chromene), 아조 화합물(azo compound) 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethylindolino-6-nitrobenzopyrylospiran을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0037] 상기 수변색 염료는 수분과의 접촉으로 색이 변하는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로, 벤조피란, 락톤, 플루오란, 아닐린계 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0038] 상기 용매화발색 염료는 클로로벤젠, 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름 등의 유기용매와의 접촉에 의해 색이 변하는 것으로, 구체적으로 라이하르트 염료(Reichardt's dye) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0039] 또한, 상기 메카노크로믹 염료는 물리적 자극에 의해 색이 변하고 자극이 제거되는 경우 다시 본래의 상태로 돌아가는 성질을 갖는 것으로, 구체적으로 스피로피란(spiropyran) 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0040] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 변색 염료는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄과의 화학적 결합을 위하여 알카

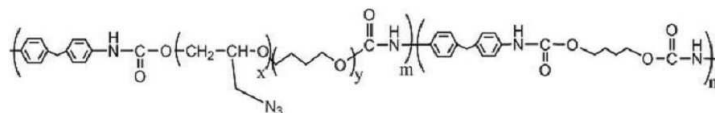
인기를 갖는 것을 특징으로 한다. 이로써 변색 염료는 화합물 내 알카인기와 폴리우레탄의 아자이드기와의 클릭 반응에 의해 폴리우레탄에 도입된다.

[0041] 상기 변색 염료는 알카인기를 갖는 알코올 화합물과 변색 염료의 에스테르화 반응으로 제조되는 것일 수 있다. 이를 위해 상기 변색 염료는 카르복실기 또는 하이드록시기를 갖는 것으로 표면이 개질된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 클릭 반응은 공지의 방법으로 실시될 수 있으며, 구체예로, 구리 촉매 하에 서 20 내지 80℃에서 실시하는 것일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위체를 함유하는 아자이드기를 갖는 폴리우레탄은 하 기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] [화학식 2]



[0045]

[0046] 상기 화학식 2에서, n, m, x 및 y는 1 내지 100이다.

[0047] 상기 아자이드기를 갖는 폴리우레탄은 그 중량평균분자량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 2,000 내지 50,000g/mol, 구체적으로 3,000 내지 30,000g/mol인 것일 수 있다. 상기 범위에서 인장강도, 신율 등의 기계적 물성 향상에 유리한 특성을 가지나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 이때, 상기 중량평균분자량은 워터스(Waters)사 겔침투크로마토그래피(GPC) 장비를 이용하여 측정하였다. 분석 컬럼은 WATERS사의 Styragel HR을 사용하였으며, 표준물질로는 폴리스티렌을 사용하였다. 이동상 용매로는 HPLC급 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하고 컬럼히터 온도 40℃, 이동상 용매 흐름속도 1.0 mL/min의 조건으로 측정한 것이다.

[0048] 본 발명에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법은 일 양태로서, 둘 이상의 서로 다른 염료를 포함하는 성형체를 제조하는 것을 포함할 수 있다.

[0049] 구체적으로, 성형체를 제조하기 위해 사용되는 수지 조성물에 변색 염료가 결합된 폴리우레탄을 포함하고, 이와 별도로 다른 염료를 성형체에 도입하여, 평상시에는 다른 염료에 해당하는 색상을 구현하다가 외부자극에 의하여 폴리우레탄에 도입된 변색 염료의 색상의 변화로 다른 색상을 나타내는 양태로 구현될 수 있다. 이때, 외부자극은 사용자가 목적하는 기능을 부여하기 위하여 조절되며, 사용되는 변색 염료에 따른 외부자극 감응 여부를 색상 변화로 쉽게 인식할 수 있거나 이러한 자극을 의도적으로 주어 변색을 유도함으로써 식별 가능하도록 한다.

[0050] 본 발명은 다른 양태로, 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 함유한 조성물로부터 필름을 제조하는 것을 포함할 수 있다.

[0051] 구체적으로, 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 포함하는 필름 형성용 조성물을 이용하여 성형된 필름은 전체 또는 일부에 외부자극을 가하여 폴리우레탄에 결합된 변색염료의 변색을 통해 전체 또는 일부가 색상이 변하도록 할 수 있다. 이는 광, 습도, 열 등의 외부자극에 따른 필름의 색상 변화를 유도하므로 필름의 변색 여부를 통해 필름에 주어지는 조건 변화를 육안으로 쉽게 파악할 수 있다. 또한, 필름 일부에 식별부호와 같은 패턴을 형성함에 있어서 설정된 영역에만 외부자극을 주어 용이하게 패턴을 형성할 수 있는 효과를 가진다.

[0052] 본 발명은 또 다른 양태로, 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물을 포함하는 필름 상에 변색 염료를 반응시킨 필름을 제조하는 것을 포함할 수 있다.

[0053] 구체적으로, 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물로 성형된 필름 상에 알카인기를 갖는 변색 염료를 클릭 반응을 통해 상기 폴리우레탄에 화학적으로 결합된 변색염료를 도입할 수 있다. 이는 필름 상에 선택적으로 변색 염료가 도입되도록 하는 것이다. 일례로, 필름 일부를 마스킹으로 차단하고 선택 영역에만 알카인기를 갖는 변색 염료를 클릭 반응을 통해 폴리우레탄에 도입한다. 이 경우 필름 전체에 외부자극을 가하여도 선택 영역에만 변색이 이루어지므로 패턴 형성 시 변색 염료의 사용을 줄일 수 있으며, 용이하게 패턴을 형성할 수 있는 효과를 가진다.

- [0054] 도 1은 상기와 같은 방법으로 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물을 이용하여 필름을 성형한 것으로, 상기 필름의 일부 영역에, 특정 패턴(CNU)이 형성되도록 선택적으로 알카인기를 갖는 변색 염료를 클릭 반응을 통해 폴리우레탄에 도입하는 공정으로 실시한 것이다. 이는 투명한 폴리우레탄 필름으로서 패턴이 드러나지 않다가 자외선 조사라는 외부자극을 가함으로써 식별 패턴이 나타나도록 하는 결과에서 보듯이 암호화 수단으로서 활용이 가능한 효과를 가진다.
- [0055] 본 발명은 또 다른 양태로, 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 함유한 방사도프로부터 섬유를 제조하는 것을 포함할 수 있다. 상기 섬유는 전기 방사를 이용하여 직포 또는 부직포 형태로 제조될 수 있다. 전기 방사에 의해 제조되는 원사의 경우 다양한 형태의 섬유로 제조될 수 있으며, 섬유 상에 원하는 패턴을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0056] 특히, 상기 폴리우레탄 원사의 경우 신축성이 우수하여 스트레칭한 상태에서 일부 영역에 자극을 가하여 변색을 유도하고 다시 원상태로 복귀시켜 스트레칭 상태에서만 변색 여부를 확인할 수 있도록 하는 기능을 부여할 수 있다. 이는 암호화 수단으로서 사용될 수 있다.
- [0057] 본 발명은 또 다른 양태로, 아자이드기를 갖는 폴리우레탄을 함유한 조성물을 포함하는 섬유 상에 변색염료를 반응시킨 섬유를 제조하는 것을 포함할 수 있다. 이는 제조된 섬유의 표면에 알카인기가 도입된 변색염료 화합물을 클릭 반응을 이용하여 개질함으로써 제조되는 것이다. 이 경우 섬유 표면 전체 또는 일부를 개질함으로써 섬유 전체 또는 일부에 외부자극을 가하여 변색을 유도할 수 있거나 외부자극에 의해 변색되도록 함으로써 패턴을 형성하거나 조건에 따라 색상을 달리 구현하도록 하여 식별되도록 하는 특성을 가진다.
- [0058] 도 2는 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 함유한 방사도프로부터 제조된 섬유와 외부자극에 의해 패턴이 형성되는 것을 보여주는 것이다. 구체적으로, 섬유 표면 일부 영역에, 특정 패턴(CNU)이 형성되도록 선택적으로 알카인기를 갖는 변색 염료를 클릭 반응을 통해 폴리우레탄에 도입하는 공정을 실시한 다음 섬유 전체에 자외선을 조사하여 패턴을 형성하는 것이다. 이는 선택적으로 염료를 도입하여 염료 사용을 줄이면서 패턴을 용이하게 형성하는 측면에서 효과적이다.
- [0059] 상술한 본 발명의 양태들에 따라 제조되는 성형체는 우수한 유연성 및 신축성을 가지는 폴리우레탄을 포함하여 복잡하고 다양한 형상의 제조가 용이하다. 나아가, 투명 성형체로 제조하는 경우 외부자극 여부에 따라 투명성과 불투명성을 동시에 갖는 기능을 부여할 수 있다. 일례로, 투명 필름으로 제조되는 경우 자극을 감지하는 감지센서 혹은 특정 조건에서만 패턴이 식별되는 등의 암호 수단으로서 보안물품에 적용이 가능하다.
- [0060] 본 발명은 다른 양태로 상기의 제조방법으로 제조되는 성형체를 제공한다.
- [0061] 상기 성형체로 앞서 필름 또는 섬유를 예시하였으나, 이에 제한되지 않고 다양한 플랫폼으로 구현될 수 있음은 물론이다. 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되는 성형체는 염료를 포함하는 폴리우레탄 조성물로 성형되는 경우와 달리 화학적 결합으로 염료가 도입됨으로써 내구성 증진 측면에서 효과적이다. 나아가, 성형체 내 아자이드기를 갖는 폴리우레탄과 변색 염료의 함량을 제어함으로써 변색 강도를 조절할 수 있고, 이를 통해 외부자극 강도를 파악할 수 있는 측면에서 더욱 효과적이다.
- [0062] 일 양태로, 상기 성형체를 포함하는 보안물품을 제공하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 보안물품은 특정 영역에만 변색염료가 결합된 폴리우레탄을 포함하도록 함으로써 자외선 조사와 같은 광 조사 조건하에서 패턴이 식별되도록 하여 진위 여부를 판별할 수 있도록 할 수 있다. 나아가, 폴리우레탄의 신축성을 이용하여 스트레칭 하에 일부 영역에만 상기 변색염료가 결합된 폴리우레탄으로부터 변색을 유도한 다음 다시 원상태로 복귀시켜 진위 여부 또는 암호 식별을 위하여 스트레칭할 경우에 상기 변색 여부를 확인하도록 하는 수단으로서 적용될 수 있다.
- [0063] 구체적 양태로서, 도 3에서 보는 바와 같이, 폴리우레탄 필름을 스트레칭하여 늘린 다음 클릭반응을 통해 폴리우레탄에 변색 염료를 화학적으로 결합시켜 도입하고, 다시 원상태로 복귀시켜 식별이 어렵게 할 수 있다. 이후, 외부자극에 의해 변색을 유도하고 동시에 스트레칭 공정을 통해 미리 형성된 패턴이 식별되도록 함으로써 보안물품으로서의 적용이 가능하다.
- [0064] 또한, 자외선 조사를 통해 형성된 패턴에 가시광선을 조사하는 경우 변색된 영역이 다시 원래 색상으로 복귀하도록 함으로써 암호 식별 등의 수단으로서 재사용이 가능한 특성을 부여할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 또 다른 양태로, 상기 성형체를 포함하는 감지센서를 제공하는 것일 수 있다. 이는 폴리우레탄에 도입된 변색 염료를 광, 수분, 열 등의 특정 조건에 반응할 수 있도록 그 종류를 특정화함으로써 상기 조건이 발

생되는 경우에만 변색되거나 미리 형성된 패턴이 식별되도록 하는 감지 수단으로서 사용될 수 있다. 구체예로, 수분 접촉으로 제품의 불량 여부를 판별하는 경우 수변색 염료를 도입함으로써 불량 확인을 용이하게 감지 판별할 수 있다.

[0066] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 성형체에 자극을 가하여 패턴을 형성하는 방법을 제공하는 것이다. 일 구체예로, 성형체 상에 미리 설정된 선택 영역에 변색 염료가 결합된 폴리우레탄을 이용하여 형성함으로써 접촉 인쇄(contact printing) 또는 자외선, 수분 또는 열에 의한 수단을 이용하여 선택 영역의 색상을 변화시켜 패턴을 형성하므로 패턴 형성을 용이하게 실시할 수 있는 효과를 가진다. 또한, 성형체 전체 영역을 변색 염료가 결합된 폴리우레탄을 포함하여 형성한 다음 마스크를 이용하여 미리 설정된 선택 영역을 제외시킨 다음 자극을 가하여 패턴을 형성할 수 있다. 이는 마이크로크기 또는 나노크기 수준의 미세한 패턴을 형성하는 경우에도 유리한 특성을 가진다.

[0068] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 외부자극 감응형 성형체의 제조방법 및 이로부터 제조되는 성형체에 대하여 보다 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0070] (실시예 1)

[0072] 유리 기판 상에 필름 형성용 폴리우레탄 조성물을 사용하여 스핀 코팅 방법으로 필름을 형성하였다. 상기 필름 형성용 폴리우레탄 조성물은 디메틸포름아마이드(DMF) 내에 변색 염료가 결합된 폴리우레탄의 함량이 25중량%인 것을 사용하였다. 상기 변색 염료가 결합된 폴리우레탄은 Poly(glycidyl azide polymer-co-tetrahydrofuran)diol(이하, poly(GAP-co-THF)diol, MW=3,600g/mo, OH index가 0.65eq/kg)와, 아세틸렌기를 갖는 염료 화합물을 클릭 반응시켜 제조한 것을 사용하였다. 클릭 반응은 상기 poly(GAP-co-THF)diol 0.03g, 아세틸렌기를 갖는 염료 화합물 0.015g 및 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.011g을 DMF 0.1g에 넣고, 질소분위기 하, 60℃에서 4시간 동안 실시하였다. 이때, 상기 아세틸렌기를 갖는 염료 화합물은 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethylindolino-6-nitrobenzopyrrolospiran을 프로파길 알코올(propargyl alcohol)과 에스테르화(esterification)를 통해 말단에 아세틸렌기를 도입한 것이다. 또한, 스핀 코팅은 800rpm으로 10초 동안 실시하여 두께 100 μm 의 필름을 제조하였다.

[0073] 제조된 필름에 대하여 외부자극 감응 여부를 확인하기 위하여 일부 또는 전체 영역에 자외선(파장 365nm)을 2분 동안 조사하였다. 도 4에서 보이는 바와 같이 자극에 의해 일부 또는 전체 영역이 노란색에서 보라색으로 변화되는 것을 확인할 수 있었다.

[0075] (실시예 2)

[0077] 테트라하이드로퓨란(THF) 및 디메틸포름아마이드(DMF)을 8:2 중량비율로 혼합한 공용매에, 실시예 1에서 제조된 변색 염료가 결합된 폴리우레탄의 함량이 20중량%가 되도록 방사도프를 제조하였다. 상기 방사도프를 이용하여 전기방사 공정을 실시하였다. 이때, 공정은 방사도프를 실린지 펌프를 사용하여 0.3ml/min으로 공급하고, 13kV(positive voltage)의 전압에서 전기 방사하였다. 이때, 방사구 팁(tip)에서 콜렉터(collector)까지의 거리는 10cm로 하였으며, 공정은 20℃에서 실시하였다.

[0078] 전기방사 공정으로 제조된 원사는 도 5에서 보이는 바와 같이 노란색을 구현하나, 자외선(파장 365nm)을 일부 영역에만 조사한 결과 원사의 일부가 보라색으로 변화하였다. 이는 원사를 이용하여 제조되는 직포 또는 부직포에 간단한 방법으로 패턴을 형성할 수 있거나 특정 영역에만 변색 염료가 폴리우레탄을 사용하는 경우 외부자극에 의해 식별되도록 하는 암호화 수단으로서 활용할 수 있음을 확인하였다.

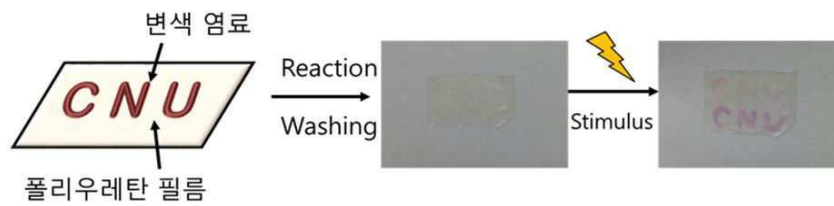
[0079] 본 발명은 상술한 바와 같이, 탁월한 성형가공성을 가지고 있으며, 유연성 및 신축성 나아가 투명성을 구현할 수 있어 다양한 플랫폼으로의 적용이 가능할 뿐만 아니라 외부자극에 신속하게 감응하는 감지 센서 혹은 암호화 수단으로서 보안 물품 등에 적용이 가능하다. 또한, 자외선 조사와 같은 간단한 방법으로 외부 자극을 가함으로써

써 패턴을 용이하게 형성할 수 있는 효과를 가진다.

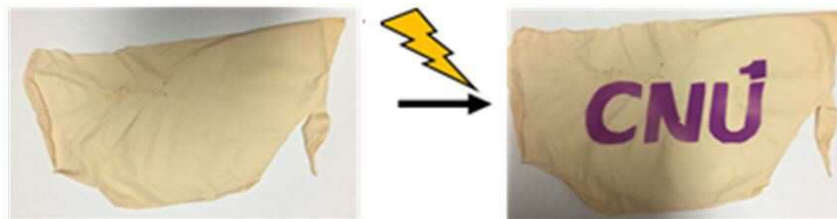
[0081] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

도면

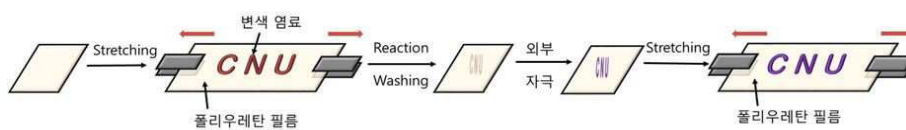
도면1



도면2



도면3



도면4



도면5

