



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월28일
(11) 등록번호 10-2282921
(24) 등록일자 2021년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/84 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/067 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0178252
(22) 출원일자 2019년12월30일
심사청구일자 2019년12월30일
(65) 공개번호 10-2021-0085326
(43) 공개일자 2021년07월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070017277 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
한학수
서울특별시 송파구 올림픽로4길 42, 13동 802호(잠실동, 우성아파트)
이주현
경기도 고양시 일산서구 일현로 128, 801동 506호(탄현동, 탄현마을8단지아파트)
김서현
경기도 용인시 수지구 상현로 59, 157동 1603호(상현동, 금호베스트빌1단지아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 7 항

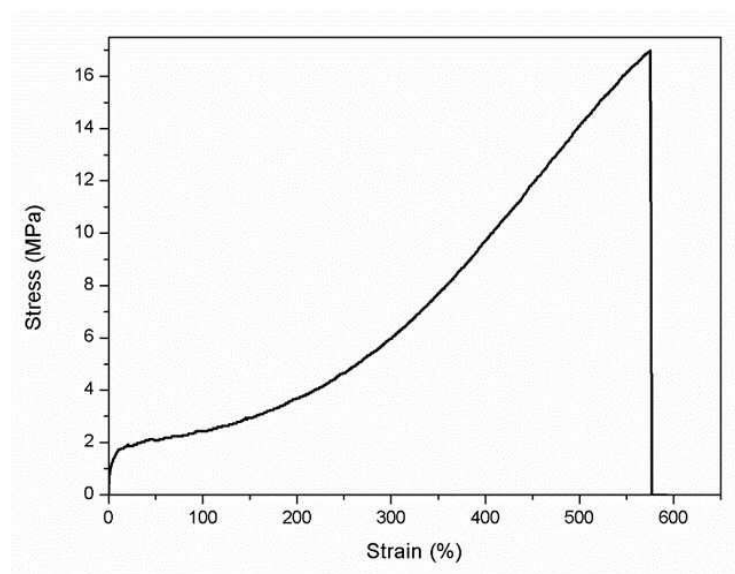
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정 화학식 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머에 아크릴레이트계 화합물 및 광중합 개시제를 최적의 함량비율로 혼합함으로써 인장강도의 기계적 물성을 향상시키는 동시에 투명성이 우수한 이점이 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 220/10 (2013.01)

C08G 18/10 (2013.01)

C08G 18/4277 (2013.01)

C08G 18/755 (2013.01)

C08G 18/84 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180105589 A*

WO2011067909 A1

KR100961940 B1

JP2006316189 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2797258

부처명 중소벤처기업부

과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 중소기업기술개발 지원사업-창업성장기술개발사업

연구과제명 3D 프린팅을 이용한 수면무호흡증방지를 위한 맞춤형 의료기기용 탄성소재 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)비즈텍코리아

연구기간 2019.11.25 ~ 2021.11.24

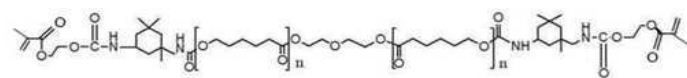
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머;

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 1 내지 70이다.)

아크릴레이트계 화합물; 및

광중합 개시제;

를 포함하고,

상기 아크릴레이트계 화합물은 이소보닐아크릴레이트 및 메틸아크릴레이트가 0.8:9.2 내지 1.5:8.5 중량비로 혼합된 혼합물인 것인 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부를 기준으로 아크릴레이트계 화합물 100~1,000 중량부 및 광중합 개시제 0.1~50 중량부를 포함하는 것인 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머는 중량평균분자량(Mw)이 1000~10,700 g/mol인 것인 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광중합 개시제는 알파-하이드록시케톤(α -hydroxyketone), 페닐글리옥시레이트(phenylglyoxylate), 벤질디메틸케탈(benzil dimethyl ketal), 알파-아미노케톤(α -aminoketone), 모노아실포스핀(mono acylphosphine), 비스아실포스핀(bis acylphosphine), 및 아이오도늄염(iodonium salt)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물.

청구항 6

폴리카프로락톤디올 및 이소포론 디이소시아네이트를 반응시켜 우레탄 올리고머를 제조하는 단계;

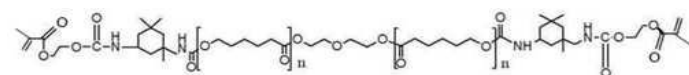
상기 우레탄 올리고머에 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 1의 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 제조하는 단계; 및

상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부에 아크릴레이트계 화합물 100~1,000 중량부 및 광중합 개시제 0.1~50 중량부를 혼합하여 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 아크릴레이트계 화합물은 이소보닐아크릴레이트 및 메틸아크릴레이트가 0.8:9.2 내지 1.5:8.5 중량비로 혼합된 혼합물인 것인 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 1 내지 70이다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리카프로락톤디올은 중량평균분자량(Mw)이 300~10,000 g/mol인 것인 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 이소포론 디이소시아네이트의 양은 상기 폴리카프로락톤디올 1몰을 기준으로 2~3 몰이고,

상기 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트의 양은 상기 폴리카프로락톤디올 1몰을 기준으로 2~2.5 몰인 것인 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 인장강도를 가지면서 투명성이 향상된 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 우레탄계 엘라스토머 수지는 경화 전 점도가 낮아 형태를 자유자재로 만들 수 있고, 성형이 용이하다. 또한 내마모성이 우수하며 열적 특성이 뛰어나 자동차, 전기전자, 의료 용품 등의 분야에서 다양하게 쓰인다. 다만 이러한 장점에 비해 기존의 우레탄은 제조과정에서 열경화를 사용하여 인화성 및 유기용매의 휘발로 그 사용이 제한되는 단점이 있다.

[0004] 기존에는 우레탄 제품의 단점을 보완하기 위해 자외선 경화를 통한 무용매 시스템을 도입하였다. 자외선 경화는 수지에 자외선을 쬌어줌으로써 강한 에너지를 단번에 투입시켜 단시간 내로 경화를 시키는 방법이다. 자외선 경화방법을 이용하여 제조된 광경화형 우레탄 엘라스토머는 경화 속도가 비교하기 힘들 정도로 빠르고 공정 상에서 휘발성 물질이 발생되지 않아 에너지 비용을 감소시키고 생산성을 향상시키는 이점이 있다. 또한 고신장물을 가지며 경도 및 내약품성 등의 물성이 기존의 도료나 고분자 엘라스토머 보다 우수하여 여러 분야에 잠재적으로 응용할 수 있다.

[0005] 그러나 이러한 광경화형 우레탄 엘라스토머는 인장강도의 기계적 물성이 낮고 투명성이 떨어지는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2018-0067865호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 우수한 인장강도를 가지면서 투명성이 향상된 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

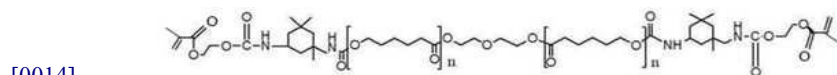
[0009] 또한 본 발명은 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머; 아크릴레이트계 화합물; 및 광중합 개시제;를 포함하는 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0015] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 70이다.)

[0016] 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부를 기준으로 아크릴레이트계 화합물 100~1,000 중량부 및 광중합 개시제 0.1~50 중량부를 포함할 수 있다.

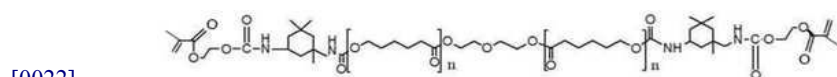
[0017] 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머는 중량평균분자량(Mw)이 1000~10,700 g/mol일 수 있다.

[0018] 상기 아크릴레이트계 화합물은 아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 아크릴아미드, 메틸아크릴아미드, 다이아크릴레이트 및 다이메틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0019] 상기 광중합 개시제는 알파-하이드록시케톤(α -hydroxyketone), 페닐글리옥시레이트(phenylglyoxylate), 벤질디메틸케탈(benzil dimethyl ketal), 알파-아미노케톤(α -aminoketone), 모노아실포스핀(mono acylphosphine), 비스아실포스핀(bis acylphosphine), 및 아이오도늄염(iodonium salt)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0020] 한편, 본 발명은 폴리카프로락톤디올 및 이소포론 디이소시아네이트를 반응시켜 우레탄 올리고머를 제조하는 단계; 상기 우레탄 올리고머에 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 1의 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 제조하는 단계; 및 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부에 아크릴레이트계 화합물 100~1,000 중량부 및 광중합 개시제 0.1~50 중량부를 혼합하여 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0021] [화학식 1]



[0023] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 70이다.)

[0024] 상기 폴리카프로락톤디올은 중량평균분자량(Mw)이 300~10,000 g/mol일 수 있다.

[0025] 상기 이소포론 디이소시아네이트의 양은 상기 폴리카프로락톤디올 1몰을 기준으로 2~3 몰이고, 상기 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트의 양은 상기 폴리카프로락톤디올 1몰을 기준으로 2~2.5 몰일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물은 특정 화학식 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머에 아크릴레이트계 화합물 및 광중합 개시제를 최적의 함량비율로 혼합함으로써 인장강도의 기계적 물성을 향상시키는 동시에 투명성이 우수한 이점이 있다.

[0028] 또한 본 발명에 따른 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물은 아크릴레이트계 화합물의 종류와 그 혼합비율을 조절함에 따라 인장강도 등의 기계적 물성 조절이 용이하여 자동차, 전기전자 및 의료 용품뿐만 아니라 3D 프린팅 소재 분야로도 다양하게 적용할 수 있다.

[0029] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머의 적외선 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2은 본 발명의 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머의 응력변형률 곡선 값을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머의 자외선 가시광선 분광값을 나타낸 것이다.

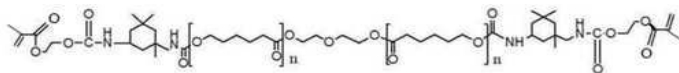
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0033] 본 발명은 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0034] 구체적으로 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머; 아크릴레이트계 화합물; 및 광중합 개시제;를 포함하는 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제공한다.

[0035] [화학식 1]

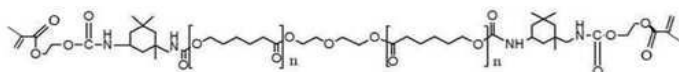


[0036]

[0037] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 70이다.)

[0038] 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머는 다이아크릴레이트 구조를 가짐으로써 상기 화학식 1의 구조를 갖는 프리폴리머가 아크릴레이트계 화합물과의 결합을 할 때 크로스링킹 역할을 하게 되고 이는 사다리 형태의 고분자 사슬 구조를 가지게 된다. 이러한 구조는 가교결합을 증대시켜 이러한 가교밀도의 증가로 최종 수득되는 우레탄계 엘라스토머의 인장강도를 향상시키고, 고탄성, 고연성 특성과 우수한 투명성을 갖도록 할 수 있다. 바람직하게는 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머는 하기 화학식 2의 화합물로 이루어진 것일 수 있다.

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] (상기 화학식 2에서, n은 16이다.)

[0042] 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머는 중량평균분자량(Mw)이 1000~10,700 g/mol, 바람직하게는 2,000~5,000 g/mol, 보다 바람직하게는 2,500~3,500 g/mol, 가장 바람직하게는 2,700 g/mol일 수 있다. 이때, 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머의 중량평균분자량이 500 g/mol 미만일때 경도가 너무 높아 코팅막 또는 3D 프린팅 소재로 적용할 경우 쉽게 깨질 수 있다. 반대로 중량평균분자량이 8,000 g/mol 초과일때 점도가 너무 높아 기포가 안에 남아 있는 상태로 경화되어 우레탄계 엘라스토머의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0043] 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부를 기준으로 아크릴레이트계 화합물 100~1,000 중량부 및 광중합 개시제 0.1~50 중량부를 포함할 수 있다.

[0044] 상기 아크릴레이트계 화합물은 상기 우레탄계 엘라스토머 조성물의 점도와 인장강도의 기계적 물성과 투명성을 조절하기 위해 혼합될 수 있다. 구체적으로 상기 아크릴레이트계 화합물은 상기 우레탄계 엘라스토머 조성물의 점도를 낮추고 가교밀도를 높여주는 역할을 하여 최종 수득된 제품의 우수한 기계적 물성 및 투명성 향상 효과를 가질 수 있다. 상기 아크릴레이트계 화합물은 구체적으로 아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 아크릴아미드, 메틸아크릴아미드, 다이아크릴레이트 및 다이메틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 아크릴레이트계 화합물은 메틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 아크릴레이트계 화합물은 단일 성분 보다 둘 이상의 혼합 성분을 사용할 때 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머와 반응성 및 가교밀도를 더욱 향상시킬 수 있다. 이에 따라 가장 바람직하게는 상기 아크릴레이트계 화합물로 이소보닐아크릴레이트 및 메틸아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 좋다. 이때, 상기 혼합물은 그 혼합비율에 따라 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머와 결합 반응뿐만 아니라 경화반응이 진행되는 메커니즘이 달라져 경화 반응속도와 최종 수득된 우레탄계 엘라스토머의 탄성, 연신율 및 인장강도의 물성 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 이에 상기 혼합물은 이소보닐아크릴레이트 및 메틸아크릴레이트가 0.5:9.5 내지 2:8 중량비, 바람직하게는 0.8:9.2 내지 1.5:8.5 중량비, 가장 바람직하게는 1:9 중량비로 혼합된 것을 사용하는 것이 좋다. 특히 상기 혼합물은 두 성분의 혼합비율을 만족하지 않으면 최종 수득되는 우레탄계 엘라스토머의 인장강도 및 연신율의 기계적 물성이 저하될 수 있고 투명성이 현저하게 떨어지는 문제가 있다. 또한 상기 혼합물의 혼합비율은 이를 벗어난 혼합비율과 달리 경화 반응속도를 빠르게 하고, 광경화에 의해 최종 수득되는 우레탄계 엘라스토머의 반응 전환율을 높여 공정 시간을 단축시킬 수 있는 효과를 새롭게 발현시킬 수 있다.

[0045] 상기 아크릴레이트계 화합물은 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부를 기준으로 100~1,000 중량부, 바람직하게는 300~750 중량부, 보다 바람직하게는 450~580 중량부, 가장 바람직하게는 500 중량부를 포함할 수 있다. 이때, 상기 아크릴레이트계 화합물의 함량이 100 중량부 미만이면 광중합 시 중합속도가 너무 느리고 최종 수득되는 제품의 기계적 물성이 저하될 수 있다. 반대로 1,000 중량부 초과이면 광중합이 활발하게 이루어져 최종 수득되는 제품이 열화될 수 있다.

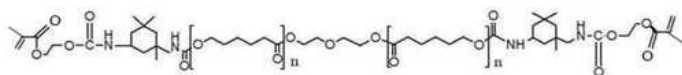
[0046] 상기 광중합 개시제는 알파-하이드록시케톤(α -hydroxyketone), 페닐글리옥시레이트(phenylglyoxylate), 벤질디메틸케탈(benzil dimethyl ketal), 알파-아미노케톤(α -aminoketone), 모노아실포스핀(mono acylphosphine), 비스아실포스핀(bis acylphosphine), 및 아이오도늄염(iodonium salt)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 알파-하이드록시케톤, 페닐글리옥시레이트 및 알파-아미노케톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 알파-하이드록시케톤일 수 있다.

[0047] 상기 광중합 개시제는 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부를 기준으로 0.1~50 중량부, 바람직하게는 15~45 중량부, 보다 바람직하게는 25~38 중량부, 가장 바람직하게는 30 중량부를 포함할 수 있다. 이때, 상기 광중합 개시제의 함량이 0.1 중량부 미만이면 광중합 시 중합속도가 너무 느리고, 반대로 50 중량부 초과이면 광중합이 활발하게 이루어져 최종 제조된 우레탄계 엘라스토머가 열화될 수 있다.

[0048] 상기 우레탄계 엘라스토머 조성물은 안료, 안정화제, 계면활성제 및 마이크로 단위의 금속 입자 등과 같은 충전제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 한편, 본 발명은 폴리카프로락톤디올 및 이소포론 디이소시아네이트를 반응시켜 우레탄 올리고머를 제조하는 단계; 상기 우레탄 올리고머에 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트를 첨가하고 반응시켜 하기 화학식 1의 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 제조하는 단계; 및 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부에 아크릴레이트계 화합물 100~1,000 중량부 및 광중합 개시제 0.1~50 중량부를 혼합하여 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0050] [화학식 1]



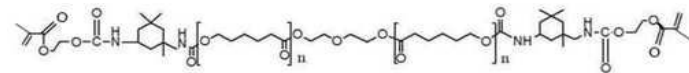
[0051]

[0052] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 70이다.)

- [0053] 상기 우레탄 올리고머를 제조하는 단계는 질소 분위기 하에서 80~100 ℃의 온도에서 1~2 시간 동안 폴리카프로락톤디올 및 이소포론 디이소시아네이트를 반응시켜 우레탄 올리고머를 제조할 수 있다.
- [0054] 상기 폴리카프로락톤디올은 구조상 카르보닐기가 많아 친수성이 커서 접착성과 유연성이 우수한 특성이 있다. 상기 폴리카프로락톤디올은 소수성과 친수성 단위가 함께 존재하여 우레탄계 엘라스토머 조성물을 다른 고분자들과 블렌딩시키는 것이 용이한 이점이 있다.
- [0055] 상기 폴리카프로락톤디올은 중량평균분자량(Mw)이 300~10,000 g/mol, 바람직하게는 1,000~5,000 g/mol, 보다 바람직하게는 1,800 ~ 2,400 g/mol, 가장 바람직하게는 2,000 g/mol일 수 있다. 상기 폴리카프로락톤디올은 중량평균분자량이 300 g/mol 미만이면 접착성 및 유연성의 물성 특성이 저하될 수 있고 경도가 높아 코팅막 또는 3D 프린팅 소재로 적용 시 깨질 염려가 있다. 반대로 중량평균분자량이 10,000 g/mol 초과이면 상기 우레탄계 엘라스토머 조성물의 경도는 너무 낮아져 코팅막 또는 3D 프린팅 소재로 적용할 경우 경도가 저하될 수 있다.
- [0056] 상기 이소포론 디이소시아네이트는 자체의 내열성이 우수하고 내황변성이 뛰어나 상기 우레탄계 엘라스토머 조성물의 내열성 및 내황변성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로 상기 이소포론 디이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트 화합물을 사용하는 경우와 달리 자외선에 의해 퀴논 이미드(quinone imide)구조로 변할 염려가 없어 별도로 자외선 흡수제 또는 산화방지제를 첨가하지 않아도 황변 현상을 방지할 수 있다. 또한 상기 이소포론 디이소시아네이트는 내충격성이 우수한 특성이 있다.
- [0057] 상기 우레탄 올리고머를 제조하는 단계에서 상기 이소포론 디이소시아네이트의 양은 상기 폴리카프로락톤디올 1몰을 기준으로 2~3 몰, 바람직하게는 2몰일 수 있다. 이때, 상기 이소포론 디이소시아네이트의 사용량에 따른 몰 범위를 벗어날 경우 우레탄 미반응의 폴리카프로락톤디올 또는 이소포론 디이소시아네이트가 잔재하여 불순물로 남아있어 부반응을 일으킬 수 있다.
- [0058] 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 제조하는 단계는 상기 우레탄 올리고머에 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트를 첨가하고 질소 분위기 하에서 50~70 ℃의 온도에서 30~90분 동안 반응시켜 상기 화학식 1의 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 제조할 수 있다.
- [0059] 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 제조하는 단계에서 상기 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트의 양은 상기 폴리카프로락톤디올 1몰을 기준으로 2~2.5 몰, 바람직하게는 2몰일 수 있다. 이때, 상기 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트의 사용량에 따른 몰 범위를 벗어날 경우 이소시아네이트기에 대한 엔드캡핑(end capping)이 제대로 이루어지지 않아 미반응의 이소시아네이트기가 잔재하여 부반응을 일으킬 수 있다.
- [0060] 상기 우레탄 올리고머를 제조하는 단계 또는 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 제조하는 단계에서 반응 활성을 위하여 디부틸 디라우레이트 등의 촉매를 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제조하는 단계는 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부에 아크릴레이트계 화합물 100~1,000 중량부 및 광중합 개시제 0.1~50 중량부를 25~35℃의 온도에서 40~120분 동안 혼합하여 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제조할 수 있다.
- [0062] 상기 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제조하는 단계 이후에 상기 우레탄계 엘라스토머 조성물을 광경화시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 광경화시키는 단계는 상기 우레탄계 엘라스토머 조성물을 자외선 경화기를 이용하여 1200~1600 mJ/cm² 용량과 10~20 cm의 조사거리 조건에서 약 3~8분간 자외선을 조사하여 상기 우레탄계 엘라스토머를 제조할 수 있다.
- [0063] 이상과 같이, 본 발명에 따른 광경화형 스트레처블 우레탄계 엘라스토머 조성물은 특정 화학식 구조를 갖는 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머에 아크릴레이트계 화합물 및 광중합 개시제를 최적의 함량비율로 혼합함으로써 인장강도의 기계적 물성을 향상시키는 동시에 투명성이 우수한 이점이 있다. 또한 아크릴레이트계 화합물의 종류와 그 혼합비율을 조절함에 따라 인장강도 등의 기계적 물성 조절이 용이하여 자동차, 전기전자 및 의료 용품뿐만 아니라 3D 프린팅 소재 분야로도 다양하게 적용할 수 있다.
- [0065] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0067] **실시예 1-1(우레탄 아크릴레이트 프리폴리머의 제조)**
- [0068] 플라스크 안에 중량평균분자량이 2000 g/mol인 폴리카프로락톤디올(Aldrich사 제조) 10 mol과 이소포론 디이소

시아네이트 20 mol(Aldrich사 제조)을 넣고 오일 배쓰(Oil bath)의 온도를 80 ℃로 맞춘 후 1 시간 30분 동안 혼합하여 우레탄 올리고머를 제조하였다. 다음으로 상기 우레탄 올리고머를 60 ℃로 냉각한 다음, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 20 mol을 첨가하고 1시간 동안 반응시킨 후, 촉매인 디부틸틴 디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 0.3 중량%를 넣고 다시 1시간 동안 반응시켜 하기 화학식 2의 화합물로 이루어지고, 중량평균분자량이 2,700 g/mol인 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머를 얻었다.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n은 16이다.)

실시예 1-2(우레탄계 엘라스토머의 제조)

상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 10g을 삼각플라스크에 넣은 다음, 이소보닐아크릴레이트(Aldrich사 제조) 및 메틸아크릴레이트(Aldrich사 제조)가 1:9 중량비로 혼합된 혼합물 50g을 첨가하고, 30℃의 온도에서 60 분간 혼합하였다. 마지막으로 광중합 개시제인 알파-하이드록시케톤 을 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머 100 중량부에 대하여 30 중량부를 첨가하여 광경화형 우레탄계 엘라스토머 조성물을 제조하였다. 상기 광경화형 우레탄계 엘라스토머 조성물을 자외선 경화기로 UV의 용량 1200~1600 mJ/cm² 및 조사거리 10~20 cm의 조건에서 약 5 분간 자외선을 조사하여 완전한 경화를 이루어 광경화성 스트레처블 우레탄계 엘라스토머를 제조하였다.

실험예 1(적외선 분광 스펙트럼 관찰)

실시예 1-1에 따라 제조된 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머에 대하여 FT-IR 측정을 하고 스펙트럼을 얻었다. 도 1은 상기 우레탄 아크릴레이트 프리폴리머의 적외선 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 약 2270cm⁻¹ 근방에 피크가 없는 것으로 보아, 이소포론 디이소시아네이트가 모두 반응에 참여했다는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 프리폴리머에 미반응 이소시아네이트가 남아 있지 않으므로 부반응이 일어날 가능성이 없음을 알 수 있었다.

실험예 2(인장강도 테스트)

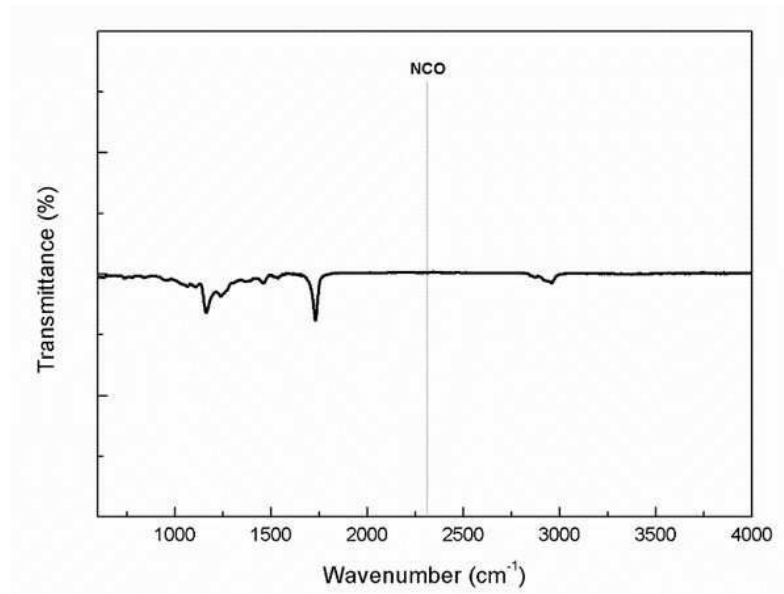
실시예 1-2에 따라 제조된 광경화성 스트레처블 우레탄계 엘라스토머에 대하여 인장강도를 측정하고 응력변형률 곡선을 얻었다. 도 2은 상기 광경화성 스트레처블 우레탄계 엘라스토머의 응력변형률 곡선 값을 나타낸 것이다. 분석은 단면 길이를 1 mm로 하여 장력과 단면의 두께를 통해 인장강도를 분석하였다. 상기 도 2를 참조하면, 최대 약 600%의 연신률을 얻은 것으로 보아 인장강도가 향상된 것을 알 수 있었다.

실험예 3(자외선 가시광선 분광 분석법)

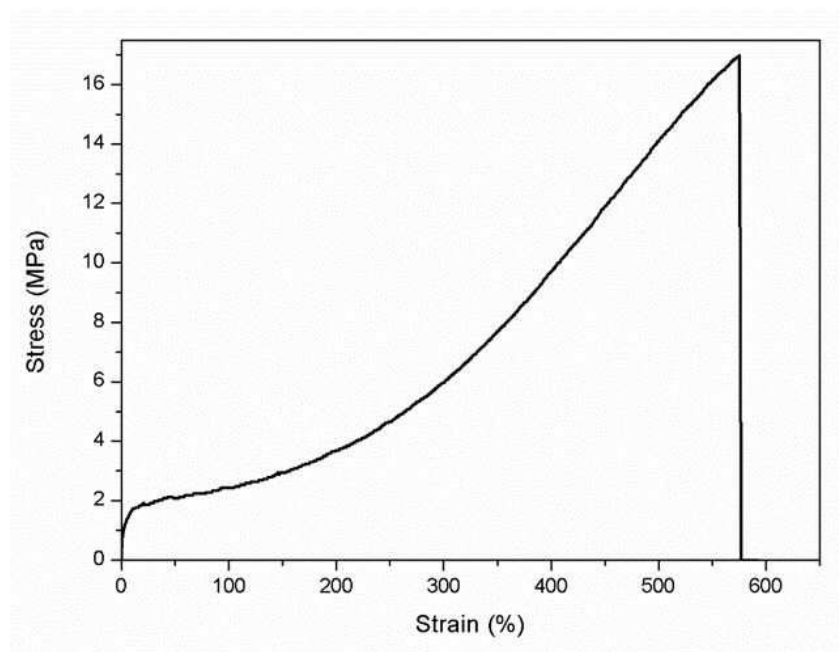
실시예 1-2에 따라 제조된 광경화성 스트레처블 우레탄계 엘라스토머에 대하여 자외선 가시광선 분광 측정을 하여 투명도를 확인할 수 있었다. 도 3은 상기 광경화성 스트레처블 우레탄계 엘라스토머의 자외선 가시광선 분광 값을 나타낸 것이다. 상기 도 3을 참조하면, 550 nm에서 90% 이상의 투과율을 보여 투명성이 우수한 것을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

