



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0127807
(43) 공개일자 2018년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 193/00 (2006.01) C09D 5/24 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01) H01B 1/02 (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01) H05K 9/00 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09D 193/00 (2013.01)
C09D 5/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0063028

(22) 출원일자 2017년05월22일

심사청구일자 2017년05월22일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

주식회사 더나인칼라

대전광역시 유성구 테크노2로 187, 2차 제3층
제317호 (용산동, 미건테크노월드)

(72) 발명자

김상현

대전광역시 유성구 덕명로 26 운암네오미아아파트
107동 504호

김상필

대전광역시 서구 남선로9번안길 21, 301호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

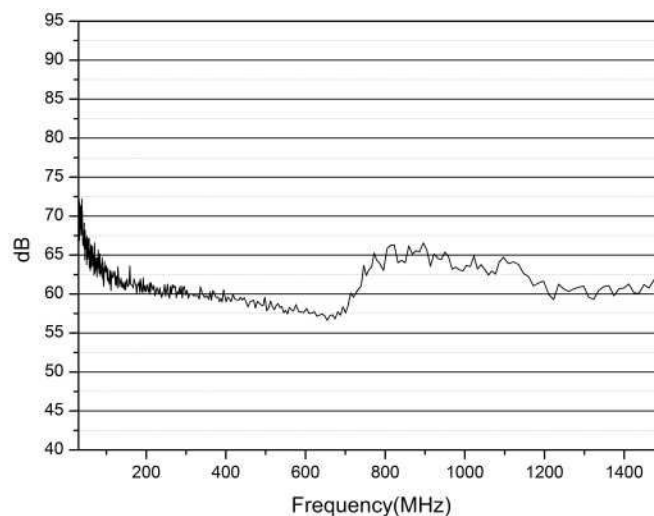
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전자파 차폐용 옷칠 도료 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 우수한 전자파 차폐능을 갖는 전도성 옷칠 도료 조성물에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 옷칠 도료 조성물은 옷칠, 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 함유한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/70 (2018.01)
H01B 1/02 (2013.01)
H01B 1/04 (2013.01)
H05K 9/0081 (2013.01)

이재환

대전광역시 중구 계룡로 852 삼성아파트 25동 902호

(72) 발명자

한중수

대전광역시 유성구 노은로 353, 303동 1301호(하기동, 송림마을아파트3단지)

장윤진

대전광역시 서구 둔산북로 160, 108동 701호(둔산동, 한마루아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0407767

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업청

연구사업명 산학협력 기술개발사업(연구마을과제)

연구과제명 탄소소재와 나노금속을 함유하는 전자파차폐용 천연바이오 옷칠도료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

옷칠, 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 함유하는 전도성 옷칠 도료 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 옷칠은 정제 옷칠인 전도성 옷칠 도료 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 옷칠 100 중량부를 기준으로, 1 내지 10 중량부의 전도성 탄소재 및 100 내지 300 중량부의 금속 입자를 함유하는 옷칠 도료 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 비수계 용매와, 분산제 포함하는 첨가제를 더 포함하는 전도성 옷칠 도료 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 조성물은 옷칠 100 중량부를 기준으로 100 내지 500 중량부의 비수계 용매 및 비수계 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 분산제를 함유하는 옷칠 도료 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속 입자는 구형 또는 플레이크 형상인 옷칠 도료 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 금속 입자는 유니모달, 바이모달 또는 트라이모달의 크기 분포를 갖는 옷칠 도료 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 전도성 탄소재는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 얇은 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브, 그래핀 및 환원된 산화 그래핀(RGO; reduced graphene oxide)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 옷칠 도료 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 금속 입자는 은 입자; 백금 입자; 은이나 백금과 상이한 이중 금속의 코어에 은 또는 백금의 셸을 갖는 코어-셸 입자; 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 옷칠 도료 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 전자파차폐용인 옷칠 도료 조성물.

청구항 11

a) 옷칠에 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 혼합 교반하여 1차 혼합물을 제조하는 단계; 및

b) 상기 1차 혼합물에 비수계 용매 및 분산제를 포함하는 첨가제를 혼합 교반하는 단계;를 포함하는 전도성 옷칠 도료 조성물의 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 옷칠 도료 조성물이 도포 및 건조된 도막을 포함하는 기재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자파 차폐용 도료 조성물에 관한 것으로, 상세하게, 우수한 전자파 차폐능을 가지며, 방염, 방충, 항균, 내열 및 방수 특성을 갖는 천연 바이오 소재 기반의 전자파 차폐용 전도성 도료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 옷나무는 신생대 제 3기부터 지구상에 나타나기 시작한 약 7,000만년 전부터 존재한 수종으로 동아시아와 북미 및 중미지역에 분포하고 있다.

[0003] 옷칠을 채취할 수 있는 옷나무는 한국, 일본, 중국 등지에 자생하는 참옷나무(*Rhus verniciflua* stokes)와 베트남, 태국 등의 검양옷나무 변종(*Rhus succedanea* Linnaeus var. *damoutieri* kudo et Matsumra), 미얀마의 북부 산악지역과 태국의 북부지역, 인도 등지에서 생육되는 버마옷나무(*Gluta usitata*), 캄보디아옷나무(*Gluta laccifera*) 등으로 알려져 있다.

[0004] 천연옷칠은 수종과 기후에 따라 옷칠의 종류가 다르다. 한국, 중국, 일본에서 자생하는 참옷나무에서 채취하는 옷칠은 우루시올(urushiol)이 주성분이며, 베트남, 태국 등의 검양옷나무 변종(*Rhus succedanea* Linnaeus var. *damoutieri* kudo et Matsumra)에서 채취하는 안남칠은 락콜(Laccol)이 주성분으로 알려져 있다. 또한, 미얀마의 북부산악지역과 태국의 북부지역, 인도 등지에서 생육되는 미얀마옷나무(*Melanorrhoea usitata*)에서 채취하는 옷칠은 티시올(Thitsiol)이 주성분으로 알려져 있다.

[0005] 천연옷칠은 옷나무에 상처를 내면 나무는 그 상처를 치유하기 위하여 유백색의 수액을 분비하는데, 그것을 채취한 것이 생칠이다. 참옷나무에서 채취되는 생칠은 50~80중량%의 카테콜(Catecohol)과 5~35중량%의 당단백질과 탄수화물, 1~2중량%의 라카아제(laccase), 10~30중량%의 물로 구성되어 있다.

[0006] 천연옷칠은 항균성, 내곰팡이성, 내열성, 방충성, 내수성, 휘발성유기화합물(VOCs) 제거, 습도조절, 선영성, 내마모성, 내용제성, 내산/알칼리성 등의 특징을 가져, 선사시대부터 전통적으로 사용해온 천연도료로서 탁월함을 인정받고 있다.

[0007] 한편, 고도의 정보화 사회로의 전환기인 현대사회는 전자기술의 발달과 더불어 다양한 분야에 걸쳐 광대역적으로 전기·전자 및 정보기기의 사용이 증가되어 각종 전자기기 사용 밀도의 조밀화를 가져왔고, 이러한 기기들에서 발생하는 전자파가 생태계를 교란시키고, 인체에도 심각한 영향을 초래하고 있다.

[0008] 전자파는 휴대폰, 레이더, TV, 전자렌지 등으로부터 방출되는 고주파와 전기제품, 송전선, 변전소 등에서 방출되는 저주파로 나뉘는 데, 일반적으로 알려진 전자파 장애의 사회적 문제에는 건강 장애, 전자파 오작동, 투시 문제 등이 있다.

[0009] 현재, 전자파 장애를 방지하기 위해서 전자파 발생원 주변을 차폐하여 외부 장비를 보호하는 방법과 차폐 물질 내부에 장비를 보관하여 외부의 전자파 발생원으로부터 보호하는 방법이 있다. 이러한 목적으로 가장 각광을 받고 있는 방법이 전자파차폐 재료에 의한 것이다.

[0010] 전파 흡수 재료에는 전도성 전파 흡수 재료, 유전성 전파 흡수 재료, 자성전파 흡수 재료 등이 있다. 전도성 재

료는 저항체나 저항선, 저항 피막 등을 흐르고 있는 전류에 의해 전파를 흡수시키는 재료로서, 사용 시에는 적절한 저항치의 재료를 선택하는 것이 중요하며, 전도성 섬유로 만든 직물에 의해서도 뛰어난 전파 흡수체를 얻을 수가 있다. 전자파차폐 재료로서 금속 재료는 전자파를 차폐하는 것은 널리 알려져 있는데, 전기 도체에 전자파가 닿으면 일부는 흡수·통과하지만 대부분 표면에서 반사된다. 이것은 전자파가 도체에 닿으면 도체 내에 전자유도에 의해 와전류가 생기고, 이것이 전자파를 반사하기 때문이다. 한편, 자석을 알루미늄 판으로 감싸도 자장은 새어나오지만, 철판으로 감싸면 자장은 차폐된다. 따라서 전자파 실드에는 알루미늄과 같은 전도율이 크고, 철판과 같이 유전율이 큰 재료로 감싸 차폐하는 것이 효과적이다. 전자 기기의 하우징으로서 사용되는 플라스틱은 절연체이며 전자파는 빠져나간다. 그래서 이러한 하우징에는 무전해 도금을 비롯한 금속 등의 양도체로 표면 처리함으로써 전자파 차폐를 달성할 수 있다.

[0011] 최근에는 소형화·경량화 추세와 대량생산에 의한 저렴한 가격 및 디자인 용이성으로 인해 컴퓨터, 휴대폰 및 대부분의 전자제품이 하우징 재료로서 플라스틱을 사용하고 있다. 그러나 플라스틱은 전기 절연체로 전자파 차폐 재료로서 적합하지 못하므로 무전해 도금, 진공 증착, 도전성 코팅(스프레이) 및 플라스틱 내부에 도전성 재료를 혼입하는 4가지 방식이 주로 이용되고 있다.

[0012] 전자파 차폐를 위한 도전성 코팅에 이용되는 전도성 도료로, 수분산성 아크릴 수지나 우레탄 수지에 금속분말을 첨가하여 전자파차폐용 도료를 제조(대한민국등록특허 10-0624316, 10-0642468, 10-0455338, 10-0529775, 10-0671000, 10-0752748, 10-1049955)하거나, 탄소나노소재와 금속분말을 첨가하여 도료를 제조(대한민국 등록특허 10-0638393)하는 기술들이 개발된 바 있다. 그러나, 탄소나노소재 기반 전도성 도료 조성물의 경우, 탄소나노튜브의 분산성이 매우 떨어져 전자파 차폐 재료의 차폐 성능, 적용성, 비용 등에 있어서 해결해야 할 문제가 산적해 있어, 상업화에 걸림돌이 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0624316,
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-0642468,
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 10-0455338,
(특허문헌 0004) 대한민국 등록특허 10-0529775,
(특허문헌 0005) 대한민국 등록특허 10-0671000,
(특허문헌 0006) 대한민국 등록특허 10-0752748,
(특허문헌 0007) 대한민국 등록특허 10-1049955,
(특허문헌 0008) 대한민국 등록특허 10-0638393

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 우수한 전자파 차폐능을 가지며, 방염, 방충, 항균, 내열 및 방수 특성을 갖는 천연 바이오 소재 기반의 전도성 도료 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 나노 구조의 전도성 탄소재에 기반한, 비수계 전도성 도료 조성물을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 천연 바이오 소재 및 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 나노 구조의 전도성 탄소재를 기반 하되, 표면 개질 등 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키기 위한 별도의 전처리가 불필요한, 제조된 상태(as-fabricated)의 전도성 탄소재에 의해, 우수한 전자파 차폐능을 가질 수 있는 전도성 도료 조성물을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 천연 바이오 소재 및 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 나노 구조의 전도성 탄소재를 기

반하되, 원료들의 단순 혼합이라는 극히 간단하고 대량생산 가능한 상업적 방법에 의해 우수한 전자과 차폐능을 가지며, 방염, 방충, 항균, 내열 및 방수 특성을 갖는 전도성 도료 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물은 옷칠, 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 함유한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물에 있어, 옷칠은 정제 옷칠일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물은 옷칠 100 중량부를 기준으로, 1 내지 10 중량부의 전도성 탄소재 및 100 내지 300 중량부의 금속 입자를 함유할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물은 비수계 용매와, 분산제 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물은 옷칠 100 중량부를 기준으로 100 내지 500 중량부의 비수계 용매 및 비수계 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 분산제를 함유할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물에 있어, 금속 입자는 구형 또는 플레이크 형상일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물에 있어, 금속 입자는 유니모달, 바이모달 또는 트라이모달의 크기 분포를 가질 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물에 있어, 전도성 탄소재는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 얇은 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브, 그래핀 및 환원된 산화 그래핀(RGO; reduced graphene oxide)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물에 있어, 금속 입자는 은 입자; 백금 입자; 은이나 백금과 상이한 이종 금속의 코어에 은 또는 백금의 셸을 갖는 코어-셸 입자; 또는 이들의 혼합 입자를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 옷칠 도료 조성물은 전자과차폐용일 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물의 제조방법은 a) 옷칠에 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 혼합 교반하여 1차 혼합물을 제조하는 단계; 및 b) 상기 1차 혼합물에 비수계 용매 및 분산제를 포함하는 첨가제를 혼합 교반하는 단계;를 포함한다.
- [0029] 본 발명은 상술한 옷칠 도료 조성물이 도포 및 건조된 도막을 포함하는 기재를 포함한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물은 매트릭스 물질이 옷칠임에 따라, 천연 나노바이오 소재기반 도료 조성물인 장점이 있으며, 항균, 내곰팡이, 방충, 방염, 방수등 종래 옷칠이 갖는 것으로 알려진 다양한 특성을 가짐과 동시에, 매우 우수한 전도성을 가져 대전방지용, 정전분산(Electrostatic dissipatoin)용, 전도성 도막용, 및/또는 전자과 차폐용도로 효과적으로 사용될 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물은 천연 나노바이오 소재인 옷칠에 기반함과 동시에, 옷칠에 탄소나노튜브나 그래핀 및 금속 분말이 안정적으로 잘 분산되는 특징을 가짐에 따라, 산처리나 초임계 처리등 복잡하고 유독한 고가의 개질 공정이 불필요하며, 제조된 상태 그대로의 탄소나노튜브나 그래핀을 사용할 수 있는 장점이 있다.
- [0032] 또한 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물로 제조되는 전도성 옷칠 도막은 클린룸, 반도체 제조용 장비/부품, 하우징(housing) 재료, 각종 군사장비, 쉴드 룸(SHIELD ROOM), 모바일 폰 케이스, 승용차 제어박스, 정전기 방지용 내부도장 등 산업용품뿐만 아니라 군사적 용도로 널리 적용될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 도막의 전자과 차폐 효율을 측정 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 전도성 옷칠 도료 조성물 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음

에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0035] 전도성 높은 소재로서 최근 개발된 탄소나노튜브(Carbon Nano-Tubes)는 최첨단재료이며, 높은 강도와 뛰어난 열/전기전도율 등 다양한 장점을 지녀, 미래의 첨단소재로 주목받고 있다.
- [0036] 그러나 이러한 탄소나노튜브들은 매우 심하게 응집되어 있을 뿐만 아니라, 강한 $\pi-\pi$ 상호작용 때문에 우수하고 안정한 탄소나노튜브의 분산이 매우 어려워, 상업적 이용에 어려움이 있었다.
- [0037] 탄소나노튜브는 직경이 작은 반면 직경과 길이의 비인 종횡비(aspect ratio)가 매우 크기 때문에 벌크 상태에서는 다발이나 서로 얽혀있는 형태로 존재하게 된다. 이런 벌크 상태의 탄소나노튜브들이 그 뛰어난 물성을 발휘하기 위해서는 기질 내에서 고르게 분산되어 탄소나노튜브들 사이의 네트워크가 잘 형성되어야 하며, 이를 위해서는 탄소나노튜브의 낮은 분산성이 해결되어야 한다.
- [0038] 이를 위해, 탄소나노튜브의 표면을 개질하거나, 계면활성제 등을 이용하여 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고자 하는 연구가 이루어졌다. 표면 개질의 일 예로, 탄소나노튜브 표면에 매질과 친화적인 고분자를 그래프트 중합시키거나, 산 처리 또는 초임계(내지 아임계) 처리하여 탄소나노튜브의 표면에 기능기(히드록실, 카르복실, 카본, 아민, 비닐기 등)를 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 그러나, 탄소나노튜브 표면에 이종 물질(일 예로 매질 친화적 고분자)을 결합시키는 경우, 탄소나노튜브 네트워크 형성시 접촉 저항이 커져 전도성 도료 조성물에는 적용하기 어렵다. 또한, 산처리 등을 통해 탄소나노튜브 표면을 화학적 개질하는 경우, 공정 구축 및 관리가 어렵고 고비용이 요구되며, 대량 생산에 적합하지 않을 뿐만 아니라, 탄소나노튜브의 그래핀 분자 구조에 다량의 결함을 야기하거나 튜브가 절단되는 등, 탄소나노튜브의 품질 저하를 피할 수 없다. 계면활성제 등을 이용하는 경우, 탄소나노튜브의 표면에 흡착된 계면활성제에 의한 정전기 방지 또는 입체장애로 탄소나노튜브 사이의 강한 상호작용을 효율적으로 최소화할 수 있는 장점을 갖는다. 그러나 이러한 계면활성제는 탄소나노튜브와 이종 소재 매트릭스(matrix, 기재)간의 복합화시 원활한 막 형성을 방해할 위험이 있으며, 탄소나노튜브 기반 복합체의 물리적 특성을 열화시키는 문제점이 있다. 나아가, 단지 분산 측면만을 살펴도, 계면활성제의 흡착, 탈착 평형의 동적 상태 및 탄소나노튜브의 강한 인력으로 인해 장기간의 분산 안정성(저장 안정성)이 유지되기 어려운 한계가 있다.
- [0039] 본 출원인은 천연 소재 기반 도료 조성물에 관한 연구를 수행하는 과정에서, 옷칠이 오일/물(o/w)형의 마이셀 형태로 존재하는 회백색 에멀전 구조를 가지며, 천연 옷칠의 주 성분인 카테콜 유도체(일 예로, 우르시올) 내에 친수기와 소수기(친유기)가 모두 존재하는 것을 주목하여 옷칠과 탄소나노튜브나 그래핀과의 복합화를 심도 있게 연구하였다. 이러한 연구결과, 별도의 표면 처리나 계면활성제 등의 도움 없이 제조 상태 그대로의 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 전도성 탄소재가 옷칠에 현저하게 우수하고 안정적으로 분산되는 것을 발견하였으며, 전도성 탄소재와 함께 금속 또한 그 형상과 무관하게 안정적으로 분산되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0040] 상술한 발견에 기반한 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물은 옷칠, 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 함유한다.
- [0041] 옷칠은 생 옷칠(생칠), 정제 옷칠 또는 이들이 혼합물을 포함할 수 있으며, 정제 옷칠은 알려진 바와 같이, 생 옷칠을 원료로 분리, 정제, 가공 및/또는 재조합 과정을 통해 제조되는 모든 종류의 옷칠을 의미할 수 있다.
- [0042] 조성물에 함유되는 옷칠은 도막의 매트릭스를 형성하는 매트릭스 물질임과 동시에, 그 자체가 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 전도성 탄소재를 극히 효과적으로 분산시키는 분산제로 작용할 수 있다.
- [0043] 종래는, 옷칠은 정제 옷칠일 수 있다. 정제 옷칠은 정제과정에 의해 자유수로 존재하는 수분이 증발 제거되고 오일/물(o/w)형의 마이셀에 결합된 결합수(만)를 함유할 수 있다. 옷칠이 정제 옷칠인 경우, 자유수가 모두 제거된 마이셀 구조에 의해, 옷칠과 심하게 엉킨 상태의 탄소나노튜브 번들이 혼합되는 경우에도, 단순한 물리적 교반에 의해 극히 단시간 내에 탄소나노튜브들이 극히 빠르고 안정적으로 옷칠 내에 균일하게 분산될 수 있으며, 장시간동안 극히 우수한 분산 상태가 안정적으로 유지될 수 있고, 금속 입자 또한 정제 옷칠 내에 매우 균일하고 안정적으로 분산될 수 있어 유리하다. 특히, 정제 옷칠에서 탄소나노튜브나 그래핀을 포함하는 전도성

탄소재와 플레이크 형태와 같은 비구형의 금속 입자가 매우 균질하게 잘 분산된 상태를 유지함에 따라, 소량의 탄소재로 매우 낮은 면저항을 갖는 도막의 형성이 가능하며 또한 균일한 전기적 특성을 갖는 도막의 형성이 가능하여 유리하다.

- [0044] 상술한 바와 같이, 조성물에 함유되는 옷칠은 천연으로부터 채취한 생옷칠(생칠)일 수 있으나, 전도성 탄소재와 비구형 금속 입자의 보다 우수한 분산성 및 분산 안정성 향상과 함께, 극히 신속한 분산을 위해, 그 수분 함량이 5 중량% 이하로 감소된 정제 옷칠인 것이 유리하다.
- [0045] 이에, 정제 옷칠은 생옷칠을 원료로 전통 방식 또는 재조합 방식으로 제조되어, 5 중량% 이하의 수분을 함유하는 옷칠을 의미할 수 있다.
- [0046] 구체적으로, 정제 옷칠은 생 옷칠로부터 기인한 카테콜(catechol), 카테콜 유도체(일 예로, 우루시올) 또는 이들의 혼합물을 60 내지 90중량% 함유하며, 5 중량% 이하의 수분, 구체적으로 1 내지 5 중량%의 수분을 함유하는 옷칠일 수 있다.
- [0047] 보다 구체적인 일 예로, 정제 옷칠은 생 옷칠로부터 기인한 카테콜(catechol), 카테콜 유도체(일 예로, 우루시올) 또는 이들의 혼합물 60 내지 90중량%, 수분 1 내지 5 중량% 및 생 옷칠로부터 기인한 유기용제 불용성 화합물 5 내지 35중량%를 함유하는 옷칠을 의미할 수 있다. 이때, 유기용제 불용성 화합물은 당단백질, 탄수화물, 검질, 라카아제(Laccase)등을 들 수 있으나, 구체 물질은 생 옷칠을 수득하는 옷나무의 종류에 따라 달라질 수 있음은 물론이다.
- [0048] 제조방법적 측면에서, 정제 옷칠은 생칠(천연 옷칠)로부터 전통 방식 또는 재조합 방식으로 제조된 옷칠을 의미할 수 있다. 생칠은 지구상에 존재하는 옷나무에서 채취한 옷칠을 모두 포함할 수 있다. 옷나무에 상처를 내면 나무는 그 상처를 치유하기 위하여 유백색의 즙액을 방출하는데, 생칠(천연 옷칠)은 채취된 즙액을 의미할 수 있다. 전통 방식의 제조방법은 생칠을 정제하기 위해 전통적으로 사용해 온 방법으로 옷나무에서 채취한 생칠을 칠지(거름망)로 이물질을 걸러낸 다음 실온에서 교반하면서 수분을 자연 증발시켜, 수분이 3~5중량% 함유된 상태의 투명한 갈색 진액(정제 옷칠)을 제조하는 과정을 의미할 수 있다. 재조합 방식은 채취, 유통과정에서 이물질이 혼입되거나 오염되어 부패된 생칠이거나, 공기와 접촉되어 굳어버린 옷칠을 포함한 생칠이거나, 생칠을 경화시키는 성분인 라카아제(laccase)가 분해되어 건조되지 않는 저급의 생칠을 대상으로 정제하는 방법이다. 구체적으로, 재조합 방식은 생칠(저급의 생칠)을 유기용제로 희석한 다음 혼합하여 유기용제에 용해되는 카테콜(catechol)과 유기용제에 불용성의 나머지 성분들을 분리하여 유기용제 불용성분을 냉암소에 보관하였다가 필요시에 24시간 내에 건조되는 특성으로 재조합하여 정제 옷칠을 제조하는 방법일 수 있다. 보다 추가적으로, 재조합 방식은 생칠(저급의 생칠)을 여과포로 여과하여 이물질을 걸러낸 후, 2~5배 중량비의 아세톤이나 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올 등을 포함하는 알콜 등으로 희석하여 혼합하고 감압여과하거나 원심분리방식으로 분리한 다음, 유기용제 층에 용해된 카테콜은 회전감압증발기로 용제를 회수하여 카테콜을 정제하고, 유기용제에 불용성 화합물은 실온에서 자연 건조하여 냉장고나 건냉소에 보관하였다가 필요시에 카테콜에 임의의 비율의 유기용제 불용성 성분과 물을 첨가하여 다시 혼합하여 높은 품등의 정제 옷칠을 제조하는 방법일 수 있다.
- [0049] 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재는 1차원 나노구조를 갖는 전도성 탄소재, 2차원 나노구조를 갖는 전도성 탄소재 또는 이들의 혼합물을 의미할 수 있다. 1차원 나노구조를 갖는 전도성 탄소재는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 얇은 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브, 탄소 섬유 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 2차원 나노구조를 갖는 전도성 탄소재는 그래핀, 환원된 산화 그래핀 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0050] 1차원 또는 2차원 나노구조를 갖는 전도성 탄소재는, 도료 조성물이 도포 및 건조되어 수득되는 도막에서 전도성 네트워크를 형성할 수 있다. 즉, 1차원 나노구조 및/또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재들의 네트워크에 의해 적어도 도막의 면 방향으로 연속적인 전류 이동 경로가 형성될 수 있다.
- [0051] 1차원 나노구조 및/또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재에 의한 전도성 네트워크 형성 측면에서 1차원 나노구조를 갖는 전도성 탄소재의 단축 직경 대비 장축 길이의 비인 장단축비(aspect ratio)는 10^2 내지 10^6 의 범주에 속할 수 있으며, 2차원 나노 구조를 갖는 전도성 탄소재의 평균 직경은 수십 나노미터 내지 수백 마이크로미터 오더(order), 구체적으로 50nm 내지 100 μ m일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 옷칠 도료 조성물은 유체인 정제 옷칠에 전도성 탄소재가 혼합 분산된 상태임에 따라, 1차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 2차원 나노구조의 전도성 탄소재는 별도의 표면 개질이 수행되

지 않은 제조 직후(as-fabricated) 상태일 수 있다.

- [0053] 나아가, 본 발명에 따른 옷칠 도료 조성물을 이용하여 제조되는 도막이 우수한 전자파 차폐 효과를 갖기 위해서는, 전도성 네트워크를 형성하는 전도성 탄소재와 함께, 전자파를 반사시키는 금속 입자를 함유하는 것이 유리하다.
- [0054] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물에 있어, 옷칠, 유리하게, 정제 옷칠은 전도성 탄소재의 분산매(주 분산매)이자 도막의 매트릭스 형성물질임과 동시에, 금속 입자와 전도성 탄소재의 분산제이다. 이에 따라, 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 난분산성 전도성 탄소재는 별도의 표면 개질이나 계면활성제와 같은 분산제의 도움 없이도 옷칠에 안정적으로 분산될 수 있다. 이와 함께, 옷칠, 유리하게, 정제 옷칠이 분산매(주 분산매)이자 도막의 매트릭스 형성물질인 경우 별도의 처리나 분산제의 도움 없이 금속 입자 또한 옷칠에 안정적으로 분산될 수 있다.
- [0055] 이러한 본 발명의 핵심 사상에 의해, 본 발명은, 전도성 옷칠 도료 조성물을 제조하기 위한 원료로 사용되는 스톡(stock)액(원료액)을 포함을 주목하여야 한다. 상세하게, 본 발명에 따른 원료액은 옷칠, 유리하게는 정제 옷칠, 1차원 나노구조 및/또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 포함하되, 계면활성제를 포함한 분산제를 함유하지 않을 수 있다. 보다 특징적으로 옷칠이 도막형성 물질임과 동시에 분산매이자, 분산제임에 따라, 원료액은 옷칠(유리하게는 정제 옷칠), 제조 직후 상태의 전도성 탄소재 및 금속 입자로 이루어질 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 있어, 금속 입자의 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이후금속, 또는 이들의 알로이 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다만, 보다 우수한 전자파 차폐능을 확보하는 측면에서, 금속 입자는 은 입자; 백금 입자; 은이나 백금과 상이한 이종 금속의 코어에 은 또는 백금의 셸을 갖는 코어-셸 입자; 또는 이들의 혼합 입자를 포함할 수 있다. 코어-셸 구조의 입자인 경우, 은이나 백금과 상이한 이종 금속의 코어는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속 및 전이후금속에서 선택되는 금속이면 무방하며, 이러한 코어 물질의 실질적인 일 예로, 저 비용으로 원료 공급이 용이하며 전도도가 우수한 구리, 니켈, 알루미늄 등을 들 수 있으나, 본 발명이 코어를 이루는 구체적 물질에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0057] 금속 입자는 구형 입자, 플레이크 형상 입자 또는 구형과 플레이크 형상이 혼합된 입자일 수 있으며, 유리하게는 플레이크 형상일 수 있다. 금속 입자가 플레이크 형상인 경우 전도성 탄소재에 의해 형성되는 전도성 네트워크와 금속 입자의 접촉이 보다 다량 형성될 수 있어 유리하다. 또한, 금속 입자가 플레이크 형상인 경우, 금속 입자 또한 전도성 탄소재와 함께 전도성 네트워크를 형성할 수 있음에 따라, 안정적인 네트워크 형성이 가능하며, 보다 낮은 저항을 갖는 전도성 네트워크가 형성될 수 있어 유리하다. 또한, 금속 입자가 플레이크 형상인 경우, 조성물 내 전도성 탄소재의 함량이 감소하더라도 안정적인 전도성 네트워크의 형성이 가능하여, 용도에 따라 요구되는 도막의 품질(일 예로, 매끈한 표면을 갖는 도막)을 용이하게 만족시킬 수 있어 유리하다. 나아가, 금속 입자가 플레이크 형상인 경우 도막에 입사되는 전자파를 흡수 및 반사할 수 있는 면적(도막의 면 방향으로 금속이 차지하는 면적비)이 증가하여 유리하다.
- [0058] 또한, 금속 입자의 평균 크기가 과도하게 커지는 경우, 금속 입자가 서로 접촉한다 할지라도 입자와 입자 사이의 공간이 너무 커 전자파 차폐에 불리하다. 이에, 금속 입자는 20 μm 이하의 평균 크기를 갖는 미세 입자인 것이 유리하며, 구체적으로, 1 내지 20 μm 의 평균 크기를 갖는 것이 유리하다.
- [0059] 금속 입자는 입자의 크기 분포 상 유니모달 분포, 바이모달 분포 또는 트라이모달 분포를 가질 수 있으며, 유리하게는 바이모달 이상의 분포(바이모달 또는 트라이 모달)를 가질 수 있다. 금속 입자가 그 크기 분포 상, 상대적으로 큰 크기의 피크(제1피크)와 상대적으로 작은 크기의 피크(제2피크)를 포함하는 바이모달 이상의 분포를 갖는 경우, 제1피크에 속하는 상대적으로 조대한 금속 입자들의 입자간 공간에 제2피크에 속하는 상대적으로 미세한 금속 입자들이 위치할 수 있다. 이에 따라, 도막에 일정 광량의 광이 입사될 때, 다량의 입사 광이 도막 중 금속과 접촉하여 반사됨에 따라, 전자파 차폐 효율을 보다 향상시킬 수 있다. 제1피크의 중심 크기 및 제2피크의 중심 크기 각각은 1 내지 20 μm 일 수 있으며, 제1피크의 중심 크기와 제2피크의 중심 크기간의 크기 차는 3 μm 내지 15 μm 일 수 있다. 이때, 금속 입자가 플레이크 형상인 경우 평균 크기(또는 피크의 중심 크기)는 플레이크와 동일한 면적을 갖는 원으로 환산하여 산출된 크기의 평균일 수 있음은 물론이다. 금속 입자는 목적하는 크기 및 형상을 갖는 시판되는 상용 금속 분말을 사용할 수도 있는데, 일 예로, 상용 은 분말로 테구사(Degussa), 메탈러(Metalor)사, 미쓰이(Mitsui)사, 페로(Ferro), 주식회사 창성 등의 은 분말 및 은이 코팅된 분말 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0060] 본 발명의 일 실시예에 있어, 조성물은 옷칠 100 중량부, 유리하게는 정제 옷칠 100 중량부를 기준으로, 1 내지 10 중량부의 전도성 탄소재를 함유할 수 있다. 조성물이 옷칠 100 중량부 대비 1 중량부 미만의 전도성 탄소재를 함유하는 경우, 제조된 도막의 표면저항이 높아 차폐효과가 현저하게 떨어지며, 10 중량부를 초과하는 전도성 탄소재를 함유하는 경우 표면저항은 낮아 높은 차폐율을 나타낼 수 있으나 접착성과 도막표면 특성이 나빠져 도장의 어려움이 발생할 수 있다. 나아가, 낮은 표면 저항을 가지면서도 매끈한 표면을 갖는 도막의 제조 측면에서, 조성물은 옷칠 100 중량부를 기준으로, 1 내지 7 중량부의 전도성 탄소재, 유리하게는 3.5 내지 6 중량부의 전도성 탄소재를 함유할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 있어, 조성물은 옷칠 100 중량부, 유리하게는 정제 옷칠 100 중량부를 기준으로, 100 내지 300 중량부의 금속 입자, 전자파 차폐능을 보다 더 향상시키는 측면에서 유리하게는 150 내지 300 중량부의 금속 입자를 함유할 수 있다. 조성물이 옷칠 100 중량부 대비 100 중량부 미만의 금속 입자를 함유하는 경우 표면 저항이 너무 높아 차폐 효율이 떨어질 위험이 있으며, 300 중량부를 초과하는 금속 입자를 함유하는 경우, 옷칠 대비 과도하게 높은 금속 입자 함량에 의해 도막의 결합력 및 표면 특성이 열악해질 수 있다.
- [0062] 상술한 바와 같이, 옷칠, 유리하게는 정제 옷칠은 별도의 분산제의 도움이나 전도성 탄소재의 표면 개질 없이도, 전도성 탄소재 및 금속 나노입자를 극히 효과적이며 안정적으로 분산시킬 수 있다. 이에, 앞서 상술한 바와 같이, 스톱액(원료액)은 계면활성제를 포함하여 분산성을 향상시키는 별도의 분산제를 함유하지 않을 수 있다. 그러나, 도료 조성물의 경우 도포 방법에 따라 해당 방법에 적합한 적절한 점도를 가져야 하며, 도료의 발림성, 도막의 균일성이나 매끈한 도막 표면과 같이 미적 측면을 위해서라도 점도가 적절히 조절될 필요가 있는 것이 현실이다.
- [0063] 본 발명에 따른 조성물이 옷칠 기반 조성물임에 따라, 점도 조절 등을 위해 첨가되는 용매는 옷칠과의 혼화성 측면에서 비수계 용매인 것이 유리하다. 그러나, 점도 조절 등을 위해 옷칠에 비수계 용매를 첨가하는 경우, 비수계 용매에 의해 스톱액(원료액)에서 안정적으로 분산된 상태를 유지하는 전도성 탄소재의 분산성이 훼손될 위험이 있다. 이에, 옷칠에 이미 잘 분산된 상태의 전도성 탄소재의 분산성을 유지하는 측면에서, 옷칠에 비수계 용매를 첨가하는 경우, 비수계 용매와 함께 분산제를 포함하는 첨가제가 함께 첨가되는 것이 유리하다.
- [0064] 이에, 본 발명의 일 실시예에 있어, 옷칠 도료 조성물은 비수계 용매와, 분산제 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 비수계 용매는 통상의 비수계 도료 조성물에서 점도 조절이나 분산제로 사용되는 유기 용매(비수계 유기 용매)이면 무방하나, 분산성 저하를 최소화함과 동시에 옷칠과 높은 혼화성을 갖는 측면에서 질소, 산소, 황 및/또는 인 등 분자 내에 비결합전자쌍(비공유 전자쌍, lone pair electron)을 가진 유기 용매인 것이 유리하다. 구체적인 일 예로, 비수계 용매인 유기 용매는 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필 알콜, n-부틸알콜, 이소부틸알콜, 에틸렌글리콜, 부틸셀로솔브, N-메틸-2-피롤리돈, 솔비톨, 카비톨 및 테레핀유 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 첨가제로 함유되는 분산제는 통상의 도료 조성물에서 고상 성분의 분산성을 향상시키기 위해 통상적으로 사용되는 화합물이면 무방하다. 구체적인 일 예로, 분산제는 계면활성제 및 습윤분산제에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적인 일 예로, 계면활성제는 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제 및 음이온계 계면활성제 중 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 습윤 분산제는 염소계 화합물, 불소계 화합물, 실리콘계 화합물, 비실리콘계 화합물, 글리콜계 유도체 중 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 분산제 또한 종래 시판되는 상용 분산제를 사용할 수 있으며, BYK사의 DISPER BYK-180, 182, 184, 190~194, 9076등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 상술한 바와 같이, 첨가제로 함유되는 분산제는 비수계 용매에 의해 요구되는 것임에 따라, 분산제가 전도성 탄소재나 금속 입자의 함량이 아닌, 조성물 내 비수계 용매의 함량에 의해 분산제의 함량이 달라짐을 주목하여야 한다.
- [0066] 상세하게, 조성물은 구체적인 도포 방법(코팅 방법 또는 도장 방법) 및 도막의 용도를 고려하여 적절한 점도를 갖도록 비수계 용매를 함유할 수 있으나, 실질적으로 상용되는 도포 방법을 고려할 때, 조성물은 옷칠 100 중량부, 유리하게는 정제 옷칠 100 중량부를 기준으로 100 내지 500 중량부의 비수계 용매를 함유할 수 있다. 이때, 질소, 산소, 황 및/또는 인 등 분자 내에 비결합전자쌍(비공유 전자쌍, lone pair electron)을 가진 유기 용매의 경우 우수한 혼화성에 의해 유기 용매 사용량을 최소화할 수 있어 유리하다. 구체적으로, 비수계 용매가 비결합전자쌍을 갖는 유기 용매인 경우, 조성물은 정제 옷칠 100 중량부를 기준으로 100 내지 350 중량부의 비수계 용매를 함유할 수 있다. 비수계 용매와 함께 조성물에 함유되는 분산제는, 비수계 용매에 의해 분산성이 악화되는 것을 효과적으로 방지하기 위해, 비수계 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 함량, 보다 특징적으로는 1 내지 6 중량부의 함량으로 조성물에 함유되는 것이 유리하다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 조

성물이 비수계 용매를 더 함유하는 경우, 조성물은 비수계 용매와 함께 분산제를 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 조성물은 옷칠 100 중량부를 기준으로 100 내지 500 중량부의 비수계 용매를 함유할 수 있고, 조성물은 비수계 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 분산제를 함유할 수 있다. 나아가, 인쇄 내지 도포 적합성을 안정적으로 확보하는 측면에서, 조성물에 함유된 총 고형 성분(도막에서 고형으로 전환되는 옷칠, 전도성 탄소재 및 금속 입자)은 40 내지 60 중량% 범주에 속하는 것이 유리하다.

[0067] 이외, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 조성물은 도료 조성물 분야에서 특정 물성의 향상을 위해 통상적으로 사용되는 기타 첨가제를 더 함유할 수 있다. 구체적으로, 분산제와 함께, 도료 조성물의 도막 표면 특성, 결합력, 도포 특성 등을 향상시키기 위하여, 소포제, 계면결합제, 레벨링제, 증점제 등을 모두 포함하거나 그 중 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 분산제를 제외한 기타 첨가제들 각각의 함량은 옷칠 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부일 수 있으나, 구체적인 기타 첨가제의 종류 및 함량은 도포 방법 및 도막의 용도를 고려하여 적절히 변경될 수 있음은 물론이다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 조성물은 대전방지용, 정전분산(ESD; Electrostatic dissipatoin)용, 전도성 도막용, 및/또는 전자과 차폐용 조성물일 수 있으며, 전자과 차폐용에 보다 효과적이다.

[0069] 본 발명은 상술한 옷칠 도료 조성물이 도포 및 건조된 도막을 포함하는 기재를 포함한다. 구체적으로, 상술한 옷칠 도료 조성물이 도포 및 건조된 도막을 포함하는 기재는 대전방지물, 정전분산물, 전도성 막, 전자과 차폐물, 전자과 흡수물, 태양전지용 전극, 연료감응용전지(DSSC)용 전극, 전기 전자 소자, 이차전지용 양극활물질, 음극활물질 및 이를 이용한 전기화학 소자, 이차전지, 연료전지, 태양전지, 메모리 소자, 하이브리드 캐패시터(P-EDLC) 또는 캐퍼시터인 전기화학소자, 반도체 소자, 광전 소자, 노트북 부품, 컴퓨터 부품, 핸드폰 부품, PDA 부품, PSP 부품, 게임기용 부품, 하우징, 투명전극, 불투명 전극, 전계방출디스플레이(FED; field emission display), BLU(back light unit), 액정표시장치(LCD; liquid crystal display), 플라즈마표시패널(PDP; plasma display panel), 발광다이오드(LED; luminescent diode), 발열체, 방열체, 자동차 부품, 선박 부품, 항공기기 부품, 접착제, 클린룸, 운송 기기 부품, 난연 소재, 항공 소재, 의료 기기, 건축재, 바닥재, 벽지, 광원 부품, 터치패널, 전광판, 광고판, 디스플레이, 램프, 광학기기, 군사무기 또는 전기전자 부품일 수 있다.

[0070] 본 발명은 전도성 옷칠 도료 조성물의 제조방법을 포함한다. 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물 제조방법을 상술함에 있어, 옷칠, 전도성 탄소재, 금속 입자, 비수계 용매, 분산제의 물질 및 혼합 함량은 전도성 옷칠 도료 조성물에서 상술한 바와 유사 내지 동일하며, 이에 따라, 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물 제조방법은 전도성 옷칠 도료 조성물에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0071] 본 발명에 따른 전도성 옷칠 도료 조성물의 제조방법은 a) 옷칠에 1차원 또는 2차원 나노구조의 전도성 탄소재 및 금속 입자를 혼합 교반하여 1차 혼합물을 제조하는 단계; 및 b) 1차 혼합물에 비수계 용매 및 분산제를 혼합 교반하는 단계;를 포함한다. a) 단계 및 b) 단계의 교반은 서로 독립적으로, 통상의 교반기, 불밀 및 3롤밀 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 이용하여 수행될 수 있다. 다만, 보다 신속한 균질 혼합을 위해 a) 단계의 교반은 전단력을 주로 한 3롤밀로 수행되는 것이 유리하다.

[0072] 본 발명은 상술한 전도성 옷칠 도료 조성물을 이용한 도막의 제조방법을 포함한다. 상세하게, 본 발명에 따른 도막의 제조방법은 상술한 전도성 옷칠 도료 조성물을 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및 도포막을 건조하여 전도성 도막을 형성하는 단계;를 포함한다. 이때, 도포막은 그 용도를 고려하여, 전도성 도막을 형성하고자 하는 기재의 일 영역, 내지 기재의 표면 전체에 형성될 수 있음은 물론이다.

[0073] 전도성 도료 조성물의 도포는 바(Bar)코팅, 그라비아코팅, 마이크로그라비아 코팅, 플렉소코팅, 나이프 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 롤 코팅, 스크린코팅, 잉크젯 프린팅, 캐스팅, 딥(Dip)코팅, 플로우 코팅, 커튼 코팅, 콤팩코팅, 키스코팅, 패드프린팅 및 스핀코팅에서 선택된 어느 한 방법 또는 한 가지 이상의 방법을 병행하여 이루어 질 수 있으나, 본 발명이 구체적인 도포방법에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0074] 도포막의 건조는 옷칠이 건조되는 것으로 알려진 통상의 조건에서 수행되면 무방하다. 다만, 도료 조성물에 함유된 비수계 용매가 선 휘발 제거된 후 옷칠의 건조가 이루어지는 것이 유리함에 따라, 건조는 비수계 용매를 휘발 제거하는 1차 건조 후, 도막의 옷칠을 건조(경화)시키는 2차 건조를 포함하는 다단 건조일 수 있다. 1차 건조는 감압 건조 또는 자연 휘발 건조(상온 건조)일 수 있다. 2차 건조는 옷칠의 건조(경화) 조건으로 알려진 바와 같이, 20 내지 30℃의 온도 및 70 내지 80%의 습도(상대 습도) 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0075] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 구체적인 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [0076] (제조예 1)
- [0077] 전통 방식에 의한 정제 옷칠의 제조
- [0078] 천연옷칠로부터 정제옷칠을 제조하기 위하여 중국산 생칠 1kg을 칠지로 여과하여 이물질을 걸러내고 혼합장치에 넣고 5시간동안 혼합하면서 수분을 자연증발시켜 투명한 밝은 갈색의 정제옷칠 644g을 제조하였다.
- [0079] 또한 제조된 전통방식의 정제옷칠의 건조성을 측정하기 위하여 유리판에 칠하여 습도 80%, 온도 25℃로 맞추어진 건조장에 넣어서 건조시킨 결과 12시간만에 경화 건조되었다.
- [0080] (제조예 2)
- [0081] 제조합 방식에 의한 정제 옷칠의 제조
- [0082] 천연옷칠로부터 제조합 방식으로 정제 옷칠을 제조하기 위하여 중국산 생칠 1kg과 아세톤 2.5kg을 첨가하고 혼합 후 감압 여과하였다. 0.5kg의 아세톤으로 세척한 다음 여액은 감압증발기에서 아세톤을 증발시켜 우루시올 558g을 얻었으며, 아세톤 불용성화합물은 실온에서 2일 동안 방치, 건조하여 65g을 얻었다.
- [0083] 또한, 제조합 방식으로 정제 옷칠을 제조하기 위하여 아세톤 불용성화합물 12g에 증류수 36g을 첨가하여 혼합해 준 다음 우루시올 100g을 첨가하여 유리판 위에서 투명한 밝은 갈색이 될 때까지 주걱으로 혼합, 교반하였다. 이에 의해, 우루시올과 아세톤불용성화합물, 증류수가 마이셀을 형성하면서 유백색이 되고 수분이 증발되면서 투명한 밝은 갈색의 정제옷칠이 제조되었으며, 수분 함량이 3.44중량%이며 카테콜 함량이 86중량%인 정제옷칠 116g을 제조하였다.
- [0084] 또한 제조된 전통방식의 정제옷칠의 건조성을 측정하기 위하여 유리판에 칠하여 습도 80%, 온도 25℃로 맞추어진 건조장에 넣어서 건조시킨 결과 8시간만에 경화 건조되었다.
- [0085] (실시에 1)
- [0086] 선행 실험으로, 제조예 2에서 제조합 방식으로 제조된 정제옷칠 19.25g과 플레이크 형태의 은분말(FAG 30A, 4.36 μm)을 30g 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, CM-250, Hanhwa) 0.75g을 3-롤밀로 혼합하여, 옷칠-탄소나노튜브-금속입자의 혼합물을 제조한 후, 투명 밀폐 용기에 담아 상온에서 30일 동안 방치한 결과, 혼합 당시와 동일하게 옷칠 내에서 탄소나노튜브 및 금속 입자가 안정적으로 균일하게 분산된 상태를 유지함을 확인하였다.
- [0087] 옷칠 도료를 제조하기 위해, 제조예 2에서 제조합 방식으로 제조된 정제옷칠 19.25g과 플레이크 형태의 은분말(FAG 30A, 4.36 μm)을 30g 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, CM-250, Hanhwa) 0.75g을 3-롤밀로 혼합한 후, 비수계 용매로 N-메틸피롤리돈(NMP) 12g과 테레핀유 35.6g, 분산제로 BYK-192와 BYK-9076을 각각 1.2g을 첨가하고 메카니컬 교반기로 혼합 교반하여 옷칠 도료 100g을 제조하였다.
- [0088] 도막을 제작하기 위하여 15x15cm의 유리판 위에 옷칠 도료를 얹은 다음 바코드로 밀어 도막을 제작하고 실온에서 1시간동안 방치하여 용제를 자연증발시킨 후, 온도 25℃, 습도 80%의 옷칠 건조 장치에서 24시간 건조하여 약 13 μm 두께의 도막을 제조하였다.
- [0089] (실시에 2)
- [0090] 14.25g 정제 옷칠과 35g의 은 분말 및 0.75g의 다중벽 탄소나노튜브를 혼합한 것을 제외하고, 실시에 1과 동일하게 옷칠 도료 및 도막을 제조하였다.
- [0091] (실시에 3)
- [0092] 24g 정제 옷칠과 25g의 은 분말 및 1.0g의 다중벽 탄소나노튜브를 혼합한 것을 제외하고, 실시에 1과 동일하게 옷칠 도료 및 도막을 제조하였다.
- [0093] (실시에 4)
- [0094] 19g 정제 옷칠과 30g의 은 분말 및 1.0g의 다중벽 탄소나노튜브를 혼합한 것을 제외하고, 실시에 1과 동일하게 옷칠 도료 및 도막을 제조하였다.
- [0095] (실시에 5)
- [0096] 14g 정제 옷칠과 35g의 은 분말 및 1.0g의 다중벽 탄소나노튜브를 혼합한 것을 제외하고, 실시에 1과 동일하게 옷칠 도료 및 도막을 제조하였다.

[0097] (비교예 1)

[0098] 제조예 2에서 재조합 방식으로 제조된 정제웃칠 50g에 다층벽 탄소나노튜브(MWCNT, CM-250, Hanhwa) 1.5g을 3-롤밀로 혼합한 후, 비수계 용매로 N-메틸피롤리돈(NMP) 12g과 테레핀유 34.1g, 분산제로 BYK-192와 BYK-9076을 각각 1.2g을 첨가하고 메카니컬 교반기로 혼합 교반하여 도료 조성물을 제조하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 조건으로 도막을 제조하였다.

[0099] (비교예 2)

[0100] 제조예 2에서 재조합 방식으로 제조된 정제웃칠 15g에 플레이크 형태의 은 분말(FAG-30A) 35g을 3-롤밀로 혼합한 후, 비수계 용매로 N-메틸피롤리돈(NMP) 12g과 테레핀유 35.6g, 분산제로 BYK-192와 BYK-9076을 각각 1.2g을 첨가하고 메카니컬 교반기로 혼합 교반하여 도료 조성물을 제조하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 조건으로 도막을 제조하였다.

[0101] (비교예 3)

[0102] 비교예 2에서, 정제 웃칠 10g에 은 분말 40g을 혼합한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일하게 도료 조성물 및 도막을 제조하였다.

[0103] 표면 저항 측정 : 제조된 도막을 대상으로, 표면저항 측정기로 도막의 표면저항을 5지점 이상 측정하여 평균 표면저항값을 계산하였다. 표면저항측정기는 표면저항 $10^3 \sim 10^{10} \Omega/\square$ 범위는 static solutions RT-1000를 사용하여 측정하였으며, $10^3 \Omega/\square$ 이하는 Mitsubishi Chemical 사의 Loresta-GP(MCP-T610) 표면저항계를 사용하여 측정하였다.

[0104] 전자파 차폐효율 측정 : 전자파차폐효율을 측정하기 위하여 실시예 1 내지 5 각각에서 유리판 대신 1mm 두께의 베이크라이트 판재 위에 동일한 방법으로 도막을 제조하였으며, Agilent사의 네트워크분석기(E5071C 모델)를 이용하여 KS C 0304 측정규격 및 방법을 적용하여 30MHz~1.5GHz범위의 전자파차폐 효과를 측정하고 평균값을 산출하였다.

[0105] 아래의 표 1은 각 실시예 및 비교예에서 사용된 은 분말(표 1의 Ag flake), 탄소나노튜브(표 1의 MWCNT), 정제웃칠, 비수계 용매(테레핀유 및 NMP) 및 분산제(BYK-192 및 BYK-9076)의 양, 제조된 도막의 표면 저항 및 전자파 차폐 효율을 정리 도시한 표이다.

[0106] (표 1)

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
Ag flake	30	35	25	30	35	0	35	40
MWCNT	0.75	0.75	1.00	1.00	1.00	1.5	0	0
정제웃칠	19.25	14.25	24.00	19.00	14.00	50.00	15.00	10.00
테레핀유	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	34.1	35.6	35.6
NMP	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
BYK-192	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
BYK-9076	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
총량(g)	100	100	100	100	100	100	100	100
표면저항 ($\Omega/\square$)	0.898	0.075	161.8	0.830	0.055	436	4.9×10^7	3370
차폐효율 (dB)	63	64	-	62	69	-	-	-

[0107]

[0108] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3은 도포 적합성이 안정적으로 담보되는 조건인 조성물 내 총 고형분(정제웃칠, 탄소나노튜브 및 은 분말) 함량이 50 중량% 조건에서 탄소나노튜브와 은 분말의 상대적 함량이나, 은 분말의 함유 여부 또는 탄소나노튜브의 함유 여부에 따른 표면 저항 및 차폐 효율을 살핀 실험 결과이다.

[0109] 표 1에 정리한 바와 같이, 비교예 1을 통해 탄소나노튜브 단독으로 사용한 경우 $4 \times 10^2 \Omega/\square$ 이하의 표면저항을 갖기 어려우며, 비교예 2와 비교예 3과 같이 은 분말을 단독으로 사용한 경우에는 총 고형분함량(웃칠 및 은)

의 70~80중량%에 이르는 은 분말을 사용해도 $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 이하의 표면저항을 나타내기 어려움을 알 수 있다.

[0110] 실시예 1 내지 2는 탄소나노튜브의 함량 0.75중량%에서 은 분말의 함량을 달리한 경우이고, 실시예 3 내지 5는 탄소나노튜브의 함량 1.0중량%에서 은 분말의 함량을 달리한 경우이다. 표 1에서 알 수 있듯이 실시예 2와 실시예 5가 가장 낮은 표면저항 값을 가짐을 알 수 있다. 다만, 실시예 5는 실시예 2에 비하여 표면저항의 값이 크게 차이를 보이지 않는 반면 탄소나노튜브의 함량이 증가하며 제조된 도막의 표면상태가 거친 것을 확인하였다.

[0111] 옷칠에 탄소나노튜브를 단독으로 첨가한 비교예 1과 옷칠에 플레이크 형태의 은 분말을 단독으로 첨가한 비교예 2와 비교예 3의 표면저항 값에 비하여 플레이크 형태의 은 분말과 탄소나노튜브를 함께 사용한 실시예 1~실시예 5의 경우, 표면저항이 극히 현저하게 감소함을 확인할 수 있다. 이는 플레이크 형태의 은 분말과 탄소나노튜브를 함께 사용하는 경우에 정제옷칠 매트릭스에 고르게 분산된 탄소나노튜브와 플레이크 형태의 은 분말이 안정적인 전도성 네트워크를 형성하여 현저하게 낮은 표면저항을 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

[0112] 도 1은 우수한 전기적 특성을 갖는 실시예 2의 도막을 대상으로 파장별 전자파차폐효과를 측정 도시한 도면이다. 전자파 차폐 효과를 나타내는 단위는 데시벨(dB)이다. 차폐 후와 차폐 전의 전자파 강도비를 상용로그로 한 후 10을 곱한 값을 전자파 차폐 효율(dB)로 나타내며, 전자파 차폐 효과의 판단기준은 20dB의 차폐 효과는 전자파의 양이 1/100로, 30dB 경우는 1/1000으로, 40dB의 차폐 효과는 전자파의 양이 1/10000로 감소한 상태를 의미한다. 30~60dB는 양호한 수준이며, 60~90dB는 우수하고, 90~120dB는 최고수준으로 분류되고 있다. 도 1 및 표 1을 통해 본 발명의 옷칠 도료 조성물이 매우 우수한 전자파차폐효과를 가짐을 알 수 있다.

[0113] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0114] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1

