(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월01일
(11) 등록번호 10-1292220
(24) 등록일자 2013년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2006.01) *C08L 3/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0077035
(22) 출원일자 2012년07월16일
심사청구일자 2012년07월16일
(56) 선행기술조사문헌
KR101029734 B1
KR1020110078265 A
KR101051781 B1

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김형일
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호
유종민
충청북도 청주시 상당구 사천동 684 남광하우스토리아파트 203-1403호
한지호
충청남도 아산시 염치읍 방현3리 406
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 임영국

(54) 발명의 명칭 **광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 그래핀을 포함한 광가교 전자파 차폐용 복합체의 제조방법에 관한 것으로, (a) 함산소불소화(oxyfluorination) 처리된 그래핀; 및 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합된 부가중합형(메타)아크릴계 공중합체; 를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계 및 (b) 상기 (a)단계의 혼합물을 경화하는 단계를 포함하며 기존의 그래핀의 응집현상에 따른 3차원적 네트워크 구조형성의 방해로 야기되는 분산성을 근본적으로 해결할 수 있고, 전기전도성이 요구되는 전자파 차단 플라스틱, 전도성 섬유, 전도성 필름 및 시트 또는 내열성이 요구되는 기계부품 등으로 폭 넓게 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 종래의 경화제를 사용하여 제조되는 복합체와 구별되는 새로운 방법으로 전자선을 사용함으로써 빠른 제조 시간에 따른 생산성 증가를 기대할 수 있으며 복합체의 미세구조를 제어함으로써 재료의 전자기적 물성을 변화시키는 획기적인 방법이 될 수 있다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 함산소불소화(oxyfluorination) 처리된 그래핀; 및 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합된 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체; 를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계 및

(b) 상기 (a)단계의 혼합물을 경화하는 단계

를 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 알킬글리시딜 에테르는 라우릴 글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 광가교성 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는

C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 및 (메타)아크릴산계 단량체를 공중합하여 제조되는 (메타)아크릴계 공중합체를 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 (메타)아크릴계 공중합체는 중량평균분자량이 100,000 내지 2,000,000이고, 유리전이온도가 -70 내지 -20 ℃인 것인 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는 촉매의 존재 하에, 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체를 (메타)아크릴계 공중합체에 부가중합하여 제조하는 단계를 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 촉매는 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 (메타)아크릴산계 단량체 1.0 몰(mol)에 대하여 상기 광가교성 단량체 0.1 내지 1.0 몰(mol)을 함유하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 4항에 있어서,

상기 (메타)아크릴산계 단량체 1.0 몰(mol)에 대하여 상기 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체 0.1 내지 1.0 몰(mol)을 함유하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 (a)단계의 혼합물은 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여, 상기 그래핀 0.01 내지 30 중량부 및 광개시제 0.05 내지 10 중량부를 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 부가중합은 질소분위기에서 50 내지 140 ℃ 온도로, 6 내지 12 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 (b)단계는 자외선 및 전자선 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 방법을 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 (b)단계는 10 ~ 1,000 kGy의 전자선을 조사하는 단계인 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항의 제조방법으로부터 제조되는 광가교형 전자파 차폐용 복합체.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 광가교형 전자파 차폐용 복합체는 1000~3500 MHz 에서 35 ~ 50 dB의 전자파 차폐효율을 갖는 것을 특징으로 하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체.

청구항 16

제 14항의 전자파 차폐용 복합체를 포함하는 점착재.

청구항 17

제 1항에 따른 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체를 포함하는 점착재.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 측쇄에 부가반응을 통해 광가교 가능한 탄소-탄소 광가교성 단량체결합을 갖는 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 및 그래핀을 함유한 전자파 차폐용 복합체 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자기술의 진보, 특히 디지털 기술의 발전에 따른 각종 전기 전자제품의 증가와 개발은 불필요한 전자파

를 방출되게 하였다. 전자파는 인체에 직접적인 영향을 미쳐 장해를 일으키거나 디지털 기기의 오작동을 유발하여 산업기기의 오작동을 일으켜 산업재해를 유발할 수도 있으며 생체리듬의 불균형을 가져와 가임여성들의 유산 및 기형아 출산과 혈액암, 뇌암 등 여러가지 질병들을 유발시킬 수 있다고 보고되고 알려져 있다.

[0003] 전자파 차폐는 전자파 발생영역과 그 주위의 2개의 전자영역사이에 금속판이나 섬유상 도전재료로 만든 보호재를 두어 한쪽에 속한 전자가 다른 쪽에 영향을 미치는 것을 방지하는 것을 말한다. 전자파 차폐는 외부에서 입사되는 전자파 간섭(EMI, electromagnetic interference)의 차폐를 의미하며 전자파를 표면에서 반사시키거나 흡수시켜 내부로 투과하는 것을 방지하는 것이다. 차폐에 의한 전기전자 기기의 보호능력을 차폐효율(SE, shielding effectiveness)이라 하며 전자파의 감쇄율을 의미하는 것으로 decibel(dB)로 표시한다.

[0004] 현대인들에게 제 4의 공해로 떠오르고 있는 이러한 전자파는 크게 전기장과 자기장으로 분류되는데 전기장은 전압의 세기에 그리고 자기장은 전류의 크기에 비례하여 발생된다. 이제까지 전자파 차폐 재료로는 전기전도도와 유전상수 값이 큰 전형적인 금속인 은, 구리, 니켈, 알루미늄 등이 사용되어 왔다. 하지만 이러한 금속은 무겁고 차폐물질로써 사용하고자 할 때 그 가공성이 나쁘고 부식이 된다는 문제가 있어 이러한 금속소재를 대체할 수 있는 새로운 소재를 찾고자 연구가 되어져 왔는데 그것 중의 하나가 바로 전도성 고분자이다.

[0005] 상기 전도성 고분자는 물질로써 금속재료에 비하여 상대적으로 더 우수한 성질인 경량성과 유연성, 가공성 등을 가지는 동시에 전기적 측면에서는 금속이 가지고 있는 전도성과 유사한 정도의 전기전도성을 보여주고 있어 그의 상업적 응용가치를 인정받고 있다.

[0006] 현재 상기 전도성 고분자에 그래핀 등을 분산하는 기술이 연구중에 있다.

[0007] 그래핀은 흑연의 표면층을 한 겹만 떼어낸 탄소나노물질로, 실리콘보다 100배 빠르게 전자를 이동시키고, 강도는 강철의 200배에 달하지만 유연성을 가지며 입사하는 빛의 97.7%를 투과시키는 등 향후 응용 가능성이 높아 '꿈의 신소재'로 불리고 있다.

[0008] 그러나, 이러한 전기전도성이 우수하여 전자파 차폐특성을 가지는 그래핀과 같은 차폐재료들은 균일한 분산이 쉽지 않아 소량의 첨가만으로도 높은 물성을 얻기 위해서는 표면개질 등 별도의 추가 공정이 필요하다. 그래핀은 각종 용매에 불용성이며, 분산이 어려워 상업화하는데 문제점을 가지고 있다. 대한민국등록특허 10-1051781(특허문헌 1)에서는 함산소불소화법으로 친수성으로 표면이 개질된 그래핀에 대하여 개시된바 있다.

[0009] 또한 이와 더불어, 이렇게 친수성으로 개질된 탄소나노튜브, 그래핀 등의 차폐재료를 분산하기 위한 고분자 매트릭스에 대해 다양한 연구가 진행중이며, 가공성 및 분산성이 우수하고, 차폐효율을 더욱 높일 수 있는 고분자 매트릭스에 대한 수요가 증대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 10-1051781

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 가공성 및 그래핀 등의 차폐재료의 분산성이 우수하고, 차폐효율을 더욱 높일 수 있는 고분자 매트릭스를 연구한 결과, 본 발명에 따른 광가교형 고분자 매트릭스 조성물에 함산소불소화를 처리된 그래핀을 분산시킨 광가교형 전자파 차폐용 복합체를 제조하여 본 발명을 완성하였다.

[0012] 본 발명의 목적은 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 및 함산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 그래핀을 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0013] 보다 상세하게는 광가교를 이용함으로써 상온에서도 경화가 가능하며, 또한 경화에 걸리는 시간도 수초에서 수분 이내로까지 단축할 수 있어 생산성을 향상시키고 생산원가를 절감할 수 있으며, 또한 함산소불소화법에 의해 친수성기로 표면이 개질된 그래핀이 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체을 고분자 매트릭스에 분산된 형태이며, 우수한 그래핀 분산성으로 전자파 차폐효율이 향상된 광가교형 전자파 차폐용 복합체 및 이의 제조방

법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 광가교형 전자파 차폐용 복합체를 제공한다. 먼저 본 발명의 "광가교"는 전자선 등의 방사선 뿐만 아니라 자외선을 광원으로 한 경화를 포함하는 것으로 정의한다.

[0015] 본 발명은,

[0016] (a) 함산소불소화(oxyfluorination) 처리된 그래핀; 및 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합된 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체; 를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계 및

[0017] (b) 상기 (a)단계의 혼합물을 경화하는 단계

[0018] 를 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 (a) 단계에서 알킬글리시딜 에테르는 라우릴 글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0020] 또한 상기 광가교성 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0021] (a) 단계에서 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는

[0022] C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 및 (메타)아크릴산계 단량체

[0023] 를 공중합하여 제조되는 (메타)아크릴계 공중합체를 포함한다.

[0024] 보다 상세하게는 C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 100중량부 및 (메타)아크릴산계 단량체 5 내지 30 중량부 를 공중합하여 제조할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는 중량평균분자량이 100,000 내지 2,000,000이고, 유리전이온도가 -70 내지 -20℃인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는 촉매의 존재 하에, 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체를 (메타)아크릴계 공중합체에 부가중합하여 제조하는 단계를 포함한다.

[0027] 상기 촉매는 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0028] 또한 상기 (메타)아크릴산계 단량체 1.0 몰(mol)에 대하여 상기 광가교성 단량체 0.1 내지 1.0 몰(mol)을 함유할 수 있다.

[0029] 또한 상기 (메타)아크릴산계 단량체; 1.0 몰(mol)에 대하여 상기 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체 0.1 내지 1.0 몰(mol)을 함유할 수 있다.

[0030] 또한 상기 (a)단계의 혼합물은 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여, 상기 그래핀 0.01 내지 30 중량부 및 광개시제 0.05 내지 10 중량부를 포함하여 제조할 수 있다.

[0031] (a) 단계에서 부가중합은 질소분위기에서 50 내지 140 ℃ 온도로, 6 내지 12 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 (b)단계는 자외선 및 전자선 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 방법을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 ~ 1,000kGy의 전자선을 조사하는 방법이 좋다.

[0033] 이렇게 상술된 상기 제조방법으로 제조되는 광가교형 전자파 차폐용 복합체는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0034] 본 발명에 따른 광가교형 전자파 차폐용 복합체는 1000~3500 MHz 에서 35 ~ 50 dB의 전자파 차폐효율을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체를 포함하는 점착재는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0036] 또한 상기 전자파 차폐용 복합체를 포함하는 점착재도 본 발명의 범위에 포함된다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따른 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법은 광가교형이므로 고분자 수지를 경화하기 위하여 다량의 경화제를 사용할 필요가 없으며 경화에 필요한 시간이 수초에서 수분으로 단축이 가능하다. 또한 함산소불소화(oxyfluorination) 처리로 표면이 개질된 그래핀을 이용하여 기존의 그래핀의 응집현상에 따른 3차원적 네트워크 구조형성을 방해로 야기되는 분산성의 저해문제를 해결할 수 있고 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체를 고분자 매트릭스로 하여 분산성이 더욱 우수하고 전자파 차폐특성이 우수한 장점이 있다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 광가교형 전자파 차폐용 복합체는 전기전도성이 요구되는 전자파 차단 플라스틱, 전도성 섬유, 전도성 필름 및 시트 또는 내열성이 요구되는 기계부품 등으로 폭 넓게 사용할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 실시예1, 비교예1, 비교예2 및 그래핀미포함 복합체의 전자파 차폐효율을 조사한 결과이고,

도 2는 실시예1, 비교예1, 비교예2 및 그래핀미포함 복합체의 전자파 차폐효율에 있어서, 반사와 흡수를 조사한 결과를 나타낸 것이고,

도 3은 실시예1, 비교예1 및 비교예2의 분산직후 및 분산 후 168시간 경과된 그래핀 혼합물의 층분리를 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로써 제공되는 것이며 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이발명이 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.

[0041] 본 발명은 광가교형 전자파 차폐용 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0042] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0043] 본 발명은 (a) 함산소불소화(oxyfluorination) 처리된 그래핀; 및 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합된 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체; 를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계 및

[0044] (b) 상기 (a)단계의 혼합물을 경화하는 단계

[0045] 를 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0046] 상기 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0047] 먼저, (a) 함산소불소화(oxyfluorination) 처리된 그래핀; 및 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합된 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체; 를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계이다.

[0048] 본 발명에 있어서, 상기 함산소불소화(oxyfluorination) 처리는 그래핀을 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스를 이용하여 반응기내 총 압력이 0.1 내지 5.0 bar에서 1 내지 30분 동안 처리하여 제조되는 것을 특징으로 하며, 상기 불소 가스는 삼불화질소(NF3), 사불화탄소(CF4), 삼불화탄소(CHF3), 팔불화삼탄소(C3F8) 및 팔불화사탄소(C4F8)에서 선택되는 하나 이상인 것이고, 상기 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스는 불소와 산소 가스의 혼합비율이 5 내지 15 :85 내지 95 부피비로 혼합하여 사용한다.

[0049] 상기 그래핀은 표면의 함산소불소화 처리를 통한 친수성 관능기(산소를 포함하는 관능기)로 인해 기존의 그래핀의 단점이었던 분산성을 향상시킬 수 있다는 장점을 갖게 된다. 또한 상온 이하의 저진공 하(10-1torr)에서 장치를 운전하므로 표면처리 장치 역시 비교적 간단하며, 불소 가스와 그래핀 표면의 탄화수소기가 자발적으로 반응함으로써 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제 및 촉매가 필요하지 않다는 장점을 가지고 있다.

[0050] 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는 상기 함산소불소화 처리된 그래핀의 분산성을 더욱 높이며, 따라서 전자파 차폐특성을 더욱 부여하는 역할을 하므로 본 발명에 있어서 매우 중요하다. 본 발명은 작은 함량의 그래핀으로도 기존 차폐용 복합체의 차폐특성과 동등이상의 효과를 낼 수 있다. 또한 본 발명에 따른 부가중합형 공

중합체는 분산성의 한계를 이유로 많은 양의 그래핀을 투입할 수 없었던 문제를 해결하여 고도의 차폐특성을 가지는 복합체의 제조가 가능하다.

[0051] 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체에 대하여 보다 상세히 상술하기로 한다.

[0052] 먼저 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합된 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체이다.

[0053] 상기 알킬글리시딜 에테르는 부가중합되는 측쇄길이를 조절하여 본 발명에 따른 그래핀의 분산성을 향상시키는 역할을 한다. 이의 일예로는 분산성을 고려하여 알킬기의 탄소수를 제어할 수 있으며, 그 제한이 있는 것은 아니나, 일예로 라우릴글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 등을 들 수 있고, 바람직하기로는 라우릴글리시딜 에테르이다. 상기 알킬글리시딜 에테르는 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 포함되어 있는 아크릴산 성분과 부가 중합할 수 있다.

[0054] 상기 광가교성 단량체는 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체가 방사선이나 자외선과 같은 에너지를 조사시 광개시제에 의해 반응이 개시되어 광중합 반응을 일으킬 수 있도록 하는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 것으로, 이와 같은 광가교형 단량체가 상기 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 부가중합 되는 경우 방사선이나 자외선 조사에 의해 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 탄소-탄소 이중결합을 이용한 광가교가 가능해진다. 이러한 광가교형 단량체의 예를 들면 글리시딜(메타)아크릴레이트, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0055] 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체의 골격을 이루는 상기 (메타)아크릴계 공중합체는 C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 및 (메타)아크릴산계 단량체를 공중합하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0056] 여기서, C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 본 발명의 또다른 특징인 점착력을 제공하는 단량체로서, C4~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체인 것이 적정의 유리전이온도를 만족하고 점착성 측면에서 유리할 수 있다. 예로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상이다. 이렇게 제조된 본 발명에 따른 (메타)아크릴계 공중합체의 유리전이온도는 -70 내지 -20℃인 것을 특징으로 한다.

[0057] 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 관능기를 갖는 가교성 단량체들로 이들은 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함할 수 있다. (메타)아크릴산은 높은 극성으로 피착제와의 상호작용을 통하여 점착력 및 물성 조절이 쉬우며 다른 이종 단량체 및 물질과 부가반응 및 다양한 관능기와 화학 결합시 반응성이 뛰어난 점에서 유리하다.

[0058] 이밖에도 히드록시(메타)아크릴산 글리시딜(메타)아크릴산 및 아민(메타)아크릴산 등도 사용할 수 있다.

[0059] 또한 (메타)아크릴산계 단량체는 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체를 추가로 더 포함할 수 있으며 그 예로는 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 아민글리시딜(메타)아크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타아크릴레이트 및 글리시딜(메타)아크릴레이트 등이 있다.

[0060] 상기 (메타)아크릴계 공중합체를 구성하고 있는 각 성분의 함량은,

[0061] C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 100중량부 및

[0062] (메타)아크릴산계 단량체 5 내지 30 중량부를 공중합 하는 것이 바람직하다. 5중량부 이상인 것이 적정의 응집력을 가지고, 30 중량부 이하인 것이 적정의 극성을 유지하여 분산 및 광가교에 있어 유리할 수 있다.

[0063] 이러한 상기 두 단량체들로부터 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는 데 사용할 수 있는 개시제는, 일예로 2,2′-아조비스이소부티로니트릴, 2,2′-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1′-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)등의 아조계 중합 개시제; tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 히드로퍼옥사이드 등의 유기 퍼옥시드류, 칼륨 퍼술페이트, 과산화수소 등의 무기 퍼옥시드류의 열중합 개시제가 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0064] 상기 단량체들의 중합으로 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는데 중합방법은 공중합법을 사용한다. 구체적으로

중합법에는 용액중합법, 광중합법, 벌크중합법, 서스펜션중합법 또는 에멀젼중합법 등이 있으며 용액중합법이 가장 바람직할 수 있다. 이때 중합은 질소분위기에서 용액 내에서 50 내지 140℃에서 6 내지 12시간 동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하며, 중합시 상기 단량체들을 용액상 균일하게 혼합한 후 개시제를 첨가하는 것이 좋다. 상기 용액은 톨루엔, 에틸아세테이트 등을 사용할 수 있으며 단량체의 고형분은 크게 제한적이지 않으나 10 ~ 90 중량%일 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 (메타)아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 100,000 내지 2,000,000이고, 더욱 바람직하게는 400,000 내지 700,000인 것이 바람직할 수 있는데, 중량평균분자량이 400,000 이상이면 고분자 응집력이 적정하여 열에 대한 저항력을 높일 수 있고 2,000,000 이하이면 기재와의 밀착력이 적정하여 필름으로부터의 전사성이 우수할 수 있다.

[0066] 이렇게 제조된 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 상기 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체를 부가중합시켜 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체를 얻을 수 있다. 이때 광가교형 단량체의 함량은 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 (메타)아크릴산계 단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있고, 또한 알킬글리시딜 에테르도 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있다. 부가중합시 이들 두 종류의 단량체의 함량이 각각 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1몰 이상인 것이 광가교 밀도가 적정하여 응집력을 향상시킬 수 있고 이로써 복합체의 응집력 저하를 방지할 수 있으며, 1.0몰 이하이면 광가교가 적정하여 균일한 품질의 고분자 매트릭스를 제조할 수 있는 측면에서 유리하다.

[0067] 이렇게 제조된 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 상기 그래핀 0.001 내지 30 중량부, 가장 바람직하게는 0.01 ~ 30 중량부를 사용할 수 있다. 0.001 중량부 미만이면 본 발명의 목적인 전자파 차폐 특성을 갖기 어려우며 30 중량부를 초과하면 그래핀의 분산성이 저하되는 문제가 발생한다.

[0068] 본 발명은 0.001~0.01 의 그래핀의 함량으로도 차폐특성을 보유하는 차폐용 복합체의 제조가 가능하다. 또한 그래핀의 함량을 1 ~ 30 중량부까지 사용할 수 있으므로 차폐효율이 90dB 이상의 고기능성 전자파 차폐용 복합체로 사용할 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는 촉매의 존재 하에, 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체를 (메타)아크릴계 공중합체에 부가중합하여 제조하는 단계를 포함하는 제조방법을 제공한다.

[0070] 상기 촉매는 합성과정에서 반응 시간 단축 및 전환율을 높이기 위해 사용하는 것으로, 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 1종 이상 선택되어 사용하나, 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 이미다졸 화합물의 구체적인 예로는 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ), 2-페닐이미다졸(2PZ), 1-시아노에틸-2-페틸이미다졸(2PZ-CN), 2-운데실이미다졸(C11Z), 2-헵타데실이미다졸(C17Z) 및 1-시아노에틸-2페닐이미다졸 트리메탈레이트(2PZ-CNS)에서 하나 이상 선택되며, 가장 바람직하게는 2-메틸이미다졸(2MZ)을 사용한다.

[0071] 촉매의 함량은 부가중합에 사용되는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 광가교성 단량체 대비 0.001 내지 10 중량%인 것이 바람직할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%인 것이 바람직하다. 상기 촉매의 함량이 0.001 중량% 이상이면 광가교성 단량체의 부가중합의 반응율이 적정하여 전환율을 향상시킬 수 있고 미반응 단량체의 존재를 방지할 수 있으며, 10 중량% 이하인 것이 경화 반응 속도가 적정하여 보존 안정성 측면에서 유리할 수 있다.

[0072] 또한 (메타)아크릴계 공중합체 고형분 100중량부에 대하여 상기 알킬 글리시딜 에테르 0.05 ~ 5 중량부, 상기 광가교성 단량체 0.05 ~ 5 중량부를 사용할 수 있으나 이에 크게 제한되지 않는다.

[0073] 상기 부가중합은 질소분위기에서 50 내지 140 ℃에서 6 내지 12시간동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명에 있어서, (a)단계의 혼합물은 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 고형분 100 중량부에 대하여, 상기 그래핀 0.001 내지 30 중량부 및 광개시제 0.05 내지 10 중량부를 포함할 수 있다.

[0075] 상기 광개시제(광중합개시제)는 상기 방사선 또는 자외선에 의해 활성화 되어 탄소-탄소 이중결합을 활성화시켜 라디칼 반응이 발생되게 하는 기능을 한다,

[0076] 함량은 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 중량부 되도록 사용할 수 있다.

[0077] 일예로는 알파-케톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 케탈계 화합물, 방향족 술포닐클로라이드계 화합물, 광활성 옥심계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 캄포퀴논계 화합물, 할로겐화케톤계 화합물, 아실포스피녹시드계 화합물 및 아실포스포네이트계 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0078] 더욱 구체적으로 예를 들면, 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, α-히드록시케톤, α-히드록시-α,α'-디메틸아세토페논, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 α-케톨계 화합물; 메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모르폴리노프로판-1 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 아니소인메틸에테르 등의 벤조인에테르계 화합물; 벤질디메틸케탈 등의 케탈계 화합물; 2-나프탈렌술포닐클로라이드 등의 방향족 술포닐클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심 등의 광활성 옥심계 화합물; 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤,2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄포퀴논; 할로겐화케톤; 아실포스피녹시드; 및 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.

[0079] 추가적으로 (a)단계의 혼합물은 중합금지제로 예를 들면 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylated hydroxy toluene, BHT)을 더 첨가 할 수 있으며, 첨가량은 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체의 0.001 ~ 0.1 중량% 인 것이 보통이나 이에 한정되지는 않는다.

[0080] 또한 (a)단계의 혼합물은 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서 자외선 안정제, 산화방지제, 안료, 염료, 보강제 및 충진제 등을 일반적인 목적에 따라 적절히 첨가하여 제조할 수 있다.

[0081] 이렇게 제조된 본 발명에 따른 (a)단계의 혼합물은 그래핀의 분산성이 우수하고 측쇄에, 젖음성과 광가교성을 갖는 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체를 부가함으로써 도막 형성시 방사선 내지 자외선 조사에 의해 광가교된 매트릭스를 형성할 수 있으며 이에 광가교에 의한 응집력이 우수한 광가교형 전자파 차폐용 복합체 도막을 발현할 수 있다.

[0082] 이렇게 본 발명에 따른 (a)단계의 혼합물은 상기 그래핀을 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체에 분산하는 단계를 포함하며, 상온에서 일반적인 분산방법, 일예로 고속교반 등으로 교반하여 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 다음으로 (b)단계에 대하여 상술한다.

[0084] (b)단계는 상기 (a)단계의 혼합물을 경화하는 단계이며, 상기 (a) 단계의 혼합물은 광가교 됨으로써 본 발명의 효과를 발현하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체를 형성할 수 있다.

[0085] 이때 상기 (b)단계에서 경화는 자외선 및 전자선 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 사용할 수 있다. 경화단계는 한 단계 이상일 수 있으며, 또한 (b)단계는 상기 광가교 전후로 열경화 단계를 포함할 수 있다.

[0086] (b)단계는 가장 바람직하게는 10 ~ 1,000kGy의 전자선을 조사하는 방법이 좋다.

[0087] 이렇게 상술한 제조방법으로 제조되는 광가교형 전자파 차폐용 복합체는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0088] 또한 본 발명에 따른 광가교형 전자파 차폐용 복합체는 1000~3500 MHz 에서 35 ~ 50 dB의 전자파 차폐효율을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0089] 한편 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체는 우수한 점착성을 가지며, 기재상에 도포되어 광가교된 점착층을 형성할 수 있다. 이렇게 제조된 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체를 점착층으로 하는 점착재는 본 발명의 범위에 포함된다. 또한 본 발명에 따른 전자파 차폐용 복합체를 포함하는 점착재도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0090] 상기 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체로 이루어진 점착층의 두께는 각별히 한정이 있는 것은 아니며, 점착재의 용도에 따라 적의 조절될 수 있는 것으로 일예로 5~1000 ㎛ 정도일 수 있다.

[0091] 또한 상기 점착재는 이형층을 포함하거나 포함하지 않는 기재층을 포함한다.

[0092] 상기 이형층은 이형제로 알려진 것이거나, 박리시트 또는 이형 필름으로 알려진 것으로 각별히 한정이 있는 것은 아니다.

[0093] 이때 상기 기재는 각별히 한정이 있는 것은 아니며, 일예로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계, 폴리

에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계, 폴리이미드 및 폴리아미드 등의 수지로 되는 시트, 종이류, 부직포 및 합성지 등을 사용할 수 있다. 특히 광학용 필름의 보호필름으로 이형층을 포함하는 폴리에스테르계 필름 기재일 수 있다.

[0094] 상기 점착제의 제조방법은 본 발명에 따른 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 또는 전자파 차폐용 복합체를 기재상에 도포하여 건조시키고 광가교하여 제조할 수 있다.

[0095] 이때 도포 방법은 각별히 한정되는 것은 아니며, 일예로 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 나이프 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅 및 그라비아 코팅 등의 방법을 들 수 있다.

[0096] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0097] <제조예 1> (메타)아크릴계 공중합체 합성

[0098] 질소가스가 충진되고 내부와 외부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어 할 수 있는 2 L의 반응기에 2-에틸헥실메타아크릴레이트(2-EHMA) 40 중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 35 중량부, 부틸아크릴레이트 10중량부 및 아크릴산 15중량부를 투입하였다.

[0099] 상기 투입된 혼합물 100중량부에 대하여 용제로써 톨루엔 30중량부, 에틸아세테이트(ethylacetate, EAc) 70 중량부를 투입하였다.

[0100] 상기 혼합물 및 용제가 투입된 반응기에 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징(purging)한 후, 상기 반응기를 균일하게 교반 한 후, 반응개시제로 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.06 중량부를 투입하였다. 반응조의 온도를 90 ℃로 유지하고 반응물의 일정량을 소분하여 적하하면서 10 시간 동안 반응시켜 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 공중합체의 함량및 물성을 표 1에 기재하였다. 하기 표의 기재에서 각 배합량의 단위는 각별히 한정하지 않는 한 '중량부'로 이해될 것이다.

[0101] <제조예 2>

[0102] 아크릴산 대신에 메타아크릴산을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 공중합체의 함량 및 물성을 표 1에 기재하였다. 분자량 및 유리전이온도는 공지된 방법에 의해 측정하였다.

[0103] [표 1]

(메타)아크릴계 공중합체의 함량 및 물성	제조예1	제조예2
2-EHMA	40	40
2-EHA	35	35
BA	10	10
AA	15	-
MAA	-	15
Mw(g/mol)	525,000	506,000
Tg(℃)	-30	-25

[0104]

[0105] * BA : 부틸아크릴레이트(butyl acrylate)

[0106] * 2-EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate)

[0107] * 2-EHMA : 2-에틸헥실메타아크릴레이트 (2-ethylhexyl methacrylate)

[0108] * AA, MA : 아크릴산(acrylic acid), 메타아크릴산(methacrylic acid)

[0109] <실시예 1>

[0110] - 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체의 제조

[0111] 상기 제조예 1의 (메타)아크릴계 공중합체에 상기 투입된 아크릴산 1 몰에 대하여 라우릴글리시딜에테르(LEG) 0.1몰, 글리시딜메타아크릴레이트(GMA) 0.9몰을 투입하고, 상기 글리시딜메타아크릴레이트에 대하여 2-메틸이미다졸 0.5 중량%, 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체에 대하여 부틸레이트하이드록시톨루엔 0.05 중량%로 투입하고 80 ℃에서 10시간동안 부가중합하여 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하였다.

[0112] 여기에, 광개시제(α-Hydroxyketone)를 부가중합수지 100중량부에 대하여 5.0 중량부 투입하여 균일하게 혼합하여 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하였다.

[0113] 분자량은 공지된 방법으로 측정하였으며, 표 2에 기재하였다.

[0114] [표 2]

	부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체					그래핀 (함산소 불소화) wt%	분자량		점착력
	(메타)아크릴계 공중합체	LGE (mol)[a]	GMA (mol)[a]	2MZ 중량%[b]	BHT 중량%		Mw(g/mol)	Mn(g/mol)	gf/inch
실시예1	제조예1	0.1	0.9	0.5	0.05	0.1	542,000	228,000	300
실시예2	제조예2	0.1	0.9	0.5	0.05	0.1	538,000	217,800	220
실시예3	제조예1	0.5	0.5	0.5	0.05	0.1	551,000	238,000	430
실시예4	제조예2	0.5	0.5	0.5	0.05	0.1	543,000	215,000	380
실시예5	제조예1	0.7	0.3	0.5	0.05	0.1	564,000	235,000	560
실시예6	제조예2	0.7	0.3	0.5	0.05	0.1	538,000	229,000	460
실시예7	제조예1	0.9	0.1	0.5	0.05	0.1	571,000	243,000	630
실시예8	제조예2	0.9	0.1	0.5	0.05	0.1	562,000	232,000	570
실시예9	제조예1	0.5	0.5	-	-	0.1	524,000	275,000	400
실시예10	제조예2	0.5	0.5	-	-	0.1	518,000	257,000	360
실시예11	제조예1	0.7	0.3	-	-	0.1	528,000	274,000	520
실시예12	제조예2	0.7	0.3	-	-	0.1	521,000	265,000	450
실시예13	제조예1	0.9	0.1	-	-	0.1	529,000	275,000	600
비교예1	제조예1	0.1	0.9	0.5	0.05	0.1(함산소불소화 미처리) wt%	542,000	228,000	210
비교예2	제조예1	-	-	-	-	0.1	525,000	250,000	200

[0115]

[0116] * GMA : 글리시딜메타아크릴레이트(glycidyl metaacrylate)

[0117] * LEG : 라우릴글리시딜 에테르(lauryl glycidyl ether)

[0118] *(a) : AA 또는 MAA 1.0몰에 대한 몰비

[0119] *(b) : 글리시딜메타아크릴레이트에 대한 중량%

[0120] * 2MZ : 2-메틸이미다졸(2-methyl imidazole)

[0121] * BHT : 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylated hydroxy toluene)

[0122] - 함산소불소화 처리된 그래핀 제조

[0123] 함산소불소화 반응의 불순물을 제거하기 위한 전처리 단계로 그래핀을 상온, 10-6 torr에서 30분 동안 처리하였다. 함산소불소화 처리는 불소 가스와 산소 가스를 10 : 90 부피비로 혼합한 혼합가스를 이용하고, 상기 혼합가

스의 총 압력이 1.0 bar로, 산소 가스 압력과 불소가스 압력의 비는 7 : 3의 조건에서 5분간 실시하였다. 상기와 같은 과정을 통하여 함산소불소화법에 의하여 표면이 C-OOH의 친수성 관능기로 개질된 그래핀을 수득하였다.

[0124] - 광가교형 전자파 차폐용 복합체 제조

[0125] 실시예 1의 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체 100 중량부에 실시예 1의 함산소불소화 처리된 그래핀 0.1 중량부를 첨가해 혼합하고 상온에서 3시간 동안 1500RPM으로 교반하여 혼합물을 제조하였다.

[0126] 두께 80 ㎛의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)의 일면에, 상기 혼합물을 코팅하여 건조시킨 후 전자선을 20 kGy/scan, 전체 조사량은 60 kGy 조사하여 20㎛의 균일한 도막을 제조하였다.

[0127] 상기 제조된 광가교형 전자파 차폐용 복합체의 물성을 다음과 같이 평가하였다.

[0128] 1. 분산성

[0129] 상기 혼합물을 분산성을 평가하기 위하여 다음과 같이 평가하였다.

[0130] 상기 제조된 혼합물을 투명 유리관에 넣어 밀봉하고 상온 상압에서 168시간이후에 층분리가 발생 되었는지 육안으로 관찰하였고 도 3에 그 결과를 첨부하였다.

[0131] 2. 점착력

[0132] 상기 전자선 경화된 도막에 이형필름을 합지하고 43℃의 온도에서 3일 동안 보관하여 숙성한 후, 이형필름을 떼어낸 후 유리에 부착하여 점착력을 테스트하였다. 구체적으로 제조한 필름을 유리 면에 JIS Z 0.27에 의거하여 2 ㎏의 롤러로 부착한 후, 25℃의 온도와 50%의 상대습도 조건에서 24 시간 동안 보관한 후, 180°각도 및 300 ㎜/분 박리속도로 인장시험기 Texture analyzer(제조사: Stable Micro Systems)를 이용하여 측정하였다. 표 2에 그 결과를 기재하였다.

[0133] 3. 차폐효율

[0134] 먼저 분석시료를 제조하였다. 분석시료는 파라핀과 상기 혼합물을 혼합하고, 펀칭머신을 이용하여 큰 원의 지름이 7㎜이고 작은원의 지름이 3㎜, 높이가 1㎜인 가운데가 빈 원통형의 분석시료를 제조하였다. 네트워크 분석기(Agilent, E5071A) 를 이용하여 800 MHz ~4 GHz의 주파수에서 S-parameters로 계산하여 측정하였다. 측정된 값을 도 1 및 도 2에 그래프로 나타내었다.

[0135] <실시예 2 ~ 14>

[0136] 표 2의 기재된 물질 및 함량을 기준으로 상기 실시예 1과 같은 제조방법으로 제조하였고, 점착력을 상기 실시예 1의 방법으로 평가하였다.

[0137] <비교예 1>

[0138] 함산소불소화 처리하지 않은 그래핀 (Pristine graphene)을 사용 한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 제조방법으로 제조 및 평가하였다.

[0139] <비교예 2>

[0140] 상기 제조예 1의 (메타)아크릴계 공중합체를 부가중합 없이 고분자 매트릭스로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조 및 평가하였다.

[0141] <그래핀 미포함>

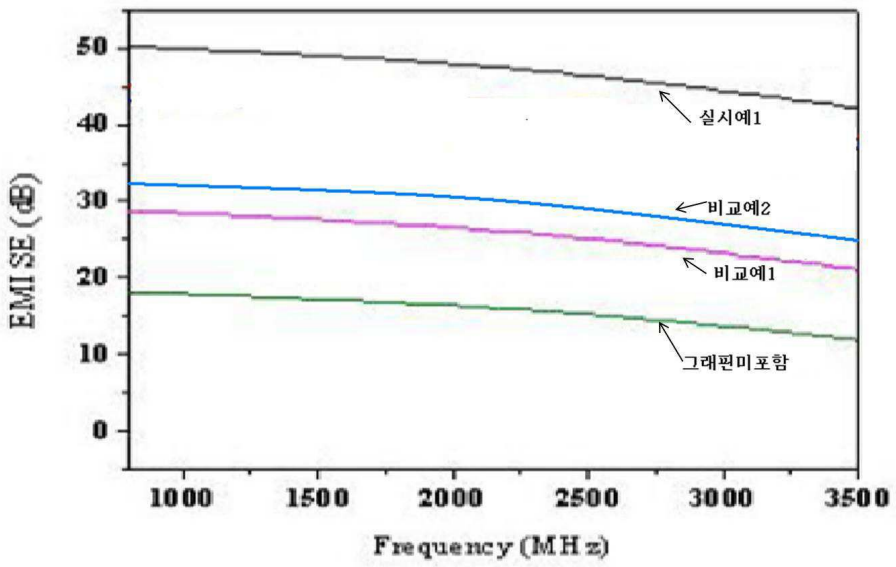
[0142] 그래핀을 사용하지 않고 실시예 1과 같은 제조방법으로 제조 및 평가하였다.

[0143] 도 1 및 도 2에서도 확인한 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1의 부가중합형 (메타)아크릴산 공중합체를 포함하는 광가교형 전자파 차폐용 복합체는 1000~3500 MHz 에서 35 ~ 50 dB의 전자파 차폐효율을 갖는 것을 확인하였다. 반면 비교예 2와 같이 본 발명에 따른 부가중합형이 아닌 공중합체는 35 dB 미만으로 큰 차이를 보임을 알 수 있었으며, 비교예 1의 함산소불소화 처리되지 않은 그래핀 또한 차폐효율이 나쁨을 확인하였다. 도 3은 분산성을 비교한 사진을 나타낸 것인데 본 발명에 따른 알킬 글리시딜기를 부가중합한 실시예 1의 혼합물은 부가중합하지 않은 비교예 2 및 함산소불소화 처리되지 않은 비교예 1과 비교하였을 때 168시간 경과 후에도 육안으로 보기에도 월등한 분산성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 광가교형 전자파 차폐용 복합체

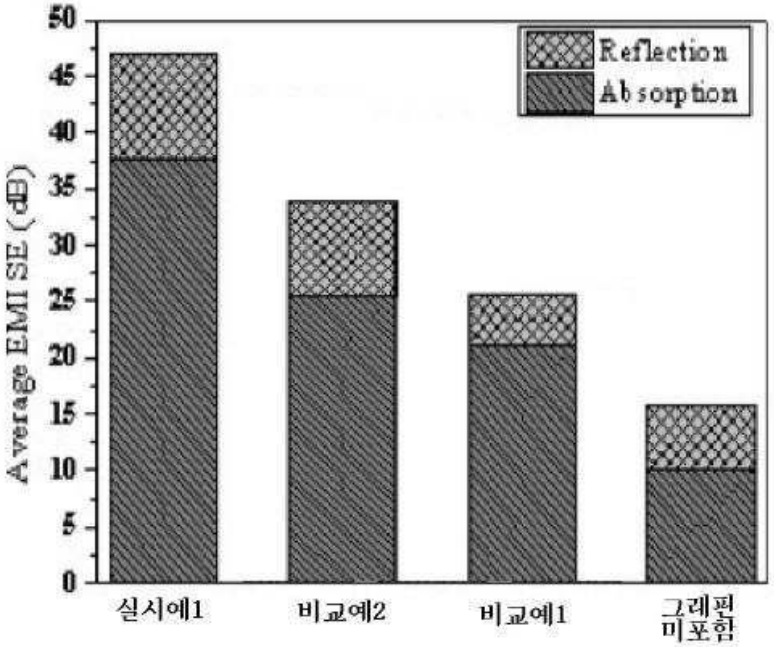
는 220 ~ 700 gf/inch 의 점착력을 가짐을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

