



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월10일
(11) 등록번호 10-1458418
(24) 등록일자 2014년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0162388
(22) 출원일자 2013년12월24일
심사청구일자 2013년12월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050110457 A
KR1020050098866 A
KR1020120014426 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울 강남구 역삼로 315-1, 503동 2103호 (역삼동, 개나리SK뷰)
임윤지
전라북도 전주시 완산구 효자동 560-885 현대아파트 103-805
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 최미숙

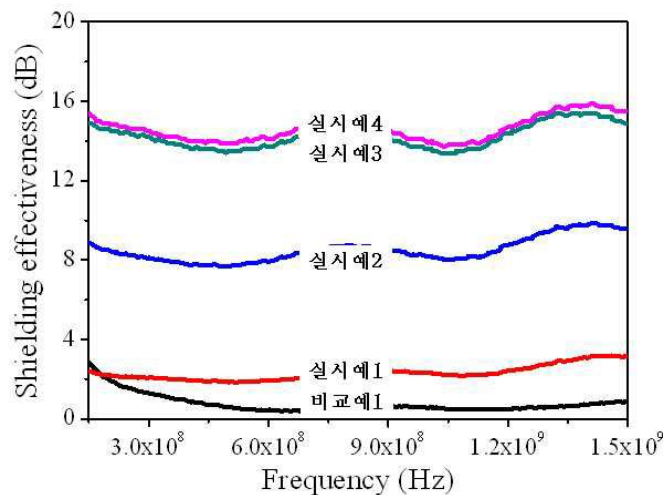
(54) 발명의 명칭 전자파 차폐재

(57) 요약

본 발명은 전자파 차폐재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소나노튜브를 함유하는 그린에폭시 전자파 차폐재에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 2관능성 에폭시 수지와 에폭시화된 린시드 오일로 이루어진 에폭시 복합재료에 강화제로 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브를 첨가함으로써, 제조원가가 절감되고, 종래 2관능성 에폭시 수지에 비하여 높은 성능의 발현이 가능한 전지전자재료로 이용하여 전자파 차폐 효능이 우수한 탄소나노튜브를 함유하는 그린에폭시 전자파 차폐재를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415116986

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 청정생산기반전문기술개발사업

연구과제명 바이오매스를 이용한 전기전자용 친환경 수지 제조 및 접착제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

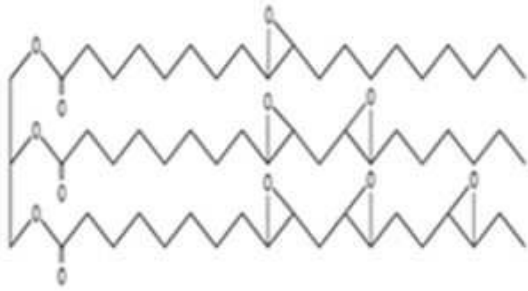
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

2관능성 에폭시 수지 60 내지 99 중량%와 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 린시드 오일(epoxidized linseed oil, ELO) 1 내지 40 중량%로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브가 혼합된 전자파 차폐재.

[화학식 1]



청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 2관능성 에폭시 수지는 비스페놀 에프 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 비스페놀 에이 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 폴리올레핀 부가 비스페놀 에이 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 폴리올레핀 부가 비스페놀 에프 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 1,6-헥산디올 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 1,4-부탄디올 디글리시딜에테르형 에폭시 수지 및 시클로알리파틱 디글리시딜에테르형 에폭시 수지를 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전자파 차폐재는 하기와 같은 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

- (1) 린시드오일(soybean oil), 빙초산(glacial acetic acid), 앰버라이트(amberlite) 및 유기용매를 혼합하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합물에 과산화수소를 첨가하고 산화 반응시켜 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 린시드오일(epoxidized linseed oil, ELO)을 제조하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 에폭시화된 린시드오일을 건조시키는 단계;
- (4) 상기 (3)단계에 의해 건조된 에폭시화된 린시드오일의 에폭시 수지와 2관능성 에폭시 수지를 혼합하여 하이브리드 에폭시 수지 조성물을 제조하는 단계; 및

(5) 상기 (4)단계에 의해 제조된 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부의 탄소 나노튜브를 첨가하는 단계.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 (2)단계에서 산화 반응은 45 내지 60 ℃에서 6 내지 12 시간 동안 진행시키는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전자파 차폐재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소나노튜브를 함유하는 그린에폭시 전자파 차폐재에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 린시드 오일(linseed oil) 등과 같은 식물유는 바이오매스 물질로서 현재 아주 널리 많은 양을 사용하고 있으며 매년 재배에 의해 많은 양이 생산되고 고갈의 위험이 없이 지속적인 생산이 가능하다. 또한, 지구 온난화의 주범인 이산화탄소 배출에 대한 기여도가 낮고 벤젠고리 화합물을 포함하고 있지 않기 때문에 자연환경에 유출시 생분해도가 높은 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 인하여 식물유를 대체 에너지원으로 개발하는 등 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 한편, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1개의 탄소 원자가 3개의 다른 탄소 원자와 결합한 육각형 벌집 모양의 흑연면이 나노크기의 직경으로 둥글게 말린 형태로서 크기나 형태에 따라 독특한 물리적 성질을 갖는다. 상기 탄소나노튜브는 높은 전기전도성, 열적 안정성, 우수한 기계적 특성 등으로 인하여 다양한 용도에 복합재료의 강화제로 널리 활용되고 있다.

[0004] 이에 따라, 본 발명자들은 식물유를 이용하여 새로운 친환경적 유해물질의 배출이 적은 그린에폭시 수지를 합성 하였으며, 2관능성 에폭시 수지에 에폭시화된 식물유로 이루어진 하이브리드 시킨 신규한 하이브리드 그린에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 또한, 상기 그린에폭시 수지 조성물을 탄소나노튜브로 전기전도성을 부여하여 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 전자파 차폐재를 제조함으로써 본 발명을 완성하였다. 관련 선행기술로는 한국 등록특허 10-1337958(전자파 차폐용 복합재와 그 제조 방법), 한국 등록특허 10-0744517(전자파 차폐 소재) 등이 있다.

발명의 내용

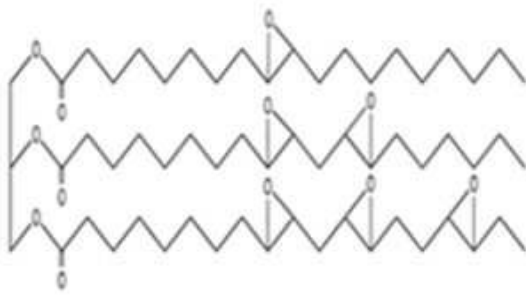
해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 2관능성 에폭시 수지와 에폭시화된 식물유로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 전기 전도성이 우수한 탄소나노튜브가 혼합된 그린에폭시 전자파 차폐재를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 2관능성 에폭시 수지 60 내지 99 중량%와 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 린시드 오일(epoxidized linseed oil, ELO) 1 내지 40 중량%로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브가 혼합된 전자파 차폐재를 제공한다.

[0007] [화학식 1]



[0008]

[0009] 상기 2관능성 에폭시 수지는 비스페놀 에프 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 비스페놀 에이 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 폴리올레핀 부가 비스페놀 에이 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 폴리올레핀 부가 비스페놀 에프 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 1,6-헥산디올 디글리시딜에테르형 에폭시 수지, 1,4-부탄디올 디글리시딜에테르형 에폭시 수지 및 시클로알리파틱 디글리시딜에테르형 에폭시 수지를 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 탄소나노튜브는 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 전자파 차폐제는 (1) 린시드오일(soybean oil), 빙초산(glacial acetic acid), 앰버라이트(amberlite) 및 유기용매를 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합물에 과산화수소를 첨가하고 산화 반응시켜 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 린시드오일(epoxidized linseed oil, ELO)을 제조하는 단계; (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 에폭시화된 린시드오일을 건조시키는 단계; (4) 상기 (3)단계에 의해 건조된 에폭시화된 린시드오일의 에폭시 수지와 2관능성 에폭시 수지를 혼합하여 하이브리드 에폭시 수지 조성물을 제조하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계에 의해 제조된 하이브리드 에폭시 수지 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부의 탄소나노튜브를 첨가하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 이때, (2)단계에서 산화 반응은 45 내지 60 ℃에서 6 내지 12 시간 동안 진행시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 2관능성 에폭시 수지와 에폭시화된 린시드 오일로 이루어진 에폭시 복합재료에 강화제로 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브를 첨가함으로써, 제조원가가 절감되고, 종래 2관능성 에폭시 수지에 비하여 높은 성능의 발현이 가능한 전지전자재료로 이용하여 전자파 차폐 효능이 우수한 탄소나노튜브를 함유하는 그린에폭시 전자파 차폐재를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

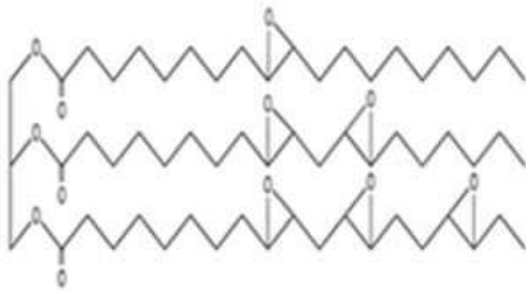
[0014] 도 1은 본 발명에 따른 전자파 차폐제의 0.15~1.5 GHz에서의 전자파 차폐 분석 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명은 2관능성 에폭시 수지 60 내지 99 중량%와 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시화된 린시드 오일(epoxidized linseed oil, ELO) 1 내지 40 중량%로 이루어진 하이브리드 에폭시 수지 조성물에 탄소나노튜브가 혼합된 전자파 차폐재를 제공한다. 상기 2관능성 에폭시 수지와 에폭시화된 린시드 오일은 각각 80 내지 90 중량% 및 10 내지 20 중량%로 혼합되는 것이 최적의 효과를 나타낸다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

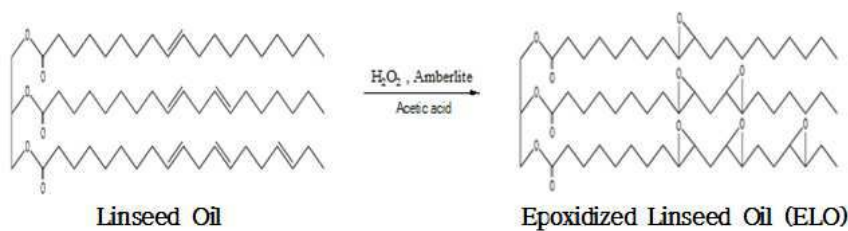
[0019] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0020] **실시예 1.**

[0021] (1) 린시드오일(linseed oil, 100 g), 빙초산(glacial acetic acid, 24.5 g), 앰버라이트(Amberlite, 29 g) 및 톨루엔(toluene, 40 g)을 교반기, 온도계 및 콘덴서가 부착된 반응기에 넣고 55 ℃로 온도를 유지한 후, 과산화수소(hydrogen peroxide, 91.68 g)를 천천히 적가하여 7 시간 동안 하기 반응식 1과 같이 반응시켰다. 반응이 종결되면 pH 7이 될 때까지 NaCO_3 와 증류수로 세척과 필터링을 반복하였다. 상기 과정을 통해 얻어진 반응물에 무수황산나트륨(anhydrous sodium sulfate)을 넣어 수분을 제거하고 필터링한 후 80 ℃의 진공오븐에서 건조하여 수율 89%의 에폭시화된 린시드 오일(Epoxidized linseed oil, ELO)을 얻었다.

[0022] (2) 2관능성 에폭시 수지로서, 밀도 1.16 g/cm³, 점도 12,000 cps, 당량=185~190 g/eq.인 디글리시딜에테르 비스페놀 A(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA) 90 중량%에 상기 (1)에서 제조된 ELO 10 중량%를 혼합하여 하이브리드 그린에폭시 조성물을 제조하였다. 상기 그린에폭시 조성물에 대하여 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 1.9 중량% 첨가하여 혼합한 후, 변성 지환족 아민 경화제와 1:1의 당량비로 반응시켜 시편을 제작하였다.

[0023] [반응식 1]



[0024]

[0025] **실시예 2.**

[0026] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 탄소나노튜브 4.7 중량%를 첨가하여 시편을 제작하였다.

[0027] **실시예 3.**

[0028] 상기 실시예 1.과 동일한 과정을 실시하되, 탄소나노튜브 7.4 중량%를 첨가하여 시편을 제작하였다.

[0029] **실시예 4.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 탄소나노튜브 11.5 중량%를 첨가하여 시편을 제작하였다.

[0031] **비교예.**

[0032] DGEBA 90 중량%에 상기 실시예 1.에서 제조된 ELO 10 중량%를 혼합하여 지환족 아민 경화제와 1:1의 당량비로 반응시켜 시편을 제작하였다.

[0033] **실험예 1.**

[0034] 상기 실시예 1.에서 제조한 ELO의 화학구조 변화를 관찰하기 위하여 Thermo SCINTIFIC사의 FT-IR Spectrometer (Niclet, iS10)를 사용하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1.

	측정	결과
ELO	FT-IR (cm ⁻¹)	3009 cm ⁻¹ (C=C), 841, 849 cm ⁻¹ (epoxide group)

[0035]

[0036] **실험예 2.**

[0037] 상기 실시예 1.에서 제조한 ELO의 NMR 스펙트럼을 확인하기 위하여 400 MHz에서 chloroform-d를 용매로, JEOL사의 FT/NMR spectrometr (JNM-EX400)를 사용하여 ¹H NMR과 ¹³C NMR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	측정	결과
ELO	¹ H-NMR (CDCl ₃ , ppm)	5.3 ppm (2H, C=C), 2.9 ppm (2H, epoxide group)
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , ppm)	132.6-132.7 ppm (C=C), 54.1 ppm (epoxide group)

[0038]

[0039] **실험예 3.**

[0040] 상기 실시예 1. 내지 4.에서 제조한 탄소나노튜브를 포함하는 그린에폭시 전자파 차폐재 및 비교예의 하이브리드 그린에폭시 수지 조성물이 경화된 시편의 전자파 차폐특성을 관찰하기 위하여 ASTM D4935-89에 준하여 전자파차폐 측정기를 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0041] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

