

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 4월 20일 (20.04.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/065542 A1

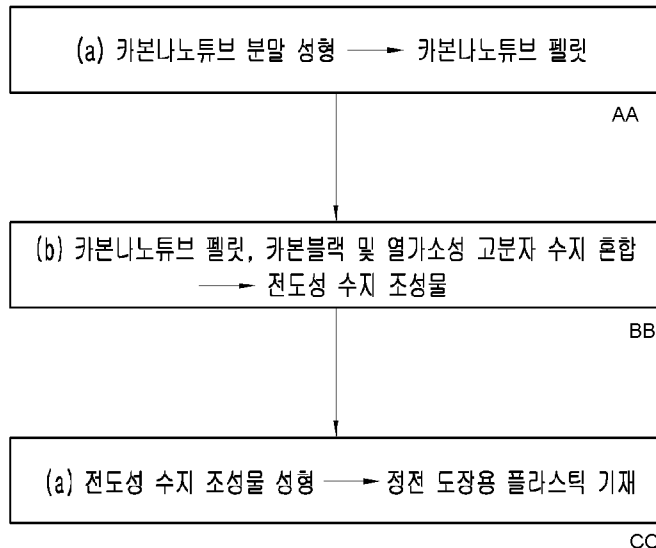
- (51) 국제특허분류:
B29D 99/00 (2010.01) C08K 3/04 (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01) C08L 25/08 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) B29K 25/00 (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/011521
- (22) 국제출원일: 2016년 10월 14일 (14.10.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0143386 2015년 10월 14일 (14.10.2015) KR
- (71) 출원인: 금호석유화학 주식회사 (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) [KR/KR]; 04542 서울시 중구 청계천로 100, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 황호수 (HWANG, Ho Soo); 34071 대전시 유성구 지족로 317 101 동 1402 호, Daejeon (KR). 이완성 (LEE, Wan Sung); 34048 대전시 유성구 엑스포로 501, 101 동 706 호, Daejeon (KR). 김동환 (KIM, Dong Hwan); 34119 대전시 유성구 가정로 63, 106 동 205 호, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 하나 (HANA IP LAW FIRM); 06235 서울시 강남구 테헤란로 20길 10 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING PLASTIC SUBSTRATE FOR ELECTROSTATIC PAINTING

(54) 발명의 명칭: 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법



AA ... (a) Mold carbon nanotube powder → carbon nanotube pellets
BB ... (b) Mix carbon nanotube pellets, carbon black and thermoplastic polymer resin → conductive resin composition
CC ... (a) Mold conductive resin composition → plastic substrate for electrostatic painting

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a plastic substrate for electrostatic painting and, more particularly, to a method for manufacturing a plastic substrate for electrostatic painting by mixing a conductive material with a thermoplastic polymer resin and molding the same.

(57) 요약서: 본 발명은 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열가소성 고분자 수지에 전도성 물질을 혼합하고, 이를 성형하여 정전 도장용 플라스틱 기재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

WO 2017/065542 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열가소성 고분자 수지에 전도성 물질을 혼합하고, 이를 성형하여 정전 도장용 플라스틱 기재를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 출원은 2015년 10월 14일 출원된 한국특허출원 제10-2015-0143386호에 대한 우선권 주장을 수반하며, 그 전체 내용이 참조로 본 명세서에 통합된다.

배경기술

- [2] 일반적으로 자동차 업계에서는 제품에 다양한 색상을 부여하여 미적 기능을 향상시키기 위해 도장 공정을 수행하게 된다. 구체적으로, 조립 라인에서 조립된 차체를 도장 라인으로 이송하여 원하는 색상을 부여하는 도장 공정을 수행하게 된다.
- [3] 이러한 도장 공정은 하도, 상도, 건조, 클리어 도장의 공정 순서로 진행되는데, 프라이머 도장 공정이라고도 불리는 하도 공정은 상도 공정 이전에 방청 효과 및 도료의 밀착성을 부여하는 공정을 의미하고, 이를 바탕으로 상도 공정에서 원하는 색상을 부여할 수 있게 된다.
- [4] 상도 공정에서 사용되는 방법 중 하나인 정전 도장(electrostatic painting)은 분무상태의 도료에 전하를 부여하고 피도장물에 고전압을 가함으로써 도료를 흡착하는 도장 방법이다. 구체적으로, 피도장물에는 양극을, 분무장치에는 음극을 인가하고, 분사되는 도료입자에 (-) 정전기를 띠게 하여 도료 입자를 피도장물에 흡착시킨다. 정전 도장은 일반적인 스프레이 도장에 비해 도료의 손실이 적고, 도장막의 품질이나 성능이 우수하며, 자동 설비가 가능하고, 피도장물의 크기에 관계없이 도장이 가능한 장점이 있다.
- [5] 이러한 정전 도장 방식을 플라스틱에 적용하기 위해서는 피도장물에 전도성 처리가 불가피하게 수반되며, 이를 위해 하도 공정에서 전도성을 부여하기 위한 프라이머 처리가 수행되어야 한다.
- [6] 그러나, 이러한 프라이머 처리는 이를 위한 장치, 공간, 및 비용이 추가적으로 요구되어 경제적 손실을 초래하고, 프라이머 코팅 두께에 따라 도장막의 품질이 상이해지거나 피도장물의 표면에 프라이머 처리가 균일하게 이루어지지 않는 경우 정전 도장 효율이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 플라스틱 기재에 대한 정전 도장 시 기재 자체의 전기 전도성을 확보하고, 전도성 프라이머 처리를 생략하도록 함으로써 경제성, 생산성,

작업성을 향상시킬 수 있는 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면은 (a) 카본나노튜브 분말을 성형하여 카본나노튜브 펠릿을 제조하는 단계; (b) 상기 카본나노튜브 펠릿 0.1 내지 10중량%, 카본블랙 0.1 내지 20중량%, 및 열가소성 고분자 수지 70 내지 99중량%를 혼합하여 전도성 수지 조성물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 전도성 수지 조성물을 성형하는 단계;를 포함하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법을 제공한다.
- [9] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 성형이 상기 카본나노튜브 분말을 로타리 타정기에 주입하고 압력을 가할 수 있다.
- [10] 일 실시예에 있어서, 상기 압력이 100kg/cm² 내지 700kg/cm²일 수 있다.
- [11] 일 실시예에 있어서, 상기 로타리 타정기의 펀치 크기가 1mm 내지 8mm일 수 있다.
- [12] 일 실시예에 있어서, 상기 로타리 타정기의 턴테이블의 회전 속도가 10rpm 내지 60rpm일 수 있다.
- [13] 일 실시예에 있어서, 상기 카본나노튜브 펠릿에 포함된 카본나노튜브의 직경이 50nm 이하이고, 길이가 100 μ m 이하일 수 있다.
- [14] 일 실시예에 있어서, 상기 카본나노튜브의 벌크 밀도가 50kg/m³ 내지 800kg/m³일 수 있다.
- [15] 일 실시예에 있어서, 상기 카본블랙의 비표면적이 30m²/g 내지 300m²/g이고, 디부틸프탈레이트(DBP) 흡유량이 600cc/100mg 이하일 수 있다.
- [16] 일 실시예에 있어서, 상기 카본블랙의 평균 입경이 100nm 이하일 수 있다.
- [17] 일 실시예에 있어서, 상기 열가소성 고분자 수지가 고무 강화 스티렌계 수지일 수 있다.
- [18] 일 실시예에 있어서, 상기 고무 강화 스티렌계 수지가 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체(AAS) 수지, 및 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체(AES) 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [19] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 성형이 압출성형, 사출성형, 또는 이들의 조합에 의해 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [20] 본 발명의 일 측면에 따르면, 전도성 물질인 카본나노튜브 펠릿과 카본블랙이 혼합된 열가소성 고분자 수지를 성형하여 정전 도장용 플라스틱 기재를 제조함으로써, 플라스틱 기재 자체에 높은 전기 전도성을 부여할 수 있고, 종래 비전도성 기재에 대한 정전 도장 시 수반된 전도성 프라이머 처리를

생략함으로써 경제성, 생산성, 작업성을 향상시킬 수 있다.

- [21] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 고분자 수지와 배합 시 펠릿 형태로 성형된 카본나노튜브를 사용함으로써, 종래 분말 상의 카본나노튜브를 그대로 사용하는데 따른 비산 문제와 작업자에 대한 인체 유해성 문제를 해결할 수 있고, 고분자 수지와 밀도 차에 의한 층 분리 현상을 방지하여 최종 제품에 균일한 전도성과 기계적 물성을 구현할 수 있다.

- [22] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법을 도식화한 것이다.

- [24] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 정전 도장용 플라스틱 기재를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [26] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[27]

- [28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법을 도식화한 것이다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법이 (a) 카본나노튜브 분말을 성형하여 카본나노튜브 펠릿을 제조하는 단계; (b) 상기 카본나노튜브 펠릿 0.1 내지 10중량%, 카본블랙 0.1 내지 20중량%, 및 열가소성 고분자 수지 70 내지 99중량%를 혼합하여 전도성 수지 조성물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 전도성 수지 조성물을 성형하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [29] 카본나노튜브와 카본블랙은 부도체인 열가소성 고분자 수지에 전기 전도성을 부여하기 위한 물질로, 이들이 혼합된 수지 조성물을 성형하여 얻어진 플라스틱 기재에도 전기 전도성을 부여할 수 있고, 특히, 기재의 표면저항을 현저히

감소시켜 정전 도장 효율을 향상시킬 수 있다.

- [30] 상기 카본나노튜브를 합성하는 방법은 전기방전법(Arc-discharge), 열분해법(Pyrolysis), 레이저 증착법(Laser vaporization), 플라즈마 화학기상증착법(Plasma chemical vapor deposition), 열화학 기상증착법(Thermal chemical vapor deposition) 등이 있으나, 합성 방법에 제한 없이 제조된 모든 카본나노튜브를 사용할 수 있다.
- [31] 또한, 상기 카본나노튜브는 벽의 개수에 따라 단일벽 카본나노튜브(single wall carbon nanutube), 이중벽 카본나노튜브(double wall carbon nanotube), 다중벽 카본나노튜브(multi wall carbon nanotube), 및 절두된 원뿔형의 그래핀(truncated graphene)이 다수 적층된 중공관 형태를 가진 카본나노섬유(cup-stacked carbon nanofiber)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 경제성이 우수한 다중벽 카본나노튜브일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [32] 상기 (a) 단계에서 분말 상의 카본나노튜브를 사용하는 경우 낮은 벌크 밀도에 의한 비산 및 이에 따른 인체 유해성 문제가 있으므로, 이를 방지하기 위해 카본나노튜브 분말을 펠릿 형태로 성형하여 벌크 밀도를 향상시킨 것을 사용할 수 있다.
- [33] 상기 카본나노튜브 펠릿과 고분자 수지를 배합하여 전도성 복합 소재를 제조하는 경우, 양자 간의 크기와 형태를 유사하게 조절하여 분산성을 향상시킬 수 있고, 이에 따라 복합 소재의 부위별 전기 전도성, 기계적 물성의 편차를 최소화하여 절곡, 곡면, 요철과 같은 형상에 관계없이 균일한 물성을 구현할 수 있다.
- [34] 구체적으로, 복합 소재 제조에 사용되는 고분자 수지가 주로 펠릿 형태이므로, 카본나노튜브 펠릿의 직경, 두께, 벌크 밀도 등을 조절하여 압출기 투입 시 크기 차이 또는 밀도 차이에 의한 층 분리 현상을 억제할 수 있다.
- [35] 상기 카본나노튜브 펠릿을 제조하기 위해, 상기 (a) 단계에서 상기 성형이 상기 카본나노튜브 분말을 로타리 타정기에 주입하고 압력을 가할 수 있다. 상기 로타리 타정기는 통상 의약품 또는 식품 등의 타블렛(tablet) 제조에 사용되는 타정기일 수 있다.
- [36] 상기 로타리 타정기를 이용하여 카본나노튜브 펠릿을 제조하는 경우, 용매나 첨가제를 첨가하지 않고 카본나노튜브 분말만을 사용할 수 있어 최종 제품인 상기 정전 도장용 플라스틱 기재의 물성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [37] 한편, 상기 (a) 단계에서 상기 압력이 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 내지 $700\text{kg}/\text{cm}^2$, 바람직하게는, $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 내지 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 상기 압력이 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 미만이면 카본나노튜브 펠릿이 쉽게 파손될 수 있으며, $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 초과이면 뭉쳐진 카본나노튜브 분말이 수지 중에 분산되기 어려워 플라스틱 기재의 전면에 균일한 전기 전도성을 부여할 수 없다.
- [38] 또한, 상기 카본나노튜브 펠릿의 생산성, 직경, 두께, 및 겉보기 밀도 등의 특성을 고려하여, 상기 로타리 타정기의 펀치 크기가 1mm 내지 8mm,

- 바람직하게는, 2mm 내지 6mm이고, 턴테이블의 회전 속도가 10rpm 내지 60rpm, 바람직하게는 20rpm 내지 50rpm일 수 있다.
- [39] 상기 로타리 타정기의 펀치 크기는 상기 카본나노튜브 펠릿의 직경을 결정하는 변수이므로, 상기 펀치 크기가 8mm 초과이면 카본나노튜브 펠릿과 고분자 수지 펠릿의 크기 차이에 의한 층 분리가 발생할 수 있고, 1mm 미만이면 펠릿의 내구성, 성형성, 생산성이 저하될 수 있다.
- [40] 상기 (b) 단계에서는 부도체인 상기 열가소성 고분자 수지에 전도성을 부여하기 위해 상기 (a) 단계에서 제조된 카본나노튜브 펠릿, 카본블랙, 및 열가소성 고분자 수지를 혼합하여 전도성 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [41] 이 때, 상기 전도성 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로, 카본나노튜브 펠릿 0.1 내지 10중량%, 카본블랙 0.1 내지 20중량%, 및 열가소성 고분자 수지 70 내지 99중량%를 혼합할 수 있다.
- [42] 상기 카본나노튜브 펠릿과 상기 카본블랙 각각의 함량이 0.1중량% 미만이면 최종 제품인 정전 도장용 플라스틱 기재에 충분한 전도성이 부여될 수 없고, 상기 카본나노튜브 펠릿의 함량이 10 중량% 초과이거나 상기 카본블랙의 함량이 20중량% 초과이면 상기 정전 도장용 플라스틱 기재의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [43] 한편, 상기 카본나노튜브 펠릿에 포함된 카본나노튜브의 직경이 50nm 이하이고, 길이가 100 μ m 이하이며, 벌크 밀도가 50kg/m³ 내지 800kg/m³일 수 있다.
- [44] 상기 카본나노튜브 펠릿과 상기 열가소성 고분자 수지가 혼합되면, 상기 카본나노튜브 펠릿에 포함된 카본나노튜브는 상기 열가소성 고분자 수지 내에서 네트워크 구조를 형성할 수 있다.
- [45] 이 때, 직경이 50nm 이하이고, 길이가 100 μ m 이하이며, 벌크 밀도가 50kg/m³ 내지 800kg/m³인 카본나노튜브는 상기 네트워크 구조를 형성함에 있어서 유리한 구조를 가질 수 있고, 그 결과 상기 네트워크 간 접촉 빈도가 감소하고 이에 따라 접촉 저항값도 감소하므로 상기 정전 도장용 플라스틱 기재의 전기 전도성이 더욱 향상될 수 있다.
- [46] 본 명세서에서 사용된 용어 “벌크 밀도”는, 원료 상태에서 상기 카본나노튜브의 겉보기 밀도를 의미하며, 카본나노튜브의 무게를 부피로 나눈 값으로 표시될 수 있다.
- [47] 한편, 상기 카본블랙은 상기 카본나노튜브와 마찬가지로 열가소성 고분자 수지에 전도성을 부여하기 위한 도전제로 사용될 수 있으며, 이 때, 균일한 전도성 부여를 위해 상기 카본블랙의 디부틸프탈레이트(DBP) 흡유량이 600cc/100mg 이하이고, 비표면적이 30m²/g 내지 300m²/g이며, 평균 입경이 100nm 이하일 수 있다.
- [48] 본 명세서에서 사용된 용어 “디부틸프탈레이트(DBP) 흡유량”은, 카본블랙의 단위 무게당 흡수되는 디부틸프탈레이트의 양을 의미하는 것으로, 상기 DBP 흡유량이 높을수록 상기 카본블랙의 비표면적이 넓고, 이에 따라 우수한

전도성을 나타낸다.

- [49] 상기 카본블랙은 케첸블랙(ketjen black), 아세틸렌블랙(acetylene black), 퍼니스블랙(furnace black), 채널블랙(channel black), 틸칼카본블랙(timcal carbon black), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는, 전도성이 우수한 케첸블랙일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [50] 상기 카본블랙은 우수한 전도성을 가지는 반면에, 긁힘 또는 마찰에 의해 탄소 입자가 용이하게 이탈할 수 있는 특성 또한 가지고 있어 내마모성이 낮고, 전도성 물질로 상기 카본블랙만을 과량 사용하는 경우 기재의 성형성이 저하될 수 있다.
- [51] 상기 카본나노튜브와 상기 카본블랙을 함께 적용하는 경우, 카본블랙의 함량을 감소시키면서도 향상된 전도성을 나타내는 기재를 제조할 수 있고, 상기 카본나노튜브에 의해 상기 열가소성 고분자 수지 내에 형성된 상기 네트워크 구조로 인해 표면저항을 안정화시킬 수 있다.
- [52] 또한, 상기 네트워크 구조 내부로 상기 카본블랙이 삽입되어 고정됨으로써 상기 카본나노튜브 펠렛이 단독으로 사용되는 것에 비해 균일한 전도성을 나타낼 수 있다.
- [53] 한편, 상기 전도성 수지 조성물은 난연제, 난연보조제, 활제, 가소제, 열안정제, 적하방지제, 산화방지제, 상용화제, 광안정제, 안료, 염료, 무기물 첨가제, 및 드립 방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하여 제조될 수 있다. 상기 첨가제의 종류는 최종 제품인 정전 도장용 플라스틱 기재의 구체적인 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [54] 상기 전도성 수지 조성물이 상기 첨가제를 더 포함하여 제조되는 경우, 상기 첨가제의 함량은 상기 전도성 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%일 수 있다. 상기 첨가제의 함량이 0.1중량% 미만이면 첨가제를 사용하는 목적에 따른 효과를 구현할 수 없고, 10중량% 초과이면 최종 제품인 정전 도장용 플라스틱 기재의 물성이 저하될 수 있다.
- [55] 상기 열가소성 고분자 수지가 고무 강화 스티렌계 수지일 수 있다. 상기 고무 강화 스티렌계 수지는 방향족 비닐계 공중합체로 이루어진 매트릭스 중에 고무상 중합체가 입자 형태로 분산되어 있는 중합체로, 상기 고무상 중합체 존재 하에 상기 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 비닐계 단량체를 첨가 및 중합함으로써 제조할 수 있다.
- [56] 상기 고무 강화 스티렌계 수지의 예로는, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체(AAS) 수지, 및 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체(AES) 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [57] 상기 고무 강화 스티렌계 수지는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합을 포함하는

공지된 중합방법을 이용하여 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 스티렌계 그라프트 공중합체 수지 단독 또는 스티렌계 그라프트 공중합체 수지와 스티렌계 공중합체 수지를 혼합하고 압출함으로써 제조할 수 있다. 이 때, 압출 온도는 200°C 내지 300°C일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [58] 상기 과상중합의 경우, 스티렌계 그라프트 공중합체 수지와 스티렌계 공중합체 수지를 별도로 제조하지 않고, 일 단계 반응공정만으로 고무 강화 스티렌계 수지를 제조할 수 있다. 또한, 스티렌계 그라프트 공중합체 수지와 스티렌계 공중합체 수지를 병용할 경우, 각각의 상용성을 고려하여 적절히 배합할 수 있다.
- [59] 한편, 상기 (c) 단계에서는 상기 (b) 단계를 통해 제조된 상기 전도성 수지 조성물을 성형하여 최종 제품인 정전 도장용 플라스틱 기재를 제조할 수 있다. 상기 (c) 단계에서 상기 성형이 압출성형, 사출성형, 또는 이들의 조합일 수 있고, 바람직하게는, 압출성형 및 사출성형의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [60] 전술한 방법에 따라 제조된 정전 도장용 플라스틱 기제는 그 자체로 균일하면서도 향상된 전도성과 기계적 물성을 나타내므로, 정전 도장 수행 시 전도성 프라이머 처리를 포함하는 하도 공정을 생략할 수 있어 비용을 절감할 수 있고, 도장 효율을 향상시킬 수 있다.
- [61]
- [62] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [63]
- [64] 실시예 1~3 및 비교예 1~4
- [65] 하기 표 1에 기재된 각 성분들을 함량비에 따라 믹서기에서 3분 간 배합하고, 이축 압출기를 이용하여 압출한 후, 사출기를 이용하여 물성 측정을 위한 시편(100mm*100mm*3mm)을 제조하였다.
- [66] - 카본나노튜브 펠릿: K-Nanos 210T (금호석유화학)
- [67] - 카본블랙: Hiblack 150B (코리아카본블랙)
- [68] - 열가소성 고분자 수지: H2938L (금호석유화학)

[69] [표1]

구분	카본나노튜브 펠릿(중량%)	카본블랙(중량%)	열가소성 고분자 수지(중량%)
실시예 1	1.5	1	97.5
실시예 2	1.5	5	93.5
실시예 3	1.5	10	88.5
비교예 1	0	0	100.0
비교예 2	0.5	0	99.5
비교예 3	1.0	0	99.0
비교예 4	1.5	0	98.5

[70]

[71] 실험예 1 : 각 성분의 함량비에 따른 표면저항 측정

[72] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~4에 따라 제조된 각 시편을 ASTM D257에 의거하여 표면저항을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[73] [표2]

구분	표면저항 (Ω/sq)
실시예 1	$10^{12} \sim 10^{13}$
실시예 2	$10^9 \sim 10^{10}$
실시예 3	$10^7 \sim 10^8$
비교예 1	-
비교예 2	$10^{13} \sim 10^{14}$
비교예 3	$10^{13} \sim 10^{14}$
비교예 4	$10^{13} \sim 10^{14}$

[74]

[75] 상기 표 2를 참고하면, 전도성 물질을 첨가하지 않은 비교예 1의 플라스틱 기재는 표면저항이 과도하게 높아 그 값을 측정할 수 없었다.

[76] 한편, 전도성 물질로 카본나노튜브 펠릿만을 사용한 비교예 2~4의 플라스틱 기재에 비해, 카본나노튜브 펠릿과 카본블랙을 함께 사용한 실시예 1~3의 플라스틱 기재의 표면저항이 낮은 것으로 측정되었고, 특히, 카본블랙의 함량이 10중량%로 증가된 실시예 3의 플라스틱 기재의 경우 비교예 2~4에 비해 표면저항이 약 50% 감소하여 전기 전도성이 크게 향상된 것으로 나타났다.

[77] 이러한 결과를 통해, 전도성 물질로 카본나노튜브 펠릿과 카본블랙을 함께 사용하여 정전 도장용 플라스틱 기재를 제조하는 경우, 이들 중 하나를

선택적으로 사용하는 경우에 비해 상대적으로 우수한 전도성을 나타내어 도장 효율을 상승시킬 수 있고, 일정 범위에서 카본블랙을 증량할수록 이러한 효과가 더욱 현저해짐을 확인하였다.

[78]

[79] 실험예 2: 영역별 표면저항 측정

[80] 일정 형태의 금형을 사용하여 상기 실시예 3의 조성물과 비교예 1의 열가소성 고분자 수지를 각각 압출, 사출함으로써 자동차 사이드 미러용 플라스틱 기재를 제조하였고, 이를 도 2에 나타내었다.

[81] 도 2(a)의 자동차 사이드 미러용 플라스틱 기재에 대해, 도 2(b)에 숫자로 표시된 영역과 동일한 영역에서의 표면저항을 ASTM D257에 따라 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[82] [표3]

영역	표면저항 (Ω/sq)
1	1.1×10^9
2	1.3×10^9
3	5.0×10^8
4	5.2×10^9
5	2.3×10^9
6	1.1×10^9
7	7.8×10^8
8	1.6×10^9
9	1.5×10^8
10	1.7×10^9

[83]

[84] 도 2 및 표 3을 참고하면, 전도성 물질로 카본나노튜브 펠릿과 카본블랙을 열가소성 고분자 수지와 배합한 후 압출, 사출하여 성형한 정전 도장용 플라스틱 기재의 경우, 표면 각 영역에서의 저항 값이 $10^8 \sim 10^9 \Omega/\text{sq}$ 의 낮은 범위에서 균일한 것으로 측정되었다.

[85] 이와 같이, 열가소성 고분자 수지에 일정 량의 전도성 물질을 배합하되, 전도성 물질로 펠릿 형태의 카본나노튜브와 카본블랙을 병용함으로써, 최종 제품인 플라스틱 기재의 전도성을 향상시킬 수 있고, 기재의 표면 전 영역에 대해 상대적으로 균일한 전도성을 구현할 수 있음을 확인하였다.

[86]

[87] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지

않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

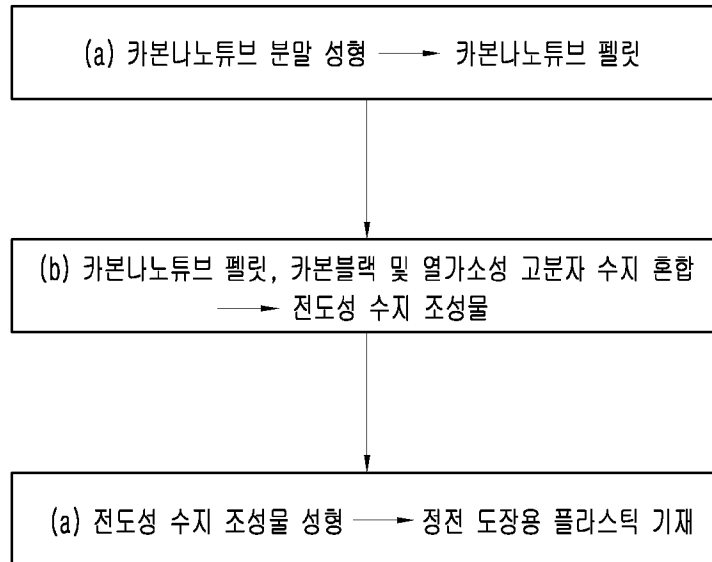
- [88] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

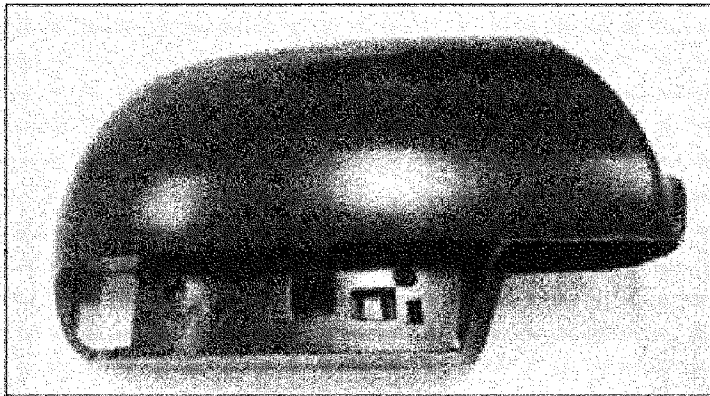
- [청구항 1] (a) 카본나노튜브 분말을 성형하여 카본나노튜브 펠릿을 제조하는 단계;
(b) 상기 카본나노튜브 펠릿 0.1 내지 10중량%, 카본블랙 0.1 내지 20중량%, 및 열가소성 고분자 수지 70 내지 99중량%를 혼합하여 전도성 수지 조성물을 제조하는 단계; 및
(c) 상기 전도성 수지 조성물을 성형하는 단계;를 포함하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 상기 성형이 상기 카본나노튜브 분말을 로타리 타정기에 주입하고 압력을 가하는 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 압력이 100kg/cm^2 내지 700kg/cm^2 인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 로타리 타정기의 펀치 크기가 1mm 내지 8mm인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 로타리 타정기의 턴테이블의 회전 속도가 10rpm 내지 60rpm인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 카본나노튜브 펠릿에 포함된 카본나노튜브의 직경이 50nm 이하이고, 길이가 $100\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 카본나노튜브의 벌크 밀도가 50kg/m^3 내지 800kg/m^3 인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 카본블랙의 비표면적이 $30\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이고,
디부틸프탈레이트(DBP) 흡유량이 600cc/100mg 이하인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 카본블랙의 평균 입경이 100nm 이하인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 열가소성 고분자 수지가 고무 강화 스티렌계 수지인 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.

- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 고무 강화 스티렌계 수지가 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌
공중합체(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌
공중합체(AAS) 수지, 및 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌
공중합체(AES) 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을
특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 (c) 단계에서 상기 성형이 압출성형, 사출성형, 또는 이들의 조합에
의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 정전 도장용 플라스틱 기재의
제조방법.

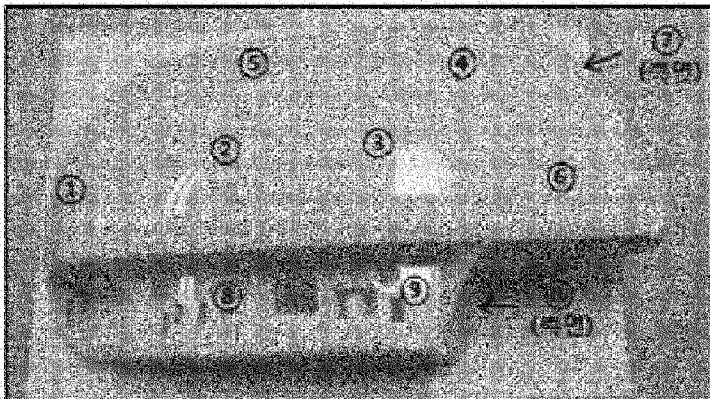
[도1]



[도2]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/011521**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B29D 99/00(2010.01)i, B29B 9/06(2006.01)i, B29C 45/00(2006.01)i, B29C 47/00(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08L 25/08(2006.01)i, B29K 25/00(2006.01)n**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29D 99/00; H01B 1/24; B28B 3/02; C01B 31/02; C08L 51/04; C08K 3/04; B82Y 30/00; C08J 5/00; B29B 9/06; B29C 45/00; B29C 47/00; C08L 25/08; B29K 25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrostatic painting, carbon nano tube, pellet, molding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2008-0053924 A (CABOT CORPORATION) 16 June 2008 See paragraphs [0047]-[0050], [0057], [0068], [0076], [0105]-[0106], [0117], [0129] and claims 1, 5, 10, 15-16.	1-12
Y	KR 10-1197288 B1 (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 05 November 2012 See paragraphs [0015]-[0018], [0042], [0114] and claims 2-3, 5-8.	1-12
A	KR 10-2015-0066261 A (LG CHEM, LTD.) 16 June 2015 See paragraphs [0021]-[0029] and claims 1-2, 5, 13-14.	1-12
A	KR 10-1090729 B1 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 08 December 2011 See paragraphs [0045]-[0056] and claims 1, 6-7, 9-10.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 JANUARY 2017 (20.01.2017)

Date of mailing of the international search report

20 JANUARY 2017 (20.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/011521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0053924 A	10/04/2008	CA 2620452 A1	08/02/2007
		CN 101283027 A	08/10/2008
		EP 1937763 A2	02/07/2008
		JP 2009-521535 A	04/06/2009
		PI 0614329 A2	22/03/2011
		RU 2008-109016 A	20/09/2009
		RU 2389739 C2	20/05/2010
		US 2010-0078194 A1	01/04/2010
		WO 2008-041965 A2	10/04/2008
		WO 2008-041965 A3	15/05/2008
KR 10-1197288 B1	05/11/2012	CN 104136367 A	05/11/2014
		CN 104136367 B	25/11/2015
		JP 06021946 B2	09/11/2016
		JP 2015-509474 A	30/03/2015
		US 2013-00207051 A1	15/08/2013
		WO 2013-122323 A1	22/08/2013
KR 10-2015-0066261 A	16/06/2015	NONE	
KR 10-1090729 B1	08/12/2011	KR 10-1594494 B1	16/02/2016
		TW 201035996 A	01/10/2010
		TW 1406301 B	21/08/2013
		WO 2010-059008 A2	27/05/2010
		WO 2010-059008 A3	05/08/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B29D 99/00(2010.01)i, B29B 9/06(2006.01)i, B29C 45/00(2006.01)i, B29C 47/00(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08L 25/08(2006.01)i, B29K 25/00(2006.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B29D 99/00; H01B 1/24; B28B 3/02; C01B 31/02; C08L 51/04; C08K 3/04; B82Y 30/00; C08J 5/00; B29B 9/06; B29C 45/00; B29C 47/00; C08L 25/08; B29K 25/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 정전 도장, 카본나노튜브, 펄릿, 성형

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2008-0053924 A (캐보트 코포레이션) 2008.06.16 단락 [0047]-[0050], [0057], [0068], [0076], [0105]-[0106], [0117], [0129] 및 청구항 1, 5, 10, 15-16 참조.	1-12
Y	KR 10-1197288 B1 (금호석유화학 주식회사) 2012.11.05 단락 [0015]-[0018], [0042], [0114] 및 청구항 2-3, 5-8 참조.	1-12
A	KR 10-2015-0066261 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.16 단락 [0021]-[0029] 및 청구항 1-2, 5, 13-14 참조.	1-12
A	KR 10-1090729 B1 (한화케미칼 주식회사) 2011.12.08 단락 [0045]-[0056] 및 청구항 1, 6-7, 9-10 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 01월 20일 (20.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 20일 (20.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



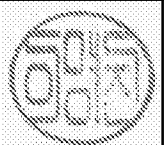
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이명진

전화번호 +82-42-481-8474



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0053924 A	2008/06/16	AU 2006-347615 A1 CA 2620452 A1 CN 101283027 A EP 1937763 A2 JP 2009-521535 A PI 0614329 A2 RU 2008-109016 A RU 2389739 C2 US 2010-0078194 A1 WO 2008-041965 A2 WO 2008-041965 A3	2008/04/10 2007/02/08 2008/10/08 2008/07/02 2009/06/04 2011/03/22 2009/09/20 2010/05/20 2010/04/01 2008/04/10 2008/05/15
KR 10-1197288 B1	2012/11/05	CN 104136367 A CN 104136367 B JP 06021946 B2 JP 2015-509474 A US 2013-00207051 A1 WO 2013-122323 A1	2014/11/05 2015/11/25 2016/11/09 2015/03/30 2013/08/15 2013/08/22
KR 10-2015-0066261 A	2015/06/16	없음	
KR 10-1090729 B1	2011/12/08	KR 10-1594494 B1 TW 201035996 A TW I406301 B WO 2010-059008 A2 WO 2010-059008 A3	2016/02/16 2010/10/01 2013/08/21 2010/05/27 2010/08/05