



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월27일
(11) 등록번호 10-0761435
(24) 등록일자 2007년09월18일

(51) Int. Cl.

H05K 9/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0129821

(22) 출원일자 2006년12월19일

심사청구일자 2006년12월19일

(56) 선행기술조사문헌

KR100613140 B1

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

구자은

경기도 시흥시 정왕동 1942-1 계룡아파트 202-504 11/2

구자정

경기 시흥시 정왕동 1568-8번지

(72) 발명자

구자은

경기도 시흥시 정왕동 1942-1 계룡아파트 202-504 11/2

구자정

경기 시흥시 정왕동 1568-8번지

(74) 대리인

박상훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박승철

(54) 수분산 폴리우레탄을 이용한 진공증착용 전자파 차폐 층

(57) 요약

본 발명은 수분산 폴리우레탄을 이용한 전자파 차폐층에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 전자파 차폐층은 플라스틱 층, 상기 플라스틱 층 상에 형성된 수분산 폴리우레탄 프라이머층, 및 상기 수분산 폴리우레탄 프라이머 층상에 형성된 금속 증착층으로 이루어진다.

본 발명에 따른 전자파 차폐층은 증착된 금속의 표면특성이 우수하고, 또한 수분산 폴리우레탄이 금속 증착층에 내박리성을 제공하여 내구성이 좋은 전자파 차폐층을 형성할 수 있다.

(56) 선행기술조사문헌
KR1020050098434 A
KR1020010073404 A
JP11026977 A
KR1020040099821 A

특허청구의 범위

청구항 1

플라스틱 층,
 상기 플라스틱 층 상에 형성된 수분산 폴리우레탄 프라이머층, 및
 상기 수분산 폴리우레탄 프라이머 층상에 형성된 금속 증착층
 을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐층.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄 프라이머 층은 수분산 폴리우레탄을 포함하는 스프레이 조성물을 스프레이 건조하여 형성된 것을 특징으로 하는 전자파 차폐층.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 스프레이 조성물은 수분산 폴리우레탄과 레벨링제, 흐름성 개선제, 소포제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파차폐층.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄은 카프로락톤 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올 및 이들의 혼합물을 포함하는 폴리올을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐층.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 카프로락톤 폴리올은 카르복실기를 포함하는 카르로락톤 폴리올인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐층.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올은 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 헥산디올 및 이들의 혼합물에서 선택되는 폴리올을 이소프탈산, 아디픽산, 아젤릭산, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 산에 반응시켜 제조되는 에스테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐층.

청구항 7

수분산 폴리우레탄 20 - 80 중량%, 물 19.97 - 79.97 중량%, 레벨링제 0.01 - 5 중량%, 흐름성 개선제 0.01 - 5 중량%, 소포제 0.01 - 5 중량% 로 이루어진 금속 증착 프라이머 스프레이용 폴리우레탄 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄은 카프로락톤 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올 및 이들의 혼합물을 포함하는 폴리올을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 금속 증착 프라이머 스프레이용 폴리우레탄 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 카프로락톤 폴리올은 카르복실기를 포함하는 카르로락톤 폴리올인 것을 특징으로 하는 금속 증착 프라이머 스프레이용 폴리우레탄 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올은 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 헥산디올 및 이들의 혼합물에서 선택되는 폴리올을 이소프탈산, 아디픽산, 아젤릭산, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 산에 반응시켜 제조되는 에스테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 금속 증착 프라이머 스프레이용 폴리우레탄 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 신규한 전자파 차폐층에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기기 표면에 수분산 폴리우레탄 조성물이 프라이머로 코팅되고, 그 위에 전자파를 차폐하기 위한 금속 증착층이 형성된 수분산 폴리우레탄을 이용한 진공증착용 전자파 차폐층에 관한 것이다.
- <2> 현재, 사용하고 있는 전자레인지, TV, 라디오, 컴퓨터, 핸드폰 등의 전자기기에서는 많은 전자파가 방출되고 있다.
- <3> 전자파 방출은 잡음이나 통신장애 등의 현상으로 나타나며, 또한 인체에 영향을 미친다. 현대에 들어 그 심각성이 더해지면서 전자파 차폐에 대한 관심이 높아지고, 그 필요성이 증가하고 있다. 또한, 기기의 케이스는 종래에는 금속을 사용하였으나, 소형화, 생산성 향상의 추세에 의해서 플라스틱을 사용하게 되었다. 그러나 플라스틱은 전자적으로 투명하기 때문에 전자파 방사가 크므로 그에 대한 대책이 시급하다.
- <4> 전자파를 차단하기 위한 방법으로는 금속용사, 진공증착, 도금, 전도성 도료를 이용하고 있으며, 최근에는 전도성 플라스틱과 같은 소재 개발도 활발히 이루어지고 있다.
- <5> 전도성 도료를 이용한 방식은 작업과 양산이 쉬운 장점이 있어 많이 이용되어 왔다. 이러한 전도성 도료 도장 방식은 국내 특허 출원 제 10-2000-0083111호나 미국특허 제4,518,524호 등에서 소개된 바와 같이, 소입경의 금속을 이용하여 도료를 제작한 후, 도장하여 도막 형성하는 방식을 택하고 있다. 그러나, 이러한 전도성 도료 방식은 금속입자가 도료용 고분자에 분산되어 있는 형태로서, 표면에서 도막이 치밀하지 못하여 도막의 저항값이 25 마이크론에서 30 오옴 까지의 표면저항값을 가져 저항값이 큰 단점이 있다. 또한 전도성 도료의 전자파 차단 효과를 증대시키기 위해서는 은과 같은 고가의 금속이 과량으로 요구되는 문제가 있어왔다.
- <6> 한편, 전자파를 발생시키는 전자기기의 구조물(예, 사출성형된 플라스틱 휴대폰 케이스)에 전기전도성이 우수한 금속을 진공증착방식으로 박막 코팅하여 전자파를 차폐한 방법이 소개되고 있다. 그러나 사출물인 고분자 수지와 그 위에 코팅되는 전자파 차폐용 전도막인 금속층 사이에 계면접착력이 약하다는 문제가 발생되었다. 금속층과 사출물 사이의 접착력이 약하다는 문제를 해결하고자 그 사이에 아크릴계나 ABS 수지, 또는 UV 경화형 도료를 프라이머로 도포하고 그 위에 금속을 증착하는 방식이 개발되어 왔다.
- <7> 이 경 회 에 게 허여된 대한 민국 특허 제 0387663호에서는 무전해 도금이 어려운 엔지니어링 플라스틱상에 금속을 도금하여 전자파 차폐특성을 향상시키는 방법을 소개하고 있다. 좀더 구체적으로는 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리프로필렌(PP), 폴리에스테르(PE), 폴리아미드(PA), 아크릴 또는 2종 이상의 이들의 혼합물로서 무전해 도금이 어려운 엔지니어링 플라스틱의 표면에 ABS수지 및/또는 UV경화형 도료를 분무 도포하여 프라이머층을 형성시키고, 무전해도금 또는 진공증착, 스퍼터링, 이온플레이팅 등의 건식 도금을 행하되, 기판으로는 폴리카보네이트(PC)수지이거나 ABS수지를 포함하지 않는 무전해도금이 어려운 엔지니어링 플라스틱이 해당되며, 전도성 적층물은 구리, 니켈, 크롬, 금, 은 등이고, 기판과 전도성 적층물과의 결합력을 향상시키기 위한 프라이머(primer)재료는 ABS수지 및/또는 UV(ultraviolet)경화형 도료를 포함하는 도포가능한 프라이머이며, 프라이머를 기판에 도포 후 무전해 도금하여 유해전자파 차폐특성을 부여하는 방법을 기술하고 있다. 그러나, 이러한 ABS 수지나 UV 경화형 도료는 플라스틱 금속면에 고르게 코팅하기가 어려운 문제가 있으며, 또한 고체상태의 엔지니어링 플라스틱에 쉽게 접착되지 않아 그 위에 형성된 금속층의 접착력도 낮아지는 문제가 있어왔다.
- <8> 이에 따라, 증착되는 금속층과 하부 수지층 사이에서 양호한 접착력을 부여하고, 균일한 막을 형성하기 위한 방안이 개발되고 있다. 주식회사 폴리사이언텍에 허여된 대한민국 특허 제613140호에서는 플라스틱 기재 위에, 염화비닐계 공중합체, 폴리에스테르, 폴리우레탄에서 선택되는 1종 이상의 중합체, 폴리소시아네이트 및 유기용매로 구성되는 프라이머층용 조성물이 코팅되고, 그 위에 유기은 조성물을 코팅한 제품을 제공하고 있다. 그러나, 이러한 방식은 유기은 조성물에 프라이머층을 스웰링시킬 수 있는 강력한 유기용매가 사용되고 있으며, 또한 프라이머 층에도 다량의 유기용매를 사용하고 있어서 작업중 다량의 휘발성 유기용매가 배출되는 문제가 있게 된다.
- <9> 또한, 상기와 같은 방식은 프라이머 코팅이나 유기은 조성물의 코팅시 용매가 플라스틱 케이스에 접촉하게 되는 문제가 있다. 유기용매가 단게 되면 플라스틱 제품에 미세한 균열이 발생해 ESCR(Environment Stress Crack

Resistance)가 저하되어 사용중 플라스틱에 크랙이 발생하게 된다.

<10> 이에 따라, 유기 용매의 사용으로 인한 환경 오염이나 내환경 크랙에 대한 문제를 해결할 수 있는 방안에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<11> 본 발명의 목적은 수분산 폴리우레탄을 이용한 전자파 차폐층을 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 다른 목적은 수분산 폴리우레탄을 이용한 전자파 차폐층의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 또 다른 목적은 전자파 차폐층의 제조에 사용되는 수분산 폴리우레탄 스프레이 조성물을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 또 다른 목적은 전자파 차폐층의 제조에 사용되는 수분산 폴리우레탄을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<15> 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에 따른 전자파 차폐층은

<16> 플라스틱층;

<17> 상기 플라스틱층 상에 형성된 수분산 폴리우레탄 프라이머층; 및

<18> 수분산 폴리우레탄 프라이머 층상에 형성된 금속 증착층;

<19> 을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<20> 본 발명에 있어서, 상기 플라스틱층은 전자기기의 내·외장재를 구성하는 물질이며, 바람직하게는 내용제성 여부와 상관없이 사용할 수 있다. 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 플라스틱은 프라이머 층이 없는 금속 박막층이 형성되지 않거나 형성된 박막층의 접착력, 내박리성이 약한 제품이며, 또한 내박리성의 향상이 요구되는 플라스틱 제품일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 플라스틱은 휴대폰 케이스의 재료로 사용되는 폴리카보네이트 또는 폴리메틸메타아크릴레이트, 글라스파이버 등이다.

<21> 본 발명에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄 프라이머 층은 상면에 금속 증착층이 균일하게 코팅되고, 코팅면의 외관특성이 개선될 수 있도록 수분산 폴리우레탄을 물에 분산시켜 제조한 수분산 폴리우레탄 스프레이 조성물을 스프레이 코팅시켜 제조된다. 상기 스프레이 코팅방식은 통상의 스프레이 코팅방식을 사용할 수 있으며 특별한 제한은 없다.

<22> 본 발명에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄 스프레이 조성물은 금속 증착층이 균일하게 형성될 수 있는 스프레이 코팅 방식에 적절하도록 20 - 80 중량% 수분산 폴리우레탄, 19.97 - 79.97 중량%의 수분산매, 0.01 - 5 중량%의 레벨링제, 0.01 - 5 중량%의 흐름성 개선제, 및 0.01 - 5 중량%의 소포제로 이루어진다.

<23> 본 발명에 있어서, 상기 레벨링제는 스프레이되는 표면의 레벨링성을 개선하기 위한 것으로서, 다양한 레벨링제를 사용할 수 있다. 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 레벨링제는 상업적으로 이용가능하며, Tego 사의 Flow-425를 사용할 수 있다.

<24> 본 발명에 있어서, 상기 흐름성 개선제는 스프레이되는 수분산폴리우레탄의 흐름성을 개선하여 표면을 개선하기 위해 투입되는 것으로 시판되는 다양한 흐름성 개선제를 투입하여 사용할 수 있다. 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 흐름성 개선제는 Tego 사의 Glide#100을 이용할 수 있다.

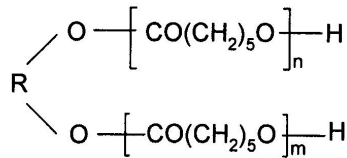
<25> 본 발명에 있어서, 상기 소포제는 스프레이되는 수분산제의 폼 형성을 억제하기 위해서 사용되는 것으로서, 바람직하게는 Tego 사의 Foamex#810을 사용할 수 있다.

<26> 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 레벨링제, 소포제, 흐름성 개선제의 희석 및 수분산 폴리우레탄과 수분산매와의 분산성을 높이기 위해서, 소량의 알코올성 유기용매를 포함할 수 있다. 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 알코올성 유기용매는 IPA, 메탄올, 에탄올 등의 저가 알코올을 사용할 수 있으며, 조성물의 5 중량% 미만으로 사용하는 것이 좋다.

<27> 본 발명에서, 상기 수분산 폴리우레탄 조성물에 사용되는 수분산 폴리우레탄은 증착되는 금속층에 내박리성을 제공할 수 있도록 카프로락톤 폴리올; 에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올, 및 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바

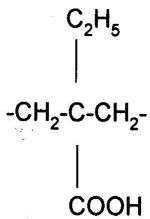
람직하다.

<28> 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 카프로락톤 폴리올은 금속층에 향상된 내박리성을 제공할 수 있도록, 카르복실기를 포함하는 카프로락톤 폴리올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 카르복실기를 포함하는 카프로락톤 폴리올은 하기 화학식(I)



<29> (I)

<30> 여기서 n 및 m 은 1 - 10 정수, 바람직하게는 1 - 5 이며, R은 -COOH 기를 포함하는 C2-C10 의 선형 또는 가지달린 알킬로 표현되는 카르복실기를 포함하는 폴리카프로락톤 디올이다. 본 발명에 있어서, 상기 카르복실기를 포함하는 카프로락톤 폴리올은 상업적으로 구입하여 사용가능하며, 바람직하게는 n=2 이며, m=1이며, R은



<31> 인 Daicel Chemical Industries 사의 Placel 205BA 이다.

<33> 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 카르복실기를 포함하는 카프로락톤 폴리올은 수분산성과 접착성을 조절하여 통상의 폴리에테르 폴리올을 혼합해서 사용할 수 있다.

<34> 본 발명에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올은 폴리올과 산을 반응시켜 제조되는 폴리에스테르 폴리올을 사용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올은 금속증착층에 내박리성을 제공할 수 있도록 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 헥산디올과 같은 폴리올을 이소프탈산, 아디픽산, 아젤릭산과 같은 산을 반응시켜 제조되는 에스테르 폴리올을 이용하여 제조될 수 있다.

<35> 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴 폴리올은 비닐 형태로 수산기를 갖는 단량체, 예를 들어 2-하이드록시 에칠 아크릴레이트, 2-하이드록시 에칠 메타크릴레이트, 2-하이드록시 부틸 아크릴레이트, 하이드록시 프로필 메타크릴레이트등에서 선택된 화합물을 이용하여 제조되는 폴리올이다. 상기 아크릴 폴리올의 제조 방식은 대한민국 특허 출원 제10-1999-18863 호 등에 공지되어 있으며, 상업적으로도 이용가능하다. 바람직하게는 분자량이 800 - 6000, 보다 바람직하게는 1000 - 3000인 일본 소코화학의 아크릴폴리올을 사용할 수 있다.

<36> 본 발명에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄들은 상기 폴리올을 폴리이소시아네이트의 반응에 의해서 형성된 예비중합체를 중화시켜 쇠연장시키는 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

<37> 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폴리우레탄 예비중합체는 카르복실기를 가지는 카프로락톤 폴리올과 폴리이소시아네이트가 유기용매와 혼합되어 촉매, 예를 들어 주석 촉매, 일예로 디부틸틴디라우리레이터에 의해서 진행될 수 있다. 폴리우레탄 예비중합체의 제조시 사용되는 유기용매는 당업계에서 공지된 통상의 유기용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 에틸아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 초산메틸, 아세토니트릴, 클로로포름, 염화메틸렌, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, N-메틸피롤리돈 등이 있으며, 이들은 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- <38> 본 발명의 다른 바람직한 실시예 있어서, 상기 폴리우레탄 예비중합체는 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올 또는 이들의 혼합물은 디메틸프로피온산과 같은 카르복실기를 가지는 화합물을 폴리이소시아네이트와 함께 유기용매와 혼합되어 촉매, 예를 들어 주석 촉매로 반응시켜 얻어질 수 있다.
- <39> 본 발명에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄 예비중합체를 통상의 방법에 따라 물에 분산시켜 얻어진다. 발명의 바람직한 실시예 있어서, 폴리우레탄 예비중합체는 트리에틸아민과 반응시켜 수용화되고, 에틸렌 디아민과 같은쇄연장제로쇄연장되어 되어 분산되어 제조된다.
- <40> 본 발명에 있어서, 상기 금속 증착층은 통상의 금속 증착방식을 사용하여 제조된다. 바람직한 일 실시예 있어서, 상기 금속 증착층은 금속이 진공에서 용융되어 증착하는 방식을 이용하여 제조할 수 있으며, 상기 금속은 은, 금, 알루미늄 등 다양한 형태를 사용할 수 있으며, 특별한 제한은 없다.
- <41> 본 발명은 일 측면에 있어서, 상기 수분산 폴리우레탄이 프라이머로 사용되는 제품을 제공한다.
- <42> 본 발명의 일 측면에 있어서, 전자과 차폐층 제조 방법으로서,
- <43> 플라스틱 기재 위에 수분산 폴리우레탄 조성물을 스프레이 코팅하여 프라이머를 형성하는 단계; 및
- <44> 상기 스프레이 코팅층에 금속을 증착시키는 단계
- <45> 를 포함하는 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <46> 이하 실시예를 통해서, 본 발명을 상세하게 설명한다. 하기 기재되는 실시예는 본 발명을 단순히 예시하기 위한 것으로서, 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니다.
- <47> 실시예
- <48> 실시예 1 - 6
- <49> 폴리우레탄 예비중합체의 제조
- <50> 깨끗하게 청소된 1L 4구플라스크에 냉각장치, 온도계, 교반기, 맨틀을 준비한 후 폴리테트라메틸에테르글리콜 (PTMEG)(MW:2000) 406 g, Placel 205BA (MW:500) 105 g, 디부틸딘디라우리레이트(DBTDL) 0.5 g, n-메틸피롤리돈(NMP) 130 g, 4,4'-디사이크로헥실메탄디이소시아네이트 153 g을 투입하여 4시간동안 반응하여 폴리우레탄 예비중합체를 제조하였다.
- <51> 별도의 용기에 이온교환수 420 g, 트리에틸아민 12.3 g, 이소프로필알콜 50 g을 2 L 비이커에 혼합하여 강하게 교반하면서, 상기 제조된 폴리우레탄 예비중합체 350g을 서서히 투입하여 수용화 시켰다. 이때 30 분 정도 강하게 교반, 수용화 후 이온교환수 80 g, 에틸렌디아민 1.7 g 을 혼합하여 서서히 투입하고, 투입이 끝난 후 강하게 20 분 정도 교반 후 70 ℃로 승온하여 저속으로 1시간동안 교반하였다. 종료후 고형분 32% pH 8.7의 수용성 폴리우레탄 수지를 얻었다.
- <52> 증착 시험
- <53> 상기 제조된 수분산 폴리우레탄과 레벨링제, 흐름성 개선제, 소포제, 유기용매, 및 물을 하기 표 1 투입된 비율로 제조하여 스프레이용 조성물을 제조하였다.

<54>

항목	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
수분산PUD	20	30	40	50	60	70
Flow-425-20%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Foamex#810	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Glide#100-30%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
IPA	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Water	74.9	64.9	54.9	44.9	34.9	24.9
합 계	100	100	100	100	100	100

<55> *Flow-425:Tego 레벨링 첨가제. IPA.MeOH 1:1희석하여 20%로 제조

<56> *Glide#100:Tego 흐름성 개선 첨가제 IPA.MeOH 1:1희석하여 30%로 제조

<57> *Foamex#810:Tego 소포제

<58> *IPA: 이소프로필알콜

<59> 제조된 스프레이용 조성물은 폴리카보네이트 소재의 플라스틱 면에 스프레이 코팅한 후, 75 ℃에서 1 간 동안 건조하였다. 건조 후, 스프레이 코팅된 폴리카보네이트를 진공 챔버에 넣고 70 ℃에서 1 시간 동안 알루미늄 증착을 실시하였다.

<60> 제조된 제품에 대해서, 스프레이 적성, 접착력, 광택, 레벨링성, 전기저항성, 내염수성, 및 내균열성 검사시험을 실시하였다.

<61> 시험 결과를 하기 표 2 에 기재하였다.

<62> 표2

항목	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
스프레이적성	◎	◎	◎	◎	◎	◎
광택	○	○	○	○	◎	◎
레벨링성	○	○	○	○	○	○
전기저항성	◎	◎	◎	◎	◎	◎
접착력	○	◎	◎	◎	◎	○
균열성	◎	◎	◎	◎	◎	○
내염수성	◎	◎	◎	◎	◎	◎

<64> ◎ 매우양호 ○ 보통 △ 다소부족

<65> 비교실시예 1

<66> 실시예 1 과 동일하게 제조된 PUD를 이용하여 표3의 조성으로 스프레이 조성물을 제조하고, 표4에 기재된 특성들을 기재하였다.

<67> 표 3

항목	비교실시예(1)	비교실시예(2)
수분산PUD	10	85
Flow-425-20%	0.5	0.5
Foamex#810	0.1	0.1
Glide#100-30%	1.0	1.0
IPA	3.5	3.5
Water	84.9	9.9
합계	100	100

<69> 표4

항목	비교실시예(1)	비교실시예(2)
스프레이적성	◎	△
광택	△	◎
레벨링성	△	○
전기저항성	△	○
접착력	△	○
균열성	△	△
내염수성	△~○	○

<71> ◎ 매우양호 ○ 보통 △ 다소부족

<72> 실시예 1 - 6 에서 제조된 스프레이 조성물과 용제형 폴리우레탄에 대한 진공증착성을 관측하였다. 진공증착성은 유리기관에 프라이머층을 형성한 후, 은을 증착시킬 경우, 색상의 재현여부, 표면 균일성, 광택 균일성등을 육안으로 종합 관찰하여 표 5에 기재하였다.

<73> 용제형 폴리우레탄은 하기와 같이 준비하였다.

<74> 깨끗하게 준비된 4L 플라스크와 교반기, 맨틀, 냉각관, 수분분리기를 장착하여 에틸렌글리콜 229g, 네오펜틸글리콜 136g, 1.6헥산디올 365g, 이소프탈산 413g, 아디픽산 363g, 아젤릭산 234g을 투입하고 티비티(트리부틸주석) 0.3g을 투입하여 130℃ 부근으로 승온하면 용융하면서 서서히 탈수가 시작된다. 이때 질소를 서서히 가하면서 계속 온도를 승온하여 250℃로 유지하면서 산가가 0.1 이하로 될 때까지 반응한다. 반응 종료 후 평균 분자량 3600, 산가 0.1 이하의 투명한 폴리에스테르 디올을 제조하였다. 제조된 폴리에스테르디올 1750g, 에틸아세테이트 593g, 메틸에틸케톤 593g, 디부틸틴디라우레이터 0.3g을 투입하여 교반하면서 톨루엔디이소시아네이트 29.2 g을 투입하여 90℃에서 5시간 반응하여 고형분 60%. 점도 1500cps의 폴리우레탄 수지를 제조하였다.

<75> 제조된 폴리우레탄 수지 30중량부, 톨루엔 20 중량부, 에틸아세테이트 15 중량부, 메틸에틸케톤 20 중량부, 키실렌 5 중량부, 고형분 30 %의 폴리이소시아네이트 삼량체를 경화제로 투입하여 폴리우레탄 용제형 스프레이용 조성물을 제조하였다.

<76> [표5]

항목	용제형	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
75℃x10분진공증착후	×	◎	◎	◎	◎	◎	○
75℃x30분진공증착후	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
75℃x60분진공증착후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

<78> ◎ 매우양호 ○ 보통 △ 다소부족 × 불량

<79> 실시예 7

<80> 깨끗하게 준비된 4L 플라스크와 교반기, 맨틀, 냉각관, 수분분리기를 장착하여 에틸렌글리콜 229g, 네오펜틸글리콜 136g, 1.6헥산디올 365g, 이소프탈산 413g, 아디픽산 363g, 아젤릭산 234g을 투입하고 티비티 (트리부틸주석) 0.3g을 투입하여 130℃ 부근으로 승온하면 용융하면서 서서히 탈수가 시작된다. 이때 질소를 서서히 가하면서 계속 온도를 승온하여 250℃로 유지하면서 산가가 0.1 이하로 될 때까지 반응한다. 반응 종료 후 평균 분자량 3600. 산가 0.1 이하의 투명한 폴리에스테르 디올을 제조하였다.

<81> 별도로 준비된 1L 플라스크에 교반기, 맨틀, 냉각관 등을 장착하여 상기 제조된 디올 350g(분자량3600), 노르말 메틸피로리돈 249 g, 디메틸프로피온산 39g 을 투입하여 교반하면서 이소포론디이소시아네이트 208 g을 투입하고 디부틸틴디라우레이터 0.1 g을 투입하고 85℃에서 4시간 반응하여 고형분 70.5%의 말단 NCO 프레폴리머를 제조하였다.

<82> 이 후 별도의 용기에 이온교환수 410 g, 트리에틸아민 8.9 g의 존재하에 교반하면서 프레폴리머 350을 투입하면서 강하게 교반하여 수용화하였다. 그 후 에틸렌디아민수용액(5%in water) 63g을 투입하여 강하게 교반하면서 췌연장을 하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다.

<83> 실시예 8

<84> 에틸렌글리콜 170g, 네오펜틸글리콜 570g, 테레프탈산 208g, 이소프탈산 138g, 아디픽산 611g,을 투입하고 티비티(트리부틸주석) 0.3g을 투입하여 130℃부근으로 승온하여 용융하면 서서히 탈수가 시작되며 질소를 서서히 가하면서 계속 온도를 승온하여 250℃로 유지하면서 산가가 0.1이하로 될 때까지 반응한다. 반응종료 후 평균 분자량 1950. 산가. 0.1 이하의 투명한 폴리에스테르 디올을 제조하였다.

<85> 별도로 준비된 1L 플라스크와 교반기.맨틀.냉각관등을 장착하여 제조된 디올 (분자량1950) 110g과 아크릴폴리올 (분자량1000) UMM-1001 42 g(일분소교화학) 디메틸프로피온산 37g, 노르말메틸피로리돈 210 g을 투입하여 교반하면서 이소포론디이소시아네이트 208 g을 투입하고 디부틸틴디라우레이터 0.1 g을 투입하여 85℃에서 4시간 반응하여 고형분 65.4%의 말단NCO프레폴리머를 제조하였다

<86> 이 후 이온교환수 352 g, 트리에틸아민 8.3g 의 존재하에 교반하면서 프레폴리머 350 g을 투입하면서 강하게 교반하여 수용화하였다. 그후 에틸렌디아민수용액(5%in water) 63g을 투입하여 강하게 교반하면서 쇄연장을 하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다.

<87> 실시예 9

<88> 깨끗하게 준비된 1L 플라스크와 교반기.맨틀.냉각관등을 장착하여 아크릴폴리올 384g(일본소코화학 분자량 1000) 디메틸롤프로피온산 45g 노르말메틸피로리돈 142g을 투입하여 교반하면서 이소포론디이소시아네이트 196g 과 디부틸틴디라우레이터0.1g을 투입하여 85℃ 에서 4시간반응하여 고형분81.4%의 말단NCO프레폴리머를제조하였다.

<89> 그후 이온교환수 552g, 트리에틸아민 8.3g 의 존재하에 교반하면서 프레폴리머 350을 투입하면서 강하게 교반하여 수용화하였다 그후 에틸렌디아민수용액(5%in water) 63g을 투입하여 강하게 교반하면서 쇄연장을 하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다.

<90> 비교실시예 3

<91> 깨끗하게 준비된 1L 플라스크와 교반기.맨틀.냉각관등을 장착하여 폴리프로필렌글리콜(분자량1000)384g.디메틸롤프로피온산45g. 노르말메틸피로리돈 142g을 투입하여 교반하면서 이소포론디이소시아네이트 196g.과 디부틸틴디라우레이터0.1g을 투입하여 85℃에서 4시간반응하여 고형분81.4%의 말단NCO프레폴리머를 제조하였다.

<92> 그 후 이온교환수 552g 트리에틸아민 8.3g의 존재하에 교반하면서 프레폴리머 350 g을 투입하면서 강하게 교반하여 수용화하였다 그후 에틸렌디아민수용액(5%in water) 63g을 투입하여 강하게 교반하면서 쇄연장을 하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다.

<93> 증착 시험

<94> 상기 제조된 수분산 폴리우레탄와 레벨링제, 흐름성 개선제, 소포제, 유기용매, 및 물을 하기 표 6 투입된 비율로 제조하여 스프레이용 조성물을 제조하였다.

항 목	실시예7	실시예8	실시예9	비교실시예3
실시예 수치	50	50	50	50
Flow-425-20%	0.5	0.5	0.5	0.5
Foamex#810	0.1	0.1	0.1	0.1
Glide#100-30%	1.0	1.0	1.0	1.0
IPA	3.5	3.5	3.5	3.5
Water	44.9	44.9	44.9	44.9
합 계	100	100	100	100

<96> *Flow-425:Tego 레벨링 첨가제. IPA.MeOH 1:1희석하여 20%로 제조

<97> *Glide#100:Tego 흐름성 개선 첨가제 IPA.MeOH 1:1희석하여 30%로 제조

<98> *Foamex#810:Tego 소포제

<99> *IPA:이소프로필알콜

<100> 제조된 스프레이용 조성물은 폴리카보네이트 소재의 플라스틱 면에 스프레이 코팅한 후, 75 ℃에서 1 간 동안 건조하였다. 건조 후, 스프레이 코팅된 폴리카보네이트를 진공 챔버에 넣고 70 ℃에서 1 시간 동안 알루미늄 증착을 실시하였다.

<101> 제조된 제품에 대해서, 스프레이 적성, 접착력, 광택, 레벨링성, 전기저항성, 내염수성, 및 내균열성 검사시험을 실시하였다.

<102> 시험 결과를 하기 표 7 에 기재하였다.

<103> [표7]

<104>

항 목	실시예(7)	실시예(8)	실시예(9)	비교실시예3
스프레이적성	◎	◎	◎	◎
광택	○	○	○	△
레벨링성	○	○	○	△
전기저항성	◎	◎	◎	△
접착력	◎	◎	◎	△-×
균열성	◎	◎	◎	△
내염수성	◎	◎	◎	△

<105>

◎ 매우양호 ○ 보통 △ 다소부족 × 불량

발명의 효과

<106>

본 발명에 의해서, 전자파 차폐층에서 금속 박막층과 기저의 플라스틱 사이에 박리현상을 방지할 수 있는 수분산 폴리우레탄 프라이머층이 형성된 전자파 차폐층이 제공되었다.

<107>

본 발명에 따른 전자파 차폐층은 폴리우레탄 프라이머 용액이 유기용매의 사용을 최소화할 수 있는 수분산 타입의 폴리우레탄을 사용하고 있으며, 무용제 타입의 금속증착층을 이용하고 있어 환경친화적이며, 또한 유기용매의 사용으로 인한 플라스틱 제품의 크랙을 방지할 수 있다. 본 발명에 따른 폴리우레탄 프라이머은 상부에 형성되는 금속박막과의 접착력이 좋아 형성된 박막이 박리되는 것을 방지할 수 있다.