



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월14일
 (11) 등록번호 10-1947770
 (24) 등록일자 2019년02월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09C 3/06 (2006.01) C09D 11/037 (2014.01)
 C09D 5/03 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)
 C09J 11/04 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C09C 3/063 (2013.01)
 C09D 11/037 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0043637
 (22) 출원일자 2017년04월04일
 심사청구일자 2017년04월04일
 (65) 공개번호 10-2018-0112908
 (43) 공개일자 2018년10월15일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020140063311 A*
 JP2009191091 A*
 KR1020010005543 A*
 JP2008506801 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 씨큐브 주식회사
 충청북도 진천군 진천읍 성중로 144
- (72) 발명자
 조금성
 충청북도 음성군 맹동면 학예로 55 LH이노밸리
 508동 304호
 남경돈
 충청북도 진천군 진천읍 문화로 121-2 102동 10
 6호 (교성리, 신양아파트)
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

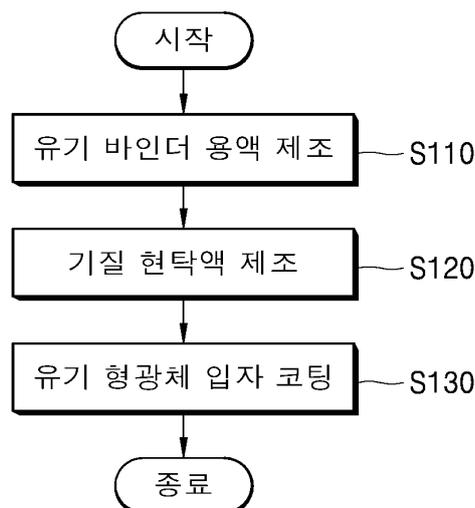
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 무기 형광체를 코팅한 보안 및 안전용 진주광택 안료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 보안 안료의 제조방법에 대한 것으로, 보다 상세하게는 (a) 무기 형광체 입자를 포함하는 유기 바인더 용액을 제조하는 단계; (b) 플레이크 기질과 용제를 혼합한 후 이를 교반 및 분산하여 기질 현탁액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 기질 현탁액과 상기 유기 바인더 용액을 혼합하여 상기 플레이크 기질의 표면에 상기 무기 형광체 입자를 코팅하는 단계를 포함하여, 심미적인 효과와 더불어 보안 특성을 동시에 갖는 보안 안료를 제공할 수 있는 제조방법에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 5/035 (2013.01)

C09D 7/62 (2018.01)

C09J 11/04 (2013.01)

C09K 11/02 (2013.01)

(72) 발명자

정재일

충청북도 청주시 청원구 율중로 10 802동 1302호
(율량동, 대원칸타빌4차)

허동민

충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청택지1길 39
302호 (양청리, 아이비하우스)

강광중

충청북도 청주시 상당구 중흥로 146 608동 201호
(용암동, 중흥마을6단지부영아파트)

최병기

충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 94
812동 904호 (각리, 한라비발디아파트)

임광수

충청북도 청주시 청원구 율중로 10 801동 2301호
(율량동, 대원칸타빌4차)

장길완

충청북도 청원군 오송읍 오송생명1로 152, 804동
2801호(오송힐데스하임 아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10052088

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업[우수기술연구센터(ATC)사업]

연구과제명 보안·안전용 광기능성 진주광택안료 기술개발

기여율 1/1

주관기관 씨큐브(주)

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 무기 형광체 입자를 포함하는 유기 바인더 용액을 제조하는 단계;
- (b) 플레이크 기질과 용제를 혼합한 후 이를 교반 및 분산하여 기질 현탁액을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 기질 현탁액과 상기 유기 바인더 용액을 혼합하여 상기 플레이크 기질의 표면에 상기 무기 형광체 입자를 코팅하는 단계;를 포함하며,

상기 (a) 단계는

- (a1) 유기 바인더 용액에 무기 형광체 입자를 투입하는 단계; 및
- (a2) 상기 무기 형광체 입자를 분쇄하여 나노 사이즈의 무기 형광체 입자가 포함된 유기 바인더 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 플레이크 기질은

합성 운모, 천연 운모, 글라스 플레이크(Glass Flake), 판상 산화철, 판상 알루미늄, 알루미늄 플레이크, 판상 실리카, 탈크 및 비스무스 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플레이크 기질은

하나 이상의 금속산화물층이 코팅된 플레이크 기질을 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후,

- (d) 상기 플레이크 기질을 수세 및 탈수하는 단계;
- (e) 세척된 상기 플레이크 기질을 건조하는 단계; 및
- (f) 건조된 상기 플레이크 기질들 가운데 소정의 크기보다 크게 형성된 플레이크 기질을 분리하는 스크리닝 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조방법.

청구항 6

(aa) 무기 형광체를 밀링하여 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 제조하는 단계; 및

(bb) 제조된 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 플레이크 기질에 피복하는 단계;를 포함하고,

상기 (bb) 단계는

(bb1) 수용성 무기염 용액에 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 투입한 후 pH를 중성상태로 조정하여 안료 현탁액 제조 단계;

(bb2) 플레이크 기질을 정수(D.I. water)에 혼합한 후 교반 및 분산하는 기질 현탁액 형성 단계; 및

(bb3) 상기 기질 현탁액에 산도 조절제와 상기 안료 현탁액을 혼합하여 상기 플레이크 기질의 표면에 상기 무기 형광체 분말을 피복하는 플레이크 기질 피복 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 플레이크 기질 피복 단계 이후에,

무기 형광체 분말로 피복된 상기 플레이크 기질을 수세 및 탈수하는 플레이크 기질 세척 단계;

세척된 상기 플레이크 기질을 건조하는 플레이크 기질 건조 단계; 및

건조된 상기 플레이크 기질 중 소정 크기보다 크게 형성된 플레이크 기질을 메쉬를 이용하여 분리하는 플레이크 기질 스크리닝 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 기질 현탁액 형성 단계에서

상기 플레이크 기질은 합성 운모, 천연 운모, 유리, 판상 산화철, 판상 알루미늄 및 판상 실리카, 탈크, 비스무스, 알루미늄 플레이크 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 기질 현탁액 형성 단계에서

상기 플레이크 기질은 표면에 금속산화물이 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 보안 안료의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제6항의 방법으로 제조되어, 플레이크 기질의 표면에 무기 형광체 분말을 포함하는 안료가 피복된 것을 특징으로 하는 보안 안료.

청구항 12

제11항에 따른 보안 안료가 적용되는 보안 제품으로서,

상기 보안 제품은 페인트, 코팅, 분말코팅, 인쇄잉크, 코팅 조성물, 플라스틱, 접착제, 제지 스톱, 건축 재료 및 고무 조성물 가운데 어느 하나의 형태를 가지며,

상기 보안 안료는 상기 보안 제품의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량 %의 함량 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 보안 제품.

청구항 13

제12항에 따른 보안 제품이 적용되는 보안 문서로서,

은행권, 수표, 은행 신용 카드, 체크 카드, 유가증권, 신분증, 인증서, 수입인지, 우표, 식별 카드, 기차 및 비행기 티켓, 입장 티켓, 전화카드, 라벨, 시험 우표 및 포장용 재료 가운데 어느 하나의 형태를 갖는 보안 문서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 보안 안료의 제조방법 및 이를 통해 제조된 보안 안료에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 진주광택 안료가 갖는 간섭색상과 금속광택 효과를 통한 심미적인 효과와 더불어 안료에 무기 형광체를 이용하여 형광 특성을 부여한 보안 안료의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 고 부가가치의 독점적 생산품들뿐만 아니라 모든 유형의 제품들에 대해서 모방 및 위조 방지의 중요성이 커지고 있다. 특히 의약품이나 기계 교체 부품들은 모방 및 위조되기 쉬운 제품군에 속하기 때문에 소비자들은 의도치 않게 직간접적으로 피해를 볼 수 있는 환경에 노출되어 있다.

[0005] 이와 같은 모방 및 위조를 방지하기 위해서 미세 회절구조를 이용하여 보는 각도에 따라 색상이 변하는 홀로그램, 인쇄 면에 굴곡을 주는 요관인쇄와 같은 다양한 인쇄술 기반의 위조 방지 기술이 개발되었고 이와 더불어 잉크 부분에서는 특정과장에서 형광을 나타내는 형광잉크, 온도의 변화에 따라 색상이 변화하는 색변화 잉크, 자기적 특성을 갖는 자기잉크, 간섭색 효과를 갖는 진주광택 안료를 이용하는 진주빛잉크 등이 유가 증권, 여권, 신분증, 원제품의 포장 등과 같은 물품 또는 물품에 이용되는 밀봉에 적용되어 위조여부를 판별하는데 사용되고 있다.

[0007] 그러나, 최근 위조자들의 위조 기술이 계속해서 정교해져 감에 따라 보다 위조가 어려운 보안 특징을 갖는 기술이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 진주광택 안료의 심미적인 효과와 더불어 형광에 기반한 보안 특성을 동시에 갖는 보안 안료의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 보안 안료의 제조방법은, (a) 무기 형광체 입자를 포함하는 유기 바인더 용액을 제조하는 단계; (b) 플레이크 기질과 용제를 혼합한 후 이를 교반 및 분산하여 기질 현탁액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 기질 현탁액과 상기 유기 바인더 용액을 혼합하여 상기 플레이크 기질의 표면에 상기 무기 형광체 입자를 코팅하는 단계;를 포함한다.

[0013] 또한 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 일실시예에 따른 보안 안료의 제조방법은, (aa) 무기 형광체를 밀링하여 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 제조하는 단계; 및 (bb) 제조된 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 플레이크 기질에 피복하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 보안 안료의 제조방법은 진주광택 안료의 특유의 심미적인 효과와 더불어 광특성에 의한 보안 특성을 동시에 갖는 보안 안료를 경제적이고 용이하며 새로운 공정에 의해 제공할 수 있는 유리한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 보안 안료의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 다른 일실시예에 따른 보안 안료의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 제조방법으로부터 제조된 보안 안료의 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 다른 일실시예에 따른 제조방법으로부터 제조된 보안 안료의 SEM 사진이다.

도 5는 각 샘플들의 광택 특성 및 형광 특성을 나타낸 사진이다.

도 6은 각 샘플들의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0020] 이하에서는 본 발명에 따른 보안 안료의 제조방법 및 이를 통해 제조된 보안 안료에 대하여 상세히 설명한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 보안 안료의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[0023] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 보안 안료의 제조방법은 (a) 무기 형광체 입자를 포함하는 유기 바인더 용액을 제조하는 단계; (b) 플레이크 기질과 용제를 혼합한 후 이를 교반 및 분산하여 기질 현탁액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 기질 현탁액과 상기 유기 바인더 용액을 혼합하여 상기 플레이크 기질의 표면에 상기 무기 형광체 입자를 코팅하는 단계;를 포함한다.

[0025] 먼저 상기 (a) 단계(S110)는, 무기 형광체 입자를 포함하는 유기 바인더 용액을 제조하는 단계에 대한 것이다.

[0027] 상기 (a) 단계(S110)에서 사용되는 상기 유기 바인더 용액은 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리아미드, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 멜라민 수지, 폴리우레탄, 수지 비닐 수지, 규소 수지, 아크릴산 에스테르, 메타아크릴산 에스테르, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴 수지 및 이들의 유도체의 중합체 또는 공중합체 등을 1종 또는 2종이상 포함하는 유기 바인더 수지를 이용할 수 있고, 다만 본 발명에 사용되는 유기 고분자 수지가 위의 예시로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 유기 바인더 용액에서 상기 유기 고분자 수지는 유기 바인더 용액 100 중량부 대비 5 ~ 50중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 유기 고분자 수지가 5 중량부 미만인 경우 요구되는 수지 접착성을 얻지 못할 수 있고 반면에 상기 유기 고분자 수지가 50 중량부를 초과할 경우 바인더 수지량 대비 유기 고분자수지의 함량이 너무 높아서 입자나 기질의 응집 현상을 초래할 수 있다.

[0031] 본 발명에 사용되는 무기 형광체는 당업계에 공지된 무기 형광체를 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 보안 및 안전 용도에 적합하도록 강한 발광 특성을 갖는 무기 형광체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명에 사용되는 무기 형광체는 산화물을 모결정으로 하는 산화물계 형광체 외에, 가넷계, 실리케이트계, 황화물계, 산질화물계, 질화물계 등, 무기 형광체이면 특히 제한은 없다. 예를 들면, 가넷계 형광체; $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 황색, $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (TAG:Ce) 황색, 실리케이트계 형광체; $(Sr, Ba, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 녹색, $(Sr, Ba, Ca, Mg, Zn)_2Si(OD)_4:Eu^{2+}$; D=F, Cl, S, N, Br 녹색, $Ba_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 녹색, $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 녹색, $Ca_3(Sc, Mg)_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ 녹색, 황화물계 형광체 ; $(Ca, Sr)S:Eu^{2+}$ 적색, $(Sr, Ca)Ga_2S_4:Eu^{2+}$ 녹색, 산질화물계

(Oxynitrides) $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 녹색, $\text{SiAlON}:\text{Ce}^{3+}$ 청록색, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 녹황색, $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 주황색, $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 녹색, 질화물계 형광체 ; $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 적색, $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 황적색, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 적색, 알루미늄이트계 형광체 ; $(\text{Sr,Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 청색, $(\text{Mg,Sr})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 청색, $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 청색, 산화물계 형광체 ; $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ 청색, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$ 청색, $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}$ 청색, $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$ 청색, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 녹색, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}$ 녹색, $\text{ZnSiO}_4 : \text{Mn}$ 녹색, $\text{InBO}_3 : \text{Tb}$ 녹색, $\text{LnPO}_4 : \text{Ce, Tb}$ 녹색, $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 적색, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 적색, $\text{CeO}_2 : \text{Eu}$ 적색, $\text{TiO}_2 : \text{Eu}$ 적색, $\text{YVO}_4 : \text{Eu}$ 적색, $\text{MgSiO}_3 : \text{Mn}$ 적색, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}$ 적색, $\text{InBO}_4 : \text{Eu}$ 적색, $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3 : \text{Eu}$ 적색, $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}$ 적색 등의 가시광 발광 형광체, 자외선 발광 형광체 등을 들 수 있다.

- [0035] 상기 무기 형광체는 상기 유기 바인더 용액 100 중량부 대비 5 ~ 60 중량부가 포함되는 것이 바람직하다. 상기 무기 형광체가 5 중량부 미만으로 포함되는 경우 무기 형광체 대비 유기 고분자 수지 및 바인더 수지의 양이 상대적으로 많아서 바인딩 효율이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고 반면에 상기 무기 형광체가 60 중량부를 초과하여 포함되는 경우 유기 고분자 수지 및 바인더 수지의 양이 상대적으로 적어서 요구되는 바인딩 효과를 얻을 수 없는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0036] 또한 상기 유기 바인더 용액은 필요에 따라 분산제 및 소포제를 더 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 분산제는 해당 기술분야에 공지된 분산제가 제한 없이 사용될 수 있으며 상기 유기 바인더 용액 100 중량부 대비 1 ~ 5 중량부가 포함되는 것이 바람직하다. 상기 분산제가 1 중량부 미만으로 포함되는 경우 요구되는 분산 효과를 얻지 못할 수 있으며, 5 중량부를 초과하여 포함되는 경우 분산제의 농도가 너무 높아서 분산 효율이 감소될 수 있다.
- [0040] 상기 소포제는 해당 기술분야에 공지된 소포제가 제한 없이 사용될 수 있으며 상기 유기 바인더 용액 100 중량부 대비 1 ~ 5 중량부가 포함되는 것이 바람직하다. 상기 분산제가 1 중량부 미만으로 포함되는 경우 요구되는 소포 효과를 얻지 못할 수 있고, 5 중량부를 초과하여 포함되는 경우 소포제의 농도가 너무 높아서 소포 효율이 감소될 수 있다.
- [0042] 아울러, 상기 (a) 단계(S110)는, (a1) 유기 바인더 용액에 무기 형광체 입자를 투입하는 단계; 및 (a2) 상기 무기 형광체 입자를 분쇄하여 나노 사이즈의 무기 형광체 입자가 포함된 유기 바인더 용액을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 무기 형광체 입자를 분쇄하는 방법은 공지된 분쇄 방법을 이용할 수 있고 특별히 제한되는 것은 아니지만, 밀링볼을 구비하는 밀링 장비를 사용하여 상기 유기 바인더 용액에 포함된 상기 무기 형광체 입자를 적절한 사이즈로 분쇄하는 것이 공정 효율 측면에서 바람직하다.
- [0046] 상기 무기 형광체 입자는 10 ~ 900 nm 입자사이즈를 갖는 것이 바람직하며, 상기 무기 형광체 입자의 입자 사이즈가 10nm 미만인 경우 UV조사 시 광 특성에 향상이 없고, 900nm를 초과하는 경우는 플레이크 기질에 대한 부착성이 감소될 수 있다.
- [0048] 다음으로 상기 (b) 단계(S120)는, 플레이크 기질과 용제를 혼합한 후 이를 교반 및 분산하여 기질 현탁액을 제조하는 단계에 대한 것이다.
- [0050] 여기서 상기 플레이크 기질은 바람직하게는 판상의 기질이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 합성 운모, 천연 운모, 글라스 플레이크(Glass Flake), 판상 산화철, 판상 알루미늄, 알루미늄 플레이크, 판상 실리카, 탈크 및 비스무스 중 하나 이상을 포함하는 기질이 사용될 수 있다.
- [0052] 또한 상기 플레이크 기질은 하나 이상의 금속산화물이 코팅되어 있는 플레이크 기질을 포함할 수 있다. 상기 금속산화물은 요구되는 필 특성에 따라 TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 등 다양한 성분이 단일층, 혹은 복수의 층으로 상기 플레이크 기질에 코팅될 수 있다.
- [0054] 상기 용제는 해당 기술분야에서 공지된 유기 용제가 사용될 수 있으며, 구체적으로는 핵산, 옥탄, 데칸, 이소데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 탄화수소계 용제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 헥산올, 벤질알코올, 시클로헥산올 등의 알코올계 용제; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 디그라임, 트리그라임, 디

프로필렌글리콜 디메틸에테르, 부틸카르비톨, 부틸트리에틸렌글리콜, 메틸디프로필렌글리콜, 메틸셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트 등의 글리콜계 용제; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 메틸시클로프로필에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아니솔 등의 에테르계 용제; 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 메틸

- [0055] 이소부틸케톤, 시클로헥사논, 이소포논, 아세트페논 등의 케톤계용제; 초산메틸, 초산에틸, 초산부틸, 초산프로필, 낙산메틸, 낙산에틸, 카프로락톤, 유산메틸, 유산에틸 등의 에스테르계 용제; 클로로포름, 디클로로에탄 등의 할로겐화 용제; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈, 카프로락탐 등의 아미드계 용제; 디메틸술폭사이드, 술포란, 테트라메틸 요소, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 탄산디메틸 등이 사용될 수 있다. 다만 본 발명에 사용되는 유기 용제의 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 (b) 단계(S120)에서의 교반 속도는 100 ~ 500 rpm으로 유지하는 것이 바람직하다. 상기 교반 속도가 100 rpm 미만이면 분산 효과가 감소되어 무기 형광체 입자들끼리 응집이 될 수 있는 문제점이 있고, 500 rpm 이상이면 더 이상의 분산 효율이 감소될 수 있다.
- [0059] 다음으로 상기 (c) 단계(S130)는, 상기 기질 현탁액과 상기 유기 바인더 용액을 혼합하여 상기 플레이크 기질의 표면에 상기 무기 형광체 입자를 코팅하는 단계에 대한 것이다.
- [0061] 여기서, 상기 기질 현탁액과 상기 유기 바인더 용액이 혼합된 혼합액에 pH 조절제를 사용하여, 상기 혼합액의 pH를 7.0 ~ 10.0의 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 상기 pH가 7.0 미만이면 입자들의 응집이 발생하여 반응 효과가 감소될 수 있고, pH가 10.0을 초과하면 무기 형광체 입자의 부착성이 감소되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0063] 본 발명에 사용되는 pH 조절제는 특별히 제한되는 것은 아니지만 산성을 나타내는 염산, 황산, 아세트산, 초산 등을 선택된 하나 또는 하나 이상의 혼합물을 포함하는 산성 용액을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 (c) 단계 이후, 필요에 따라 (d) 상기 플레이크 기질을 수세 및 탈수하는 단계; (e) 세척된 상기 플레이크 기질을 건조하는 단계; 및 (f) 건조된 상기 플레이크 기질들 가운데 소정의 크기보다 크게 형성된 플레이크 기질을 분리하는 스크리닝 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 (e) 단계에 따른 건조 단계는, 60 ~ 180℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 건조 온도가 60℃ 미만이면 건조 시간이 오래 걸려 생산성 저하를 초래할 수 있고, 180℃를 초과하면 무기 형광체 입자가 손상되어 건조 후 광 특성이 감소할 수 있다.
- [0069] 상기 (f) 단계에 따른 스크리닝 단계에서는, 100 μm 를 초과하는 입자 사이즈를 갖는 플레이크 기질을 분리하는 것이 바람직하다. 또한 상기 (f) 단계를 거침으로써 반응 중 형성된 응집입자를 제거할 수 있는 효과가 있다. 상기 스크리닝 단계의 스크리닝 방식은 미리 설정된 사이즈를 갖는 메쉬를 사용하여 수행될 수 있으며, 다만 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 다음으로 이하에서는 본 발명의 다른 일실시예에 따른 보안 안료의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0073] 도 2는 본 발명의 다른 일실시예에 따른 보안 안료의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0075] 도 2를 참조하면, (aa) 무기 형광체를 밀링하여 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 제조하는 단계; , 및 (bb) 제조된 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 플레이크 기질에 피복하는 단계;를 포함한다.
- [0077] 먼저, 무기 형광체를 밀링하여 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 제조한다.
- [0079] 이후, 수용성 무기염 용액에 상기 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 투입한 후 pH를 중성상태로 조정하여 안료 현탁액을 제조한다.
- [0081] 상기 밀링은 20~40Hz에서 24~72시간 동안 수행될 수 있다. 밀링 시간이 24시간 미만이면 안료의 분산이 불충분할 수 있고 72시간을 초과하면 더 이상의 분산효과 없이 공정시간만 길어져서 효율이 떨어질 수 있다.
- [0083] 상기 무기 형광체를 밀링함으로써, 나노 사이즈를 갖는 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 형성할 수 있다. 안료의 평균 입도는 100~300nm인 것이 바람직하다. 안료의 평균 입도가 100nm미만인 경우 기질 표면을 분말을 포함하는 안료로 코팅한 후 채도에 대한 향상이 없을 수 있다. 반대로, 300nm를 초과하는 경우는 안료의 크기가 커서 기질에 부착성이 떨어지며 반응 후 채도가 떨어질 수 있다.
- [0085] 본 발명에 사용되는 무기 형광체는 상술한 바와 같이 산화물을 모결정으로 하는 산화물계 형광체 외에,

가넷계, 실리케이드계, 황화물계, 산질화물계, 질화물계 등, 무기 형광체이면 특히 제한은 없다. 예를 들면, 가넷계 형광체; $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 황색, $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (TAG:Ce) 황색, 실리케이드계 형광체; $(Sr,Ba,Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 녹색, $(Sr,Ba,Ca,Mg,Zn)_2Si(OD)_4:Eu^{2+}$; D=F,Cl,S,N,Br 녹색, $Ba_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 녹색, $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 녹색, $Ca_3(Sc,Mg)_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ 녹색, 황화물계 형광체; $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$ 적색, $(Sr,Ca)Ga_2S_4:Eu^{2+}$ 녹색, 산질화물계(Oxynitrides) $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 녹색, $SiAlON:Ce^{3+}$ 청록색, $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$ 녹색, $Ca-\alpha-SiAlON:Eu^{2+}$ 주황색, $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ 녹색, 질화물계 형광체; $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 적색, $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$ 황적색, $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 적색, 알루미늄이트계 형광체; $(Sr,Ba)Al_2O_4:Eu^{2+}$ 청색, $(Mg,Sr)Al_2O_4:Eu^{2+}$ 청색, $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ 청색, 산화물계 형광체; $Y_2SiO_5:Ce$ 청색, $Ca_2B_5O_9Cl:Eu$ 청색, $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 청색, $BaO \cdot 6Al_2O_3:Mn$ 청색, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 녹색, $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ 녹색, $ZnSiO_4:Mn$ 녹색, $InBO_3:Tb$ 녹색, $LnPO_4:Ce, Tb$ 녹색, $Gd_2O_3:Eu$ 적색, $Y_2O_3:Eu$ 적색, $CeO_2:Eu$ 적색, $TiO_2:Eu$ 적색, $YVO_4:Eu$ 적색, $MgSiO_3:Mn$ 적색, $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ 적색, $InBO_4:Eu$ 적색, $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 적색, $SrTiO_3:Pr$ 적색 등의 가시광 발광 형광체, 자외선 발광 형광체 등을 들 수 있다.

- [0087] 상기 수용성 무기염 용액은 NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_3 , $Mg(OH)_2$, CH_3NH_2 , $CH_3CH_2NH_2$, CH_3OH , $Al(OH)_3$ 중 선택된 하나 또는 하나 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0089] 상기 안료 현탁액 제조 단계에서 안료의 농도는 현탁액 100중량%에 대하여, 5~30중량%로 조절되는 것이 바람직하다. 안료의 농도가 5중량% 미만인 경우 낮은 농도로 인하여 밀링 시 밀링 효율이 떨어질 수 있다. 반면에, 안료의 농도가 30중량%를 초과할 경우 용액 대비 분말을 포함하는 안료의 양이 너무 많아서 밀링 효율이 저하될 수 있다.
- [0091] 다음으로, 플레이크 기질을 정수(D.I. water)에 혼합한 후 교반 및 분산하는 기질 현탁액을 형성한다. 플레이크 기질은 합성 운모, 천연 운모, 유리, 판상 산화철, 판상 알루미늄 및 판상 실리카, 탈크, 비스무스, 알루미늄 플레이크 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또는, 플레이크 기질은 표면에 금속산화물로 코팅되어 안료의 내열성을 보다 향상시킬 수 있다. 금속산화물은 예를 들어, TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZnO_2 , Ce_2O_3 , MgO , Al_2O_3 등이 이용될 수 있다.
- [0093] 또한, 플레이크 기질은 상기 제시한 성분을 포함하고, 동시에 기질 표면에 금속산화물이 코팅될 수 있다.
- [0095] 이때, 교반 및 분산은 200~500rpm에서 일정 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0097] 상기 기질 현탁액 형성 단계에서 기질의 농도는 현탁액 100중량%에 대하여, 3~25중량%로 조절될 수 있다. 기질의 농도가 3중량%미만이면 농도가 너무 낮아서 반응효율이 떨어질 수 있으며, 25중량%를 초과하면 기질 현탁액의 진한 농도로 인해 응집이 발생할 수 있다.
- [0099] 다음으로, 상기 기질 현탁액에 산도 조절제와 상기 안료 현탁액을 혼합하여 상기 플레이크 기질의 표면에 무기 형광체 분말을 피복한다.
- [0101] 산도 조절제는 산성을 나타내는 염산, 황산, 아세트산, 초산 등에서 선택된 하나 또는 하나 이상의 혼합물을 포함하는 산성 용액을 포함한다.
- [0103] 상기 기질 현탁액은 $BaCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $TiOCl_2$, $TiOSO_4$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $SiCl_4$, $ZrOCl_2$, Na_2O , $SiO_2 \cdot 5H_2O$, $MnCl_2$, $MgCl_2$ 및 $CoCl_2$ 중 선택된 하나 또는 하나 이상의 혼합물을 포함하는 금속염을 더 포함할 수 있다.
- [0105] 상기 금속염의 농도는 현탁액 100중량%에 대하여, 3~20중량%로 조절될 수 있다. 금속염의 농도가 3중량%미만이면 첨가되는 용액의 양이 많아져 효율이 떨어질 수 있으며, 20중량%를 초과하면 급격한 pH 변화로 인하여 반응 후 기질의 코팅 상태가 저하될 수 있다.
- [0107] 상기 플레이크 기질 피복 단계는 100~500rpm에서 수행될 수 있다.
- [0108] 100rpm미만이면 반응 시 분산효과가 떨어져 안료끼리 응집이 될 수 있으며, 500rpm이상이면 더 이상의 분산효과

가 없이 rpm만 높아져서 효율이 저하될 수 있다.

- [0110] 상기 플레이크 기질 피복 단계 이후에, 무기 형광체 분말로 피복된 상기 플레이크 기질을 수세 및 탈수하는 플레이크 기질 세척 단계; 세척된 상기 플레이크 기질을 건조하는 플레이크 기질 건조 단계; 및 건조된 상기 플레이크 기질 중 소정 크기보다 크게 형성된 플레이크 기질을 메쉬를 이용하여 분리하는 플레이크 기질 스크리닝 단계;를 더 수행할 수 있다.
- [0112] 상기 플레이크 기질 건조 단계는 60~150℃에서 수행될 수 있다. 60℃미만이면 건조 시간이 오래 걸려 생산성 저하를 초래할 수 있고, 150℃를 초과하면 빠른 건조 시간으로 인해 응집이 발생할 수 있다.
- [0114] 상기 플레이크 기질 스크리닝 단계에서, 분리되는 플레이크 기질의 평균 입경은 45 μ m 이하일 수 있다.
- [0116] 상기 기질 스크리닝 단계에서는 메쉬를 사용하여 반응 중 생긴 응집입자를 제거할 수 있다.
- [0118] 이상과 같이 기술한 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 보안 안료는 진위 판별 대상물로서 사용될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 대상물에 자외선을 조사함으로써, 형광체를 인식시켜 그 대상물의 진위를 판별할 수 있다.
- [0120] 아울러, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 보안 안료는 은행권, 수표, 신용 카드, 주식, 여권, 신분 증명서, 운전 면허증, 입장권, 우표, 라벨, 포장재, 씰(seal) 등과 같은 유가 문서뿐만 아니라 상기 보안 안료가 제품에 직접 적용되는, 의복, 구두, 가사용품, 소비자 전자 제품 등과 같은 보호되어야 하는 보안 제품에 사용될 수 있으며, 위에 열거한 예시 외이 보안이 필요한 제품에 대해 제한 없이 사용이 가능하다.
- [0122] 특히, 본 발명에 따른 보안 안료가 적용되는 보안 제품은 페인트, 코팅, 분말코팅, 인쇄잉크, 코팅 조성물, 플라스틱, 접착제, 제지 스톱, 건축 재료 및 고무 조성물 가운데 어느 하나의 형태를 가질 수 있고, 상기 보안 안료는 상기 보안 제품의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량 %의 함량 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0123]
- [0124] 또한, 상기 보안 제품이 적용되는 보안 문서는 은행권, 수표, 은행 신용 카드, 체크 카드, 유가증권, 신분증, 인증서, 수입인지, 우표, 식별 카드, 기차 및 비행기 티켓, 입장 티켓, 전화카드, 라벨, 시험 우표 및 포장용 재료 가운데 어느 하나의 형태를 가질 수 있으며, 상기 보안 문서의 형태가 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0126] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예 등을 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만 본 발명의 범위가 하기에 제시한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0128] <실시예1>
- [0130] **1. 무기 형광체 입자를 포함하는 유기 바인더 용액의 제조**
- [0132] 250ml 용량의 비이커에 아크릴계 유기 바인더 수지 36g, 1차 증류수 43g, 분산제 0.5g, 소포제 0.5g를 투입한 후, 마그네틱 바를 사용하여 1시간 이상 교반을 실시하였다. 교반을 통해서 상기 바인더 용액을 혼합한 후 Gd₂O₃:Eu 무기 형광체를 20g 투입 후 마그네틱 바를 사용하여 1시간 동안 교반을 실시하였다.
- [0134] 상기 과정을 통해 제조된 유기 바인더 용액을 볼 밀링용 250ml PE Bottle에 ZrO₂ Ball 450g과 함께 투입한 이후 밀링 장비를 사용하여 35 시간 내지는 72 시간 동안 밀링을 실시한다.
- [0136] **2. 무기 형광체 입자가 코팅된 플레이크 기질을 포함하는 보안 안료의 제조**
- [0138] 1L 비이커에 판상 알루미늄 기질 50g과 메탄올 450g을 투입하고 20 ~ 25 ℃에서 300 rpm으로 교반 및 분산하여 기질 현탁액을 형성하였다. 다음으로, 상기 기질 현탁액에 상기 유기 바인더 용액 12.5g을 펌프를 사용하여 적정하였다. 적정이 완료된 이후 상기 기질 현탁액과 유기 바인더 용액의 혼합 현탁액에 5% 염산 용액을 첨가하여 pH를 7.0으로 조절하였다. 이후 30분간 교반하여 반응을 종료하고, 수세 및 탈수를 실시한 후, 80℃에서 30분간 건조하였다. 건조된 플레이크 기질을 메쉬를 이용하여 스크린 작업을 실시하였으며, 소정의 크기보다 크게 형성된 플레이크 기질을 분리하거나 반응 중 생긴 응집입자를 제거하였다.
- [0140] 상기 과정을 거쳐, 플레이크 기질의 표면에 무기 형광체가 피복된 보안 안료를 제조하였다.
- [0142] 도 3을 참조하면, 실시예 1에 따른 보안 안료는 표면에 무기 형광체 입자가 코팅되어 있는 플레이크 기질을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

- [0144] <실시예 2>
- [0146] 무기 형광체 입자가 코팅된 플레이크 기질을 포함하는 보안 안료의 제조
- [0148] 250mL 용량의 볼 밀링용 bottle에 Gd₂O₃:Eu 무기 형광체 10g, 1차 증류수 90g을 투입한 후 볼밀링을 35Hz, 48시간 동안 수행하여, 평균 입도가 100~300nm인 무기 형광체 분말을 포함하는 안료를 제조하였다. (용액 중 무기 형광체 분말을 포함하는 안료의 농도는 10중량%임.)
- [0150] 다음으로, 제조된 안료와 수용성 무기염 용액인 수산화나트륨을 혼합한 후 pH를 7로 조절하여 안료 현탁액을 제조하였다.
- [0152] 다음으로, 2L 비커에 플레이크 기질로서 판상 알루미늄 30g과 1차 증류수 270g을 투입하고 20~25℃에서 300rpm에서 교반 및 분산하여 기질 현탁액을 형성하였다.
- [0154] 다음으로, 상기 안료 현탁액에 수산화나트륨 10% 용액을 첨가하여 pH를 12로 조절하고, 농도 5중량%인 AlCl₃ 용액과 함께 기질 현탁액과 혼합하여 pH를 5.5로 유지한다. 이를 10분간 교반하여 반응을 종료하고, 수세 및 탈수를 실시한 후, 120℃에서 2시간 동안 건조하였다. 건조된 플레이크 기질을 메쉬를 이용하여 스크린 작업을 실시하였으며, 소정의 크기보다 크게 형성된 플레이크 기질을 분리하거나 반응 중 생긴 응집입자를 제거하였다.
- [0156] 그 결과, 상기 플레이크 기질의 표면에 무기 형광체 분말을 피복하여 보안 안료를 제조하였다.
- [0158] 도 4를 참조하면, 실시예 2에 따른 보안 안료는 표면에 무기 형광체 입자가 코팅되어 있는 플레이크 기질을 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0160] <시험예>
- [0162] 1. 샘플의 준비
- [0163] 하기와 같은 총 4개의 샘플을 준비하였다.
- [0164] (1) 참고예 1 : 무기형광체
- [0165] 참고예 1은 Gd₂O₃:Eu 무기 형광체이다.
- [0167] (2) 참고예 2 : 코팅 전 기질
- [0168] 참고예 2는 표면에 산화 금속이 코팅되어 있지 않은 알루미늄 플레이크에 대한 것이다.
- [0170] (3) 비교예 1 : Mixing
- [0171] 비교예 1은 참고예 1에 따른 "Gd₂O₃:Eu 무기 형광체"와 참고예 2에 따른 "표면에 산화 금속이 코팅되어 있지 않은 알루미늄 플레이크"의 혼합물이다.
- [0173] (4) 실시예 1 : Coating
- [0174] 실시예 1은 상술한 실시예 1에 따른 보안 안료를 의미한다.
- [0176] 2. 각 샘플들의 관찰
- [0178] 도 5는 상기 샘플들의 광택 특성 및 형광 특성을 나타낸 사진으로서, 도 5에는 각 샘플들의 일광(daylight)에서의 특성과 UV 254nm로 여기 시킨 후 특성이 나타나 있다.
- [0180] 도 5를 살펴보면, 참고예 2(코팅 전 기질)와 실시예 1(coating)의 일광(daylight)에서의 진주광택 특성은 구별하기가 쉽지 않다. 그러나, UV 254nm로 여기 시킨 후 적색 발광을 살펴보면, 실시예 1(coating)은 참고예 2와 달리 적색 발광 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0182] 또한, 실시예 1(coating)은 무기형광체 나노 입자가 기질 표면에 균일하게 코팅되어 있다. 따라서, 실시예 1은 균일한 적색 발광 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0184] 이와 달리 비교예 1(Mixing)은 무기 형광체가 기질 표면에 코팅되어 있지 않고 무기 형광체 및 기질의 혼합물 형태로 존재한다. 따라서, 비교예 1은 진주 광택 효과가 떨어지고 무기 형광체 입자간의 응집 현상으로 인해서 불균일한 적색 발광 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0186] 3. 각 샘플들의 발광 스펙트럼 분석

[0188] 도 6은 각 샘플들(참고예 2, 실시예 1, 비교예 1)의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0190] 도 6에는 각 샘플들의 UV 254nm로 여기 시킨 후 400nm에서 800nm까지의 스펙트럼 결과가 도시되어 있다. 여기서, 612 nm의 발광 피크는 Eu^{3+} 이온의 $^5\text{D}_0$ 여기 준위에서 $^7\text{F}_2$ 기저 준위로의 전이에 의한 발광에 해당한다.

[0192] 도 6을 살펴보면, 참고예 2(코팅 전 기질)는 발광 특성이 관찰되지 않았고, 실시예 1(coating : 무기 형광체가 코팅된 보안안료)은 비교예 1(Mixing : 무기형광체와 플레이크 기질의 혼합물)과 비교하여 발광 세기가 보다 큰 것을 확인할 수 있다.

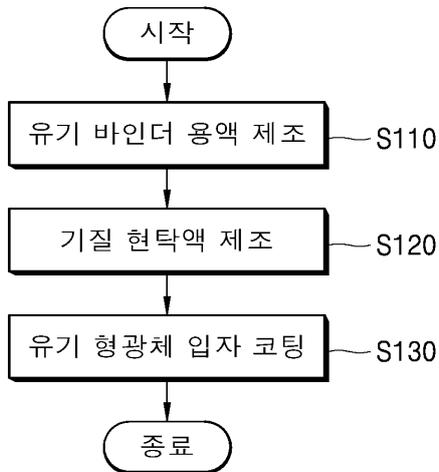
[0194] 실시예 1은 비교예 1(무기 형광체와 기질의 혼합물)과 달리 무기 형광체가 기질 표면에 균일하게 코팅되어 있기 때문에, 진주광택 특유의 심미적인 효과와 더불어 UV 조사 시 우수한 발광 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0196] 이에 따라, 본 발명에 따른 실시예 1은 비교예 1과 비교하여 우수한 보안 안료 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

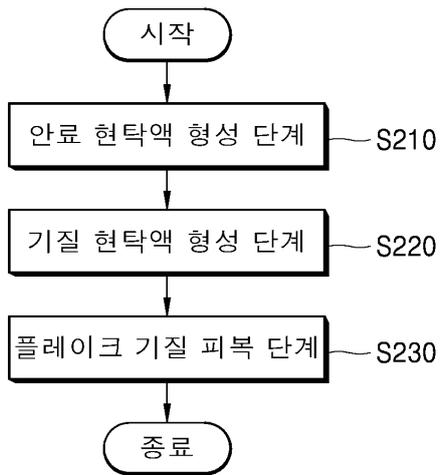
[0198] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

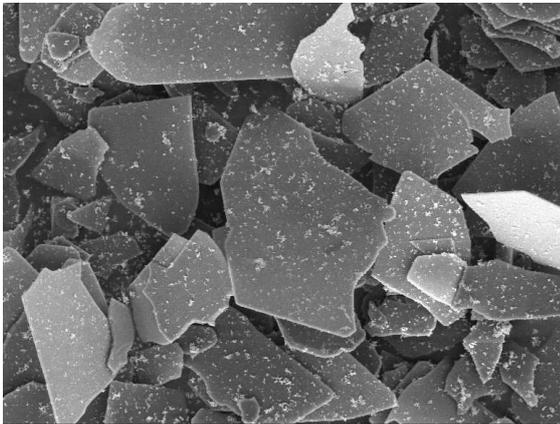
도면1



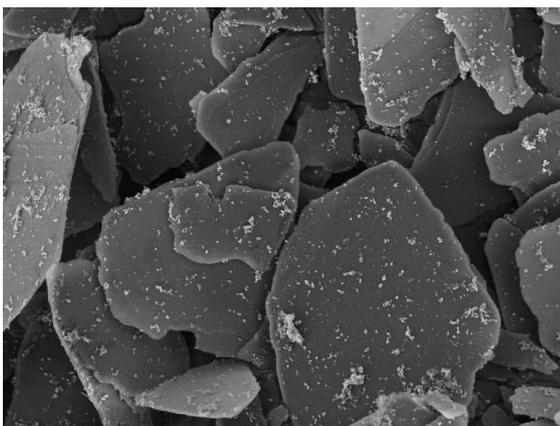
도면2



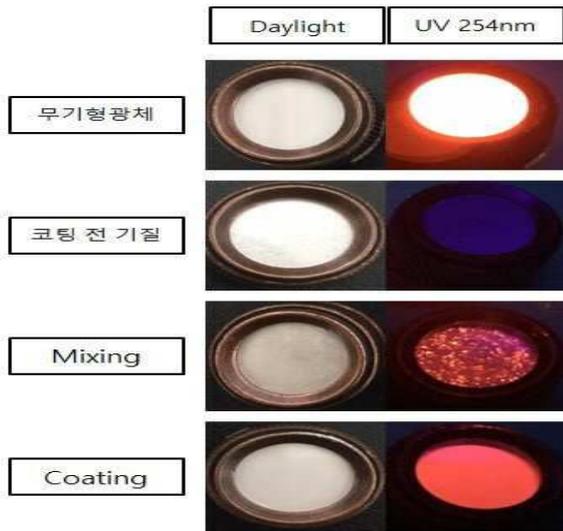
도면3



도면4



도면5



도면6

