

Development and Characterizations of Environment-friendly Lime Paint

Dae Ju Hwang^{*,***†}, Ho Sung Kim^{**}, Seung Kwan Lee^{*}, Moon Kwan Choi^{*}, Hwan Kim^{*}, and Jong Dae Lee^{***}

^{*}Korea Institute of Limestone & Advanced Materials, Chungbuk 395-903, Korea

^{**}Kwang Jin Mining Co., Ltd., Chungbuk 395-902, Korea

^{***}Department Chemical Engineering of Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received October 27, 2008; Revised December 18, 2008; Accepted December 31, 2008)

친환경성 석회 도료의 개발 및 특성 연구

황대주^{*,***†} · 김호성^{**} · 이승관^{*} · 최문관^{*} · 김 환^{*} · 이종대^{***}

*한국석회석신소재연구소

**광진산업(주)

***충북대학교 화학공학과

(2008년 10월 27일 접수 ; 2008년 12월 18일 수정 ; 2008년 12월 31일 승인)

ABSTRACT

Lime paint surpassing others in execution efficiency, anti-bacterial, anti-mold and small quantity emission of VOCs(Volatile Organic Compounds) characteristics was developed using a limestone as raw materials. The lime paint prepared by mixing slaked lime(37~40 wt%), PVA:EVA(9 wt%:1 wt%), talc(23 wt%), TiO₂(14 wt%), zeolite (3 wt%), antifoaming agent(5 wt%), wetting agent (5 wt%) was indicated over 99.8% of anti-bacterial and anti-mold characteristics. Also, the environment-friendly function of the lime paint was confirmed by detection of small amount of TVOCs(0.01 mg/m²h) and formaldehyde(0.008 mg/m²h). Execution efficiency, economy-and environment-friendly characteristics of this lime paint can make up for defects of established paints. And, it also presents the advantage of a limestone as high value added materials.

Key words : Calcium hydroxide, Paint, TVOCs, HCHO, Anti-bacterial, Anti-mold

1. 서 론

최근 들어 주택, 빌딩 등의 외장 뿐 아니라, 실내의 마감재로서도 벽지를 대신해 유성 또는 수성도료를 이용하여 마감하는 경향이 두드러지고 있다. 벽지를 대신하여 마감재로서 도료를 칠하는 경우 시공성 및 경제성이 우수한 장점이 있다. 그러나 종래의 유성도료는 흡·방습성이 부족하기 때문에 바깥 기온이 낮아지는 동계에는 난방으로 인하여 실내의 습도가 높아지면서 벽면에 결로가 발생하고, 검은색 곰팡이나 세균이 발생하는 원인 된다. 또한 유성도료를 사용하는 경우 화학적으로 합성된 휘발성 물질을 용제로 사용함으로써 유해한 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds)이 실내로 방출 되어 피부병의 원인이 되기도 한다. 이러한 유성도료의 환경적인 문제점으로 인하여 유기용제를 사용하지 않는 수성도료 또는 친환경 기능성을 강화한 도료에 대한 수요가 점점

확대되고 있다.¹⁻⁹⁾

특히, 석회석을 이용한 수성도료에 대한 연구가 현재 일본에서 매우 활발하게 진행되고 있다. 그 이유는 실내 내벽에 회반죽(lime plaster)을 칠하는 일본의 주거 문화에서 찾아볼 수 있으며, 이와 관련된 매우 다양한 종류의 특허에서도 그 경향을 알 수 있다.¹⁰⁻²³⁾ 종래 회반죽은 소석회에 식물성 섬유나 흙 등을 개어 만드는 것으로서, 포르말린 등의 방출이 전혀 없으며, 실내 공기 오염의 방지에도 효과가 있다. 그러나 회반죽은 소석회가 공기 중의 이산화탄소를 흡수하여 경화하는 것으로서, 건조 경화 시에 수축이 커서 갈라지거나 부서지기 쉽다는 단점이 있고, 특별히 두껍게 칠한 경우에는 수축물이 커지는 경향이 있으며, 작업성이 좋지 않아서 숙련된 작업자만이 칠할 수 있는 단점이 있다. 또한, 국내에서는 회벽을 마감재로서 선호하지 않는 문화로 인하여 국내 기업에 의한 연구개발 및 생산은 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 국내에 다량 매장되어 있는 석회석을 이용하고, 유기용제를 사용하지 않음으로서 환경적, 기능적인 장점을 살리면서도 작업성이 용이하도록 소석회를 수성 도료화 하는 기술을 개발하고자 하였다.

[†]Corresponding author : Dae Ju Hwang

E-mail : hdj1057@limestone.re.kr

Tel : +82-43-422-5586 Fax : +82-43-422-5581

2. 실험 방법

2.1. 원료 및 석회도료 배합

석회도료 제조를 위한 원료는 모두 공업용으로 사용하였다. 소석회는 CaO 기준 74% 원료를 사용하였고, 바인더로는 Polyvinylalcohol(88 wt%) 및 Ethylenevinylalcohol(98 wt%)를 사용하였다. 첨가원료로서 활석(Talc, (주)영우컴텍), 제올라이트(Zeolite, (주)켄월드테크), 이산화티탄(TiO₂, 코스모화학(주)), 원적외선방출소재(illite-Kaoline)/음이온 방출 소재(Monazite)(SM신소재(주)), 소포제((주)이소카), 습윤제((주)이소카)를 사용하였다.

소석회(40 wt%) 슬러리를 상온에서 1시간 교반한 뒤, PVA:EVA(9 wt%:1 wt%), 활석 23 wt%, 이산화티탄 14 wt%, 합성제올라이트 3 wt%, 소포제 5 wt%, 습윤제 5 wt%를 혼합하여 친환경성 석회도료를 제조하였다(Sample 1).

Sample 2는 소석회(37 wt%) 슬러리를 상온에서 1시간 교반한 뒤, PVA:EVA(9 wt%:1 wt%), 활석 23 wt%, 이산화티탄 14 wt%, 합성제올라이트 3 wt%, 원적외선 방출소재 3 wt%, 소포제 5 wt%, 습윤제 5 wt%를 혼합하여 친환경성 석회도료를 제조하였다.

Sample 3는 소석회(37 wt%) 슬러리를 상온에서 1시간 교반한 뒤, PVA:EVA(9 wt%:1 wt%), 활석 23 wt%, 이산화티탄 14 wt%, 합성제올라이트 3 wt%, 음이온 방출소재 3 wt%, 소포제 5 wt%, 습윤제 5 wt%를 혼합하여 친환경성 석회도료를 제조하였다.

2.2. 특성 분석

2.2.1. 석회도료 조성물 및 경화조직의 SEM 분석

각각의 석회도료 조성물과 피도포물에 도포한 후 경화된 석회도료의 미세조직을 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope, HITACHI S-4300) 장치를 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 항균성 시험

제조된 도료에 대한 항균성 시험 방법은 Shake Flask법에 따라 실행하였다. 시험 균주는 대장균 *Escherichia coli* ATCC 25922과 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442)을 사용하였다.

2.2.3. 항곰팡이성 시험

항곰팡이성 적용 방법은 ASTM G-12로서 5종의 혼합균주(*Aspergillus niger* ATCC 9642, *Penicillium pinophilum* ATCC 11797, *Chaetomium globosum* ATCC 6205, *Gliocladium virens* ATCC 9645, *Aureobasidium pullulans* ATCC 15233)를 사용하여 특성을 분석하였다.

2.2.4. 총 휘발성 유기화합물/포름알데히드 시험

총 휘발성 유기화합물(TVCOs, HCHO)은 실내 공기질 공정 시험법에 의하여 특성을 분석하였다. 소형 챔버 시험 조건은 24.3~25.3°C, 환기횟수 0.50회/h, 상대 습도 47~51%, 시료부하율 0.40 m²/m³, 시험기간(챔버) 3일, 도포량 303 g/m² 조건으로 하였다.

2.2.5. 원적외선/음이온 방출 시험

원적외선 분석은 방사율 및 방사 에너지(시험편:40×40×3 mm, 시험편 2개)를 KICM-FIR-1006 방법으로 FT-IR Spectrometer를 이용하여 Blank Body 대비 측정하여 sample 2의 원적외선 방출 특성을 분석하였다.

음이온 분석은 측정 장비(Kobe Dempa KST-900)로 측정 방식은 공기흡입식, 이온측정농도범위는 1×10⁶개/CC 이하, 측정이온이동도범위는 0.4 cm²/V·sec 이상으로 sample 3의 음이온 방출 특성을 분석하였다.

2.2.6. 수성 페인트 시험

본 석회 도료(Sample 1)의 수성 페인트 시험을 위해 KS M 6010-04의 시험 방법으로 주도(K.U), 비휘발분(%), 고화건조시간(분), 확산반사율(45°), 광택(85°), 은폐율, 내세척성, 냉동안정성, 용기내의 상태, 내알칼리성, 냄새, 저장안정성, 내곰팡이성의 항목으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 항균성 특성 분석

Sample 1에 대하여 shake flask법에 의한 항균 특성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한, 대장균 및 녹농균에 의한 항균 시험 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1은 대장균에 의한 항균 시험 사진으로, 24시간 후의 대장균 분석 결과 99.8%의 세균 감소율을 보여 주고 있으며, Fig. 2는 녹농균에 의한 항균 시험 사진으로

Table 1. The Antibacterial Test Results - Sample 1

test item		test result			test method
		Initial concentration (CFU/40p)	After 24 h the concentration (CFU/40p)	Germ rate (%)	
By <i>E. coli</i> , antibacterial test	Blank	424	2892	-	KCIM-FIR-1002
	sample 1	424	1	99.8	
By <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , antibacterial test	Blank	435	3005	-	
	sample 1	435	1	99.8	
Using strain	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922		<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 15442		

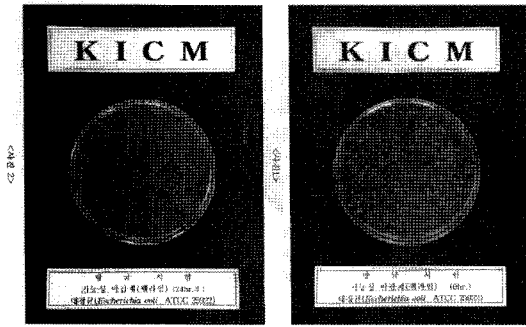


Fig. 1. Photos by *E. coli* antibacterial test - sample 1.

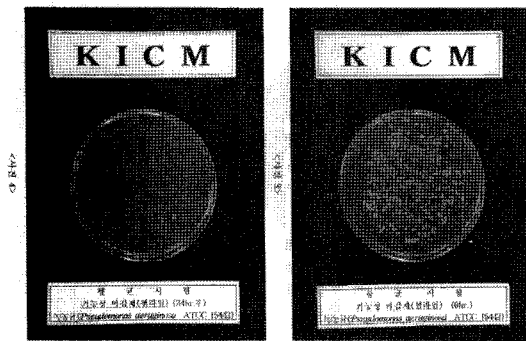


Fig. 2. Photos by *Pseudomonas aeruginosa* antibacterial test - sample 1.

로, 24시간 후의 녹농균 분석 결과 99.8%의 세균 감소율을 보여주고 있다.

이와 같은 결과는 석회 도료의 주성분인 CaO의 화학적 특성에 기인하는 것으로, 석회가 수용액 상에서 나타내게 되는 강한 알칼리성이 높은 항균 특성을 나타낸다.²⁴⁾ CaO 및 MgO 성분은 일반적인 무기계 항균제로 분류되며 특히, 슬러리 상에서 강한 알칼리성을 나타냄으로써 항균 특성을 발휘한다.

본 연구의 sample 1이 나타내는 항균 특성은 Mendonca 외가 제시한 MgO 및 CaO의 항균 특성 과도 일치하는 것을 보여주고 있다.

3.2. 항곰팡이성 특성 분석

Sample 1에 대하여 ASTM G-12방법으로 분석한 항곰팡이성 특성을 Table 2에 나타내었다. Fig. 3에는 시험편에 대한 4주 동안의 균사 발육 시험 결과를 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 4주가 지날 때 까지도 시험편의 접촉 부위에 균사의 발육이 발견되지 않았으며, 이 같은 결과 역시 석회 도료의 주성분인 소석회의 강한 알칼리성에 기인된다고 판단되며, 또한 부가적인 항곰팡이 특성을 위해 첨가한 소량의 합성 제올라이트의 특성에 의해 기인된다고 판단된다.

Table 2. Anti-mold Test Results - Sample 1

test item	Anti-mold test			
	the test period of Culture			
	after 1 weeks	after 2 weeks	after 3 weeks	after 4 weeks
test result	0	0	0	0
test method	ASTM G- 21			

Table 3. TVOC(Totals Volatile Organic Compounds)/HCHO (Formaldehyde) Test Results - Sample 1

test item	test result	test method
Totals Volatile Organic Compounds(TVOC)(mg/m ² h)	0.014	Indoor air quality process
Formaldehyde(HCHO)(mg/m ² h)	0.008	test method

Table 4. Environment-friendly Building Materials Certification Levels (Unit: mg/m²h)

Classification	paint	
	TVOC	HCHO
best	less than 0.10	less than 0.03
Excellence	more than 0.10~less than 0.20	more than 0.03~less than 0.05
Good	more than 0.20~less than 0.40	more than 0.05~less than 0.12
General I	more than 0.40~less than 2.00	more than 0.12~less than 0.60
General II	more than 2.00~less than 4.00	more than 0.60~less than 1.25

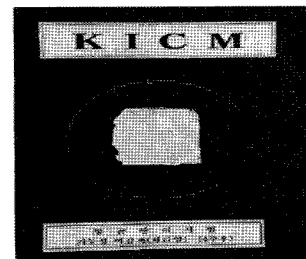


Fig. 3. Photos by anti-mold test results - sample 1.

3.3. 원적외선/음이온 방출 특성 분석

석회도료의 기능성을 부가하기 위하여 sample 1의 구성 비율에 원적외선 방출 소재(Illite-Kaoline)/음이온 방출소재(Monazite)를 첨가하여 항균성, 항곰팡이성 이외에 원적외선 방출 기능 과 음이온 방출 기능을 부가하였다. 제조된 sample 2는 원적외선 방출 소재를 첨가한 것으로 다음 Table 5와 같이 원적외선 방출량은 원적외선 방출량(40°C)일 때 방사율(5~20 μm) 0.915로 나타냈으며, 방사 에너지(W/m²)는 3.69×10²로 나타냈다. 이는 Table 6의 원적외선 방출 소재(Illite-Kaoline)의 방사율(5~20 μm) 0.930,

Table 5. The Far-infrared Radiation Emission Test Results - Sample 2

test item	test result	test method
Far infrared rays emissions (40°C)	emissivity (5~20 μm)	0.915
	radiant energy (W/m ²)	3.69×10 ²
Remarks)the test results measured with the FT-IR spectrometer against blank Body.		

Table 6. The Far-infrared Radiation Emission Test Results Of The Far-infrared Radiation Emission Materials (Illite-Kaoline) - Sample 2

test item	test result	test method
Far infrared rays emissions (40°C)	emissivity (5~20 μm)	0.930
	radiant energy (W/m ²)	3.73×10 ²
Remarks)the test results measured with the FT-IR spectrometer against blank Body.		

Table 7. The Anion Emission Test Results - Sample 3

test item	test result	test method
anion emission (ION/cc)	Blank	75
	sample - 3	641
KICM-FIR-1042		

Table 8. The Anion Emission Test Results Of The Anion Emission Materials (Monazite) - Sample 3

test item	test result	test method
anion emission (ION/cc)	Blank	75
	anion emission materials (Monazite)	31558
KICM-FIR-1042		

방사에너지(W/m²) 3.73×10²와 비교하여 조금 낮은 수치를 나타내는 것으로 sample 2의 도포 후 경화된 상태에서 원적외선 방출 기능 발휘가 떨어지는 것으로 판단된다.

다음으로는 sample 3의 음이온 방출 기능성 분석 결과이다. 제조된 석회도료의 sample 1의 구성 비율에 음이온 방출 소재를 첨가하여 음이온 기능성을 부가한 것이다. 다음 Table 7과 같이 sample 3의 음이온 방출량은 641ION/cc로 나타났다. 음이온 방출 소재(Monazite)의 음이온 방출량은 Table 8와 같이 음이온 방출량은 31558ION/cc이다. 제조된 sample 3의 음이온 방출량이 적은 이유는 sample 3의 도포 후 경화된 상태에서 음이온 방출 기능 발휘가 떨어지는 것으로 석회 도료의 경화 후 구조적 특성에 영향을 받는다고 판단 할 수 있다.

3.4. 총 휘발성 유기화합물/포름알데히드 특성 분석

실내 공기질 공정 시험법(환경부고시 제2004-80호)에 의

거하여 sample 1에 대한 총 휘발성 유기화합물 및 포름알데히드 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 분석 결과에 의하면 총 휘발성 유기화합물(TVOC)은 0.01 mg/m²h, 포름알데히드(HCHO)는 0.008 mg/m²h로 나타났으며, 이는 “친환경성 건축자재 품질 인증제”에서 고시하는 조건(Table 4) 중 최우수 등급(도료 부분)에 해당하는 결과이다.

본 연구에서 제조된 석회도료는 수성도료이기 때문에 누구나 손쉽게 시공할 수 있는 장점을 갖고 있다. 따라서, 분말 형태의 미네랄 도료가 숙련자의 시공을 요하는 단점과 일반 도료가 일부 유해물질을 방출하는 단점을 보완하여 시공이 용이한 친환경성 건축자재 인증등급 도료 부분에 만족되는 것으로 판단할 수 있다.

3.5. 석회도료의 SEM 분석

석회도료를 일반적으로 사용되는 도료 붓을 이용하여 시멘트 시료 표면에 1회 도포 후 경화된 미세조직을 알아보기 위해서 FE-SEM 분석 장비를 이용하여 분석하였다. Fig. 4는 석회 도료의 피도포물에 도포 후 경화된 이미지이다. (a) sample 1의 석회 도료이고, (b) sample 2는 sample 1의 배합 비율에 원적외선 방출 기능을 부가한 석회 도료이고, (c) sample 3은 sample 1의 배합 비율에 음이온 방출 기능을 부가한 석회 도료이다. Fig. 4에서 (a) sample 1의 FE-SEM image에서 보여진 것 같이 치밀한 구조를 보이고 있으며, (b) sample 2 그리고 (c) sample 3의 FE-SEM image에서는 각각 다른 구조를 보여주고 있다. 이는 각각의 배합 비율 중 소석회와 원적외선 방출소재 및 음이온 방출 소재의 물성에 기인하는 것으로 원적외선 방출 소재 및 음이온 방출소재에 비하여 sample 1이 보다 치밀한 구조를 보여주고 있다. 이는 (a) sample 1의 석회 도료 배합 비율 중에서 소석회의 비율은 40 wt%이고, (b) sample 2와 (c) sample 3의 석회 도료 배합 비율 중에서 소석회의 비율은 37 wt%에 야기 되는 것으로 판단된다. 다른 배합 비율은 고정 비율로 되어 있기 때문이다. 이는 소석회의 배합 비율이 더 높아질수록 피도포물에 도포 후 경화된 상태가 견고한 구조를 나타낼 수 있다는 것이다. 그러나, 소석회의 배합 비율이 과다하게 높아질 경우 슬러리 상태에서 침전이 일어나 수분 안정성에 문제가 생기고 결과적으로 도료의 유동성이 없어져 덩어리 상태가 되기 쉽고, 도포 후 경화되는 과정에서 이산화탄소와 반응하여 갈라지는 현상이 두드러진다.^{14,17)} 따라서, 소석회를 적용할 경우 배합 비율이 매우 중요하며, 첨가제의 종류에 따라 도료의 특성이 상이하기 때문에 원료의 특성과 배합 비율이 도료의 특성에 큰 영향을 미친다.

3.6. 수성 페인트 분석

본 석회 도료(sample 1)는 수성 페인트 내부용으로 시험하였으며, Table 9에서 보여진 것 과 같이 수성 페인



Fig. 4. SEM images of lime paint after curing lime paint - (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3.

Table 9. Water Paint Test Results - Sample 1

test item	test result	test method
consistency (K.U)	87	
nonvolatile (%)	30	
drying time (min)	30	
diffuse reflectance (45°)	86	
gloss (85°)	3	
hiding power	0.95	
washability resistance	10	
low temperature stability (consistency change : 3K.U)	None	KS M 6010-04
condition in container	None	
alkaliproof	None	
odor	None	
storage stability	None	
fungus resistance	8	

트 내부용의 1급 기준에 만족하였다. 그러나 불휘발분과 내세척성이 수성페인트 내부용 1급 기준(불휘발분 50%, 내세척성:500회 이상 세척한 후 도막이 건디어야하고, 색상의 차이가 없어야 한다)에 미달하였다. 이는 본 석회도료가 중점도이기 때문에 시험에 적합하기 위해 70:30 wt% (석회도료:물) 비율로 희석하여 분석하였기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

국내 최대의 부존 광물인 석회석 자원을 활용하여 시공성이 탁월하고 항균 및 항곰팡이 특성을 가지며 휘발성 유기화합물이 적고 원적외선 방출과 같은 기능이 뛰어난 석회도료를 개발하였다.

소석회(40 wt%), PVA:EVA(9 wt%:1 wt%), 활석 23 wt%, 이산화티탄 14 wt%, 합성제올라이트 3 wt%, 소포제 5 wt%, 습윤제 5wt% 및 원적외선 방출 소재(illite-Kaoline)/음이온

방출 소재(Monazite) 각각 3 wt%를 혼합하여 제조된 석회도료는 피 도포물에 도포한 후 경화된 조직을 관찰한 결과 치밀한 조직과 내구성을 보였으며, 99.8% 이상의 항균 특성 및 뛰어난 항곰팡이 특성을 나타내었으며, 원적외선 방출량은 원적외선 방출량(40°C)일 때 방사율(5~20 μm)이 0.915, 방사에너지(W/m²)는 3.69×10²로 나타났으며, 음이온 방출량은 641ION/cc이다. 또한, 실내 공기질 공정 시험법에 의하여 분석한 결과 휘발성 유기화합물(TVOC)은 0.01 mg/m²h, 포름알데히드(HCHO)는 0.008 mg/m²h이 검출되어 친환경성 건축자재 품질 인증제에서 고시하는 최우수 등급(도료 부분)에 해당하는 결과를 얻을 수 있었다.

따라서, 본 도료는 기존의 일반 도료나 미네랄 도료의 단점을 보완하고 시공성, 경제성 및 친환경성 등이 우수한 수성 도료로서의 기능성과 함께 국내의 비금속 광물 중 석회석 자원을 고부가가치 제품으로 활용할 수 있다는 점을 확인하였다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부의 2006년 “지원특화기술혁신선도기업사업” 지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y.H.Cho, “Development Status of the Automotive Paint Technology(in Korean),” *J. Kor. Ind. & Eng. Chemistry*, **4** [1] 1-7 (1993).
2. Broek, A.D., “Environment-friendly Paints: Their Technical (Im)possibilities,” *Progress in organic coating: an international journal*, **22** [1] 55-68 (1993).
3. Nakayama, Takaomi ; Hosono, Hiroshi, “Development of New Environment-friendly Metal Oxide Conversion Coating Chemical for Paint Base(in Jpn),” *J. Japan Soc. of Colour Mater.*, **79** [9] 382-89 (2006).
4. C.G. Lee and I.K. Hong, “Physical Properties of Synthetic Acrylic Coating Containing Alkoxysilane(in Korean),” *J.*

- Kor. Ind. Eng. Chemistry*, **12** [8] 849-52 (2001).
5. S.J. Lee, J.K. Sung, S.H. Kim, and W.T. Bae, "A Study on the Properties and Fabrications of Eco-Ceramics Paint(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [1] 678-84 (2005).
 6. D.M. Shin and C.N. Kim, "An Experimental Study on the Emission of Volatile Organic Compounds(VOCs) from Indoor Materials," *J. Industrial Liaison Research Institute*, **8** 74-80 (2002).
 7. J.H. Kim and J.J. Lee, "Characteristics of VOCs and Formaldehyde Emissions Concentration from Building Materials(*in Korean*)," *Bull. Nat. Sci. Yong-In*, **7** [1] (2003).
 8. J.J. Yee, S.H. Kim, and S.Y. Choi, "An IAQ Field Survey at Newly Built Classroom By Applying Environment Friendly Materials(*in Korean*)," *Kor. DEPRI*, **27** [1] 61-8 (2005).
 9. K.S. Kim, J.D. Chung, and S.K. Kang, "A Study on the Control and Analysis of VOCs Emission in Paint Booth(*in Korean*)," *J. Kor. KSEE*, **25** [10] 1246-51 (2003).
 10. Aomi Kaihatsu, "Lime Plaster-Containing Adhesive and Hardening Material(*in Jpn*)," JP patent 2000072520, 2000.03.07.
 11. Himeno Rikuo, "Coating Composition(*in Jpn*)," JP patent 2001187876, 2001.07.10.
 12. Aoki Masaru, "Plaster Decoration Technique(*in Jpn*)," JP patent 2002030780, 2002.01.31.
 13. National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, "Moisture Permeable Film Having Humidity Controlling Function and its Manufacturing Method(*in Jpn*)," JP patent 2002143633, 2002.05.21.
 14. Himeno Rikuo, "Method for Stabilizing Dispersion of Plaster Composition in Water(*in Jpn*)," JP patent 2003307009, 2003.10.31.
 15. Inax Corp, "Humidity Conditioning Method and Structure Therefor(*in Jpn*)," JP patent 2003002727, 2003.01.08.
 16. Yamaguchi Prefecture, "Inorganic Coating Composition, Humidity Conditioning Material and Constructional Material Using The Same and Method for Producing Inorganic Coating Composition(*in Jpn*)," JP patent 2003292898, 2003.10.15.
 17. Himeno Rikuo, "Method for Stabilizing Water-Coating Lime Plaster Composition(*in Jpn*)," JP patent 2003305712, 2003.10.28.
 18. Katei Kagaku Kogyo, "Constructional Coating Composition, Constructional Coating, and Method for Constructing Exterior and Interior Decoration of Building(*in Jpn*)," JP patent 2003306614, 2003.10.31.
 19. Murakashi Sekkai Kogyo, "Slaked Lime-Based Coating Material Composition(*in Jpn*)," JP patent 2004123472, 2004. 04. 22.
 20. Murakashi Sekkai Kogyo, "Slaked Lime Based Coating Material Composition(*in Jpn*)," JP patent 2004307259, 2004.11.04.
 21. Himeno Rikuo, "Method for Inhibiting Color Difference of Colored Plaster Coating Resulting From Re-Coating(*in Jpn*)," JP patent 2005002787, 2005.01.06.
 22. Yamaguchi Prefecture, Yakusen Sekkai, and Sanyoo Sooken, "Inorganic Coating Material and VOC-Adsorbing Functional Material Using The Same(*in Jpn*)," JP patent 2005105010, 2005.04.21.
 23. Himeno, Mutsuo, "Coating Composition," WO A1 2002004569, 2002.01.17.
 24. K.J.Lee, Shimizu Prefecture, and Makoto Sawai, "Lime(*in Korean*)," Vol. 11, pp. 49-57, Korea Lime Stone Industry Cooperation, Seoul, 2006.