(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0036533
(43) 공개일자 2022년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/28 (2006.01) *B01D 53/26* (2006.01)
B01D 53/28 (2006.01) *B01J 20/04* (2006.01)
B01J 20/24 (2006.01) *B01J 20/291* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/28047 (2013.01)
B01D 53/261 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0118868
(22) 출원일자 2020년09월16일
심사청구일자 2020년09월16일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
배진우
경기도 양평군 지평면 대평로 343-2
이종인
충청북도 청주시 서원구 남들로35번길 61, 바405호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조해연

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 실시 예를 따르는 누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법은, 금속염화물 및 흡수성 고분자를 준비하는 단계; 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자 사이에 결합을 형성하여 겔화하는 단계;를 포함하고, 상기 흡수성 고분자를 준비하는 단계는, 상기 흡수성 고분자의 OH 기가 카르복시메틸기로 치환되는 정도인 치환도를 고려하여 상기 흡수성 고분자를 선택하는 단계를 포함한다. 상기 겔화하는 단계는 금속염화물의 금속 양이온 및 흡수성 고분자의 친수성 음이온이 결합을 형성하여 겔화하는 것이다.

(52) CPC특허분류
B01D 53/28 (2013.01)
B01J 20/046 (2013.01)
B01J 20/24 (2013.01)
B01J 20/291 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
C09K 3/185 (2013.01)

(72) 발명자
박인서
충청북도 청주시 상당구 영운천로83번길 6, 301호
박정욱
인천광역시 계양구 동양로 100, 한진해모로아파트 303동 1203호
윤재욱
경기도 용인시 수지구 상현로 142 (아이파크 10단지), 1008동 1001호
박수정
충청북도 청주시 청원구 오창읍 구룡6길 7, 302호
우인선
충청북도 청주시 서원구 수곡로27번길 22, 2층
차성경
충청남도 논산시 부창로 80

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345323366
과제번호	LINCPLUS-2020-45
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	4차년도 산학공동기술개발과제
연구과제명	누액방지형 고성능 고분자기반 흡습제 개발 및 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속염화물 및 흡수성 고분자를 준비하는 단계;

상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 금속염화물 및 흡수성 고분자 사이에 결합을 형성하여 겔화하는 단계;를 포함하고,

상기 흡수성 고분자를 준비하는 단계는, 상기 흡수성 고분자의 OH 기가 카르복시메틸기로 치환되는 정도인 치환도를 고려하여 상기 흡수성 고분자를 선택하는 단계를 포함하는,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 겔화하는 단계는 상기 금속염화물의 금속 양이온 및 흡수성 고분자의 친수성 음이온이 결합을 형성하여 겔화하는 것인,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속염화물은 염화칼슘($CaCl_2$)인,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 흡수성 고분자는 상기 금속염화물의 금속 양이온과 이온 가교 반응을 하는 것인,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 흡수성 고분자는 CMC(Carboxymethyl cellulose)인,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 흡수성 고분자를 준비하는 단계는,

치환도에 따른 점도를 기준으로 흡수성 고분자를 선택하는 것인,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계는,

상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 1:0.05 내지 1:1의 질량비로 혼합하는 것인,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계는,

상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 1:0.2 내지 1:0.4의 질량비로 혼합하는 것인,

누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법.

청구항 9

금속염화물 및 흡수성 고분자의 이온 가교 반응으로 형성된 누액방지 겔형 흡습제 조성물 조성물로서,

제1항의 방법으로 제조된 누액방지 겔형 흡습제 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 흡습제는 수분에 대한 친화력이 높은 물질을 포함하여 공기 중의 수분을 흡수하는 기능을 갖는 물질이다. 흡습제는 주로 염화칼슘을 포함하며 공기 중의 습기를 제거하는 제습제, 건조제 및 겨울철 빙판 발생을 방지하는 제설제로 사용된다.

[0004] 그러나, 염화칼슘을 포함하는 종래의 흡습제는 흡수한 수분이 세어 나가는 누액현상이 발생하여 주변의 물건이 젖어버리고, 이로 인해 전자, 정밀, 광학제품 등에서는 부식 문제가 발생하기도 한다.

[0005] 선행기술문헌인 한국특허공개공보 제10-1994-0002336호는 값싸고 우수한 흡수성을 갖는 흡습제를 제공하기 위해 염화칼슘, 광물, 산화물 및 기타 첨가물을 혼합하고, 각 성분의 함량을 한정하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국특허공개공보 제10-1994-0002336호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 높은 수분 흡습률을 가진 누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 고점도의 겔을 형성하여 누액현상을 방지할 수 있다.

[0010] 또한, 점도 및 수분 흡습률을 제어하여 적합한 흡습제를 제조할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시 예를 따르는 누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법은, 금속염화물 및 흡수성 고분자를 준비하는 단계; 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자 사이에 결합을 형성하여 겔화하는 단계;를 포함하고, 상기 흡수성 고분자를 준비하는 단계는, 상기 흡수성 고분자의 OH 기가 카르복시메틸기로 치환되는 정도인 치환도를 고려하여 상기 흡수성 고분자를 선택하는 단계를 포함한다.

[0013] 상기 겔화하는 단계는 금속염화물의 금속 양이온 및 흡수성 고분자의 친수성 음이온이 결합을 형성하여 겔화하는 것이다.

[0014] 상기 금속염화물은 염화칼슘일 수 있다.

[0015] 상기 흡수성 고분자는 CMC(Carboxymethyl cellulose)일 수 있다.

[0016] 상기 흡수성 고분자를 준비하는 단계는, 치환도에 따른 점도를 기준으로 흡수성 고분자를 선택할 수 있다.

[0017] 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 1:0.05 내지 1:1의 질량비로 혼합할 수 있다.

[0018] 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 1:0.2 내지 1:0.4의 질량비로 혼합할 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시 예를 따르는 누액방지 겔형 흡습제 조성물은, 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 실시 예를 따르는 누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법에 의해 제조된 겔형 흡습제 조성물은 높은 수분 흡습률을 가진다.

[0023] 또한, 고점도의 겔을 형성하여 누액현상을 방지할 수 있다.

[0024] 또한, 점도 및 수분 흡습률을 제어하여 적합한 흡습제를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0028] 본 발명의 실시 예를 따르는 누액방지 겔형 흡습제 조성물의 제조방법은, 금속염화물 및 흡수성 고분자를 준비하는 단계; 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자 사이에 결합을 형성하여 겔화하는 단계;를 포함하고, 상기 흡수성 고분자를 준비하는 단계는, 상기 흡수성 고분자의 OH 기가 카르복시메틸기로 치환되는 정도인 치환도를 고려하여 상기 흡수성 고분자를 선택하는 단계를 포함한다.

[0029] 상기 겔화하는 단계는 금속염화물의 금속 양이온 및 흡수성 고분자의 친수성 음이온이 결합을 형성하여 겔화하는 것이다.

[0031] 상기 금속염화물은 염화칼슘($CaCl_2$) 및 염화마그네슘($MgCl_2$) 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 염화칼슘($CaCl_2$)일 수 있다. 상기 금속염화물은 통상적으로 알려진 다양한 방법에 의해 제조된 것일 수 있으며, 특별히 제한하지 않는다. 상기 금속염화물은 공기 중의 수분을 흡수하는 조해성을 가지고 있다. 또한, 상기 금속염화물의 금속 양이온은 상기 흡수성 고분자와 이온 가교 반응을 통해 겔을 형성할 수 있으며, 염화칼슘의 Ca^{2+}가 이러한 겔 형성에 보다 유리하다.

[0033] 상기 흡수성 고분자는 3차원 망상구조를 형성하며 모세관 현상 및 삼투압 현상으로 인해 상기 망상구조 내부로 수분을 흡수할 수 있는 것일 수 있다. 상기 흡수성 고분자는 친수성 음이온, 예를 들면 COO^-를 포함할 수 있고, 상기 음이온들 사이의 반발력으로 망 내부의 공간이 확대되어 많은 양의 수분을 흡수할 수 있고, 금속 양이온과 이온 가교 반응을 통해 겔화할 수 있으며, 이를 통해 누액현상을 방지할 수 있다. 바람직하게 상기 흡수성 고분자는 CMC(Carboxymethyl cellulose)일 수 있다.

[0034] 흡수성 고분자는 상기 금속염화물과 함께 혼합하여 혼합물의 점도를 높임으로써 흡습제가 겔을 형성하도록 한다. 상기 CMC는 금속 양이온과 함께 정전기적 인력을 통해 가교(물리적 가교)를 형성함으로써 높은 점도를 얻을 수 있다.

[0035] 상기 흡수성 고분자가 CMC인 경우, 점도가 7000 cps 이상 내지 10000 cps 이하 범위인 저점도 CMC, 점도가 10000 cps 초과 내지 17000 cps 이하 범위인 중점도 CMC, 점도가 17000 cps 초과 내지 27000 cps 이하 범위인 고점도 CMC 중에서 선택할 수 있다. 상기 CMC의 점도는 CMC의 치환도에 따라 구별될 수 있다. 상기 저점도 CMC의 치환도는 0.5 내지 0.6, 중점도 CMC의 치환도는 0.75 내지 0.85, 고점도 CMC의 치환도는 1.15 내지 1.25일 수 있다.

[0037] 상기 흡수성 고분자를 준비하는 단계는, 상기 흡수성 고분자의 OH 기가 카르복시메틸기로 치환되는 정도인 치환도를 고려하여 상기 흡수성 고분자를 선택하는 단계를 포함할 수 있다. 이는 흡수성 고분자의 치환도에 따른 점도를 기준으로 상기 흡수성 고분자를 선택하는 것일 수 있다. 이를 통해 제조된 겔형 흡습제 조성물의 최종 점도를 제어할 수 있으며, 누액 현상을 효과적으로 방지할 수 있는 겔형 흡습제 조성물을 제조할 수 있다. 흡수성 고분자는 앞서 설명한 바와 같이 CMC 일 수 있으며, 최종 생성되는 흡습제 조성물의 점도 및 누액 현상을 고려하여 저점도 CMC, 중점도 CMC 및 고점도 CMC 중에서 선택할 수 있다.

[0039] 상기 혼합물을 제조하는 단계에서 혼합방법은 금속염화물 및 흡수성 고분자를 혼합하여 균일하게 분산시켜 주는 것이면 특별히 제한하지 않는다.

[0040] 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 1:0.05 내지 1:1의 질량비로 혼합할 수 있고, 바람직하게는 상기 금속염화물 및 흡수성 고분자를 1:0.2 내지 1:0.4의 질량비로 혼합할 수 있다. 이경우, 생성된 겔형 흡습제가 25000 cps 내지 35000 cps 수준의 점도를 유지하면서도 350% 이상의 수분 흡습률을 보일 수 있다.

[0042] 상기 금속염화물의 금속 양이온 및 흡수성 고분자의 친수성 음이온이 결합을 형성하여 겔화하는 단계는, 상기 금속염화물의 금속 양이온 및 흡수성 고분자의 친수성 음이온이 정전기적 인력에 의한 결합을 통해 물리적 가교를 형성하여 겔화할 수 있다. 상기 흡수성 고분자는 3차원 망상구조를 형성하여 모세관 현상 및 삼투압 현상으로 인하여 망상구조 내부로 수분을 흡수할 수 있다. 상기 흡수성 고분자는 친수성 음이온(COO^-)들 사이의 반발력으로 인해 망상구조의 내부 공간이 팽창하고, 많은 양의 수분을 흡수할 수 있고, 금속 양이온과 이온 가교 반응을 통해 겔화할 수 있으며, 이를 통해 누액현상을 방지할 수 있다.

[0043] 본 단계는 혼합물의 온도가 40 내지 60℃가 되도록 하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 습도는 80 내지 95% RH로 유지할 수 있으며, 100 내지 150 시간 동안 상기 분위기를 유지하여 반응시킬 수 있다. 이를 통해 금속염화물 및 흡수성 고분자 사이에 효과적인 가교가 형성되어 누액방지 효과를 높일 수 있고 겔을 안정적으로 형성할 수 있다. 본 단계는 외부와 밀폐된 항온항습기에서 수행될 수 있다.

[0045] 수분 흡습률 및 점도의 측정

[0046] 누액방지 겔형 흡습제의 수분 흡습률은 시료 초기의 무게 및 수분과 반응한 후의 시료 무게를 측정하여 아래의 식으로 계산하였다.

[0047] 수분 흡습률(%) = $((W_1 - W_0) / W_0) \times 100$

[0048] W_0: 수분과 반응하기 전의 전체 시료의 무게

[0049] W_1: 수분과 반응한 후의 전체 시료의 무게

[0051] 누액방지 겔형 흡습제의 점도는 브룩필드 점도계를 사용하여 25℃, 100rpm 조건에서 측정하였다.

[0053] 실시 예1

[0054] 염화칼슘 5g 및 치환도가 1.20이고 점도가 24600 cps인 고점도 CMC(판매사: Zibo jinsheng international trading Co., Ltd.) 3g을 혼합하여 혼합물을 제조하고 무게를 측정하였다. 다음으로 상기 혼합물을 항온항습기에 넣고 50 ℃, 90 % RH 조건에서 120시간 동안 유지하여 수분과 반응시킨 후 무게를 측정하여 겔형 흡습제의 수분 흡습률을 계산하고, 점도를 측정하였다.

[0056] 실시 예2

[0057] 혼합물 제조에 염화칼슘 10 g 및 고점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0059] 실시 예3

[0060] 혼합물 제조에 염화칼슘 20 g 및 고점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0062] 실시 예4

[0063] 혼합물 제조에 염화칼슘 40 g 및 고점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0065] 실시 예5

[0066] 혼합물 제조에 염화칼슘 5 g 및 치환도가 0.80이고 점도가 13700 cps인 중점도 CMC(판매사: Bondwell) 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0068] 실시 예6

[0069] 혼합물 제조에 염화칼슘 10 g 및 중점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예5와 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0071] 실시 예7

[0072] 혼합물 제조에 염화칼슘 20 g 및 중점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예5와 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0074] 실시 예8

[0075] 혼합물 제조에 염화칼슘 40 g 및 중점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예5와 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0077] 실시 예9

[0078] 혼합물 제조에 염화칼슘 5 g 및 치환도가 0.55이고 점도가 8200 cps인 저점도 CMC(판매사: Shanghai Jiuhe Import & Export Co., Ltd) 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0080] 실시 예10

[0081] 혼합물 제조에 염화칼슘 10 g 및 저점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예9와 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0083] 실시 예11

[0084] 혼합물 제조에 염화칼슘 20 g 및 저점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예9와 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0086] 실시 예12

[0087] 혼합물 제조에 염화칼슘 40 g 및 저점도 CMC 3g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예9와 동일하게 수행하여 겔형 흡습제를 제조하였다.

[0089] 비교 예1

[0090] 혼합물 제조에 염화칼슘 5 g을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일하게 수행하여 흡습제를 제조하였다.

[0092] 비교 예2

[0093] 혼합물 제조에 염화칼슘 10 g을 사용한 것을 제외하고는 비교 예1과 동일하게 수행하여 흡습제를 제조하였다.

[0095] 비교 예3

[0096] 혼합물 제조에 염화칼슘 20 g을 사용한 것을 제외하고는 비교 예1과 동일하게 수행하여 흡습제를 제조하였다.

[0098] 비교 예4

[0099] 혼합물 제조에 염화칼슘 40 g을 사용한 것을 제외하고는 비교 예1과 동일하게 수행하여 흡습제를 제조하였다.

[0101] 실시 예1 내지 12 및 비교 예1 내지 4의 수분 흡습률 및 점도는 아래의 표 1과 같다.

표 1

[0102]

	염화칼슘(g)	고점도 CMC (g)	중점도 CMC (g)	저점도 CMC (g)	수분 흡습률 (%)	점도 (cps)
실시 예1	5	3	-	-	331	61700
실시 예2	10	3	-	-	351	33800
실시 예3	20	3	-	-	377	18500
실시 예4	40	3	-	-	389	10200
실시 예5	5	-	3	-	351	51700
실시 예6	10	-	3	-	369	27700
실시 예7	20	-	3	-	388	14900
실시 예8	40	-	3	-	394	8300
실시 예9	5	-	-	3	365	46900
실시 예10	10	-	-	3	382	24800
실시 예11	20	-	-	3	402	13100
실시 예12	40	-	-	3	414	7800
비교 예1	5	-	-	-	394	-
비교 예2	10	-	-	-	408	-
비교 예3	20	-	-	-	416	-
비교 예4	40	-	-	-	420	-

[0103] 흡수성 고분자를 포함하지 않은 비교 예1 내지 4는 겔화가 진행되지 않았으며, 누액방지 효과가 없다. 흡수성 고분자를 포함한 실시 예1 내지 12는 겔화가 진행되었다. 이중 실시 예2, 6, 10의 경우 점도가 25000 내지 35000 cps 수준으로 충분히 겔화되었으며 누액방지 효과가 충분함을 알 수 있다. 또한, 이경우 수분 흡습률이 350 내지 400으로 흡습제로서 충분한 수분 흡습률을 가짐을 알 수 있다.

[0105] 본 발명의 실시 예를 따르는 누액방지 겔형 흡습제 조성물은, 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.