



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월23일
 (11) 등록번호 10-1321160
 (24) 등록일자 2013년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
B01D 53/04 (2006.01) *B01J 47/00* (2006.01)
B01J 47/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7002720
 (22) 출원일자(국제) 2007년07월10일
 심사청구일자 2011년09월22일
 (85) 번역문제출일자 2009년02월10일
 (65) 공개번호 10-2009-0048448
 (43) 공개일자 2009년05월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/057035
 (87) 국제공개번호 WO 2008/009588
 국제공개일자 2008년01월24일
 (30) 우선권주장
 10 2006 033 541.4 2006년07월20일 독일(DE)

(73) 특허권자
 아르테미스 콘트롤 아게
 스위스 씨에이치-8610 유스테르 세스트라세 147
 (72) 발명자
 카메스, 조스트
 스위스 체하-8635 두른텐 부엘스트라세
 (74) 대리인
 강철중, 김윤배

(56) 선행기술조사문헌

KR100705281 B1
 KR1019940011054 A
 KR1020050096844 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 흡착성 필터 재료

(57) 요 약

이온 교환 재료를 포함하는, 공기로부터 산 및 산 형성 물질 흡착용 흡착성 필터 재료가 존재한다. 이온 교환 재료는 탄산수소 형태의 강알칼리성 음이온 교환 수지 60 중량% 이상과 H 형태의 양이온 교환 수지 15 중량% 이하를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 탄산수소 형태의 강알칼리성 이온 교환 수지 60 중량% 이상 100 중량% 미만의 비율; 및
 - b) H-형태의 양이온 교환 수지 0 중량% 초과 15 중량% 이하의 비율:
- 을 포함하는 이온 교환 재료를 포함하는, 공기로부터 산 및 산 형성 물질을 흡착하기 위한 흡착성 필터 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 수산화물 형태의 교환 수지를 0 중량% 초과 20 중량% 미만의 비율로 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착성 필터 재료가 폴리머 매트릭스에 결합된, 20 - 40 중량%의 수분 함량 비율을 나타내는 흡착성 필터 재료인 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이온 교환 재료가 구형 또는 섬유 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 구형은 0.5 - 0.8 mm의 평균 직경을 나타내는 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

- a) 탄산수소 형태의 강알칼리성 음이온 교환 수지 68 중량%;
- b) 수산화물 형태의 강알칼리성 음이온 교환 수지 17 중량%;
- c) H-형태의 양이온 교환 수지 15 중량%; 및
- d) 필터 재료의 총량을 기준으로 25 중량%의 수분 함량 비율을 포함하는 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착성 필터 재료가 지지 구조체에 병합되는 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 지지 구조체는 망상의 오픈 셀화 폴리머 폼(foam)인 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 흡착성 필터 재료가 공기 투과성(permeable)의 캐리어 부직포와 공기 투과성 커버 부직포 사이에 접착되는 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 흡착성 필터 재료가 지지 네트의 단면 또는 양쪽 면에 이차원적으로 적용되는 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 11

제10항에 있어서, 지지 네트는 2 mm의 구멍을 가지는 오픈 메쉬화된 네트인 것을 특징으로 하는 흡착성 필터 재료.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 따른 필터재료를 포함하는 흡착성 필터의 제조 방법으로서, 상기 방법은 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 2성분 반응성 접착제로 망상의 폴리우레탄 폼을 회복하는 단계; 및
- 폼 구조체에 필터 재료를 적용하는 단계.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 따른 필터 재료를 포함하는 필터체.

청구항 14

제13항에 따른 필터체를 사용하여 공기 흐름을 정화시키는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 흡착 성질을 가진 재료에 관련된 것이다. 특히, 본 발명은 산 및 산 형성 물질을 위한 이러한 재료에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 상기 재료로 부터 생성된 필터 성분에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 공기로부터 원하지 않는 미량의 산 또는 산 형성 물질을 제거하는 것은 개인 및 물체 보호 적용 뿐만 아니라 여러 산업적 적용에서도 매우 중요하다.

[0003] 산 또는 산 형성 물질은 물체의 표면에 부식 또는 다른 파괴적 결과를 가져와 온전한 물체를 손상시키거나 영구적으로 파괴시킬 수 있다.

[0004] 그러한 산 형성 물질의 예는 화석 연료의 연소에 의해 발생되는 이산화황이다. 발생된 이산화황은 대기 중으로 방출되고 결국 신선한 공기와 혼합되고 그리고나서 신선한 공기 공급의 일부로서 희석된 형태로 구조물(buildings)로 다시 들어간다.

[0005] 표면 위에서 또는 수분 필름과 결합하여, 이산화황은 아황산으로 변형되고, 이후에는 황산으로 변한다. 알칼리 물질인 암모니아와 결합하여 염이 생성되고, 이것은 예를 들면, 반도체 생산에서 조명 마스크와 같은 광학 성분의 표면에의 황산 암모늄 결정의 형태이고 생산 공정 동안에 상당한 방해를 야기할 수 있다.

[0006] 산에 대한 다른 예들은 금속 및 비-금속 표면 모두를 공격하는 염화수소(HCl)와 불화수소(HF)이다. 예를 들면 불화수소(HF)는 미립자 여과를 위한 클린룸 필터 시스템에 일반적으로 사용되는 유리 섬유 구조체를 공격한다. 불화수소는 부분적으로 유리 섬유의 봉소 성분과 반응하여 공기 중으로 빠져나갈 수 있는 휘발성 성분인 삼불화봉소화물을 만들고, 제조 공정 동안 실리콘 기반의 반도체 구조체에 원하지 않는 도핑(doping) 효과를 야기할 수 있다.

[0007] 손상된 물체들의 예는, 몇 가지만 언급하면, 반도체 제조 및 처리에서의 금속성 또는 반도체 구조물 및 기판 표면뿐 아니라 일반용 또는 예술용의 대리석 또는 에나멜과 같은 무기물 구성을 갖는 물체의 표면이다.

[0008] 산 또는 산 형성 물질이 발생할 수 있는 추가적 분야는, 예를 들면 화재 또는 재해 동안 산성, 부식성의 기체의 흡입과 관련한 호흡용 공기 또는 호흡용 보호물이다. 전형적인 예는 폴리염화비닐(PVC)과 같은 플라스틱을 함유한 염화물의 연소 동안의 염화수소(HCl) 방출이다.

[0009] 기류로부터 산 및 산 형성 물질을 제거하는 것에 대한 수많은 공정들이 기재되어 있다.

[0010] 당해 기술의 수준에 따르면, 대부분의 공정들은 산성기체가 그 표면에 중간적으로 보존되는, 변성되지 않거나 또는 화학적으로 변성된 탄소를 기재로 하고, 그리고 화학적 변성에 의하여, 안정하고 비-휘발성 생산물이 생산되어질 수착재료를 필요로 한다.

- [0011] 활성화 탄소에 대한 수착의 단점은, 믿을 수 있고 효과적인 공정을 달성하기 위해, 항상 적정 온도와 습도 조건에서 표면 증착 대 전체 공극 부피의 비율이 잘 제어되어야 한다는 것이다. 게다가 이와 같은 활성 탄소 시스템에서는 공극 구조 때문에 유기성, 소수화 물질의 원하지 않는 동반-흡착이 발생하고, 이는 산에 대한 흡착능을 제한할 수 있을 뿐만 아니라 완전히 막을 수 있고, 이것은 자주 발생하며 성능의 예상 및 조절을 허용하지 않는다.
- [0012] 활성화 탄소 상에서 일어나는 수착 공정의 또 다른 단점은, 활성화 탄소 코어로의 수송 단계, 공극으로의 이동 단계, 중간 저장 단계 및 화학 반응 단계를 포함하는 다-단계 공정이라는 점이다. 비록 이 공정이 반응 엔탈피에 의해 열역학적으로 지원되더라도, 일련의 몇몇 단계들은 운송 동력학으로 인해 매우 느리게 진행될 수 있고, 이것은 결과적으로 비교적 불량한 수착 성능을 가져온다.
- [0013] 원하지 않고 조절 불가능한 반응이 활성화 탄소의 표면에서 발생할 수 있고, 표면 반응에 의해 무해하거나 온화한 활성 물질이 더 산화된, 부식성 물질로 변할 수 있다는 것이 또한 발견되었다. 하나의 예는 활성화 탄소의 표면에서 이산화질소(NO_2)의 아질산(HNO_2)으로의 부분적인 변환이다.
- [0014] 특히 EP 0 991 470 B1은 공기 투과성이 높은 이온 교환 구(sphere)가 부착된 3차원 캐리어를 포함하는, 이산화황이나 암모니아와 같은 기체성 산성 물질의 공기 흐름을 정화하기 위한 공기 청정용 필터를 기재하였고, 상기 캐리어는 구멍이 크고, 망상의 폴리올레핀 폼이고 이온 교환 구의 부착은 가열을 통해 이루어진다. 이온 교환 구는 강알칼리성 음이온 교환 수지 또는 강산성 양이온 교환 수지일 수 있다.
- [0015] 특히 WO 01/70391은 캐리어 층 및 이 캐리어층과 연결된 흡착 재료의 첫번째 층을 포함하는, 흡착 특성을 가진 필터 재료를 기재한다. 게다가, 필터 재료는 두 번째 또는 두 번째와 세 번째 흡착 층을 포함하고, 상기 모든 각각의 흡착 층은 하나의 전체 흡착층을 형성한다. 흡착층들 중 하나 또는 둘은 바람직하기는 주입된 활성화 탄소 재료로 구성된다. 추가적으로 흡착층들의 하나 또는 둘은 바람직하기는 이온 교환 재료로 구성된다. 이온 교환 수지의 실행은 필터 재료의 높은 효능과 함께 큰 장점이 될 수 있는 수명의 연장을 야기한다.
- [0016] 본 명세서에 설명된 기술의 단점들은 재료 내의 활성화 탄소 성분에 대한 이전에 언급된 단점들로부터 야기된다. 더욱이, 암모늄 환경에서의 교환 수지는 이산화황(SO_2)과 같은 산 형성 물질과 결합시 불량한 성능을 나타내는 것으로 알려졌다. 강알칼리성 OH-함유 음이온 교환 수지는 폴리머 구조의 지속적인 분해 공정으로 인하여 휘발성 암모늄 화합물을 지속적으로 생산하기 때문에 화학적 및 열적 불안정성을 보인다.
- [0017] 상기한 단점들은 기재된 재료들이 요구되는 산 및 산 형성 물질의 광범위- 제거에 부적절하다는 것을 나타낸다. 추가의 단점은 거주용 빌딩 또는 생산 지역에서의 환기 시스템에는 사용이 불가능한 재료인 매우 강한 악취 물질인 아미노 화합물이 방출되는 것이다.
- [0018] 그러므로 이러한 방출은 호흡 보호의 구역에서 뿐 아니라 화합물의 방출이 공정 붕괴를 야기할 수 있는 반도체 제조 구역에서도 기재된 재료의 사용을 막는다.

발명의 상세한 설명

- [0019] 발명의 요약
- [0020] 본 발명의 목적은 빠른 수송의 메커니즘으로 인해, 공기로부터 산 및 산 형성 물질을 높은 흡착 효율로 결합하는 재료를 제공하는 것이다.
- [0021] 본 발명의 다른 목적은 깨끗한 공기를 위한 현재의 엄격한 규격을 따르는 재료를 제공하는 것이다.
- [0022] 이러한 목적과 추가의 목적들은 제1항에 따른 필터 재료로 해결된다. 추가적으로 이로운 구현예는 독립항으로 기재된다.
- [0023] 발명의 상세한 설명
- [0024] 본 발명에 따르면, 필터 재료는, 특히 탄산수소 형태로 생성된 강알칼리성 4가 음이온 교환 수지 60 중량% 이상 100 중량% 미만을 포함하고, H-형태의 양이온 교환 수지 0 중량% 초과 15 중량% 이하를 포함한다.
- [0025] 이러한 재료들은 미량원소의 방출이나 원하지 않는 다른 물질의 형성이라는 단점없이 산 및 산 형성 물질의 여과에서 높은 효율을 나타낸다.
- [0026] 바람직한 구현예에서 이 흡착성 필터 재료는 폴리머 매트릭스(이온 교환 수지)에 결합된 25 중량%의 수분 함량

을 포함하고 상기한 화학적 수착 기능은 20 중량% 또는 40 중량%의 수분 함량에서도 또한 실현될 수 있다.

- [0027] 본 발명에 기재된 이온 교환기의 재료들은 바람직하기는 0.5 - 0.8 mm의 그레인 직경을 포함하고, 상기 0.5 - 0.6 mm의 평균 그레인 직경을 가진 재료들이 특히 바람직하다.

실시예

- [0028] 본 발명에 따른 예는 탄산수소 형태의 음이온 교환 수지 68 중량%, 수산화물 형태의 음이온 교환 수지 17 중량%, H-형태의 양이온 교환 수지 15 중량%의 혼합물을 포함하는 재료이다. 혼합물은, 이것의 효능을 시험하기 위해 실행될 때, 이온 교환기(ion exchanger: 이온교환 활성을 지닌 활성기)의 총 중량을 기준으로 25 중량%의 수분 함량을 나타낸다. 기재된 재료는 완전한 무취였다.

- [0029] 1cm 길이의 재료 샘플을 테스트 기구, 예를 들면 수착 칼럼에서, 침전에 대한 역동적 수착능, 즉 흐름 조건을 시험하기 위한, 이산화황에 대한 침전 테스트의 형태로 분석하였다. 이 분석을 위해, 23°C, 50% 상대 습도의 맑은 공기 중 이산화황 20 ppmv의 혼합물을 재료 샘플에 통과시켰다. 베드 교환 속도는 시간당 122,000 교환이었다.

- [0030] 이산화황에 대한 상기 재료의 침전능은 92% 였고 120분 동안 90% 넘게 유지되었다.

- [0031] 본 발명에 따른 또 다른 재료를 양이온 교환 수지 11 중량% 및 탄산수소 형태의 음이온 교환 수지 89 중량%의 혼합물로 제조하였다. 폴리머 혼합물의 평균 수분 함량은 전체 질량을 기준으로 26 중량%였다. 재료 샘플을 1cm 높이의 수착 컬럼에 주입하였고, 테스트 공기에 이산화황의 10 ppmv를 동시에 첨가하면서 23°C, 50% 상대 습도에서 0.7 m/s의 속도의 테스트 공기를 흘려보냈다. 이 구체적인 샘플의 침전의 개시 정도는 95% 이상이었다.

- [0032] 완전한 성능을 얻기 위해, 본 발명에 따른 재료들을 바람직하기는 지지 구조체로서 병합된다. 이는 예를 들면, 그 위에 얇은 접착 필름이 부착된 PE-PU 또는 폴리에테르 기저의 망상의 오픈 셀 폴리머 폼(foam)을 통해 실현될 수 있다.

- [0033] 본 발명에 따른 이와 같은 재료의 예는 첫번째 단계에서 2 성분 PU-반응성 접착제로 망상의 PE-폴리우레탄 폼의 20 mm 강한 기재를 피복하여 재료의 표면과 깊은 곳에 있는 모든 바(bar: 폴리우레탄 폼의 망상조직에 있어 인대처럼 생긴 막대기)들이 접착 필름으로 피복되도록 하여 제조되었다. 이 후의 단계에서, 탄산 수소 형태의 음이온 교환 수지 68 중량%, 수산화물 형태의 음이온 교환 수지 17 중량%, 및 H-형태의 양이온 교환기 15 중량%의 혼합물을 포함하는 재료가 구조에 산재되었고 PE-PU 폼에 접착되어 적소에 고정되었다. 접착제의 경화 상(phase) 후 그리고 남아있는 수분 함량을 고려하여, 폼 기판은 이온 교환 혼합물을 약 2,800 g/m² 함유했다.

- [0034] 상기 재료의 성능을 클린룸 환경에서 테스트하였다.

- [0035] 카세트형으로 형성된 필터 성분을 필터 천장의 입구 쪽에 배치하였다. 상기 성분을 통하여 얻어진 평균 공기 속도는 1 m/s였다. 테스트 동안 여과되지 않은 공기 중에서 성분들에 대한 침전능을 시험하였고, 다음의 평균 농도를 얻었다:

- [0036] 이산화황: 0.5 ppbv, 산화 질소: 6.1 ppbv, 염화수소: 0.2 ppbv.

- [0037] 이산화질소에 대해서는 통계적으로 유의적인 침전은 발견되지 않은 반면, 이산화황에 대해, 80% 이상의 침전 효능이 발견되었고, 염화수소에 대해, 75% 이상의 침전효능이 발견되었다. 상기한 테스트는 악취 방출에 의한 공정의 어떠한 방해도 없이 수행되었다.

- [0038] 추가적인 바람직한 적용 형태는, 예를 들면 상호연결된 섬유의 미세한 구조상의 공기 투과성(permeable)의 캐리어 부직포와 공기 투과성의 커버 부직포 사이에 위치하는, 직물 구조 중의 필터 재료의 병합물이다.

- [0039] 하나의 예에서, 탄산수소 형태의 음이온 교환 수지 70 중량%, 수산화물 형태의 음이온 교환 수지 17 중량%, 및 H-형태의 양이온 교환 수지 13 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 재료의 혼합물이 잔여 수분 함량이 28 중량%인 침출(percolated) 형태 (수분 함량이 28 중량%이어서 쏟아 부을 수 있도록 가공된 형태)로 생성되었다. 이 재료는 층 내에 반응성 접착제의 극도로 얇은 필라멘트를 통해 직물 기질 위에 두께 1.6 mm의 층 형태로 공정 단계에서 접착되었고, 성긴 폴리스(fleece) 재료로 영구적으로 피복되었다.

- [0040] 이 방법으로 제조된, 혼합 베드 함량이 540 - 560 g/m²인 필터 화합물 재료에 대해 산 형성 기체에 대한 침전능을 시험하였다.

- [0041] 이런 이유로, 맑은 공기 중의 10 ppmv의 이산화황의 혼합물을 테스트 기구에 위치한 재료 샘플을 통해 50% 상대 습도, 23°C에서 7 cm/s의 유속으로 통과시켰다. 상기 재료 샘플은 93.5%의 침전능을 나타내었고, 90분 동안 변하지 않고 유지되었다.
- [0042] 다른 실험에서, 맑은 공기 중의 10 ppmv의 산화질소 혼합물을 테스트 기구에 위치한 재료 샘플을 통해 50% 상대 습도, 23°C에서 7 cm/s의 유속으로 통과시켰다. 이 재료 샘플은 산화 질소에 대한 어떠한 침전능도 나타내지 못했을 뿐 아니라, 일산화질소 뿐 아니라 아질산의 질산의 형성도 발견되지 않았고, 이것은 원하는 행동 (behavior)을 나타내었다.
- [0043] 또 다른 예에서 혼합된 베드의 함량이 $550 \pm 20 \text{ g/cm}^2$ 인 상기의 필터 화합물 재료를 기재로 하는 클린룸 공정에서 적용하기에 적합한 필터 구성요소를 주름진 구조의 형태로 제조하였다.
- [0044] 예시적으로 기재된 성분은 높이 60 mm의 주름진 포장의 형태인 상기 재료를 포함하고, 주름들의 모서리 사이의 거리는 지지 도구를 통해 9 mm로 맞춰졌다.
- [0045] 카세트형 필터 구성요소를 필터 천장의 가공되지 않은(raw) 신선한 공기가 닿는 면에 배치하였다. 성분을 통과하는 공기의 속도는 5 cm/s의 혼합 베드의 통과 흐름 속도가 되었다. 본 실시예에서, 여과되지 않은 공기 중의 성분들에 대한 침전능을 조사하였고, 다음과 같은 평균 농도를 나타내었다:
- [0046] 이산화황 0.8 ppbv, 이산화질소 5.2 ppbv, 염화수소: 0.2 ppbv.
- [0047] 이산화질소에 대한 통계적으로 유의적인 침전은 발견되지 않은 반면, 이산화황에 대해 90% 이상의 침전능을 발견하였고, 염화수소에 대해 85%의 침전능을 발견하였다. 상기 테스트는 악취 방출에 의한 공정의 어떠한 방해도 없이 수행되었다.
- [0048] 또 다른 예에서, 탄산수소 형태의 음이온 교환 수지 75 중량%, 수산화물 형태의 음이온 교환 수지 10 중량%, 및 H-형태의 양이온 교환 수지 15 중량%를 포함하는 본 발명에 따른 재료의 혼합물은 잔여 수분 함량이 25 중량%인 침출 형태 (수분 함량이 25 중량%이어서 쏟아 부을 수 있도록 가공된 형태)로 생성되었다. PU 반응성 고온-융용 접합제의 접착점들을 약 2 mm의 직사각형 구멍을 갖는 성길게 메쉬된, 고정된 직물 (지지네트)의 단면 또는 양쪽 면에 이차원적으로 직물 인쇄 공정을 통해 인쇄하였다. 그 직후, 본 발명에 따른 혼합물을 증착시키고, 상기 접착제 입자를 상기 접착점들의 위치에 단일 층의 형태로 접착하였다. 생성된 극히 공기 투과성인 지역 구조체는 1.2 mm의 두께에서 $250 \pm 30 \text{ g/m}^2$ 의 흡착제 하중(charge)을 나타내었다. 재료로부터 직경이 105 mm인 테스트 샘플 3개를 찍어내었고, 세 개의 층들을 각각의 상부에 놓고 테스트 기구에 고정하였다. 성능 테스트를 2 cm/s의 흐름 통과 속도의, 공기 중의 5 ppmv 이산화황의 혼합물로 수행하였고, 상기 공기는 23°C, 50% 상대 습도에 있었다. 이산화황에 대한 침전능은 95%였다.