



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2012-0130554

(43) 공개일자

2012년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08J 3/02 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2011-0048567

(22) 출원일자

2011년05월23일

심사청구일자

2011년05월23일

(71) 출원인

이창호

충청남도 서산시 해미면 해운로 227-17

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이영석

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호 (전민동, 엑스포아파트)

김진훈

대전광역시 유성구 궁동로18번길 63, 404호 (궁동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이동희

전체 청구항 수 : 총 9 항

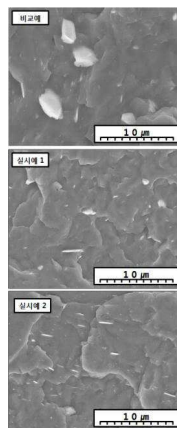
(54) 발명의 명칭 **고분자 내에서 일라이트의 분산성 향상 방법**

(57) 요약

고분자 내에서 일라이트의 분산성을 향상시키는 방법이 개시된다.

본 발명에 의한 일라이트의 분산성 향상 방법은, (1) 용매에 실란계 화합물을 가하여 복합용액을 제조하는 제1단계; (2) 상기 제1단계를 통하여 제조된 복합용액에 일라이트를 가하고 반응시키는 제2단계; 및 (3) 상기 제2단계를 통하여 복합용액과 반응된 일라이트를 세척 및 건조시키는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

정의경

대전광역시 유성구 온천로 59, 1814호 (봉명동, 동아벤처타워)

이창호

충청남도 서산시 해미면 해운로 227-17

서경원

충청남도 서산시 문화로 131, 103동 1304호 (읍내동, 동신아파트)

지주현

충청남도 서산시 대서동11길 6, 302호 (동문동, 수련빌라)

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 용매에 실란계 화합물을 가하여 복합용액을 제조하는 제1단계;
- (2) 상기 제1단계를 통하여 제조된 복합용액에 일라이트를 가하고 반응시키는 제2단계; 및
- (3) 상기 제2단계를 통하여 복합용액과 반응된 일라이트를 세척 및 건조시키는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제3단계 이후에

- (4) 상기 제3단계를 통하여 세척 및 건조된 일라이트를 반응기 내에 투입하고, 반응기 내에 불소가스를 주입하여 일라이트와 불소가스를 반응시키는 제4단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 실란계 화합물은 알킬트리알콕시실란계 화합물인 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 알킬트리알콕시실란계 화합물은 메틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1단계를 통하여 제조되는 복합용액은 용매 100 중량부를 기준으로 실란계 화합물 0.5 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2단계를 통하여 이루어지는 반응은 15 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 제4단계에서 이루어지는 일라이트와 불소가스의 반응은 반응기 내 불소가스의 압력이 0.1 내지 3 bar의 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 제4단계를 통하여 이루어지는 반응은 15 내지 200℃의 온도범위에서 0.1 내지 1 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 제4단계에서 반응기 내부로 불소가스를 공급함에 있어서, 불소가스의 공급은 반응기의 압력이 0.01 내지 0.2 bar/min의 속도로 증가되도록 이루어지는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 일라이트의 분산성 향상 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다양한 기능성을 부여하기 위하여 고분자에 혼합되는 일라이트에 실란계 화합물을 포함하는 복합용액과의 반응 및 불소가스의 반응을 통하여 고분자 내에서 일라이트의 분산성을 향상시킬 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 고분자 내에 기능성을 부여하기 위하여 다양한 시도들이 있어 왔다. 제조되는 제품의 목적하는 바에 따라 부여하기 위한 기능성이 결정되며, 상기 기능성을 구현하기 위하여 고분자 내에 다양한 첨가물을 혼합하는 것에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다.
- [0003] 상기 기능성은 난연성 부여, 항균 효과 부여, 원적외선 방출 기능, 물성 보강 효과 등을 들 수 있는데, 최종 목적하는 제품의 용도 및 형상에 따라 다양한 소재의 첨가물이 활용된다.
- [0004] 일라이트(illite)는 국내 매장량이 많고, aspect ratio도 크며, 항균 효과, 원적외선 방출 기능이 우수한 것으로 알려져 있어, 그 활용 가능성이 주목받고 있다.
- [0005] 그러나 현재 알려진 방식으로 일라이트를 고분자 내에 첨가하여 고분자 복합체를 제조하는 경우 일라이트가 고분자 내에서 분산이 제대로 되지 않아 여러 문제점을 지니고 있다. 즉, 일라이트를 고분자에 혼합하여 고분자 복합체를 제조하는 경우, 기능성의 부여 이외에도 물성, 성형가공성 등을 충족하여야 하지만 분산이 제대로 되지 않을 경우에는 기능성 부여 효과가 떨어짐은 물론 물성 및 성형가공성이 떨어지는 문제가 있게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 고분자에 혼합되는 일라이트에 실란계 화합물을 포함하는 복합용액과의 반응 및 불소가스와의 반응을 통하여 고분자 내에서 일라이트의 분산성을 향상시킬 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 고분자 내에서 일라이트의 분산성을 향상시키는 방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 일라이트의 분산성 향상 방법은,
- [0008] (1) 용매에 실란계 화합물을 가하여 복합용액을 제조하는 제1단계;
- [0009] (2) 상기 제1단계를 통하여 제조된 복합용액에 일라이트를 가하고 반응시키는 제2단계; 및
- [0010] (3) 상기 제2단계를 통하여 복합용액과 반응된 일라이트를 세척 및 건조시키는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0011] 또한 본 발명은 상기 제3단계 이후에 (4) 상기 제3단계를 통하여 세척 및 건조된 일라이트를 반응기 내에 투입하고, 반응기 내에 불소가스를 주입하여 일라이트와 불소가스를 반응시키는 제4단계;를 추가로 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0012] 상술한 바와 같은 본 발명에 의할 경우, 일라이트를 실란계 화합물을 포함하는 복합용액과의 반응 및 불소가스와 반응시킴으로서 고분자 내에서 분산성이 향상된 일라이트를 얻을 수 있게 된다.
- [0013] 따라서 분산이 원활히 이루어지지 않아 기능성 및 물성이 저하되던 종래와 달리 다양한 기능성 부여가 가능하면서도 물성도 보강된 고분자 복합체를 제조할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 에폭시/일라이트 혼합액의 투과량 측정 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편의 SEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편의 인장강도 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 본 발명은 고분자 내에서 일라이트의 분산성을 향상시키는 방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 일라이트의 분산성 향상 방법은,
- [0017] (1) 용매에 실란계 화합물을 가하여 복합용액을 제조하는 제1단계;
- [0018] (2) 상기 제1단계를 통하여 제조된 복합용액에 일라이트를 가하고 반응시키는 제2단계; 및
- [0019] (3) 상기 제2단계를 통하여 복합용액과 반응된 일라이트를 세척 및 건조시키는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 제3단계 이후에 (4) 상기 제3단계를 통하여 세척 및 건조된 일라이트를 반응기 내에 투입하고, 반응기 내에 불소가스를 주입하여 일라이트와 불소가스를 반응시키는 제4단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 용매는 실란계 화합물을 분산 또는 용해시킬 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하나 공정의 효율 및 안정을 고려할 때 증류수를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 실란계 화합물은 일라이트를 개질시킬 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 이의 구체적인 예를 들어보면, 메틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 알킬트리알콕시실란계 화합물 또는 상기 알킬트리알콕시실란계 화합물의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0023] 상기 실란계 화합물은 상기 용매 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 10 중량부가 포함되는 것이 바람직한데, 실란

계 화합물의 혼합비가 상기 하한치 미만인 경우에는 일라이트의 유기화 개질 및 층간 거리 증가가 충분하지 못하여 개질 후에도 일라이트의 분산성 향상이 미미할 우려가 있어 바람직하지 않고, 실란계 화합물의 혼합비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 일라이트의 표면에 긴 알킬 사슬을 가지는 실란계 화합물이 과도하게 도입되어 오히려 제조되는 고분자의 물성을 저하시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0024] 상기의 과정을 통하여 제조된 복합용액은 다음 단계를 통하여 일라이트와 반응을 하게 된다. 즉, 상기 제2단계를 통하여 복합용액과 일라이트를 반응시키게 되는데, 이때 복합용액과 일라이트의 혼합비는 상기 복합용액 100 중량부를 기준으로 일라이트 1 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 일라이트의 혼합비가 상기 하한치 미만일 경우에는 일라이트의 표면에 긴 알킬 사슬을 가지는 실란계 화합물이 과도하게 도입되어 오히려 제조되는 고분자의 물성을 저하시킬 우려가 있어 바람직하지 않으며, 일라이트의 혼합비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상대적으로 적은 복합용액으로 인하여 일라이트의 유기화 개질 및 층간 거리 증가가 충분하지 못하여 개질 후에도 일라이트의 분산성 향상이 미미할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0025] 또한 상기 반응은 15 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 24시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 온도와 반응시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 복합용액과 일라이트의 반응이 충분히 일어나지 않을 우려가 있고, 온도와 반응시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 실란 분자끼리 반응하여 불순물로 작용할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0026] 상기와 같은 과정을 통하여 복합용액과 반응이 이루어진 일라이트는 다음 단계에서 세척 및 건조하는 과정을 거치게 된다. 세척 및 건조 공정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 공지의 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.

[0027] 상기 과정을 통하여 세척 및 건조가 된 일라이트는 다음 단계에서 불소가스와 반응이 이루어진다.

[0028] 일라이트와 불소가스의 반응은 불소가스 단독 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하여 이루어질 수 있다.

[0029] 상기 불소가스 단독으로 불소 처리를 하는 경우, 불소 처리는 반응기 내 불소가스의 압력이 0.1 내지 3 bar의 범위에서 이루어지는 것이 바람직하다. 불소가스의 압력이 하한치 미만일 경우에는 흡착점 증가 및 일라이트에 불소 관능기의 도입이 미흡할 우려가 있어 바람직하지 않고, 불소가스의 압력이 상한치를 초과할 경우에는 상한치에서 이루어지는 것과 별반 다르지 않고, 일라이트의 구조 변형이 지나치게 이루어질 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0030] 상기 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 이용하여 불소 처리를 하는 경우에 있어서는, 불소가스의 부분압이 0.1 내지 3 bar의 범위 내에 있는 것이 바람직하며, 그 구체적인 이유는 불소가스 단독으로 불소 처리를 하는 경우와 동일하다.

[0031] 상기 불소가스는 불소(F_2), 삼불화질소(NF_3), CF_4 (사불화탄소), CHF_3 (삼불화탄소), C_3F_8 (팔불화삼탄소), C_4F_8 (팔불화사탄소) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0032] 상기 일라이트와 불소가스의 반응은 15 내지 200℃의 온도범위에서 이루어지는 것이 바람직하는데, 불소 처리 온도가 하한치 미만일 경우에는 흡착점 증가 및 일라이트에 불소 관능기의 도입이 미흡할 우려가 있어 바람직하지 않고, 상한치를 초과할 경우에는 불소 관능기가 다시 떨어지는 현상의 발생과 더불어 일라이트에 도입된 실란이 열분해될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0033] 또한 상기 일라이트와 불소가스의 반응은 0.1 내지 1 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하는데, 불소 처리 시간이 하한치 미만일 경우에는 흡착점 증가 및 일라이트에 불소 관능기의 도입이 미흡할 우려가 있어 바람직하지 않고, 상한치를 초과할 경우에는 1 시간의 경우와 크게 다르지 않고, 오히려 원치 않는 부반응이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0034] 또한 반응기 내부로 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 공급함에 있어서, 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스의 공급은 반응기의 압력이 0.01 내지 0.2 bar/min의 속도로 증가되도록 이루어지는 것이 바람직하다. 가스의 주입이 하한치 미만으로 이루어지는 경우 공정시간이 불필요하게 증가되어 바람직하지 않고, 상한치를 초과하여 이루어지는 경우에는 일라이트가 흘날려 공정 완료 후, 일라이트의 수거가 어려운 문제점이 발생하여 바람직하지 않다.

- [0035] 이하 실시예 및 시험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0036] 실시예 1 : 복합용액과 반응한 일라이트를 이용한 고분자 시편의 제조
- [0037] 증류수에 hexadecyltrimethoxysilane을 가하여 복합용액을 제조하였다. 각 성분의 혼합비는 증류수 : hexadecyltrimethoxysilane = 100 : 3 이었다.
- [0038] 다음으로 상기 복합용액에 일라이트를 가하고 상온에서 2시간 동안 교반하며 반응시켰다. 복합용액과 일라이트의 비율은 중량비로 100 : 5 이었다.
- [0039] 상기와 같이 복합용액과 반응이 이루어진 일라이트를 여과하고 에탄올 및 증류수로 세척한 다음, 100℃에서 10시간 동안 건조시켰다.
- [0040] 다음으로 에폭시와 아세톤의 혼합액에 상기 세척 및 건조된 일라이트를 첨가하여 50℃에서 1시간 동안 분산시켰다. 에폭시, 아세톤 및 일라이트의 혼합비는 중량비로 100 : 25 : 5 이었다. 다음으로 상기 에폭시, 아세톤 및 일라이트의 혼합액을 60℃에서 1시간 동안 가열하여 아세톤을 제거하였다.
- [0041] 최종적으로 상기와 같이 제조된 에폭시/일라이트 혼합액에 경화제를 첨가한 후, 경화시켜 판 형상의 시편(20cm x 20cm x 3mm)을 제조하였다. 경화제는 에폭시/일라이트 혼합액 100 중량부를 기준으로 20 중량부를 첨가하였다.
- [0042] 실시예 2 : 복합용액 및 불소가스와 반응한 일라이트를 이용한 고분자 시편의 제조
- [0043] 불소가스와의 반응을 추가로 시행한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 고분자 시편을 제조하였다.
- [0044] 즉, 복합용액과 반응 후에 세척 및 건조가 이루어진 일라이트를 추가로 불소가스와 반응시켰다. 불소가스와의 반응은 다음과 같은 과정에 의하였다.
- [0045] 반응기 내부에 세척 및 건조된 일라이트를 주입한 후, 불소가스를 공급하여 일라이트와 불소가스를 반응시켰다. 불소가스는 0.1bar/min의 속도로 공급하였으며, 상온, 불소가스 압력 1bar에서 10분간 반응시켰다.
- [0046] 다음으로 상기와 같이 불소가스와의 반응이 이루어진 일라이트를 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 판 형상의 시편을 제조하였다.
- [0047] 비교예 : 미처리된 일라이트를 이용한 고분자 시편의 제조
- [0048] 일라이트를 복합용액과 반응시키고, 세척 및 건조하는 과정을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 판 형상의 시편을 제조하였고, 이를 비교예로 선정하였다.
- [0049] 투과도 측정
- [0050] 에폭시 용액내에서 일라이트의 분산 효과를 알아보기 위하여 UV-vis spectrophotometer(Optizen 2120 UV, Mecasys, Korea)를 이용하여 600nm에서의 투과량(%)을 30분 간격으로 측정하고 이를 도 1에 나타내었다.
- [0051] 즉, 상기 실시예 및 비교예에 의하여 시편을 제조하는 과정에서 아세톤을 제거하기 직전의 혼합액을 대상으로 투과도를 측정하였다.
- [0052] 도시된 바와 같이 비교예의 경우에는 시간이 경과함에 따라 투과도가 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이는 혼합액에 분산된 일라이트가 급격하게 침전됨에 기인하는데, 이로부터 비교예의 경우 일라이트의 분산성이 좋지 않은 것임을 알 수 있었다.
- [0053] 반면 본 발명의 실시예 1의 경우 투과도의 증가가 비교적 완만하게 이루어지며, 이로부터 실시예 1의 경우 비교예에 비하여 일라이트의 분산성이 보다 우수함을 알 수 있었다.
- [0054] 실시예 2의 경우는 시간에 따른 투과도의 향상이 매우 적은데, 이로부터 고분자 내에서 일라이트의 분산성이 매

우 향상되었음을 알 수 있었다.

[0055] SEM 이미지

[0056] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편에서 일라이트의 분산 정도를 확인하기 위하여 SEM 이미지를 촬영하여 이를 도 2에 나타내었다.

[0057] 도시된 바와 같이 미처리된 일라이트를 첨가하여 제조한 비교예의 경우 일라이트가 응집되어 있어 분산이 고르게 되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0058] 이와 달리 본 발명의 실시예 1에 의한 경우는 상기 비교예에 비하여 일라이트의 응집이 적고, 침상의 형태를 가지는 일라이트 입자가 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 층상 구조를 가지는 일라이트가 응집되지 않고 분산이 고르게 되어 나타나는 것으로 판단된다.

[0059] 실시예 2의 경우는 일라이트의 응집이 거의 없는 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 일라이트가 에폭시 내에서 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있었다.

[0060] 인장강도

[0061] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편의 인장강도를 측정하여 이를 도 3에 나타내었다.

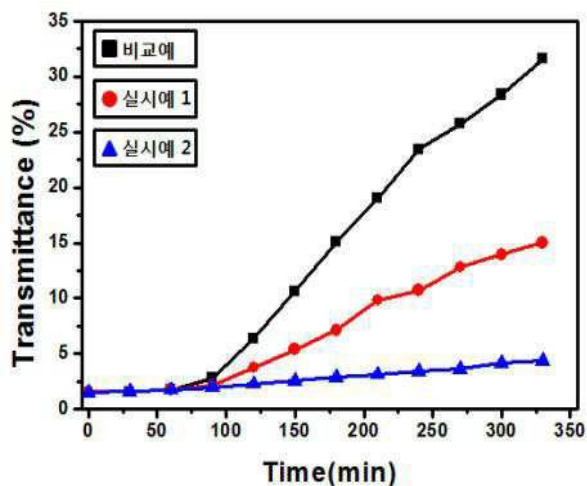
[0062] 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예의 경우, 비교예보다 인장강도 값이 모두 우수하게 나타남을 확인할 수 있었다. 특히 실시예 2의 경우는 비교예 보다 30% 이상 인장강도 값이 높게 측정되었다.

[0063] 이와 같은 사실로부터 본 발명의 실시예에 의한 경우 고분자 내에서 일라이트의 분산이 고르게 이루어졌음을 알 수 있었다.

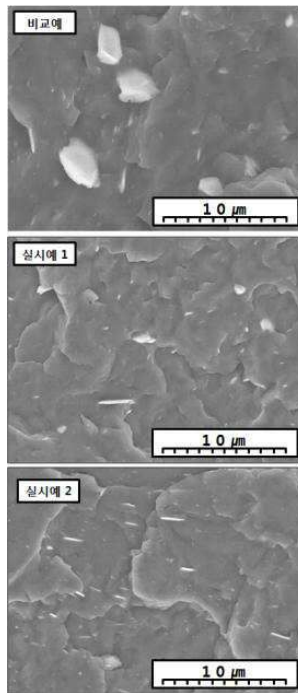
[0064] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

도면1



도면2



도면3

