(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0049454
(43) 공개일자 2018년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 7/20 (2006.01) *C11D 7/12* (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01) *C11D 7/36* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C11D 7/20 (2013.01)
C11D 11/0011 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0145032
(22) 출원일자 2016년11월02일
심사청구일자 2016년11월02일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
민영하이테크 주식회사
울산광역시 울주군 청량면 화창9길 14 ,2층
(72) 발명자
허승현
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 310동 803호(구영1차우미린아파트)
송이슬
경상남도 창원시 의창구 소계로90번길 17 (소계동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

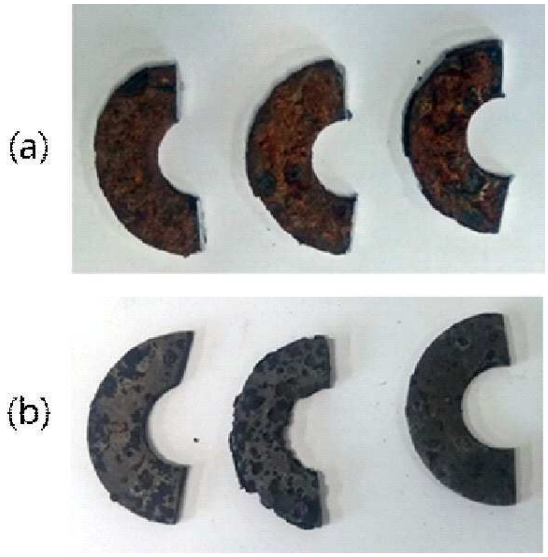
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **세관제 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 세관제 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 세관제 조성물은 무기입자를 포함하고, 중성을 나타내어 모재 부식율이 낮으며 열에 안정하고 세관 시간이 짧을 뿐만 아니라 세관 후에 별도의 폐수 처리가 필요하지 않다는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C11D 7/12 (2013.01)
C11D 7/265 (2013.01)
C11D 7/36 (2013.01)
(72) 발명자
심상빈
서울특별시 동대문구 안암로18길 8 (제기동)

강태현
울산광역시 남구 신복로72번길 29 102동 112호 (무거동,신복현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1425098563
부처명 중소기업청
연구관리전문기관 한국산학연협회
연구사업명 산학연협력기술개발
연구과제명 냉각수계 배관 내부 녹제거를 위한 중성세관제 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산대학교산학협력단
연구기간 2015.11.12 ~ 2016.11.11

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기산 및 염기성 성분의 축합체; 및

무기입자를 포함하며,

상기 무기입자의 함량은 0.05 내지 5 중량%인 세관제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기산은 폴리카르복시산 및 인산으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 세관제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

염기성 성분은 염화암모늄(NH_4OH), 염화칼슘 (KOH), 염화나트륨 (NaOH), 탄산나트륨 (Na_2CO_3), 탄산수소나트륨 ($NaHCO_3$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 세관제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

무기입자의 종류는 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2) 및 산화알루미늄(Al_2O_3)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 세관제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

무기입자의 함량은 0.1 내지 3 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 세관제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

무기입자의 크기는 0.5 내지 5 ㎛인 것을 특징으로 하는 세관제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

세관제 조성물의 pH는 6.5 내지 8인 것을 특징으로 하는 세관제 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

세관제 조성물은 배관 녹 제거용인 것을 특징으로 하는 세관제 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

세관제 조성물은 방청제인 것을 특징으로 하는 세관제 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무기입자를 포함하는 세관제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 배관 내부의 녹을 제거하기 위한 방법으로 기계세관이 주를 이루고 있으나 기계세관은 모재의 부식이 크고 마찰열에 의한 조직변형이 있다. 최근에는 모재 부식율을 줄이기 위해서 중성세관제를 이용하여 금속 외부 표면의 녹 제거를 위한 기술은 매우 다양하게 시중에 유통되고 있지만 배관 내부 세관에 대한 기술은 아직 미비한 상태이다.

[0003] 구체적으로, 시중에 판매하고 있는 중성세관제는 모재 부식율은 좋으나 세관 권고 시간이 최소 72시간이며 배관 내부 녹 발생이 심각할 경우 360시간(15일) 동안 세관을 진행한 기록이 있다. 이와 같이 장시간의 세관 시간으로 인한 비효율성과 세관 실시 중 세관제와 철 이온의 반응으로 pH가 알칼리화 되는 경향이 있어 지속적인 pH조절을 해줘야하므로 작업능률이 떨어지는 실정이다.

[0004] 따라서, 기존 중성세관제의 장점인 낮은 모재부식율을 가지면서도 중성세관제의 세정력을 향상시키고 세관시간을 줄일 수 있는 세관제 조성물의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2011-0047995호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 무기입자를 포함함으로써 세정력을 향상시킨 세관제 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은,

[0008] 유기산 및 염기성 성분의 축합체; 및 무기입자를 포함하며,

[0009] 상기 무기입자의 함량은 0.05 내지 5 중량%인 세관제 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 세관제 조성물은 모재부식율이 낮고, 열에 안정하며, 세관 시간이 단축될 뿐만 아니라 세정 후에 별도의 폐수 처리가 불필요하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1 및 도 2는 실시예 및 비교예의 세관제 조성물을 녹 시편과 반응시킨 결과를 촬영한 이미지이다: 이때, 도 1(a) 및 도 2(a)는 비교예의 세관제를 반응시킨 결과이고, 도 1(b) 및 도 2(b)는 실시예의 세관제 조성물을 반응시킨 결과이다.

도 3는 본 발명에 따른 세관제 조성물을 열중량분석한 결과 그래프이다: (a)는 비교예의 세관제에 대한 열중량분석 그래프이고, (b)는 실시예의 세관제 조성물의 열중량분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명은 유기산 및 염기성 성분의 축합체; 및 무기입자를 포함하며, 상기 무기입자의 함량은 0.05 내지 5 중량%인 세관제 조성물을 제공한다.

[0017] 상기 유기산은 폴리카르복시산 및 인산으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 폴리카르복시산은 분자 내에 카르복시기 COOH를 2개 또는 그 이상 갖는 유기 화합물을 의미한다. 예를 들어, 폴리카르복시산은 시트릭산 (Citric acid), 폴리락틱산 (Polylactic acid, PLA), 폴리아크릴산 (Polyacrylic acid, PAA) 및 에틸렌디아민-N,N'-디숙신산(Ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid, EDDS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 인산은 아미노트리스(메틸렌포스폰산) [amino tris(methylene phosphonic acid), ATMP] 및 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산) [diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid), DTPMP]으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기와 같은 유기산을 포함함으로써, 본 발명에 따른 세관제 조성물은 인체에 해가 적으며 친환경적일 수 있다. 특히, 인산을 포함하는 경우, 전이금속과 착화합물을 형성하는 특징을 가져 녹 제거 효과가 우수하고 녹 제거 후 부식을 방지하는 효과를 나타낸다.

[0018] 하나의 예시에서, 염기성 성분은 염화암모늄(NH_4OH), 염화칼슘 (KOH), 염화나트륨 (NaOH), 탄산나트륨 (Na_2CO_3), 탄산수소나트륨 ($NaHCO_3$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 염기성 성분은 염화암모늄(NH_4OH), 염화칼슘 (KOH) 또는 염화나트륨 (NaOH)을 포함할 수 있다.

[0019] 상기와 같은 염기성 성분과 유기산이 축합됨으로써, 세관제 조성물이 중성을 나타내며 친환경적이기 때문에 세정 후 별도의 폐수처리가 불필요하고, 모재 부식율이 낮아지며 녹 제거 후 부식이 방지될 수 있다.

[0020] 하나의 예시에서, 무기입자의 종류는 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2) 및 산화알루미늄(Al_2O_3)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 무기입자의 종류는 이산화규소(SiO_2) 및/또는 이산화티타늄(TiO_2)일 수 있다. 또한, 상기 무기입자의 함량은 0.1 내지 3 중량%의 범위일 수 있으며, 구체적으로, 무기입자의 함량은 0.15 내지 2.5 중량% 범위일 수 있다. 상기와 같이 무기입자를 포함함으로써, 세광제 조성물이 고온에서 안정할 수 있으며, 세관 시간을 단축시킬 수 있다.

[0021] 하나의 예시에서, 무기입자의 크기는 0.5 내지 5 ㎛ 범위일 수 있다. 구체적으로, 무기입자의 크기는 1 내지 4 ㎛ 범위일 수 있으며, 보다 구체적으로, 1.5 내지 3 ㎛ 범위일 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 세관제 조성물에서 무기입자는 배관 내에 유동하면서 물리적으로 녹 성분에 대한 힘을 가하여 세관제 성분이 더욱 잘 침투할 수 있도록 도와주는 역할을 하기 때문에, 상기와 같은 무기입자를 포함함으로써, 세관제 조성물의 세정력이 향상될 뿐만 아니라 세관 시간을 단축시킬 수 있다. 또한, 세관시간을 단축시켜 세관 비용 절감 및 효율 향상의 효과를 가질 수 있다.

[0023] 하나의 예시에서, 상기 세관제 조성물은 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 아스코르브산, 아질산나트륨 ($NaNO_2$) 및 황산철($FeSO_4$)로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기와 같은 첨가제를 포함함으로써, 3가 철 적철석(hematite) 구조를 용해력이 높은 8/3가의 자철석(magnetite) 또는 2가의 FeO로 환원시켜 녹 제거속도를 높일 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 세관제 조성물의 pH는 6.5 내지 8 범위일 수 있다. 구체적으로, 세관제 조성물의 pH는 6.8 내지 7.8 또는 7 내지 7.5 범위일 수 있다. 본 발명에 따른 세관제 조성물은 상기 범위의 pH를 가짐으로써, 세관 후에 별도의 폐수 처리가 불필요하여 공정이 단순화되어 비용 절감이 가능하다.

[0025] 본 발명에 따른 세관제 조성물은 5℃/min의 승온온도로 800℃까지 승온하여 열중량분석을 진행했을 때 잔류 세관제 조성물이 40 중량% 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 세관제 조성물은 5℃/min의 승온온도로 800℃까지 승온하여 열중량분석을 진행했을 때 잔류 세관제 조성물이 40 중량% 내지 50 중량% 이상일 수 있다.

[0026] 하나의 예시에서, 세관제 조성물은 배관 녹 제거용일 수 있다. 예를 들어, 보일러, 냉동기, 열교환기, 냉각수계 배관, 기타 각종 배관 등에 생긴 녹을 제거하는 용으로 사용할 수 있다.

[0027] 또 하나의 예시에서, 세관제 조성물은 방청용 조성물일 수 있다. 예를 들어, 보일러, 냉동기, 열교환기, 냉각수계 배관, 기타 각종 배관 등에 녹이 생기는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다.

[0029] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0030] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0032] **실시예 1.**

[0033] 스코헌터 사의 중성 세관제 25 ml와 이산화규소(SiO_2)를 하기 표 1과 같은 비율로 혼합하여 세관제 조성물을 제조하였다.

표 1

[0034]

	이산화규소 함량(g)
실시예 1-1	0.1
실시예 1-2	0.25
실시예 1-3	0.5
실시예 1-4	1.0

[0035] **실시예 2.**

[0036] 스코헌터 사의 중성 세관제 25 ml와 이산화티타늄(TiO_2)를 하기 표 2와 같은 비율로 혼합하여 세관제 조성물을 제조하였다.

표 2

[0037]

	이산화티타늄 함량(g)
실시예 2-1	0.1
실시예 2-2	0.25
실시예 2-3	0.5
실시예 2-4	1.0

[0038] **실시예 3.**

[0039] 스코헌터 사의 중성 세관제 25 ml와 산화알루미늄(Al_2O_3)를 하기 표 3과 같은 비율로 혼합하여 세관제 조성물을 제조하였다.

표 3

[0040]

	산화알루미늄 함량(g)
실시예 3-1	0.1
실시예 3-2	0.25
실시예 3-3	0.5
실시예 3-4	1.0

[0041] **실시예 4.**

[0042] GE 사의 중성 세관제 25 ml와 이산화규소(SiO_2)를 하기 표 4와 같은 비율로 혼합하여 세관제 조성물을 제조하였다.

표 4

[0043]

	이산화규소 함량(g)
실시예 4-1	0.1
실시예 4-2	0.25
실시예 4-3	0.5
실시예 4-4	1.0

[0044] **실시예 5.**

[0045] GE 사의 중성 세관제 25 ml와 이산화티타늄(TiO_2)를 하기 표 5와 같은 비율로 혼합하여 세관제 조성물을 제조하였다.

표 5

[0046]

	이산화티타늄 함량(g)
실시예 5-1	0.1
실시예 5-2	0.25
실시예 5-3	0.5
실시예 5-4	1.0

[0047] **실시예 6.**

[0048] GE 사의 중성 세관제 25 ml와 산화알루미늄(Al_2O_3)를 하기 표 6과 같은 비율로 혼합하여 세관제 조성물을 제조하였다.

표 6

[0049]

	산화알루미늄 함량(g)
실시예 3-1	0.1
실시예 3-2	0.25
실시예 3-3	0.5
실시예 3-4	1.0

[0051] **비교예 1.**

[0052] 스코헌터 사의 중성 세관제를 상업적으로 입수하여 준비하였다.

[0053] **비교예 2**

[0054] GE 사의 중성 세관제를 상업적으로 입수하여 준비하였다.

[0056] **실험예 1.**

[0057] 본 발명에 따른 세관제 조성물의 산화철입자 분해 성능을 확인하기 위하여, 실시예 1-1 내지 3-4 에서 제조된 세관제 조성물; 및 비교예 1의 중성 세관제를 대상으로, 50 nm 이하 크기를 가지는 산화철(Fe_2O_3) 입자 0.5 g를 각 세관제 조성물 또는 중성 세관제에 넣고 1시간 동안 25℃에서 500 rpm으로 교반하였으며, 측정된 결과들을 표 7에 나타내었다.

표 7

[0058]

	분해능(%)
실시예1-1	3.5
실시예1-2	5.5
실시예1-3	5.4
실시예1-4	5.5
실시예2-1	3.0
실시예2-2	4.5
실시예2-3	4.6
실시예2-4	4.4
실시예3-1	3.6
실시예3-2	5.3
실시예3-3	5.3
실시예3-4	5.2
비교예 1	2.5

[0059] 여기서, 분해능(%) = (원래 무게-남은 무게)/(원래 무게) x 100이다.

[0060] 표 7을 살펴보면, 실시예 1-1 내지 실시예 3-4의 세관제 조성물이 비교예 1의 세관제와 비교하여 2배 이상 분해능이 우수한 것으로 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 3을 비교하면 각각의 분해능 값이 크게 차이 나지 않는 것을 알 수 있다.

[0061] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따른 세관제 조성물은 무기입자를 포함함으로써 산화철의 제거하는 능력이 무기입자를 포함하지 않은 세관제에 비해 2배 이상 우수하다는 것을 알 수 있으며, 무기입자의 종류에 상관없이 우수한 산화철 제거능력을 가지는 것을 알 수 있다.

[0063] **실험예 2.**

[0064] 본 발명에 따른 세관제 조성물의 녹 제거 효과를 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 3 에서 제조된 세관제 조성물; 및 비교예 1의 중성 세관제를 대상으로, 50 nm 이하 크기를 가지는 녹 시편을 각 세관제 조성물 또는 중성 세관제에 넣고 4시간 동안 40℃에서 150 rpm으로 jar tester를 이용하여 실험하였으며, 측정된 결과들을 도 1, 도 2 및 표 8에 나타내었다.

표 8

[0065]

	녹 시편의 무게 감소량(%)
실시예1-1	8.3
실시예1-2	10.6
실시예1-3	9.8
실시예1-4	10.5
실시예2-1	9.4
실시예2-2	12.6
실시예2-3	10.8
실시예2-4	10.5
실시예3-1	8.8
실시예3-2	11.4
실시예3-3	10.5
실시예3-4	11.8
비교예 1	5.2

[0066] 여기서, 분해능(%) = (원래 무게-남은 무게)/(원래 무게) x 100이다.

[0067] 표 8을 살펴보면, 실시예 1-1 내지 실시예 3-4의 세관제 조성물이 비교예 1의 세관제와 비교하여 녹 시편 제거율이 2배 이상 우수한 것으로 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 3을 비교하면 각각의 녹 시편 제거

율 값이 크게 차이나지 않는 것을 알 수 있다.

[0068] 또한, 도 1은 실시예 1-1의 세관제 조성물 및 비교예 1의 세관제와 녹시편을 반응시킨 후 촬영한 이미지이고, 도 1(a)는 비교예 1의 세관제와 녹 시편을 반응시킨 것이며, 도 1(b)는 실시예 1-1의 세관제 조성물과 녹 시편을 반응시킨 것이다. 도 1을 살펴보면, 이산화규소 입자(무기입자)를 포함하는 세관제 조성물과 반응시킨 녹 시편이 무기입자를 포함하지 않은 세관제와 반응시킨 녹시편에 비해 녹이 많이 제거된 것을 알 수 있다.

[0069] 아울러, 도 2는 실시예 2-1의 세관제 조성물 및 비교예 1의 세관제와 녹 시편을 반응시킨 후 촬영한 이미지이고, 도 2(a)는 비교예 1의 세관제와 녹 시편을 반응시킨 것이며, 도 2(b)는 실시예 2-1의 세관제 조성물과 녹 시편을 반응시킨 것이다. 도 2를 살펴보면, 이산화티타늄 입자(무기입자)를 포함하는 세관제 조성물과 반응시킨 녹 시편이 무기입자를 포함하지 않은 세관제와 반응시킨 녹시편에 비해 녹이 많이 제거된 것을 알 수 있다.

[0070] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따른 세관제 조성물은 무기입자를 포함함으로써 녹을 제거하는 능력이 무기입자를 포함하지 않은 세관제에 비해 우수하다는 것을 알 수 있으며, 무기입자의 종류에 상관없이 우수한 산화철 제거능력을 가지는 것을 알 수 있다.

[0071] **실험예 3.**

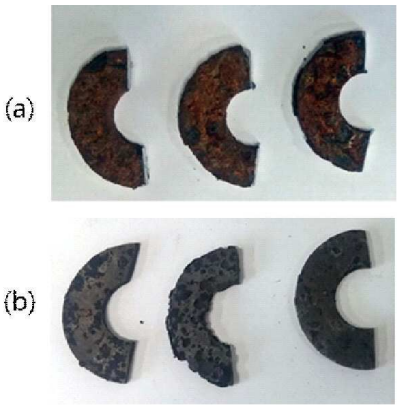
[0072] 본 발명에 따른 세관제 조성물의 열 안정성을 확인하기 위하여, 실시예 1-4에서 제조된 세관제 조성물; 및 비교예 1의 중성 세관제를 대상으로 열중량 분석 실험을 하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0073] 도 3는 실시예 1-4의 세관제 조성물 및 비교예 1의 세관제에 대한 열중량분석 그래프이다. 도 3(a)는 비교예 1의 세관제에 대한 열중량분석 그래프이고, 도 3(b)는 실시예 1-4의 세관제 조성물에 대한 열중량분석 그래프이다. 이때, 열중량분석은 시료가 들어있지 않은 분석용 팬을 올려놓고 영점을 맞춘 후 분석용 팬에 일정량 샘플을 올려놓고 질소의 유량속도를 20ml/min로 조절한 뒤 5℃/min의 속도로 온도를 올리며 무게 변화를 관찰하였다. 도 3을 살펴보면, 비교예 1의 세관제는 800℃에서 36.19%의 무기성분이 잔류하였고, 실시예 1-4의 세관제 조성물은 800℃에서 40.21%의 무기성분이 잔류한 것을 확인할 수 있다.

[0074] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따른 세관제 조성물은 무기입자를 포함하고 있지 않은 세관제 조성물에 비해 열에 안정한 것을 알 수 있다.

도면

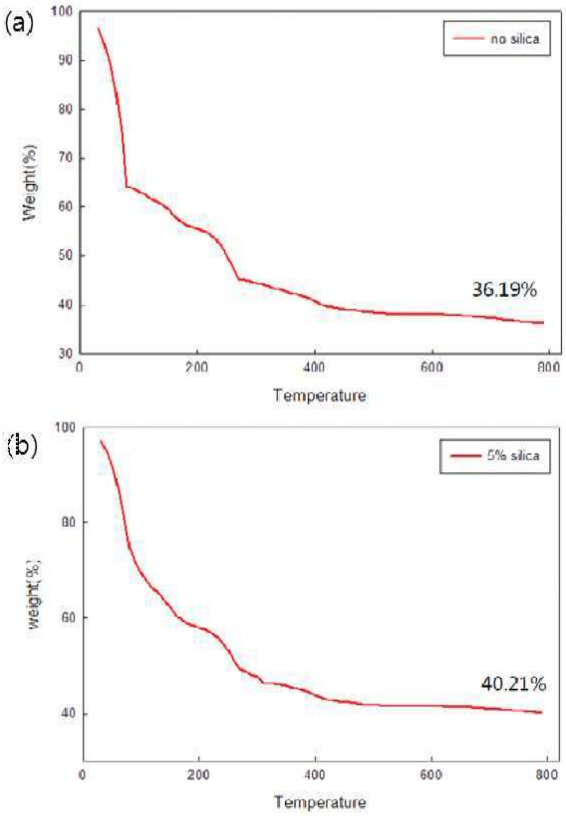
도면1



도면2


(a)
(b)

도면3


(a)
no silica
Weight(%)
36.19%
Temperature
(b)
5% silica
weight(%)
40.21%
Temperature