

|                                                                                                               |                                    |                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                              | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2012-0130558<br>(43) 공개일자 2012년12월03일                                                                    |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>C08K 9/04 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)<br>C08L 101/00 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01) |                                    | (71) 출원인<br>이창호<br>충청남도 서산시 해미면 해운로 227-17<br>충남대학교산학협력단<br>대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)                              |
| (21) 출원번호 10-2011-0048572<br>(22) 출원일자 2011년05월23일<br>심사청구일자 2011년05월23일                                      |                                    | (72) 발명자<br>이영석<br>대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호 (전민동, 엑스포아파트)<br>김진훈<br>대전광역시 유성구 궁동로18번길 63, 404호 (궁동)<br>(뒷면에 계속) |
|                                                                                                               |                                    | (74) 대리인<br>이동희                                                                                                       |

전체 청구항 수 : 총 9 항

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

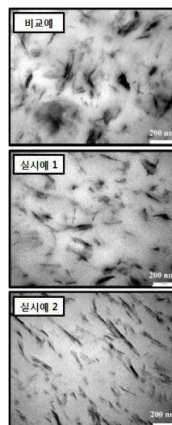
### (57) 요약

고분자 내에서 일라이트의 분산성을 향상시키는 방법이 개시된다.

본 발명에 의한 일라이트의 분산성 향상 방법은, (1) 용매에 아민계 화합물과 산을 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.

**대표도** - 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 아민계 화합물과 산을 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 일라이트에 불산용액을 가하여 반응시키는 제4단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 아민계 화합물은 도데실아민하드로클로라이드, 옥타데실아민, 옥타데실트리메틸암모늄브로마이드, 헥사데실트리메틸암모늄클로라이드, 모노알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질메틸암모늄염 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1단계를 통하여 제조되는 복합용액은 용매 100 중량부를 기준으로 아민계 화합물 0.5 내지 10 중량부 및 산 0.1 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2단계를 통하여 이루어지는 반응은 복합용액 100 중량부를 기준으로 일라이트 1 내지 50 중량부의 혼합비에서 이루어지는 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 불산용액의 반응은 불산용액 100 중량부를 기준으로 일라이트 10 내지 50 중량부의 혼합비에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

## 청구항 8

제2항에 있어서,

상기 제4단계를 통하여 이루어지는 반응은 15 내지 50℃의 온도범위에서 1 내지 10시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 일라이트의 분산성 향상 방법.

## 청구항 9

제2항에 있어서,

상기 제4단계를 통하여 이루어지는 반응은 습식 볼밀 처리와 동시에 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 아민계 화합물을 포함하는 복합용액과의 반응 및 불산용액과의 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 아민계 화합물을 포함하는 복합용액과의 반응 및 불산용액과의 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 아민계 화합물과 산을 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 일라이트에 불산용액을 가하여 반응시키는 제4단계;를 추가로 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0012] 상술한 바와 같은 본 발명에 의할 경우, 일라이트를 아민계 화합물을 포함하는 복합용액과의 반응 및 불산용액과 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 가능하면서 물성도 보강된 고분자 복합체를 제조할 수 있게 된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 일례에 의한 분산성이 향상된 일라이트를 얻기 위하여 사용되는 습식 볼밀 장치의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편의 XRD 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편의 TEM 이미지이다.
- 도 4는 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 아민계 화합물과 산을 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 발명의 일례에 의한 일라이트의 분산성 향상 방법은, 상기 제3단계 이후에 (4) 상기 제3단계를 통하여 세척 및 건조된 일라이트에 불산용액을 가하여 반응시키는 제4단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 용매는 아민계 화합물과 산을 분산 또는 용해시킬 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하나 공정의 예측 및 안정을 고려할 때 증류수를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 아민계 화합물은 산과 함께 작용하여 일라이트를 개질시킬 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 이의 구체적인 예를 들어보면, 도데실아민하드로클로라이드, 옥타데실아민, 옥타데실트리메틸암모늄브로마이드, 헥사데실트리메틸암모늄클로라이드 등의 알킬아민, 모노알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질메틸암모늄염 등의 양이온계 계면활성제(탄소수 8~127) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

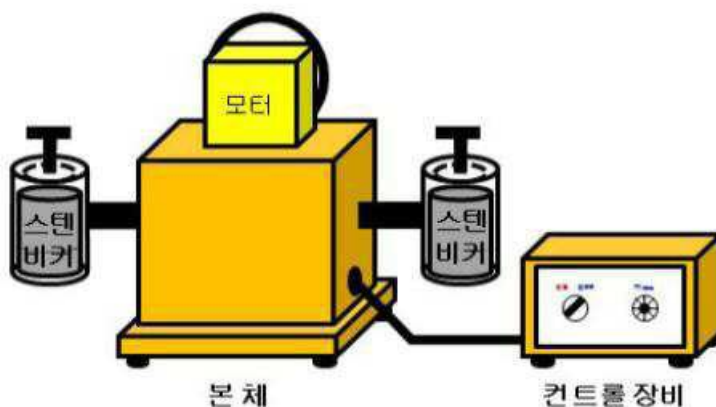
- [0023] 상기 아민계 화합물은 상기 용매 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 10 중량부가 포함되는 것이 바람직한데, 아민계 화합물의 혼합비가 상기 하한치 미만인 경우에는 일라이트의 유기화 개질 및 층간 거리 증가가 충분하지 못하여 개질 후에도 일라이트의 분산성 향상이 미미할 우려가 있어 바람직하지 않고, 아민계 화합물의 혼합비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 일라이트의 표면에 긴 알킬 사슬을 가지는 아민계 화합물이 과도하게 도입되어 오히려 제조되는 고분자의 물성을 저하시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0024] 상기 산은 아민계 화합물과 함께 작용하여 일라이트를 개질시키게 되며, 또한 아민계 화합물을 용매에 쉽게 분산 또는 용해시키는 작용을 하게 된다.
- [0025] 상기 산은 상기 용매 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부가 포함되는 것이 바람직한데, 산의 혼합비가 하한치 미만일 경우에는 아민계 화합물이 용매에 충분히 분산 또는 용해되지 못할 우려가 있고, 상한치를 초과할 경우에는 상한치와 비교하여 더 이 이상의 분산 또는 용해 효과의 향상이 없이 강산성 용액의 제조로 인한 처리용액의 위험성만 향상되어 실익이 없다.
- [0026] 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 아민계 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.
- [0027] 또한 상기 반응은 15 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 24시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 온도가 상기 하한치 미만일 경우에는 복합용액과 일라이트의 반응이 충분히 일어나지 않을 우려가 있고, 온도가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 용매의 휘발로 인하여 반응의 제어가 어려운 문제가 있고, 효과도 상한치의 경우와 별반 차이가 없어 에너지만 낭비할 뿐 실익이 없다. 또한 반응시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 복합용액과 일라이트의 반응이 충분히 일어나지 않을 우려가 있고, 반응시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상한치와 비교하였을 때 효과면에서 별다른 차이가 없어 에너지만 낭비할 뿐 실익이 없다.
- [0028] 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.
- [0029] 상기 과정을 통하여 세척 및 건조가 된 일라이트는 다음 단계에서 불산용액과 반응이 이루어진다.
- [0030] 불산용액과 일라이트를 반응시키는 과정에서 불산용액과 일라이트의 혼합비는 불산용액 100 중량부를 기준으로 일라이트 10 내지 50 중량부인 것이 바람직한데, 일라이트의 혼합비가 상기 하한치 미만일 경우에는 과도한 불산의 작용으로 인하여 일라이트의 구조가 붕괴될 우려가 있어 바람직하지 않다. 즉, 일라이트는 실리카층 사이에 알루미늄이 샌드위치처럼 쌓여있는 구조로 되어 있는데, 일라이트의 혼합비가 상기 하한치 미만일 경우에는 과도한 불산의 작용으로 인하여 실리카층이 손상을 입어 제조되는 고분자 복합체의 물성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한 일라이트의 혼합비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상대적으로 적은 불산으로 인하여 본 발명이 기대하는 효과, 즉 일라이트의 분산성 향상 효과가 미미할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0031] 또한 상기 불산용액과 일라이트의 반응은 15 내지 50℃의 온도범위에서 1 내지 10시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 온도와 반응시간이 상기 하한치 미만일 경우에는, 본 발명이 기대하는 효과, 즉 일라이트의 분산성 향상 효과가 미미할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 온도와 반응시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 일라이트의 구조 붕괴로 인하여 오히려 고분자 복합체의 물성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0032] 또한 상기 불산용액과 일라이트의 반응은 습식 불밀 처리와 동시에 수행될 수 있다. 불산용액과 일라이트의 반응을 습식 불밀 처리와 동시에 수행하게 되면, 일라이트에 물리적 충격이 가해져, 고분자 내에서 일라이트의 박리현상을 극대화시킬 수 있어, 분산성을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.
- [0033] 이하 실시예 및 시험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

- [0034] 실시예 1 : 복합용액과 반응한 일라이트를 이용한 고분자 시편의 제조
- [0035] 증류수에 octadecylamine과 염산을 가하여 복합용액을 제조하였다. 각 성분의 혼합비는 증류수 : octadecylamine : 염산 = 100 : 3 : 1 이었다.
- [0036] 다음으로 상기 복합용액에 일라이트를 가하고 상온에서 2시간 동안 교반하며 반응시켰다. 복합용액과 일라이트의 비율은 중량비로 100 : 5 이었다.
- [0037] 상기와 같이 복합용액과 반응이 이루어진 일라이트를 여과하고 증류수로 세척한 다음, 100℃에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0038] 다음으로 twin-screw extruder를 이용하여 폴리프로필렌과 상기의 과정을 통하여 세척 및 건조된 일라이트가 혼합된 일라이트/폴리프로필렌 펠렛을 제조하였다. 폴리프로필렌과 일라이트의 혼합비는 중량비로 100 : 1 이었다.
- [0039] 최종적으로 상기와 같이 제조된 일라이트/폴리프로필렌 펠렛을 이용하여 판 형상의 시편(20cm x 20cm x 3mm)을 제조하였다.
- [0040] 실시예 2 : 복합용액 및 불산용액과 반응한 일라이트를 이용한 고분자 시편의 제조
- [0041] 불산용액과의 반응을 추가로 시행한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 고분자 시편을 제조하였다.
- [0042] 즉, 복합용액과 반응 후에 세척 및 건조가 이루어진 일라이트를 추가로 불산과 반응시켰다. 불산용액과의 반응은 다음과 같은 과정에 의하였다.
- [0043] 10% 불산수용액에 세척 및 건조가 이루어진 일라이트를 가하고, 상온에서 2시간 동안 반응시켰다. 불산수용액과 일라이트의 혼합비는 중량비로 100 : 5 이었으며, 도 1에 모식도를 나타낸 것과 같은 페인트셰이커를 이용하여 습식 불밀 과정을 병행하였다.
- [0044] 상기와 같이 불산용액과의 반응이 이루어진 일라이트를 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 일라이트/폴리프로필렌 펠렛을 제조하고, 이를 이용하여 판 형상의 시편을 제조하였다.
- [0045] 비교예 : 미처리된 일라이트를 이용한 고분자 시편의 제조
- [0046] 일라이트를 복합용액과 반응시키고, 세척 및 건조하는 과정을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 판 형상의 시편을 제조하였고, 이를 비교예로 선정하였다.
- [0047] XRD 분석
- [0048] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편의 XRD 분석을 하여, 이를 도 3에 나타내었다.
- [0049] 도면에서 2θ의 값이 작을 수록 일라이트의 층간거리가 커지는 것을 의미하는데, 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예에 의한 시편의 경우 비교예보다 2θ의 값이 작게 나타남을 알 수 있었다.
- [0050] 즉, 비교예의 경우 일라이트 고유의 층간거리와 별반 차이가 나타나지 않았다. 이로부터 폴리프로필렌 내에서 일라이트의 분산이 고르게 이루어지지 않을 것임을 유추할 수 있다.
- [0051] 반면 본 발명의 실시예의 경우는 일라이트 관련된 피크가 약하게 나타남을 확인할 수 있으며, 이로부터 일라이트의 층간거리가 증가하여 폴리프로필렌 내에서 일라이트의 분산이 고르게 이루어질 것임을 유추할 수 있었다.
- [0052] 특히 실시예 2의 경우 실시예 1보다 피크가 더욱 약하게 나타나는데, 이는 복합용액과의 반응 후, 불산용액과의 반응 및 습식 불밀 처리에 의하여 일라이트의 층간으로 고분자의 삽입과 일라이트 자체의 박리현상이 일어나 분산이 더욱 우수할 것임을 알 수 있었다.
- [0053] TEM 이미지

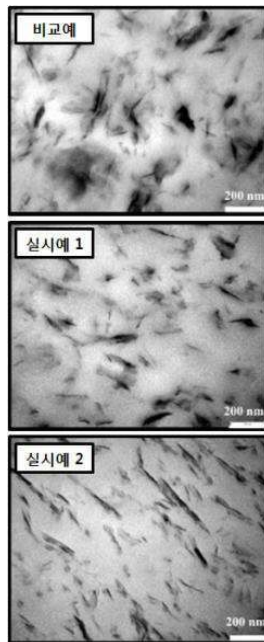
- [0054] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 폴리프로필렌/일라이트 복합체에서 일라이트의 분산 정도를 확인하기 위하여 TEM 이미지를 촬영하여 이를 도 2에 나타내었다.
- [0055] 도시된 바와 같이 미처리된 일라이트를 첨가하여 제조한 시편의 경우 일라이트가 부분 부분 응집되어 있어 분산이 고르게 되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다.
- [0056] 이와 달리 본 발명의 실시예 1에 의한 경우는 상기 비교예에 비하여 일라이트의 응집이 적고, 폴리프로필렌 내에서 분산이 비교적 고르게 되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0057] 실시예 2의 경우는 일라이트의 응집이 거의 없는 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 일라이트가 폴리프로필렌 내에서 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0058] 인장강도
- [0059] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 시편의 인장강도를 측정하여 이를 도 4에 나타내었다.
- [0060] 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.
- [0061] 이와 같은 사실로부터 본 발명의 실시예에 의한 경우 고분자 내에서 일라이트의 분산이 고르게 이루어졌음을 알 수 있었다.
- [0062] 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

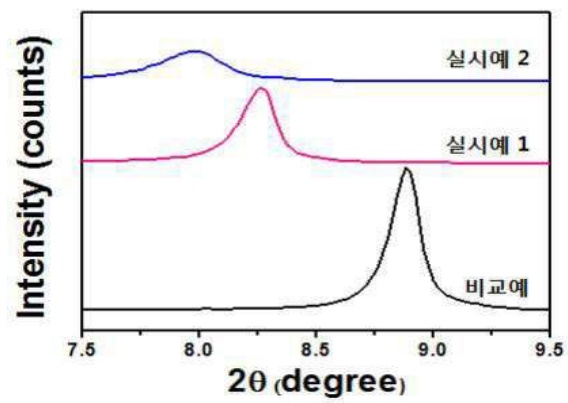
### 도면1



도면2



도면3



도면4

