

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0078782 (43) 공개일자 2009년07월20일
(51) Int. Cl. C08K 9/02 (2006.01) C08K 3/10 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2009-7006482 (22) 출원일자 2007년10월10일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2009년03월30일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/060755 (87) 국제공개번호 WO 2008/046771 국제공개일자 2008년04월24일 (30) 우선권주장 60/852,826 2006년10월19일 미국(US)	(71) 출원인 시바 홀딩 인코포레이티드 스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141 (72) 발명자 레이에스 펠린다 미국 07950 뉴저지 모리스 플레인스 파크 힐 코트 2 (74) 대리인 백덕열

전체 청구항 수 : 총 9 항

#### (54) 바이오필름 형성에 대해 내성을 갖는 증발형 냉각기의 패키징소자

#### (57) 요약

본 발명은 다음과 같은 증발형 냉각기용 폴리비닐 클로라이드 패키징 재료를 제공한다:

상기 패키징 재료가 제올라이트 함유 금속 및 담지된 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 항균제를, 바이오필름 형성을 방지하는 데 유효한 양으로 포함하고,

제올라이트를 함유하는 금속이 은, 구리, 아연, 수은, 주석, 납, 비스무트, 카드뮴, 크롬, 코발트, 니켈, 지르코늄 또는 이들 금속 2 이상의 조합물이며, 그리고

담지된 금속에서 금속이 은, 은 화합물, 은 착물; 또는 은과 구리, 아연 또는 지르코늄과의 조합물이고, 담체가 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 유리이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

패킹 재료가 제올라이트 함유 금속 및 담지된 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 항균제를, 바이오필름 형성을 방지하는 데 유효한 양으로 포함하고,

제올라이트를 함유하는 금속이 은, 구리, 아연, 수은, 주석, 납, 비스무트, 카드뮴, 크롬, 코발트, 니켈, 지르코늄 또는 이들 금속 2 이상의 조합물이며, 그리고

담지된 금속에서 금속이 은, 은 화합물, 은 착물; 또는 은과 구리, 아연 또는 지르코늄과의 조합물이고, 담체가  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  또는 유리인, 증발형 냉각기용 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 항균제가 폴리비닐 클로라이드의 중량 기준으로 약 0.05~5 중량%의 양으로 존재하는 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 항균제가 폴리비닐 클로라이드의 중량 기준으로 약 0.1~3 중량%의 양으로 존재하는 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 항균제가 제올라이트를 함유하는 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 5

제 4항에 있어서, 금속이 은, 구리, 아연, 지르코늄 또는 이들의 조합물인 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 6

제 4항에 있어서, 금속이 은; 또는 은과 구리, 아연 또는 지르코늄과의 조합물인 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 항균제가 담지된 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 8

제 7항에 있어서, 금속이 은; 또는 은과 구리, 아연 또는 지르코늄과의 조합물인 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

### 청구항 9

제 7항에 있어서, 담체가 유리인인 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료.

## 명세서

### 기술분야

<1> 본 출원은 2006년 10월 19일 출원된 미국 예비출원 번호 제 60/852,826 호를 우선권 주장하는 출원이다.

<2> 본 발명은 증발형(evaporative) 냉각기, 이를테면 물 냉각탑을 위한 플라스틱 폴리비닐 클로라이드 패킹에 관한 것이다. 폴리비닐 클로라이드 패킹은 바이오필름 형성에 대해 우수한 내성을 나타낸다.

### 배경기술

- <3> 여러 공업 분야에서 열전달 공정을 위한 냉매로서 물을 사용한다. 매년 많은 양의 냉각수가 발전 설비와 제조 공정에서 사용된다. 통상적인 수냉 열전달 공정은 응축기와 냉각 장치를 포함한다. 일반적으로, 사용된 물은 이들 열전달 공정의 경제적 및 환경적 충격을 완화하기 위해 재순환된다. 이러한 재순환은 통상 냉각탑과 같은 수단에 의해 사용된 물을 주위 온도 또는 약간 그 아래의 온도로 다시 냉각시키는 것을 요한다. 일반적으로, 냉각탑은 사용된 물을 개방된 공기 탑 아래로 폭포처럼 떨어뜨림으로써 열을 대기로 방출시킨다.
- <4> 냉각탑에 사용하기 위한 패킹 재료는 그들을 통해 흐르는 기체와 액체가 접촉하는 표면적을 가능한 크게 하도록 고안된 적당한 불활성 물질을 포함한다. 이러한 패킹 재료는, 이를테면 규칙 또는 불규칙한 형상의 피스를 갖는 담지된 물질을 포함하고, 벌크 비에 대해 큰 표면적을 제공하여 그를 통해 기체와 액체가 반대 방향으로 흐르도록 할 수 있다. 패킹은 서로에 대해 크게 간격지도록 배열된 견고한 수 많은 그리드형 구조물 형태를 가질 수 있으며, 이러한 구조는 탑을 통해 자유롭게 낙하하는 액체를 파괴 및 분산하도록 고안된다. 그 결과, 탑을 통해 위로 흐르는 기체와 최대한 접촉하게 하여 최적의 냉각이 이루어진다.
- <5> 패킹 재료는 금속, 목재 또는 플라스틱, 이를테면 폴리비닐 클로라이드와 같은 플라스틱으로 이루어진다.
- <6> 패킹 표면은 미생물 오염에 의해 불결해진다. 특히, 표면은 바이오필름 형성으로 알려진 오염(fouling) 형태로 된다. 본 명세서에서 "바이오필름"이란 미생물, 이를테면 박테리아, 원시세균(archaea), 진균, 곰팡이, 조류(algae) 또는 원생동물(protozoa)의 점액질 군집물(mucilaginous community)을 의미한다.
- <7> 증발형 냉각기 패킹 표면 상의 바이오필름 형성으로 인해 표면 부식 또는 열교환 성능의 손실을 가져올 수 있다. 바이오필름이 형성되면 또한 광물질이 쉽게 퇴적될 수 있는 점성질 표면을 제공한다.
- <8> 바이오필름 형성에 내성이 있는 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료를 제공할 필요가 있다.
- <9> 물 냉각탑을 위한 패킹은 이를테면 미국특허 제 4,762,650 호에 기재되어 있다.
- <10> 냉각탑을 위한 패킹, 또는 접촉 패킹은 또한 미국특허 제 4,105,724 호에 기재되어 있다.
- <11> 미국특허 제 4,361,426 호에서는 냉각탑을 위한 패킹 또는 충전물(fill)에 대해서 기재하고 있다. 충전물은 고 표면적을 갖는다.
- <12> 미국특허 6,071,542; 4,938,955; 4,775,585; 4,911,899 및 4,911,898는 제올라이트-함유 항균 금속을 포함하는 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <13> 미국특허 제 6,585,989 호에서는 제올라이트를 함유하고, 그리고 이산화규소, 이산화티탄 또는 유리 상에 담지된(supported) 금속을 기재하고 있다.
- <14> 미국 특허출원 공고 제 2004/0082492 호는 기체 습윤기(humidifier), 기체 스크러버 또는 배기 스크러버에서 살생물제-함유 플라스틱 내부 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <15> 제올라이트를 함유하는 항균 금속이나 담지된 은 화합물을 혼입한 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료는 바이오필름 형성에 특히 내성이 있다는 것이 밝혀졌다. 폴리비닐 클로라이드 패킹은 오랜 기간 동안 좋은 외관과 양호한 열교환 성능을 나타낸다.

### 발명의 상세한 설명

- <16> 본 발명은 다음과 같은 증발형 냉각기용 폴리비닐 클로라이드 패킹 재료를 제공한다:
- <17> 상기 패킹 재료는 제올라이트 함유 금속 및 담지된 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 항균제를, 바이오필름 형성을 방지하는 데 유효한 양으로 포함하고,
- <18> 제올라이트를 함유하는 금속이 은, 구리, 아연, 수은, 주석, 납, 비스무트, 카드뮴, 크롬, 코발트, 니켈, 지르코늄 또는 이들 금속 2 이상의 조합물이며, 그리고
- <19> 담지된 금속에서 금속이 은, 은 화합물, 은 착물; 또는 은과 구리, 아연 또는 지르코늄과의 조합물이고, 담체가 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 유리이다.
- <20> 증발형 냉각기는 냉매로서 물과 같은 액체를 사용하여 공기와 같은 기체를 냉각하기 위해, 또는 냉매로서 기체를 사용하여 액체를 냉각하기 위해, 및/또는 기체를 습윤하기 위해 사용될 수 있다. 물 냉각탑, 배기 스크러버, 연도가스 스크러버 또는 처리 기체의 습윤기를 포함한다. 본 발명에 따른 이들 시스템의 각각은 폴리비닐 클로

라이드 패키징을 이용한다.

- <21> 이러한 냉각기는 본 발명에서 참고로 하고 있는 문헌, 이를테면 미국특허 4,762,650; 4,297,224; 4,361,426 및 6,649,065, 그리고 미국특허 출원 공고 제 2004/0082492 호에 기재되어 있다. 본 발명의 냉각기는 특히 물 냉각탑이다. 인용된 문헌의 냉각탑은 상이한 패키징 재료, 이를테면 목재 또는 금속을 이용하는 데, 본 발명에서는 폴리비닐 클로라이드를 이용한다.
- <22> 충전물로서도 알려진 폴리비닐 클로라이드 패키징 재료는, 본 명세서에서 참고로 하고 있는, 이를테면 미국특허 4,105,724; 4,361,426 및 4,311,593에 기재되어 있다. 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 패키징은 블록 또는 번들 형태, 이를테면 자체 담지하는 모듈 속으로 조립된 주름진 PVC 형태일 수 있다. PVC 패키징은 다공질(cellular) 재료 형태일 수 있다. PVC 패키징은 바이오필름이 형성될 수 있는 큰 표면적을 갖고 있다.
- <23> 바이오필름은, 미생물이 표면에 부착하여 그들을 둘러싸는 수화된 중합체 매트릭스를 은닉(secrete)할 때 발생하는 오염(fouling) 형태이다. 바이오필름 중의 미생물은 항균제로부터 그들을 절연하는 보호된 환경에서 성장한다. 바이오필름은 낮은 플랜트 수명, 이를테면 조류, 박테리아 또는 진균으로부터 형성될 수 있다. 바이오필름은 증발형 냉각기에서 PVC 패키징 재료를 손상시킬 수 있다. 냉각수 시스템은 생물학적 유기물의 배양 및 성장에 좋은 장소인데, 그 이유는 상기 시스템이 시스템으로 유입되는 공기로부터 그리고 물에 자연적으로 존재하는 유기 물질로부터 영양분을 함유하고 있기 때문이다. 또한, 물 온도는 이상적인 배양 환경을 입증할 정도로 충분히 따뜻하다.
- <24> 바이오필름이 형성되면, 물 및 공기 흐름 문제, 오일 오염, 무기물 퇴적 및/또는 미생물 오염 문제를 야기할 수 있다.
- <25> 바이오필름에 의해 야기되는 손상은 미국특허 제 4,297,224 호에 기재된 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들면, 외관, 미생물 수 카운트, 현미경 분석 또는 열전달에 의해 측정될 수 있다. 냉각탑 또는 열교환기를 통한 열전달 또는 온도 차이(differential)는 열전달의 감소가 현저하게 관찰되는 오염 문제의 존재를 신속히 규정한다.
- <26> 제올라이트를 함유하는 금속은 이를테면 본 명세서에서 참고로 하는 미국특허 6,585,989; 6,071,542; 4,911,899; 4,775,585; 4,938,955 및 4,911,898에 기재되어 있다.
- <27> 제올라이트는 일반적으로 3차원 성장 골격 구조를 갖는 알루미늄실리케이트이며, 일반적으로 기본으로  $Al_2O_3$ 로 표기된  $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ 로 나타내지는 데, 여기서 M은 통상 1가 또는 2가 금속의 이온인 이온 교환성 금속 이온이며; n은 금속의 원자가이고; x는 금속 산화물의 계수이고; y는 실리카의 계수이며; 그리고 z는 결정수(water of crystallization)의 수이다. 본 발명의 제올라이트는  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  이상의 비표면적을 갖는다.
- <28> 제올라이트를 함유하는 금속에 사용하기 위한 항균 금속으로는 은, 구리, 아연, 수은, 주석, 납, 비스무트, 카드뮴, 크롬, 코발트, 니켈, 지르코늄 또는 이들 금속 2 이상의 조합물이 있으며, 바람직하기로는 은, 구리, 아연 및 지르코늄 또는 이들의 조합물이다. 특히 바람직한 금속은 은 자체 또는 은과 구리, 아연 또는 지르코늄과의 조합물이다.
- <29> 제올라이트를 함유하는 본 발명의 금속은 미국특허 제 6,071,542 호에 따른 제올라이트를 함유하는 표면 변성된 금속이다.
- <30> 담지된 금속은  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  또는 유리에 담지된다. 이러한 경우의 금속은 은, 은 화합물, 은 착물; 또는 은과 구리, 아연 또는 지르코늄과의 조합물이다. 은 화합물 또는 은 착물의 예로는 콜로이드 은, 질산은, 황산은 및 염화은이 있다.
- <31> 바람직한 담체는 유리이다.
- <32> 제올라이트를 함유하는 본 발명의 금속 또는 담지된 금속 항균제는, PVC의 중량 기준으로, 약 0.01~10 중량%의 양으로 PVC에 존재한다. 예를 들면, 본 발명의 항균제는, PVC의 중량 기준으로, 약 0.05~5 중량%, 또는 약 0.1~3 중량%의 양으로 존재한다.
- <33> 제올라이트를 함유하는 본 발명의 금속 또는 담지된 금속 항균제는 이를테면 용융 블렌딩을 통해 최종 물품으로 만들기 전에 PVC 패키징에 혼입된다. 항균 첨가제는 이를테면 용융 압출하는 동안 PVC에 혼입된다.
- <34> 항균제는 분말 형태로 PVC와 건식 혼합될 수 있거나 용액 또는 현탁액의 형태로 습식 혼합될 수 있다. 항균제는 용해 또는 분산된 혼합물을 플라스틱 재료에 이용하고 후속적으로 용매를 증발시키거나 증발시키지 않음으로써,

또는 성형 전 또는 후에 PVC에 혼입될 수 있다. 항균제는 이룰테면 약 2~70 중량%의 농도로 첨가제를 함유하는 마스터배치(masterbatch)의 형태로 PVC에 첨가될 수 있다. 이러한 조작에서, 중합체는 분말, 과립, 용액, 현탁액 또는 격자 형태로 사용될 수 있다. 항균제는 중합 전, 중합 중 또는 중합 후에 첨가될 수 있다.

<35> 다음 실시예에서는 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

## 실시예

<36> 실시예 1 (오일 정제 냉각탑)

<37> 냉각탑 부피: 590,500 리터 (156,000 갤론); 순환 속도: 15,142 리터/분 (4,000 gpm); 명목상 냉각 용량: 12,700,000 Kcal/hr (4,200 톤); 블로우 다운(blow down): 102 리터/분 (27 gpm).

<38> 이 탑은 PVC 패키징을 포함한다. 이 패키징은 제올라이트를 함유하는 본 발명의 금속이나 본 발명의 담지된 금속을 포함한다. 오랜 기간 동안 작동한 후, PVC 패키징은 육안적으로 깨끗하고 바이오필름이 형성되지 않는다.

<39> 실시예 2 (포장된 냉각탑)

<40> 2개의 포장된(packaged) 냉각탑을 병렬로 연결하여 다음 시스템을 제공한다: 포함된 부피: 37,800 리터(10,000 갤론); 순환 속도: 7,600 리터/분 (2,000 gpm); 명목상 냉각 용량: 2,420,000 Kcal/hr (800 톤); 블로우 다운: 344 리터/분 (91 gpm).

<41> 본 발명의 항균 첨가제가 없는 패키징은 바이오필름으로 심각하게 오염된다. 탑의 효율은 크게 떨어져서 패키징을 교체할 필요가 있다. PVC 패키징이 제올라이트를 함유하는 본 발명의 금속과 담지된 금속 첨가제를 포함할 때, 패키징은 바이오필름을 형성하지 않은 채 깨끗하게 남아있다.

<42> 실시예 3 (PVC 패키징)

<43> 표준 PVC 패키징을 제조한다. 대조용 샘플은 항균 첨가제를 함유하지 않는다. 시험용 샘플은 유리에 담지된 은과 제올라이트에 담지된 아연의 혼합물 1 중량%를 함유한다. 항균 혼합물을 PVC와 용융 혼합(blending)한다.

<44> 패키징의 대조용 및 시험용 샘플을 표준 물 냉각탑에서 옆으로 배열한다. 월별로 패키징 재료에 대한 중량을 측정한다. 12 개월 후, 대조용 샘플은 중량이 20% 증가한다. 시험용 샘플은 12 개월 후 중량이 증가하지 않는다.

<45> 실시예 4 (항균 효과)

<46> PVC 샘플을 제조한다. 대조용 샘플은 항균 첨가제를 함유하지 않는다. 시험용 샘플은 유리에 담지된 은과 제올라이트에 담지된 아연의 혼합물 1 중량%를 함유한다. 항균 혼합물은 PVC와 용융 혼합된다.

<47> 샘플을 메티실린 레지스턴트 스타필로코쿠스 아우레우스 (*methicillin resistant staphylococcus aureus*) (MRSA)로 처리한 후 JIS Z 2801에 따라 시험하였다.

<48> 샘플을 레기오넬라 뉴모필라(*legionella pneumophila*)로 처리한 후, 또한 JIS Z 2801에 따라 시험하였다.

<49> 필름으로 덮인 샘플을 박테리아로 배양한 후 35℃에서 24 시간 동안 유지한다. 생존 가능한 박테리아 세포 수를 센다. 항균 작용은  $R = \log B/C$  (여기서 R = 항균 작용, B = 24 시간 배양 후 대조용 샘플 상의 박테리아 평균 수, C = 24 시간 배양 후 시험용 샘플 상의 박테리아 평균 수)에 따라 계산한다.

<50> 결과는 아래와 같다. 2.0 보다 큰 항균 작용(R)은 효과가 있는 것으로 한다.

<51> 메티실린 레지스턴트 스타필로코쿠스 아우레우스(*methicillin resistant staphylococcus aureus*) (MRSA)에 대한 항균 효과

<52>

<53> 

샘플	배양 후 박테리아 카운트	항균 작용(R)
----	---------------	----------

<54> 

대조용	6.4 E5	
-----	--------	--

<55> 

시험용	< 10	4.8
-----	------	-----

<56> 레기오넬라 뉴모필라(*legionella pneumophila*)에 대한 항균 효과

<57> 

샘플	배양 후 박테리아 카운트	항균 작용(R)
----	---------------	----------

<58>	대조용	5.7 E5	
<59>	시험용	< 100	> 5