



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월21일
(11) 등록번호 10-0853401
(24) 등록일자 2008년08월14일

(51) Int. Cl.

C08K 3/10 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0026883

(22) 출원일자 2007년03월20일

심사청구일자 2007년03월20일

(56) 선행기술조사문헌

KR100470765 B1

KR100482298 B1

JP08000096 B2

KR100312170 B1

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 최차희

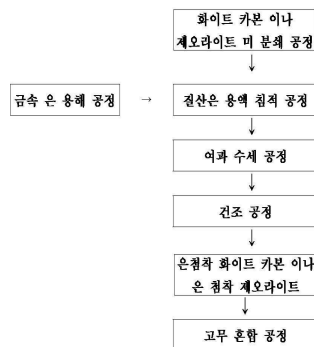
(54) 은 함유 백색 고무의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고무에 금속 은을 함유시켜 항균성이 우수한 은 함유 백색고무를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 은 함유 백색 고무의 제조는, 천연고무나 합성고무 100 PHR, 화이트카본 1 ~ 100 PHR, 석유오일 0 ~ 100 PHR, 산화아연 3 ~ 10 PHR, 스테아릭산 1 ~ 10 PHR, 가황 촉진제 0.1 ~ 10 PHR, 황 1 ~ 10 PHR로 이루어진 통상의 고무 원재료 배합물에 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준 0.001 중량% 이상 함유된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트 1 ~ 100 PHR 단독 또는 화이트카본과 일정비율로 혼합하고 가류과정을 거쳐서 제조한다.

본 발명의 은 함유 백색 고무의 제조방법은 단시간에 배합이 가능하여 배합 공정이 경제적이며, 은 분포도 매우 균질할 뿐 아니라 항균력도 우수한 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

천연고무나 합성고무 100 PHR, 화이트카본 1 ~ 100 PHR, 석유오일 0 ~ 100 PHR, 산화아연 3 ~ 10 PHR, 스테아릭산 1 ~ 10 PHR, 황 1 ~ 10 PHR, 가황촉진제 0.1 ~ 10 PHR로 이루어진 통상의 고무 원재료 배합물에서 화이트카본을 대신하여 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준 0.001 중량% 이상 함유된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 단독으로 1 ~ 100 PHR 첨가하는 단계 또는 화이트카본이 10~80 중량% 비율로 혼합된 혼합 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 1 ~ 100 PHR 첨가 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 가류시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 은 함유 백색고무의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트는 200 mesh 이하로 미분쇄한 화이트카본이나, 합성제오라이트 또는 천연제오라이트 등의 제오라이트를 이들 투입 양의 0.001중량% 이상의 질산은 수용액이나, 상기 화이트카본이나 제오라이트 투입 양의 0.001중량% 이상의 금속 은과 질산은 수용액을 가열 교반 용해시켜 제조한 질산은 수용액이 담겨있는 침적조에서 상온에서 2시간 이상 침적하는 단계;

상기 침적이 완료된 후 생성된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 필터여과기나 원심여과기를 이용한 여과공정을 통하여 수용액을 분리시킨 후 4~5회 세척수로 세척하는 단계; 및

상기 세척이 완료된 후 약 100~120 ℃의 온도에서 24시간 건조 후 다시 130~150℃ 온도에서 24시간 건조하여 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준 0.001 중량% 이상 함유된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 제조하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이며, 이 은 첨착 화이트카본이나 은첨착 제오라이트를 이용하여 은 함유 백색 고무를 제조하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<5> 본 발명은 고무에 금속 은을 함유시켜 항균성이 우수한 은 함유 백색고무를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 통상적인 고무 원재료 배합물에 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준 0.001 중량% 이상 함유된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트 단독 또는 화이트카본과 일정 비율로 섞어 혼합하여서 되는 분산성과 항균성이 우수한 은 함유 백색고무의 제조방법에 관한 것이다.

<6>

<7> 일반적으로 범용고무는 천연고무(NR)나 합성고무 소재에 물성을 향상시키기 위하여 산화아연, 스테아릭산, 황, 촉진제, 산화방지제, 충전제, 가소제 등을 배합하여 최종 고무 제품을 제조한다. 범용 제품의 경우 생산비가 싼 국가에서 수입되고, 국내 생활 여건이 향상됨에 따라 소비자는 고무가 가치 제품을 선호하는 경향이다. 이에 따라 국내 기업들도 소비자 기호에 맞는 맞춤형 제품 생산이 필요하다. 국내 주거 문화가 아파트 등의 다가구 시설로 변화됨에 따라 실내 온도 변화가 크지 않으므로 실내 미생물 서식 밀도도 높아지고 있다. 특히 생물 알레르기과 연관된 여러 가지 질병이 야기되므로 항균성이 우수한 제품을 선호하게 된다. 은의 경우 친환경적인 항균 물질이지만 고가이므로 은 함유 고무를 사용한 다양한 고무 제품은 경제성이 있는 은 함유 제품으로서 가능성이 있다.

<8>

은 함유 제품 제조에 관하여는 나노 입자 파우더를 에탄올이나 에칠렌글리콜에 분산시켜 합성수지에 혼합하여 합성 수지 마스터 배치를 만드는 방법 [한국공개특허 제10-2004-0023455호], 에칠렌글리콜이나 비이온성 고분자가 녹아 있는 용액에 은염을 첨가하여 은 이온을 만들고 이것을 고온에서 합성수지에 분산시켜 나노 은 입자가 생성된 합성수지를 제조하는 방법 [한국공개 특허 제10-2004-0094262호], 나노 실버나 콜로이드성 은 용액을 천연고무에 혼합 또는 침적이나 코팅하는 방법 [한국공개특허 제10-2004-0096930호]으로서 나노 은의 지속성이 문제이고, 미량의 은을 고무나 합성수지 전체에 균질하게 배합하기 위하여는 원료 비가 높게되고, 혼합 시

간이 장시간이 소요되며, 혼합에 필요한 동력 비용도 높게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 이에 본 발명은 종래의 이와 같은 문제점을 해소하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 통상적인 고무 원재료 배합물에 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준 0.001 중량% 이상 함유된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 단독 또는 화이트 카본과 일정 비율로 섞어 혼합할 경우 고무 내에 은 분포가 매우 균일하게 되고 혼합 시간도 매우 단축시킬 수 있을 뿐 아니라 대장균과 황색포도상 구균에 대한 항균성도 우수하게 된다는 점을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.
- <10> 즉, 본 발명은 고무에 금속 은을 함유시켜 분산성과 항균성이 우수한 은 함유 백색고무를 제조하는 방법을 제공 하는데 그 목적이 있는 것이다.
- <11> 은은 범용적인 항균제로 잘 알려진 물질로서 미세 입자의 은은 세균을 비롯한 균류 및 바이러스 등에도 탁월한 효과가 있으면서도 부작용이 없다. 그러나 은은 고가이므로 사용이 제한적이다. 따라서 본 발명의 방법에 의해서 제조된 은 함유 백색고무는 경제적인 항균성 고무 소재로 활용이 가능하다.

발명의 구성 및 작용

- <12> 본 발명은 천연고무나 합성고무 100 PHR, 화이트카본 1 ~ 100 PHR, 석유오일 0 ~ 100 PHR, 산화아연 3 ~ 10 PHR, 스테아릭산 1 ~ 10 PHR, 황 1 ~ 10 PHR, 가황촉진제 0.1 ~ 10 PHR로 이루어진 통상의 고무 원재료 배합물에서 화이트카본을 대신하여 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준 0.001 중량% 이상 함유된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 단독으로 1 ~ 100 PHR 첨가하거나, 또는 화이트카본이 10 ~ 80 중량% 비율로 혼합된 혼합 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 1 ~ 100 PHR 첨가 혼합하고 가류과정을 거쳐 은 함유 백색고무를 제조하는 방법인 것을 특징으로 한다.
- <13> 본 발명에서 상기 은 첨착 화이트 카본이나 은 첨착 제오라이트는 화이트카본이나 제오라이트, 예를 들면 천연 제오라이트 또는 합성 제오라이트에 질산은 수용액이나 금속 은을 질산에 용해시킨 은 수용액을 함침시킨 후 여과·수세 후 건조 과정을 거쳐서 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <14> 이와 같은 본 발명을 첨부한 도면에 의거하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술하는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으며, 이에 따라 각 용어의 의미는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 해석되어야 할 것이다.
- <15> 첨부 도면 중 도 1은 본 발명에 따른 은 함유 백색 고무를 제조하는 공정을 보여주는 블록다이어그램이고, 도 2는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 여러 가지 농도를 가진 질산은 용액에 화이트카본을 침적시켰을 때 시간 변화에 따른 화이트카본 내의 은 첨착량 변화를 나타내는 그래프이며, 도 3은 침적 용액의 농도 변화에 따른 화이트카본 내의 은 첨착량 변화를 나타낸 그래프이며, 도 4는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 만든 은 첨착 화이트카본의 세공 표면을 촬영한 사진이다.
- <16> 본 발명의 은 함유 백색고무는 천연고무나 합성고무 100 PHR, 화이트카본 1 ~ 100 PHR, 석유오일 0 ~ 100 PHR, 산화아연 3 ~ 10 PHR, 스테아릭산 1 ~ 10 PHR, 황 1 ~ 10 PHR, 가황촉진제 0.1 ~ 10 PHR로 이루어진 통상의 고무 원재료 배합물에서 화이트카본을 대신하여 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준 0.001 중량% 이상 함유된 은 첨착 화이트카본이나 은 첨착 제오라이트를 단독으로 1 ~ 100 PHR 첨가하거나, 또는 화이트카본이 10 ~ 80 중량% 비율로 혼합된 혼합 은 첨착 화이트카본이나 은첨착 제오라이트를 1 ~ 100 PHR 첨가 혼합하고 가류과정을 거쳐 은 함유 백색고무를 제조하며, 상기 은 함유 백색 고무는 0.001 중량% 이상의 은을 함유한다.
- <17> 상기한 본 발명의 방법에서, 은 첨착 화이트 카본이나 은 첨착 제오라이트는 첨부 도면 중 도 1에 나타난 바와 같이, 먼저 화이트카본이나 제오라이트 원료를 200 mesh 이하로 분쇄 한다.
- <18> 다음에 분쇄 공정을 거친 화이트카본이나 제오라이트는 침적 공정에서 질산은 용액에 침적시키며, 침적공정에서 은으로는 질산은 또는 금속 은이 사용될 수 있다.
- <19> 질산은을 원료로 사용할 경우 화이트카본이나 제오라이트 투입 양의 0.001중량% 이상의 질산은을 평량하여 물에 용해시켜 질산은 수용액을 제조하여 사용한다.

- <20> 금속 은을 사용할 경우에는 화이트카본이나 제오라이트 투입 양의 0.001중량% 이상의 금속 은을 평량하여 내산성 용기에 투입하고 여기에 물과 1 : 1로 희석한 질산을 가하여 가열 교반하여 기체를 날려 보내면서 완전히 용해시킨다. 용해가 완료 된 후 동량의 물을 가하여 희석 냉각 시킨 후, 물이 담겨 있는 교반 침적조에 서서히 주입하여 묽은 질산은 용액으로 만들어 준다.
- <21> 이 때 고 농도에서 화이트카본이나 제오라이트를 침적시킬 경우 생성되는 침착 은 입자 크기가 커지므로 수용액 부피는 침적시킬 화이트카본이나 제오라이트 부피의 5배 이상을 유지하는 것이 바람직하다.
- <22> 상기 침적조에 0.002 mol/L ~ 0.1 mol/L 농도의 질산은 용액이 준비되면 화이트카본이나 제오라이트를 투입하고 교반기로 서서히 교반하면서 상온에서 2시간 이상 침적공정을 유지한다.
- <23> 침부 도면 중 도 2는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 여러 가지 농도를 가진 질산은 용액에 화이트카본을 침적시켰을 때 시간 변화에 따른 화이트카본의 은 침착량 변화를 나타내는 그래프로서, 초기 은 수용액의 농도를 예들들어 0.002 mol/L, 0.005 mol/L, 0.01 mol/L로 변화시킬 경우 최종 화이트카본의 은 침착량은 달라지지만 약 2시간 이후로는 포화침착량에 도달하는 것을 알 수 있다.
- <24> 상기 단계에서와 같이 침적이 완료된 후 생성된 은 침착 화이트카본이나 은 침착 제오라이트를 필터여과기나 원심여과기 등에서 여과공정을 수행하여 수용액과 분리 시킨 후 4~5회 세척수로 세척을 하고, 세척이 완료 된 후에는 100 ~ 200 ℃ 의 온도에서 24시간 건조 후 다시 130~150℃ 온도에서 24시간 건조를 완료한다.
- <25> 상기와 같은 공정에 의하여 은 함유량이 화이트카본이나 제오라이트 무게 기준으로 0.001중량% 이상 함유된 은 침착 화이트카본이나 은 침착 제오라이트를 제조할 수 있다.
- <26> 침부도면 중 도 3은 침적 질산은 용액의 농도 변화에 따른 화이트카본의 은 침착량 변화를 나타낸 그래프로서, 초기 은 수용액이 0.005 mol/L, 0.01 mol/L, 0.02 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L 로 변화됨에 따라 24시간동안 침착시켜 제품화한 은 침착 화이트카본 내의 은 침착량은 각각 4.40 mg Ag/g 화이트카본(0.44 %), 5.8mg Ag/g 화이트카본(0.58 %), 7.3 mg Ag/g 화이트카본(0.73 %), 14.1mg Ag/g 화이트카본(1.41 %), 17.3 mg Ag/g 화이트카본(1.73%)로 나타나 침적 은 농도를 달리하므로 은침착 화이트카본의 은 침착량을 조절 할 수 있음을 알 수 있다.
- <27> 한편, 도 4는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 생성된 은 침착 화이트카본의 세공 표면을 촬영한 사진으로 표면에 침적된 은을 확인 할 수 있다.
- <28> 이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <29> **실시 예 1**
- <30> 100 비이커에 질산은 0.835 g을 넣고 물 50 를 넣어 잘 교반시키며 용해를 완료한 뒤, 1 L 용량 플라스크에 잘 세척하여 옮기고 증류수로 1 L 눈금까지 맞추어 0.005 mol/L 질산은 수용액을 제조하였다. 2 L 비커에 0.005 mol/L 질산은 수용액 1 L를 붓고 건조시킨 200 mesh 이하의 미분 화이트카본 100 g을 투입하고 잘 교반시키면서 2시간동안 침적을 시켜 수용액상의 은 이온이 화이트카본에 잘 흡착 되도록 하였다. 흡착이 완료 된 후 여지가 있는 깔때기에서 여과를 완료한 후 온수를 가하여 4~5 차례 수세하였다. 수세가 완료 된 후 100 ℃의 온풍 건조기에서 24시간 건조하고, 다시 온풍건조기 온도를 130 ℃까지 높인 후 24시간 건조를 완료하였다. 은 침착 화이트카본 약 0.1 g을 도가니에 평량하고 약 800 ℃의 전기로에서 약 6시간동안 완전 회화시킨 후 상온에서 방냉 후 도가니를 20 % 질산용액 20 로 용해 후 잘 세척하여 100 용량 플라스크에 옮기고 눈금까지 물로 희석하였다.
- <31> 용량 플라스크를 잘 혼합 후 용액 10 를 분취하여 ICP를 사용하여 은 농도를 측정하여 최종 제품의 은 함유량을 분석한 결과 0.44 중량% 은 함유 화이트카본이 제조된 것을 확인하였다.
- <32> 천연고무 100 PHR, 은 침착 화이트카본 50 PHR, 산화아연 5 PHR, 스테아릭산 3 PHR, 가황촉진제 1 PHR, 황 3 PHR을 혼합하여 시료를 제조하고 시편 금형에서 160 ℃로 가류 경화 시켜 0.14 중량% 은 함유 백색 고무를 만들었다.
- <33> **실시예 2**
- <34> 500 비이커에 물과 1:1로 희석한 질산 50 를 넣고 금속 은 5.23 g을 넣고 가열 용해하면서 질산가스를 날렸다. 용해가 완료된 후 생성된 질산은 수용액을 2 L 비커에 옮기고 전체 액량이 1500 되도록 물로 희석하였다. 건조시킨 200 mesh의 미분 화이트카본 250 g을 투입하고 잘 교반시키면서 2시간동안 침적시켜 수용액상의

은 이온이 화이트카본에 잘 흡착 되도록 하였다. 흡착이 완료 된 후 여지가 있는 깔때기에서 여과를 완료한 후 온수를 가하여 4~5 차례 수세하였다. 수세가 완료 된 후 100 ℃의 온풍건조기에서 24시간 건조하고, 다시 온풍 건조기 온도를 130 ℃까지 높인 후 24시간 건조를 완료하였다.

<35> 은 침착 화이트카본 약 0.1 g을 도가니에 평량하고 약 800 ℃의 전기로에서 약 6시간동안 완전 회화시킨 후 상온에서 방냉 후 도가니를 20 % 질산용액 20 로 용해 후 잘 세척하여 100 용량 플라스크에 옮기고 눈금까지 물로 희석하였다.

<36> 용량 플라스크를 잘 혼합 후 용액 10 를 분취하여 ICP를 사용하여 은 농도를 측정하여 최종 제품의 은 함유량을 분석한 결과 1.26 중량% 은 함유 미분 화이트카본이 제조된 것을 확인하였다.

<37> 합성고무 EPDM 100 PHR, 스테아릭산 1 PHR, 산화아연 5 PHR, 석유오일 50 PHR, 은 함유 화이트카본 80 PHR, 가황촉진제 2.5 PHR, 황 1.5 PHR을 혼합하여 시료를 제조하고 시편 금형에서 160 ℃로 가류 경화 시켜 0.42 중량% 은 함유 백색 고무를 만들었다.

<38> **비교예 1**

<39> 천연고무 100 PHR, 화이트카본 50 PHR, 산화아연 5 PHR, 스테아릭산 3 PHR, 가황촉진제 1 PHR, 황 3 PHR에 5 중량% 은나노 에틸렌글리콜 5 PHR을 더 혼합 첨가하여 0.15 중량% 은 함유 백색 고무를 제조하였다.

<40> **비교예 2**

<41> 합성고무 EPDM 100 PHR, 스테아릭산 1 PHR, 산화아연 5 PHR, 석유오일 50 PHR, 화이트카본 80 PHR, 가황촉진제 2.5 PHR, 황 1.5 PHR에 5 중량% 은나노 에틸렌글리콜 20 PHR을 더 혼합 첨가하여 0.39 중량% 은 함유 백색 고무를 제조하였다.

<42> 이상에서 본 발명의 바람직한 구현 예를 한정하여 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 구현예를 적절히 변형하여 응용할 수 있고, 이러한 응용도 하기 특허청구범위에 기재된 기술적 사상을 바탕으로 하는 한 본 발명의 권리범위에 속하게 됨은 당연하다 할 것이다.

발명의 효과

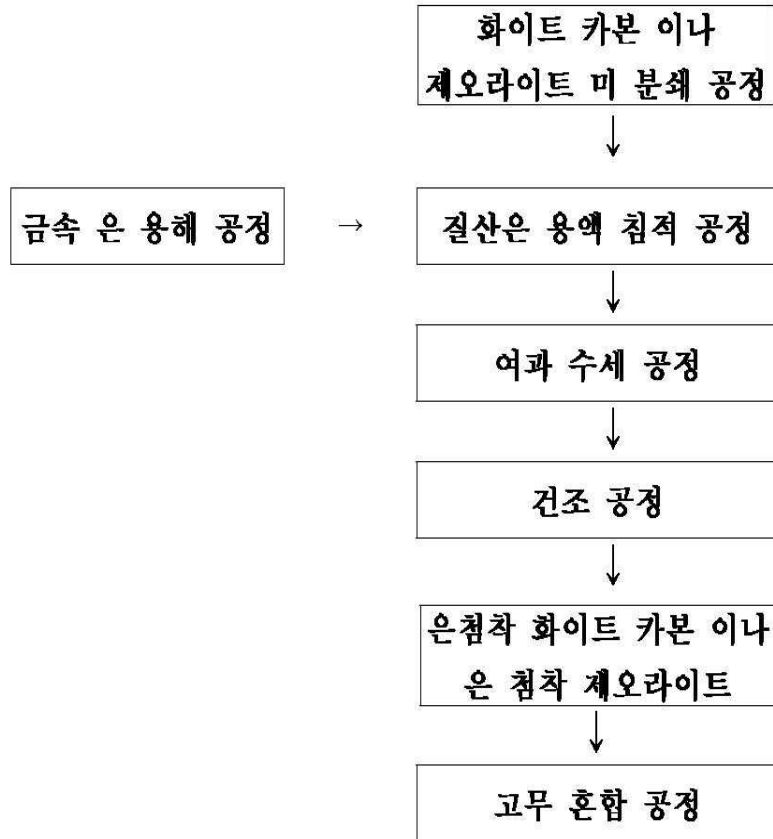
<43> 본 발명의 은 침착 화이트카본이나 은 침착 제오라이트를 이용한 은 함유 백색고무 제조방법은 기존의 금속 은이나 나노 은 함유 에틸렌글리콜을 이용한 혼합법에 비하여 고무 내에 은 분포가 매우 균일하며 혼합 시간도 매우 단축할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 은 나노 에틸렌글리콜 혼합 시 발생하는 외부에 잔여 액이 남고 혼합성도 매우 좋지 않은 점을 개선할 수 있다. 특히 은 함유량 0.14 중량%인 은 함유 백색고무를 JIS Z 2801 항균성 제품-항균 작용 및 효과 시험법에 의하여 실험한 결과 대장균과 황색포도상 구균에 대한 항균성을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

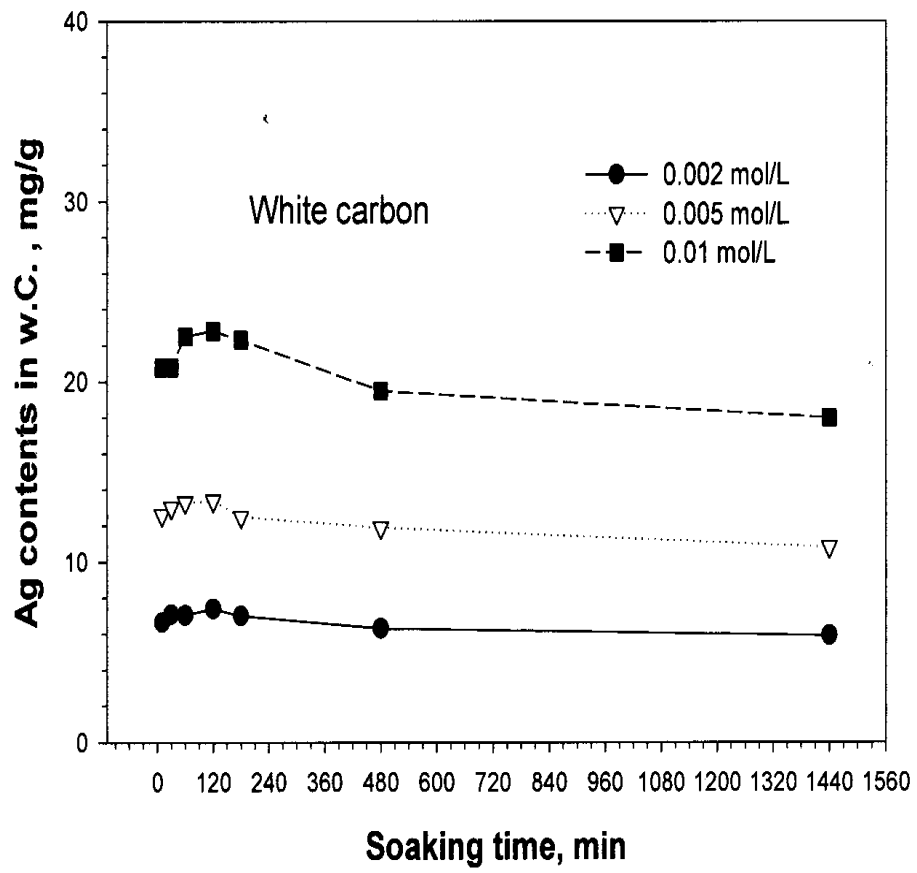
- <1> 도 1은 본 발명에 따른 은 함유 백색 고무를 제조하는 공정을 보여주기 위한 블록다이어그램이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 여러 가지 농도를 가진 질산은 용액에 화이트카본을 침적시켰을 때 시간 변화에 따른 화이트카본 내의 은 침착량 변화를 나타내는 그래프이다.
- <3> 도 3은 침적 용액의 농도 변화에 따른 화이트카본 내의 은 침착량 변화를 나타낸 그래프이다.
- <4> 도 4는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 만든 은 침착 화이트카본의 세공 표면을 촬영한 사진이다.

도면

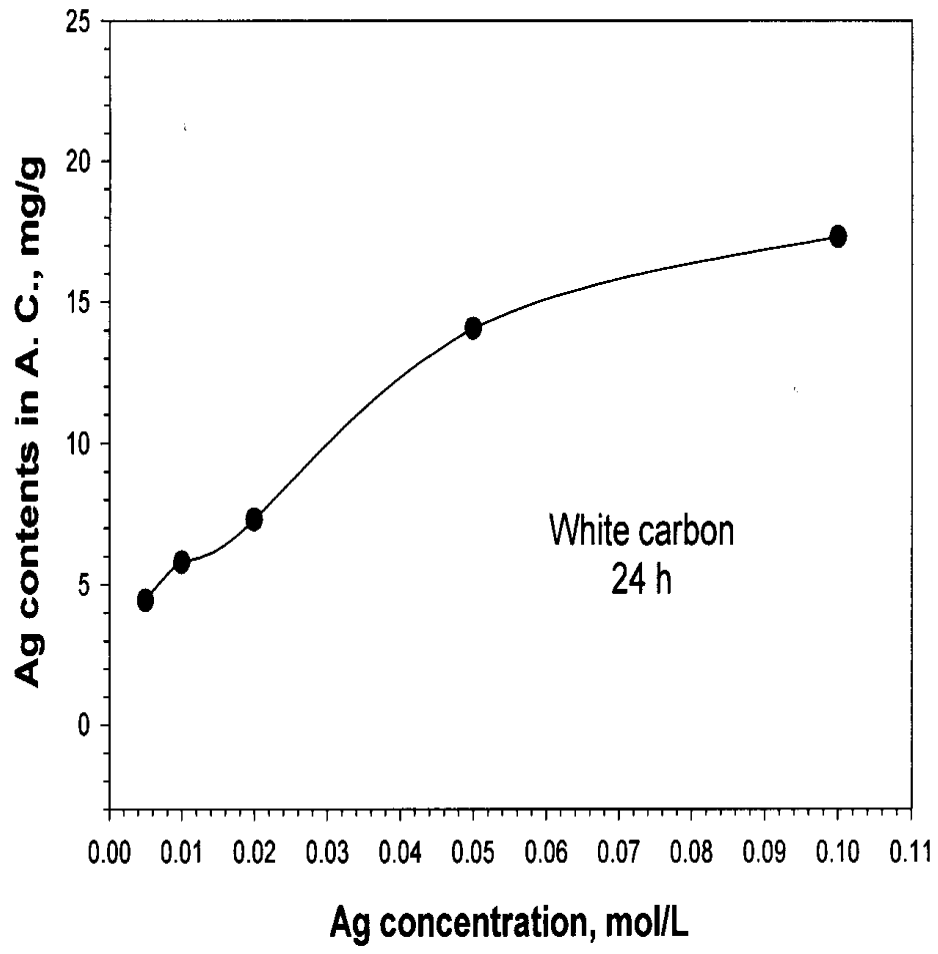
도면1



도면2



도면3



도면4

