



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C11D 1/00 (2006.01)

C11D 1/88 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0021628

(43) 공개일자 2007년02월23일

(21) 출원번호 10-2005-0076099

(22) 출원일자 2005년08월19일

심사청구일자 2005년08월19일

(71) 출원인 부경대학교 산학협력단
부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내

(72) 발명자 임권택
부산광역시 부산진구 부암3동 560-20 협성피닉스타운 105-1202
황하수
부산 부산진구 초읍동

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 초임계 이산화탄소에 적용되는 계면활성제, 이의 제조 방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 환경친화적인 초임계 이산화탄소 내에서 오염물을 추출하는데 유용한 새로운 타입의 계면활성제, 이의 제조 방법 및 이 계면활성제를 이용하여 금속, 세라믹, 무기 화합물, 고분자, 천연 식물 등과 같은 여러 지지체로부터 이산화탄소를 이용한 오염물질의 제거 효율을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 계면활성제는 친이산화탄소(CO_2 -philic) 성분과 소이산화탄소(CO_2 -phobic) 성분이 포함된 분자구조의 랜덤공중합체로서 라디칼 중합법을 이용하여 쉽게 제조되므로 아주 경제적이다.

이 과정에서 중합체 조성을 자유 자재로 변화할 수 있기 때문에 계면활성제 성능도 조절이 가능하다. 계면활성제 화학구조에서, 친이산화탄소 성분은 FOMA(perfluorooctylmethacrylate)로, 소이산화탄소 성분은 OEGMA(oligo(ethylene glycol)methacrylate)) 또는 DMAEMA(2-(dimethyl amino)ethyl methacrylate))로서 각각 합성되며, 상술한 소이산화탄소 성분은 lypophilic함과 동시에 hydrophilic한 성질을 보유하므로 세정력을 보다 향상시킬 수 있다. 이 방법의 특징은 휘발성 유기용매 및 할로젠화 용매를 사용하지 않으며, 수많은 오염물질을 다양한 지지체로부터 분리하여 환경을 보호할 뿐만 아니라, 여러 다양한 분야에 실용적으로 사용 가능하게 한데 그 효과가 있다.

특허청구의 범위

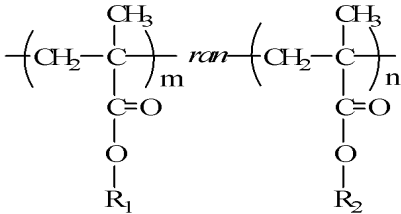
청구항 1.

지지체로부터 각종 오염물질을 제거하는 방법에 있어서 이산화탄소 유체와 상기 재료를 접촉시킬 때 기존의 계면활성제에 비하여 경제적이고, 세정 효과가 우수하며, 친이산화탄소 성분과 소이산화탄소 성분을 보유하는 것을 특징으로 하는 새로운 화학구조의 계면활성제.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 계면활성제

화학식 1



여기서 R₁은 CH₂CH₂N(CH₃)₂ 또는 (CH₂CH₂O)_ℓCH₃이고, R₂는 CH₂(CF₂)₆CF₃, CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃ 또는 CH₂CF₂CF₂CF₃이다. m과 n의 비에 따라 계면활성제의 특성이 달라질 수 있으며, 한정적이지 않고, 바람직하게는 m이 6~50이고, n이 2~50이며, ℓ은 1~30이다.

청구항 3.

제 1항에 기재한 계면활성제 제조 방법으로 랜덤 중합을 이용하여 아주 쉽게 제조되는 것이 특징인 제조방법.

청구항 4.

초임계 이산화탄소를 이용한 오염물의 세정시, 제 1항에 기재한 친이산화탄소성 및 lypophilic함과 동시에 hydrophilic한 성질을 보유하는 계면활성제를 초임계 이산화탄소와 사용하여 오염물의 세정을 향상시키는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 오염물질은 극성, 비극성화합물들, 고분자들, 이온성 물질, 입자형태 뿐만아니라 그리스, 염들과 지용성 오염물질인 윤활유, 지문, body oil, 화장품, 포토레지스트, 의약품류, 먼지, 오물, 음식물찌꺼기와 환경의 잔여물로 생성된 잔여물 등을 포함하여서 됨을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 6.

제 1항에 있어서 이산화탄소 유체는 단독으로 사용될 수도 있고, 물과의 혼합액을 포함하여서 사용됨을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 7.

제 5항에 있어서 이산화탄소 유체는 물과의 혼합액을 포함하여 사용하는 경우, 0.1~10%의 물이 포함됨을 특징으로 하는 계면활성제.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초임계 이산화탄소를 이용하는 드라이크리닝에 유용한 새로운 계면활성제, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 금속, 세라믹, 무기 화합물, 고분자, 천연 식물 등과 같은 여러 지지체로부터 오염물질의 제거 효율을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

전 세계적으로 매년 수많은 양의 유기 또는 할로젠 용매가 공정 조제, 세정제 및 분산제로 사용되고 있으며, 특히 그리스, 고분자, 기름 등의 유기 화합물, 염과 같은 이온성 화합물 그리고 무기 화합물들과 같은 오염물들을 제거하기 위해 최근 드라이크리닝 산업에서는 퍼클로로엔틸렌(PCE) (년간 2억 2천 5백만 파운드, 전체 설비의 85%), 석유 기재 또는 스토다드(stoddard) 용매 (년간 5천 5백만 파운드, 전체 설비의 12%), CFC-113 (년간 1천 1백만 파운드, 전체 설비의 2% 미만) 및 1,1,1,-트리클로로에탄이 사용되고 있다.

사용되는 용매는 모두 건강상의 위험 및 안전상의 위험이 따르고 환경에 유해하다. PCE는 발암물질로 의심되고, 석유계 용매는 인화성 및 스모그를 발생시키며, CFC-113은 오존을 파괴시키므로 점차 사용하지 않기로 정해져 있다.

이러한 용매는 환경오염의 주범으로 그 심각성이 대두되면서 그 사용을 자제하게 되었으며, 이러한 휘발성 용매를 대신하여 수용액과 같은 비 휘발성의 용매를 사용 하게 될 경우 폐수가 발생되고, 세정 이후 건조에 많은 시간과 에너지를 필요로 하는 큰 단점이 있다.

이러한 이유로 인해, 무독성이고, 불연성 물질이며, 값싸고 환경 친화적인 물질인 이산화탄소를 용매로 사용하는 것이 대안으로 제시되었다. 이산화탄소는 낮은 임계온도(31.1 °C)와 임계압력(73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있으며, 초임계 상태에서 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 밀도 또는 용매세기를 변화시키기 용이하고, 감압에 의하여 가스 상태로 바뀌기 때문에 용질로부터 용매를 간단히 분리할 수 있는 장점이 있다. 즉 오염물질은 쉽게 농축되고 이산화탄소와 분리되어 가치 있는 물질을 회수하거나 폐기물을 처리하기가 유리하며, 이산화탄소 용매는 대기 또는 여러 화학 공정의 부산물로 풍부하게 얻을 수 있어 따로 발생시킬 필요가 없을 뿐만 아니라, 사용된 이산화탄소는 재순환하여 재활용 될 수 있다.

그러나 미국특허 4012194에서와 같이 단순히 이산화탄소만을 이용하여 식물로부터 오염물을 제거시키는 방법에서는, 포도 주스, 커피, 김치 얼룩과 같은 hydrophilic한 성분과 립스틱, 왁스 등의 lyophobic한 대부분의 오염물질이 이산화탄소에 대한 용해성이 크게 떨어지기 때문에 효과적인 세정을 기대하기 어려웠다. 이에 이산화탄소에 적용되는 계면활성제에 대한 연구가 진행되었고, 처음에는 oil/water계에 이용되는 일반적인 계면활성제로 연구되었으나, 계면활성제 자체가 이산화탄소에 대하여 극히 낮은 친화력을 보여 결과가 만족스럽지 못하였다.

한국특허 0469339에서는 이산화탄소 유체를 이용하여 보다 양호한 세정이 가능하도록 새로운 타입의 계면활성제를 개발하고 이를 이용하여 오염물질을 제거하는 방법에 관한 것으로 여러 계면활성제들이 제시되고 있다. 이 특허에서는 지용성 오염물을 제거하기 위한 계면활성제로 친이산화탄소 성분과 lyophobic한 성분으로 구성되어야 하고, lyophobic한 성분으로 poly(tertbutyl acrylate), poly(tertbutyl methacrylate), poly(methacrylic acid), poly(acrylic acid) 등을 이용하여 lyophobic한 오염물을 세정하는데 좋은 효과를 나타내었다.

수용성 오염물이거나 공용매로 물 또는 그 이외의 hydrophilic 용매를 이용할 경우에도 친이산화탄소 성분과 hydrophilic 성분으로 구성되어야 하며, 이 때 이용되는 hydrophilic한 성분으로 poly(oligo(ethyleneglycol)methylether methacrylate), poly(ethylene oxide), poly(2-hydroxyethylmethacrylate), poly(2-dimethylamino) ethylmethacrylate 등이 이용되었다.

또한 단일 오염물만이 존재하는 것이 아니라 hydrophilic한 성질과 lyophobic한 성분이 섞여 있는 오염물일 경우에는 계면활성제가 친이산화탄소 성분과 hydrophilic한 성분 그리고 lyophobic한 성분을 모두 함유한 triblock의 계면활성제가 세정력에서 우수성을 나타내었다.

그러나 hydrophilic 성분만을 포함하거나 lyophobic 성분만을 포함한 계면활성제의 경우 수용성과 지용성이 섞여 있는 오염물을 동시에 함유할 경우 효과적이지 못하므로 실용적으로 적용하기 어렵고, 블록 공중합체 형태의 계면활성제는 합성법이 매우 까다로운 어려움이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 라디칼 중합으로 친이산화탄소 성분과 소이산화탄소 성분을 포함한 랜덤 공중합체를 용이하게 제조하여, 초임계 이산화탄소에 적용가능한 새로운 타입의 계면활성제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

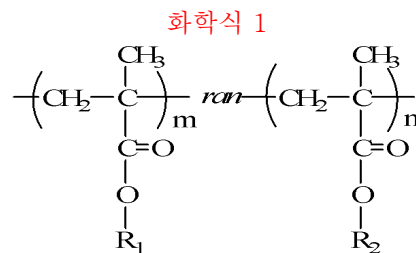
이러한 목적을 달성하기 위하여, 친이산화탄소 성분으로 FOMA로, 소이산화탄소 성분으로 OEGMA 또는 DMAEMA로서 합성된 계면활성제를 제조하여, 이산화탄소에 대한 용해성을 높이는 동시에 오염물 제거 효율을 증가시켰다. 이는 소이산화탄소 성분으로 lyophobic함과 동시에 hydrophilic한 성질을 보유하므로 세정력을 보다 향상시킬 수 있다. 또한 이산화탄소에 대한 용해도 및 오염물 제거 효율을 테스트하였으며, 그 결과 오염물 제거 효율이 뛰어난 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 구성

본 발명은 친이산화탄소성과 소이산화탄소성을 동시에 나타내는 유기화합물을 결합시킨 공중합체 계면활성제 화합물을 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 계면활성제에서 친이산화탄소 성분은 FOMA에 의해 제공되고, 소이산화탄소 성분은 OEGMA 또는 DMAEMA에 의해 제공된다.

이러한 양태의 바람직한 구체예에서, FOMA와 OEGMA 모노머 또는 FOMA와DMAEMA 모노머를 중합하여 합성된다. 합성된 계면활성제는 지지체로부터 각종 오염물을 제거하는 방법에 있어서 이산화탄소 유체와 상기 재료를 접촉시킬 때 기존의 계면활성제에 비하여 경제적이고, 세정효과가 우수하다.

본 발명의 바람직한 구체예로서, 상기 기술한 본 발명의 양 특성을 보유하는 화합물에는 화학식 1로 표시되는 공중합체 계면활성제가 포함된다.



여기서 R₁은 CH₂CH₂N(CH₃)₂ 또는 (CH₂CH₂O)_ℓCH₃이고, R₂는 CH₂(CF₂)₆CF₃, CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃ 또는 CH₂CF₂CF₂CF₃이다. m과 n의 비에 따라 계면활성제의 특성이 달라질 수 있으며, 한정적이지 않고, 바람직하게는 m이 6~50이고, n이 2~50이며, ℓ은 1~30이다.

상술한 발명은 불소기를 보유하는 화합물과 OEGMA 또는 DMAEMA를 반응시켜 친 이산화탄소성이면서 오염물 세정 능력을 보유한 신규 계면활성제의 제조방법을 제공한다.

이러한 양태의 바람직한 구체예에서, 첫 번째 모노머로 OEGMA 또는 DMAEMA를, 두 번째 모노머로 FOMA를 이용하여 라디칼 중합법으로 랜덤 공중합체를 쉽게 제조할 수 있다.

더욱 바람직한 구체예에서, 전술한 본 발명에 따른 OEGMA 또는 DMAEMA와 FOMA와의 중합으로 생성된 공중합체 계면활성제는 초임계 이산화탄소와 함께 사용하여 이산화탄소 단독의 오염물의 추출효과보다 향상시키는 방법을 제공한다.

여러 지지체로부터 수많은 오염물질을 제거하기 위하여 무독성이고, 불연성이며 불활성이고 값이 저렴하고 환경에 무해한 이산화탄소를 유기용매 대체로 사용하는 것이 제시되면서 필요한 계면활성제를 개발하고 이를 사용하여 오염된 지지체로부터 오염물을 제거하는 것을 의미한다. 이와 같이 이산화탄소 유체 내에서 지지체로부터 오염물질을 효과적으로 제거하기 위해서 계면활성제가 필요하며, 본 연구의 계면활성제는 합성방법이 간단하며, 세정 효과와 경제적인 면 모두에서 아주 탁월한 성능을 나타낸다.

기존의 계면활성제는 물과의 친화력이 없거나, 기름성분에 친화력이 없어 사용하기에 어려움이 있었다. 일반적인 오염물은 단일 오염물만이 존재하는 것이 아니라 수용성과 지용성이 섞여 있는 오염물이 다수이며, 이 경우 계면활성제가 친이산화탄소 성분과 hydrophilic한 성분 그리고 lypophilic한 성분이 모두 함유된 triblock의 계면활성제를 합성하였지만, 이 경우는 합성법이 매우 복잡하다.

그러나 본 연구의 계면활성제는 lypophilic하면서도 물을 흡수하는 성질이 좋으며, 합성법 또한 간단한 형태의 계면활성제이다.

본 발명은 오염된 지지체로부터 오염물질을 분리하기위해서 이산화탄소 유체 내에서 계면활성제를 이용하며, 상술한 지지체라는 것은 금속, 유리, 세라믹, 합성고분자, 천연고분자들과 식물과 같은 합성 및 천연재료 등의 어떤 형태일 수 있다. 상술한 오염물질이라는 것은 극성, 비극성 화합물들, 고분자들, 이온성 물질, 무기화합물, 유기화합물, 입자형태 뿐만 아니라 그리스, 염들과 지용성 오염물질인 윤활유, 지문, body oil, 화장품, 포토레지스트, 의약품류, 먼지, 오물, 음식물 찌꺼기와 환경의 방출로 생성된 잔여물도 포함된다.

이 양태의 바람직한 구체예에서, 기체, 액체 또는 초임계 상태 일 수 있으며 액체 및 초임계 이산화탄소가 바람직하다. 또한 이산화탄소 유체가 단독으로 사용될 수도 있고, 물과의 혼합액으로 사용될 수 있다. 상술한 이산화탄소 유체는 0.1~10%의 물과 함께 이용될 수 있으며, 이 방식은 이산화탄소 단독으로 사용될 때 보다 세정효과를 향상 시킬 수 있다.

본 발명은 이산화탄소 유체 내에서 보다 효과적인 세정을 위한 새로운 화학구조의 계면활성제를 개발하는 것으로, 이 물질들은 이산화탄소 유체 내에서 계면 활성작용을 하여 이산화탄소 유체에 상대적으로 낮은 용해도를 가지는 물질들을 잘 분산될 수 있도록 한다. 일반적으로, 계면활성제는 오염물과 이산화탄소상의 경계에 존재하면서 두 성분사이의 내부 장력을 낮게 하여 그 결과로 오염물질이 이산화탄소로 잘 반출되게 하는 작용을 하며, 계면활성제는 대개 이산화탄소 내에 0.001에서 30까지의 중량 퍼센트로 사용된다.

계면활성제는 사용하고자 하는 목적에 따라 구조의 설계가 달라야 하며, 친이산화탄소 성분과 소이산화탄소 성분으로 어떤 화학구조를 이용하는가에 따라 전체적인 계면활성제의 특성이 달라지게 된다.

상술한 계면활성제는 이산화탄소 유체와 오염된 지지체가 접촉하는 도중 또는 접촉하기 전에 용해되거나, 분산 될 수 있으며, 다른 방법으로는 상기 중합체는 이산화탄소의 첨가 전에 오염된 지지체와 접촉 될 수 있다.

본 발명은 다음의 한정적이지 않은 실시 예에서 더욱 상세하게 설명된다.

<실시예 1>

PDMAEMA-*ran*-PFOMA의 제조

잘 건조된 둥근 플라스크에 마그네틱 바와 함께 0.5g(3mmol)의 DMAEMA와 0.75g(1.7mmol)의 FOMA, 0.018g의 AIBN을 넣고, 질소가스 상태에서 30분간 교반시켜준다. 65℃로 반응 온도를 올린 후 24시간 동안 교반시킨다. 반응 후 F-113과 클로로포름 혼합액으로 용해한 후 헥산에 침전시킨다.

모든 양을 얻을 수 있으며, 분자량은 PDMAEMA_{63mol%}-*ran*-PFOMA_{37mol%}임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

<실시예 2>

POEGMA-*ran*-PFOMA의 제조

0.2g(0.67mmol)의 OEGMA와 0.8g(1.85mmol)의 FOMA, 0.01g의 AIBN을 넣고 반응시켰으며, 이후는 실시예 1과 동일하게 처리하였다. 수율은 80%이고, 분자량은 POEGMA_{26mol%}-*ran*-PFOMA_{74mol%}임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

<비교예 1>

초임계 이산화탄소만 이용하여 유리로부터 고온 고화된 기름의 세정

0.928g의 고온 고화된 기름을 면봉을 이용하여 깨끗한 유리판($1" \times 5/8 \times 0.04"$)에 묻힌 후, 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 넣은 후 이산화탄소를 채우고 40℃ 5000psi의 온도와 압력을 가했다. 이후 15분 동안 교반을 한 후 같은 온도 같은 압력을 유지하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 4차례 반복하여 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 후 유리판의 무게를 측정한 결과 70%의 세정 효과가 있었다.

<실시예 3>

계면활성제를 이용하여 유리로부터 고온 고화된 기름의 세정

0.12g의 계면활성제(PDMAEMA_{63mol%}-*ran*-PFOMA_{37mol%})와 함께 상기 방법과 같은 양의 고온 고화된 기름으로 실험한 결과 90%의 세정 효과가 있었다.

이와 같이 초임계 이산화탄소만을 이용한 경우 바람직한 세정효과를 얻을 수 없으므로 이산화탄소에 적용 가능한 계면활성제의 설계가 요구되어지며, 통상적인 계면활성제의 세정 효과에 비해서도 상당히 우수한 세정효과를 나타내었다. 또한 상기한 계면활성제(PDMAEMA_{63mol%}-*ran*-PFOMA_{37mol%})는 합성 방법이 매우 간단하여 경제적으로도 유용하다.

<비교예 2>

초임계 이산화탄소만 이용하여 유리로부터의 그리스의 세정

0.116g의 고온 고화된 그리스를 면봉을 이용하여 깨끗한 유리판($1" \times 5/8 \times 0.04"$)에 묻힌 후, 그리스를 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 넣은 후 이산화탄소를 채우고 40℃ 5000psi의 온도와 압력을 가했다. 이후 15분 동안 교반을 한 후 같은 온도 같은 압력을 유지하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 4차례 반복하여 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시키고, 유리판의 무게를 측정한 결과 77.5%의 세정 효과가 있었다.

<실시예 4>

계면활성제를 이용하여 유리로부터의 그리스의 세정

0.12g의 계면활성제(POEGMA_{26mol%}-*ran*-PFOMA_{74mol%})와 함께 상기 방법과 같은 양의 고온 고화된 그리스로 실험한 결과 97%의 세정 효과가 있었다.

<실시예 5>

면직물의 커피얼룩의 세정

0.068g의 커피를 피펫을 이용하여 깨끗한 면($0.78" \times 1.18"$)에 묻힌 후, 면을 0.12g의 계면활성제(POEGMA_{26mol%}-*ran*-PFOMA_{74mol%})와 함께 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 넣은 후 이산화탄소와 혼합액인 물(0.04g)과 함께 채우고 40도 5000psi의 온도와 압력을 가했다. 이후 15분 동안 교반을 한 후 같은 온도 같은 압력을 유지 하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 4차례 반복하여 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과 85%의 세정 효과가 있었다.

<실시예 6>

이산화탄소와 계면활성제만 이용하여 면직물로부터의 김치국물 얼룩의 세정

0.064g의 김치 국물을 피펫을 이용하여 깨끗한 면 ($0.78" \times 1.18"$)에 묻힌 후, 면을 0.02g의 계면활성제(POEGMA_{26mol%}-*ran*-PFOMA_{74mol%})과 함께 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 넣은 후 이산화탄소를 채우고 40℃ 5000psi의

온도와 압력을 가하였다. 이후 15분 동안 교반을 한 후 같은 온도 같은 압력을 유지하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 4차례 반복하여 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과 50%의 세정 효과가 있었다.

<실시예 7>

물을 첨가하여 면직물로부터의 김치 국물 얼룩의 세정

0.064g의 김치 국물을 피펫을 이용하여 깨끗한 면(0.78"×1.18")에 묻힌 후, 면을 0.02g의 물질 PDMAEMA_{63mol%}-*ran*-PFOMA_{37mol%}과 함께 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 넣은 후 이산화탄소와 물(0.6mL)과 함께 채우고 40℃ 5000psi의 온도와 압력을 가하였다. 이후 15분 동안 교반을 한 후 같은 온도 같은 압력을 유지 하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 4차례 반복하여 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과 80%의 세정 효과가 있었다.

발명의 효과

이와 같이 본 발명은 오염된 지지체에 계면활성제를 함유한 이산화탄소 유체를 사용하여, 계면활성제가 지지체로부터 오염물질을 분리하여 이산화탄소 유체 내부로 반출하여 오염물질을 제거하게 함으로써 단시간에 많은 오염물질을 제거할 수 있고, 사용된 이산화탄소는 재순환하여 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, 환경에 무해한 이산화탄소를 사용함으로써 환경오염을 방지하고, 환경친화적인 오염물질 제거방법을 제공하여, 다양한 분야에서 실용적으로 사용 가능하게 하며, 합성법 또한 간단하여 매우 경제적인데 그 효과가 있다.