(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0057922
(43) 공개일자 2012년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 7/02 (2006.01) *B01J 13/00* (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0119484
(22) 출원일자 2010년11월29일
심사청구일자 2010년11월29일

(71) 출원인
건양대학교산학협력단
충청남도 논산시 대학로 121, 건양대학교 산학협력단 (내동)
(72) 발명자
송기창
대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)
황지현
인천광역시 연수구 청량로 210, 102동 1803호 (옥련동, 쌍용아파트)
신용탁
서울특별시 강서구 양천로75길 57, 현대1차아파트 103-901 (염창동)
(74) 대리인
김희곤, 김인한

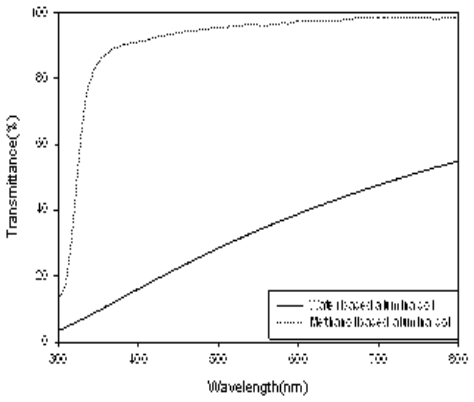
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **투명한 알루미나 졸의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 메탄올에 분산된 투명한 알루미나 졸의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 출발물질로 알루미늄 알콕사이드(Aluminum alkoxide)를 과량의 메탄올에 용해시킨 후 소량의 물과의 가수분해 및 중축합반응을 거쳐 보헤마이트(Boehmite) 입자를 형성해 알루미나 졸을 제조하는 방법이다. 본 발명은 메탄올에 보헤마이트 입자들이 분산되어 있는 것으로, 유기물과의 혼화성이 우수하고 투명하여 기존의 물에 분산된 알루미나 졸의 단점을 보완할 수 있으며, 저장 안정성이 우수하여 플라스틱 표면 코팅제, 도료 첨가제, 가스배리어 코팅제, 특히 열 경화 및 자외선 경화 형 하드코팅 용액의 제조 등의 다양한 용도에 효과적으로 활용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

a) 알루미늄 알콕사이드를 메탄올에 용해시킨 후 적정량의 물을 첨가하여 가수분해 및 중축합반응을 진행시켜, 보헤마이트 입자를 형성하는 단계;

b) 응집되어 있는 보헤마이트 입자를 해교(peptization)시키기 위해 산을 첨가하여 혼합한 후, 이 졸을 여과하여 투명 용액을 얻는 단계; 및

c) 이 용액 내에 함유되어 있는 친수성 보헤마이트 입자 표면을 소수성으로 표면 개질 하는 단계;를 포함하는 투명한 알루미나 졸 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알루미늄 알콕사이드는 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드, 알루미늄 세크부톡사이드 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 투명한 알루미나 졸의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄 알콕사이드를 용해시키는 메탄올의 첨가량은 알루미늄 알콕사이드 1몰당 50몰 내지 200몰인 것을 특징으로 하는 투명한 알루미나 졸의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 가수분해 및 중축합반응을 진행하는데 사용되는 물(DI water)의 첨가량은 알루미늄 알콕사이드 1몰당 2몰 내지 20몰인 것을 특징으로 하는 투명한 알루미나 졸의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 해교시 첨가되는 산은 질산(HNO_3), 염산(HCl), 초산(CH_3COOH), 인산(H_3PO_4) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 투명한 알루미나 졸의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산은 물 첨가량 1몰당 0.02몰 내지 0.2몰로 첨가되는 것을 특징으로 하는 투명한 알루미나 졸의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제조된 친수성 보헤마이트 입자를 소수성으로 표면 개질 하기 위해 실란커플링제를 이용하는 것을 특징으로 하는 투명한 알루미나 졸의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 실란커플링제는 메타크릴록시프로필 트리메톡시실란(methacryloxypropyl trimethoxysilane; MPTMS), 글리시독시프로필 트리메톡시실란(glycidoxypropyl trimethoxysilane; GPTMS), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane; MTES), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane,; VTES) 중 어느 하나 또는 두 개 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 투명한 알루미나 졸의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 메탄올을 분산매로 하는 알루미나 졸의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 메탄올 중에 보헤마이트 구조(도 2 참조)를 갖는 입자가 분산되어 있는 알루미나 졸을 제조함으로써 플라스틱 표면 코팅제, 도료 코팅제, 기체 배리어 코팅제, 특히 열 경화 및 자외선 경화형 하드코팅 용액 제조 등의 다양한 용도에 효과적으로 활용될 수 있는 투명한 알루미나 졸의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 알루미나 졸은 알루미나 입자가 아닌 알루미나 수화물이 콜로이드 형태로 용매에 잘 분산된 상태를 말한다. 알루미나 졸은 보통 졸-겔법을 이용해 제조되고 있다.

[0003] 알루미나는 화학식으로 Al_2O_3 로 간단히 표기되지만 화학적으로는 안정하고 융점이 높으며 전기절연성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적 성질이 탁월하기 때문에 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 알루미나의 우수한 기계적 강도를 이용하기 위해 여러 유기물 코팅용액 제조 시에 첨가물로 많이 사용하고 있는 추세에 있다.

[0004] 알루미나는 대표적인 중성 내화물 중의 하나로 여러 재료에 대한 침식이 없으며, 고온에서도 그 특성을 유지하므로 실리카 졸 결합제보다 더 고급의 무기 결합제로 볼 수 있다. 또한 알루미나 졸은 막을 생성하는 능력이 있어 건조에 의하여 양호한 막이 만들어지며, 무기물이지만 졸 입자가 섬유상 구조를 가지므로 유연성도 가지고 있다. 뿐만 아니라 알루미나 졸은 보수성, 대전방지성, 이온 흡착성, 기체 배리어 특성 등도 가지고 있기 때문에 플라스틱 표면 코팅제, 흡착제, 기체 배리어 코팅제, 특히 유-무기 하이브리드 하드코팅 용액의 첨가제 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0005] 예컨대, 알루미늄 알콕사이드는 물과 격렬히 반응해 수화물(Hydroxide)을 형성하며, 이 수화물은 반응온도에 따라 보헤마이트 상인 AlO(OH)와 바에리트 또는 깁사이트 상인 $Al(OH)_3$로 구분된다.

[0006] 즉, 낮은 온도에서의 가수분해는 수화물내의 OR기의 농도가 커짐에 따라 OH기와 서서히 대치되어 바에리트 또는 깁사이트 상인 $Al(OH)_3$로 되어 구조적으로 불안정하게 된다. 반면에 80℃ 이상의 높은 온도에서의 가수분해는 OR기가 격렬히 방출되면서 OH기의 용해가 제한되어 바에리트 또는 깁사이트로의 전환이 일어나지 않고 보헤마이트 상인 AlO(OH)로 되어 숙성에 영향을 받지 않는다.

[0007] Yoldas에 의하면 알루미늄 알콕사이드의 가수분해 반응은 아래와 같다.

[0008] $Al(OR)_3 + H_2O \longrightarrow Al(OR)_2(OH) + R(OH)$ ---------- 1)

[0009] 이는 중축합의 빠른 반응으로 진행된다.

[0010] $Al(OR)_2(OH) + H_2O \longrightarrow OR-Al(OH)-O-Al(OH)-OR + 2ROH$ ---------- 2)

[0011] 위의 반응은 계속 진행되어 $Al_nO_{n-1}(OH)_{n+2-x}(OR)_x$의 분자식을 갖게 된다. 이 형태에서 OR기의 수x는 가수분해 온도와 용액 내의 OR기의 농도에 의존을 하게 된다.

[0012] 가수분해에 의하여 생성된 수화물(Hydroxide)은 희고 불투명한 액체로 되며 입자들이 서로 엉키어 침전을 하게 된다. 이러한 입자들을 용액 내에 골고루 분산시켜 투명한 졸을 제조하는 것을 해교(Peptization)라고 한다. 졸의 해교에 첨가되는 산의 역할을 D. P. Partlow, B. E. Yoldas는[J. Non-Crystal. Solids, 46, 153(1981)] 질산(HNO_3), 염산(HCl), 수산화암모늄(NH_4OH) 등의 전해질 이온들이 입자표면에 강하게 흡착해 입자들 상호간의 반발력에 의해 분산된다고 보고하였다.

[0013] 도 1은 가수분해 후 침전된 입자들의 분산 및 겔화 과정을 나타낸 도식도로서, 도 1의 A에서 가수분해 후 입자들이 무질서하게 침전되어 있다가 도1의 B와 같이 산이 첨가되어 각 입자들이 전하를 띠면서 상호반발력에 의해 일정하게 분산되어 용액 내에 자유롭게 움직이게 된다. 이 졸 내에 분산된 입자들은 건조과정을 거쳐 용매의 증발과 함께 부피가 감소하면서 움직임이 억제되며 흐름이 없는 상태인 도 1의 C와 같이 된다.

[0014] 이러한 알루미나 졸의 제조방법으로는 여러 가지가 알려져 있다. 예를 들면, 위에 설명한 알루미늄 이소프로폭사이드를 가수분해한 침전물을 해교하는 방법[B. E. Yoldas, Am. Ceram., Soc. Bull., 54, 289(1975), 일본특허 평6-64919호], 보헤마이트 분말을 산으로 해교하는 방법[일본특허 소59-78925호], 보크사이트 광으로부터 바이에르 공정에 의해 생성되는 중간 원료인 $NaAlO_2$를 산으로 반응시켜 얻는 수산화 알루미늄을 졸화 하는 방법, 그리고 최근에는 금속 알루미늄 분말을 수화하여 안정한 졸로 제조하는 방법[일본특허 평-7-89717호] 등이 있다.

[0015] 그러나, 기존의 알루미나 졸은 입자가 분산되어 있는 용매가 물로 되어 있어 소수성의 특징을 가진 물질과의 혼합 시 상 분리 등의 문제를 야기시켰고, 이에 따른 해결 방법으로 물을 유기용제로 치환하는 등의 복잡한 절차를 통해 사용하는 등 사용 상의 제한이 따르고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 과제는 물 대신 메탄올을 분산매로 하여 소수성의 유기물과의 혼화성이 뛰어나며, 우수한 저장안정성을 보이고 각종 코팅제의 기계적 강도를 향상시키기 위한 첨가제로 사용 가능한 알루미나 졸의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상술한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 알루미나 졸의 출발물질인 알루미늄 이소프로폭사이드를 용매인 메탄올에 용해한 후 물을 첨가하여 가수분해 및 중축합반응을 진행시키고 이에 의해 생성된 보헤마이트 입자들을 용액 내에서 균일 분산시키기 위해 해교제로서 산(질산, 염산, 초산, 인산 등)을 첨가하여 투명하고 저장안정성이 우수한 알루미나 졸을 제조하였다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 메탄올 분산 알루미나 졸은 물에 분산된 알루미나 졸보다 투명성에서 상당히 뛰어나며, 유-무기 하이브리드 나노졸 제조시 메탄올 분산 알루미나 졸을 유기실란과 혼합하여 사용하면 기계적 특성이 우수한 하이브리드 나노졸을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 소수성의 특징을 가지고 있는 유기물과의 혼합에 있어서도 물 분산 알루미나 졸보다 혼화성이 뛰어나기 때문에 물 분산 알루미나 졸 사용 시에 유기용제로의 치환 등의 과정이 필요 없다는 장점을 지니고 있다. 또한 메탄올 분산 알루미나 졸은 저장안정성이 우수함으로써 장기간 보관하여도 그 성능이 그대로 유지되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 가수분해 후 침전된 입자들의 분산 및 겔화 과정을 나타낸 도식도이다.

도 2a 및 도 2b는 본 발명에서 제조한 메탄올 분산 알루미나 졸을 건조한 분말을 X-ray diffractometer (XRD, Rint-2000, Japan)를 사용하여 그 결정 패턴을 도시한 그래프로, 도 2a는 100℃로 건조하였고 도 2b는1100℃에서 소성(calcination)한 것이다.

도 3은 본 발명에서 제조한 메탄올 분산 알루미나 졸의 투과율을 물 분산 알루미나 졸의 투과율과 비교 하기 위해 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명에서 제조한 메탄올 분산 알루미나 졸의 형상을TEM (EM912 Ω, Carl zeiss Inc. Germany)을 이용하여 80kV의 가속 전압 조건에서 측정한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는, 본 발명에 의한 알루미나 졸의 제조방법에 대한 바람직한 실시예를 첨부 도면을 참고하여 설명한다.

[0021] 본 발명의 알루미나 졸의 제조방법은, a) 알루미늄 알콕사이드를 메탄올에 용해시킨 후 적정량의 물을 첨가하여 가수분해 및 중축합반응을 진행시켜, 보헤마이트 입자를 형성하는 단계; b) 응집되어 있는 보헤마이트 입자를 해교(peptization)시키기 위해 산을 첨가하여 혼합한 후, 이 졸을 여과하여 투명 용액을 얻는 단계; 및 c) 이 용액 내에 함유되어 있는 친수성 보헤마이트 입자 표면을 소수성으로 표면 개질 하는 단계;를 포함한다.

[0022] 알루미늄 알콕사이드는 알루미나 졸을 제조하는데 있어 출발물질로 사용된다. 알루미늄 알콕사이드의 종류로는 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드, 알루미늄 세크부톡사이드 중 어느 하나가 사용될 수 있다.

[0023] 메탄올은 저급알코올의 대표적인 것으로 알루미나 졸의 저장안정성 및 투명성을 현저하게 개선시키는 작용을 한다. 이러한 메탄올의 첨가량은 알루미늄 알콕사이드 1몰에 대하여 50-200몰에 해당하는 몰비로 사용하도록 한다. 알콕사이드 1몰에 대하여 50몰보다 메탄올이 적게 사용될 경우에는 알루미늄 알콕사이드가 용매 중에 충분히 용해되지 못해 투명한 알루미나 졸이 형성되지 못한다. 또한 알콕사이드 1몰에 대하여 200몰보다 메탄올이 많이 사용될 경우에는 생성된 알루미나 졸 내의 고형분 함유량이 적게 되어 기계적 강도 향상에 크게 기여하지 못한다.

[0024] 물은 용액 내에서 알루미늄 알콕사이드를 가수분해 시킨 후 중축합반응을 일으켜 보헤마이트 입자를 형성하기 위해 첨가된다. 물의 첨가량은 알루미늄 알콕사이드 1몰당 2-20몰의 범위가 되도록 한다. 물의 양이 2몰 이하인 경우에는 졸 내의 고형분 함량이 낮아지며, 20몰을 초과하면 용액 내에서 입자들의 응집이 발생되어 불투명한 알루미나 졸이 형성되며, 저장 시 불투명한 침전물이 얻어지게 된다.

[0025] 본 발명에 사용되는 해교제는 용액의 pH를 조절하거나 수화물에 대한 해교 반응의 역할을 한다. 이러한 목적으로 산을 주로 사용하는데 예를 들면 질산(HNO_3), 염산(HCl), 초산(CH_3COOH), 인산(H_3PO_4) 등을 사용할 수 있다. 이러한 산 성분은 투명한 알루미나 졸의 제조에 있어서 꼭 필요한 성분이며 용액의 pH또한 조절할 수 있다. 해교제의 첨가량은 물 1몰당 0.02몰 내지 0.2몰이 적당한데 0.02몰 보다 적게 첨가 시에는 충분치 못한 해교 반응으로 인하여 용액 내에서 보헤마이트 입자들의 응집이 발생되어 불투명한 졸이 형성되며, 또한 장기 저장 시 불투명한 침전물이 생성되어 저장 안정성이 떨어진다. 또한 0.2몰을 초과 할 경우에는 용액이 노란색을 띄는 등의 광학상의 문제를 야기 시키며, 용액이 강산성화 되는 문제점이 발생된다.

[0026] 한편, 제조된 친수성 보헤마이트 입자를 소수성으로 표면 개질 하기 위해서는 실란커플링제가 사용될 수 있다. 이러한 실란커플링제는 고분자와 무기, 유기 또는 금속소재와의 복합계에서 화학결합으로 양자의 접착성 또는 친화성을 목적으로 사용된다. 즉, 이종 소재 간의 접착성 개선과 여기에 수반하는 기계적 강도, 전기적 특성, 내수성, 내후성, 내열성 등의 각종 특성 향상에 중요한 역할을 한다.

[0027] 본 발명에 사용되는 실란커플링제로는 메타크릴록시프로필 트리메톡시실란(methacryloxypropyl trimethoxysilane; MPTMS), 글리시독시프로필 트리메톡시실란(glycidoxypropyl trimethoxysilane; GPTMS), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane; MTES), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane,; VTES) 중 어느 하나가 단독으로 사용되거나, 두 개 이상이 혼합하여 적용될 수 있다.

[0028] 이하에서는 본 발명을 실시예에 따라 구체적으로 설명한다.

[0029] [실시예 1]

[0030] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 알콕사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6 몰을 혼합시킨 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 그 후 이 졸에 알콕사이드의 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 2몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 반응시킨다. 이후 해교제로 질산을 물 1몰에 대해 몰비로 0.1몰 첨가하여 20시간 동안 반응 시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지시킨다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0031] [실시예 2]

[0032] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 알콕사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6 몰을 혼합시킨 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 그 후 이 졸에 알콕사이드의 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 14몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 반응시킨다. 이후 해교제로 질산을 물 1몰에 대해 몰비로 0.1몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지시킨다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0033] [실시예 3]

[0034] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 알콕사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6 몰을 혼합시킨 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 그 후 이 졸에 알콕사이드의 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당

10몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 반응시킨다. 이후 해교제로 질산을 물 1몰에 대해 몰비로 0.1몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지시킨다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0035] [실시예 4]

[0036] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 알콕사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6 몰을 혼합시킨 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 그 후 이 졸에 알콕사이드의 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 14몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 반응시킨다. 이후 해교제로 질산을 물 1몰에 대해 몰비로 0.1몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지시킨다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0037] [실시예 5]

[0038] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 알콕사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6 몰을 혼합시킨 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 그 후 이 졸에 알콕사이드의 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 20몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 반응시킨다. 이후 해교제로 질산을 물 1몰에 대해 몰비로 0.1몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지시킨다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0039] [실시예 6]

[0040] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 이소프로폭사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6몰을 혼합 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 이 후 이 졸에 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 6몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 교반시킨다. 이후 해교제로 질산(65%, Duksan Chemical, Korea)을 물 1몰에 대해 몰비로 0.033몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지하였다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0041] [실시예 7]

[0042] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 이소프로폭사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6몰을 혼합 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 이 후 이 졸에 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 6몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간동안 교반시킨다. 이후 해교제로 질산(65%, Duksan Chemical, Korea)을 물 1몰에 대해 몰비로 0.067몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지하였다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0043] [실시예 8]

[0044] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 이소프로폭사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6몰을 혼합 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 이 후 이 졸에 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 6몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 교반시킨다. 이후 해교제로 질산(65%, Duksan Chemical, Korea)을 물 1몰에 대해 몰비로 0.167몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지하였다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0045] [실시예 9]

[0046] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 이소프로폭사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6몰을 혼합 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 이 후 이 졸에 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 6몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 교반시킨다. 이후 해교제로 질산(65%, Duksan Chemical, Korea)을 물 1몰에 대해 몰비로 0.233몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지하였다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0047] [실시예 10]

[0048] 먼저 온도계, 냉각기, 교반기가 연결된 1000 mL 4-neck 둥근 플라스크에 씨그마 알드리치사의 알루미늄 이소프로폭사이드 0.05몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 6몰을 혼합 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 이 후 이 졸에 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 6몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 교반시킨다. 이후 해교제로 질산(65%, Duksan Chemical, Korea)을 물 1몰에 대해 몰비로 0.30몰 첨가하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지하였다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다..

[0049] [비교예 1]

[0050] 상기 실시예 8에서와 같은 방법으로 실험을 한다. 단, 각 성분의 양을 일정하게 증가시켜 씨그마 알드리치사의 알루미늄 이소프로폭사이드 0.1몰과 메탄올 (99%, Samchun Chemical, Korea) 12몰을 혼합한 후 60~65℃에서 1시간 동안 용해시킨다. 이 후 이 졸에 가수분해와 중축합반응을 진행시키기 위해 알루미늄 알콕사이드 1몰당 12몰에 해당하는 물을 첨가하고 3시간 동안 교반시킨다. 이후 해교제로 질산을 물 1몰에 대해 0.334mole을 첨가 하여 20시간 동안 반응시킨다. 이때 온도는 60~65℃로 유지하였다. 이후 여과지를 이용하여 여과한 뒤 목적하는 알루미나 졸을 얻었다.

[0051] [실험예]

[0052] 본 발명의 실시예에서 제조한 알루미나 졸의 특성을 다음과 같은 방법으로 행하였다.

[0053] (1) 저장안정성 실험

[0054] 25℃에서 6개월간 저장했을 때의 점도 변화 및 침전물 유무를 확인하여, 그 변화가 없을 경우에는 (O), 변화가 있을 경우엔 (X), 그 변화가 상당할 경우엔 (XX)로 나타내었다.

[0055] (2) 용액의 투과율 측정

[0056] 제조된 알루미나 졸을 UV/VISIBLE spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 이용하여 용액의 투과율을 측정하였다. 투과율은 600 nm에서 측정을 하여 수치로 나타내었다.

[0057] (3) 고형분 측정

[0058] 제조된 알루미나 졸을 적외선 가열 증발기를 사용하여 100°C에서 용매를 증발시켜 고형물 함량을 측정하여 수치로 나타내었다. 나타낸 수치는 동일한 용액으로 3번에 걸쳐 측정한 평균값이다.

[0059] (4) 응집여부상태

[0060] 용액의 응집상태로 인한 여과의 유무 확인, 응집이 심하여 여과를 할 수 없을 경우엔 (X), 여과가 어느 정도 가능할 경우엔 (△), 여과가 수월히 가능할 경우는 (O)로 나타내었다.

[0061] (5) pH 측정

[0062] 제조된 용액을 pH meter로 측정하여 수치로 나타내었다. 나타낸 수치는 동일한 용액으로 3번에 걸쳐 측정한 평균값이다.

표 1

[0063]

구분	여과 여부	저장 안정성	고형분 함량(%)	용액 투과율(%) 600nm	pH
실시예 1	O	O	1.5	90.8	2.3
실시예 2	O	O	3.1	97.3	2.0
실시예 3	△	X	2.3	10.7	1.8
실시예 4	X	XX	1.1	5.5	1.8
실시예 5	X	XX	1.0	2.1	1.7
실시예 6	X	XX	1.5	0.5	3.9
실시예 7	X	O	2.0	1.3	2.3
실시예 8	O	O	3.1	100.0	1.4
실시예 9	O	O	3.2	99.7	1.4
실시예 10	O	O	3.3	100.0	1.5
비교예 1	X	△	3.9	83.5	2.1

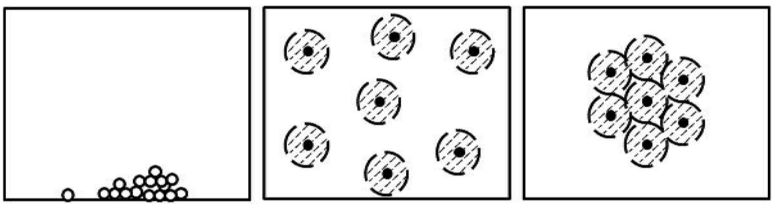
[0064] 여기서 알루미나 졸은 도 2의 a)에 도시된 바와 같이 비 결정상태의 구조를 가지며 도 2의 b)에 도식된 바와 같이 1100℃에서 소결(calcinations)할 경우 α-Al_2O_3 가 생성된다.

[0065] 상기 메탄올 분산 알루미나 졸은 도 3에 도시된 바와 같이 600nm에서 97.3%의 높은 투과율을 보였으며, 기존의 물 분산 알루미나 졸의 투과율 38.9%보다 훨씬 투명한 상태를 보였다.(도 3에서 점선은 본 발명의 메탄올 분산 알루미나 졸의 투과율을 나타낸 것이고, 실선은 물 분산 알루미나 졸의 투과율을 나타낸 것이다.)

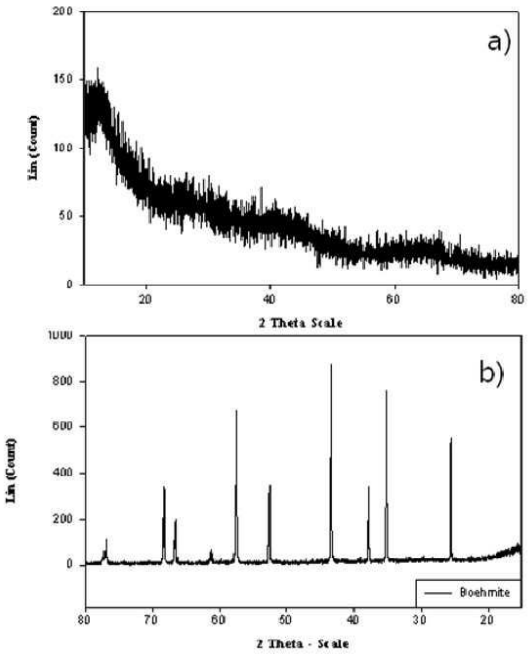
[0066] 또한, 상기 메탄올 분산 알루미나 졸은 도 4에 도시된 바와 같이 투과전자현미경(TEM) 관찰 시 50 ~200 nm 크기의 보헤마이트 입자로 구성되어 있음을 알 수 있다.

도면

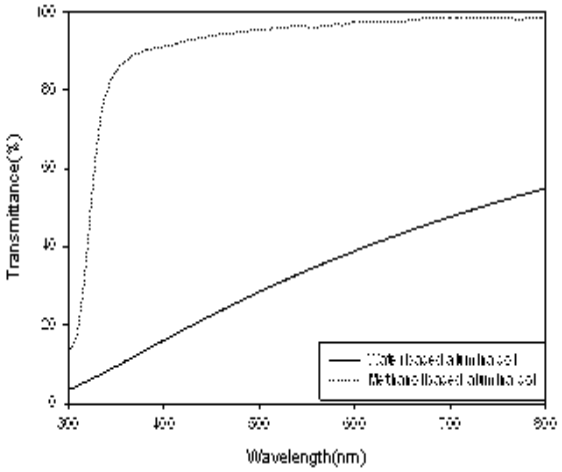
도면1



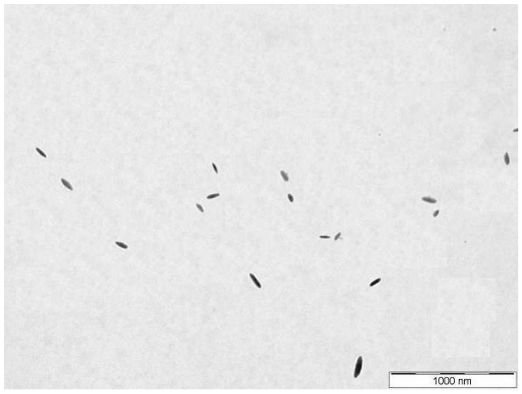
도면2


a)
Lin (Count)
2 Theta Scale
b)
Lin (Count)
Boehmite
2 Theta - Scale

도면3


Transmittance(%)
Wavelength(nm)

도면4


1000 nm