

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0116723
(43) 공개일자 2022년08월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A62D 1/00 (2006.01) A62C 35/00 (2006.01)
B01J 13/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
A62D 1/0021 (2013.01)
A62C 35/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0019925
(22) 출원일자 2021년02월15일
심사청구일자 없음
- (71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
- (72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702호(사천 KCC 스위트)
최동하
경상남도 사천시 벌용길 82, 2층(벌리동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인충현

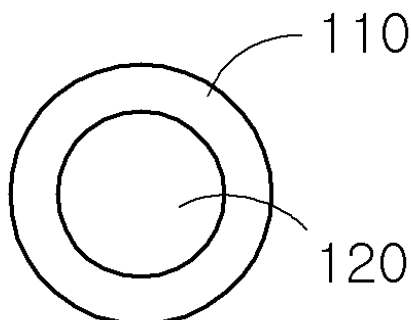
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 소화용 마이크로캡슐, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 소화필름

(57) 요약

본 발명은 소화용 마이크로캡슐에 관한 것으로, 본 발명의 소화용 마이크로캡슐은 50 ℃ 이하의 저온조건에서 bp가 낮은 친환경 소화물질을 셀 내에 효과적으로 캡슐화함으로써, 평상시에는 전혀 영향을 나타내지 않으나, 일정 온도 이상에서 셀이 파괴되면서 소화물질이 셀 밖으로 방출되어 화재를 조기에 진압할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

A62D 1/0064 (2013.01)

B01J 13/14 (2013.01)

(72) 발명자

정하늘

경상남도 양산시 물금읍 신주로 69, 110동 1603호
(신창비바패밀리)

김성현

경상남도 창원시 마산합포구 합포동1길 34, 408호
(산호동, 용호아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345323328
과제번호	2020EG046010106
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	사회맞춤형 산학협력선도대학(LINC+) 육성사업
연구과제명	[산학공동기술개발과제]청정 소화약제와 질소발생기를 이용한 ESS 화재방지시스템
기 여 율	80/100
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2020.07.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345321165
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	20/100
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

화재를 진화하는 친환경 소화물질을 포함하는 코어; 및

상기 코어를 둘러싸는, 멜라민-우레아-포름알데히드(M-U-F)를 포함하는 고분자 셸;로 구성된 소화용 마이크로캡슐.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 소화물질은 퍼플루오로부탄(C_4F_{10}), 클로로테트라플루오로에탄($CHClFCF_3$), 펜타플루오로에탄(CHF_2CF_3), 헵타플루오로프로판(CF_3CHFCF_3), 트리플루오로메탄(CHF_3), 헥사플루오로프로판($CF_3CH_2CF_3$), 트리플루오로이오다이드(CF_3I) 및 도데카플루오로-2-메틸펜탄-3-원($CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로캡슐.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 멜라민-우레아-포름알데히드의 혼합 중량비는 1 : 0.1 : 1 내지 1 : 1 : 5인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로캡슐.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 소화용 마이크로캡슐은 평균 입경이 약 1 내지 $150\mu m$ 인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로캡슐.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소화용 마이크로캡슐의 셸의 평균 두께는 1 내지 1,000 nm인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로캡슐.

청구항 6

- 1) 증류수 하에서 멜라민, 포름알데히드를 혼합하여 제1 반응 용액을 제조하는 단계;
- 2) 상기 제1 반응 용액에 소화물질을 첨가하여 코어 액적을 형성하는 단계;
- 3) 상기 2) 단계로부터 제조된 반응용액에 안정화제와 유화제를 첨가하여 제2 반응 용액을 제조하는 단계; 및
- 4) 상기 제2 반응 용액에 우레아 수용액을 첨가하는 단계;를 포함하는 소화용 마이크로캡슐 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 멜라민과 포름알데히드의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 5인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로캡슐 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 유화제는 소듐 라우릴 설페이트이고, 상기 안정화제는 폴리비닐알코올인 것을 특징으로 하는 소화용 마이

크로캡슐 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 유화제와 안정화제는 상기 펄라민 총 1 중량부를 기준으로 각각 0.1 내지 1 중량부 및 0.001 내지 0.01 중량부 첨가되는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로캡슐 제조방법.

청구항 10

제1항에 따른 소화용 마이크로캡슐; 및 고분자 물질을 포함하는 소화필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소화용 마이크로캡슐에 관한 것으로, 보다 구체적으로 협소한 공간에 간편하게 설치할 수 있으면서, 화재 발생시 초기에 능동적으로 진압할 수 있는 소화용 마이크로캡슐, 이의 제조방법 및 이를 함유한 소화필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화재를 진압하기 위해, 일반적으로 물이나 분말 소화약제가 사용되고 있다. 물의 경우에는 어는 점이 0℃로 비교적 높아 한냉지나 겨울철에 0℃ 이하 저온으로 인한 결빙으로 옥외에서의 사용이 어려우며, 분말 소화약제 조성물의 경우에는 소화 후 화학물에 의한 2차 피해가 매우 크고, 관리 및 취급시 주기적으로 흔들어주지 않으면 쉽게 굳어져 화재진압시에 방출되지 않는 문제가 발생하고, 습기가 높은 경우 보관하기가 어렵다.

[0003] 또한 종래의 소화 약제는 대부분 불소화합물(예를 들어, PFOS)을 함유하고 있으며 불소화합물 성분이 없는 수성막포가 보급되었지만, 이 같은 소화 약제에도 불소 성분 등 일부 환경에 부담을 줄 수 있는 물질들이 함유된 것으로 알려져 있다.

[0004] 할론 소화약제를 대처하기 위해 노백 소화약제가 개발되었다. 이는 소화약제 중 뛰어난 소화성과 친환경성 및 인체 안정성을 가지며 타 소화약제보다 설계 여유율(Safety Margin)이 높다는 장점을 갖는다. 그러나 노백 소화약제는 불과 반응하여 부식성 가스인 불화수소를 발생하며, 약제 용기가 저압으로 저장되기 때문에 약제가 멀리 이송되지 못하므로, 방호구역과 가까운 곳에 두어야 하는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 장소가 협소하고 전자기기가 많은 장소의 경우 소화장비의 보관이 어렵기 때문에, 화재가 발생하면 소화시설을 검색하고 화재를 진화하여야하기 때문에 조속한 화재진화가 어렵고, 화재가 쉽게 커지는 문제가 있으며, 연기에 의한 2차 피해가 발생하는 문제가 있다.

[0006] 따라서 장소에 구애받지 않으면서 소화력이 우수하고, 화재를 진화한 후에도 소화약제로 인한 2차 피해가 일어나지 않는 소화약제의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2001-0008388호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 협소한 공간에 설치가 용이하고, 화재발생시 초기에 능동적인 진압이 가능한 소화용 마이크로캡슐을 제공하는데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 소화용 마이크로캡슐을 대량으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 소화용 마이크로캡슐을 유효성분으로 함유하는 소화필름을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 화재를 진화하는 소화물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸는, 멜라민-우레아-포름알데히드(M-U-F)를 포함하는 고분자 쉼;로 구성된 소화용 마이크로캡슐을 제공할 수 있다.

[0012] 상기 소화물질은 퍼플루오로부탄(C_4F_{10}), 클로로테트라플루오로에탄($CHClFCF_3$), 펜타플루오로에탄(CHF_2CF_3), 헵타플루오로프로판(CF_3CHFCF_3), 트리플루오로메탄(CHF_3), 헥사플루오로프로판($CF_3CH_2CF_3$), 트리플루오로이오다이드(CF_3I) 및 도데카플루오로-2-메틸펜탄-3-원($CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0013] 상기 멜라민-우레아-포름알데히드의 혼합 중량비는 1 : 0.1 : 1 내지 1 : 1 : 5일 수 있다.

[0014] 상기 소화용 마이크로캡슐은 평균 입경이 약 1 내지 150 μm 일 수 있다.

[0015] 상기 소화용 마이크로캡슐의 쉼의 평균 두께는 1 내지 1,000 nm일 수 있다.

[0016] 상기한 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 소화용 마이크로캡슐의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0017] 1) 증류수 하에서 멜라민, 포름알데히드를 혼합하여 제1 반응 용액을 제조하는 단계;

[0018] 2) 상기 제1 반응 용액에 소화물질을 첨가하여 코어 액적을 형성하는 단계;

[0019] 3) 상기 2) 단계로부터 제조된 반응용액에 안정화제와 유화제를 첨가하여 제2 반응 용액을 제조하는 단계; 및

[0020] 4) 상기 제2 반응 용액에 우레아 수용액을 첨가하는 단계.

[0021] 상기 멜라민과 포름알데히드의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 5일 수 있다.

[0022] 상기 유화제는 소듐 라우릴 설페이트이고, 상기 안정화제는 폴리비닐알코올일 수 있다.

[0023] 상기 유화제와 안정화제는 상기 멜라민 총 1 중량부를 기준으로 각각 0.1 내지 1 중량부 및 0.001 내지 0.01 중량부 첨가될 수 있다.

[0024] 상기한 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 소화용 마이크로캡슐; 및 고분자 물질을 포함하는 소화필름을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 소화용 마이크로캡슐은 50 $^{\circ}C$ 이하의 저온조건에서 bp가 낮은 친환경 소화물질을 쉼 내에 효과적으로 캡슐화함으로써, 평상시에는 전혀 영향을 나타내지 않으나, 일정온도 이상에서 쉼이 파괴되면서 소화물질이 쉼 밖으로 방출되어 화재를 조기에 진압할 수 있다.

[0026] 또한 본 발명에 따른 소화용 마이크로캡슐은 그 크기가 마이크로단위이고, 발화 및 화재를 진압하기 위한 부가적인 부재나 공간을 필요로 하지 않으며 필름 또는 시트 형태와 같은 다양한 형태로 활용할 수 있으므로 협소하거나 밀폐된 공간에서도 유용하게 사용할 수 있다.

[0027] 또한 친환경 소화물질을 장기간 안정적으로 보관하면서 효과적으로 사용할 수 있도록 하므로, 종래 강 알칼리성 소화약제에 의한 인체 및 금속의 2차 피해가 발생되지 않는다.

[0028] 또한 본 발명에 따른 소화용 마이크로캡슐은 인체 안전성이 있고, 기존 소화약제에 비해 소화능력이 우수하여 종래 소화약제의 대체효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1a는 본 발명의 소화용 마이크로캡슐의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

도 1b는 본 발명의 소화용 마이크로캡슐의 제조방법을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 소화용 마이크로캡슐의 TGA 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 3은 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐의 광학 현미경 사진이다.

도 4는 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐의 소화 시험 결과를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 소화용 마이크로캡슐, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 소화필름 에 관한 것이다.
- [0031] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0032] 본 발명의 일 측면은 화재를 진화하는 친환경 소화물질을 포함하는 코어(120); 및 상기 코어를 둘러싸는, 멜라민-우레아-포름알데히드(M-U-F)를 포함하는 고분자 셸(110);로 구성된 소화용 마이크로캡슐에 관한 것이다.
- [0033] 상기 소화용 마이크로캡슐은 이하 상세히 기술되는 바와 같이 패드 형상으로 제작되거나 비정형 상태로 설치되는 공간에 부합하는 다양한 형상, 예를 들어 튜브에 삽입 가능한 형상, 와이어 형상, 기타 설치공간에 충전하기 용이한 형상으로 변형 가능하도록 페이스트 또는 액상 형태로 존재하며, 화재 발생 시 즉각적으로 소화 기능을 수행할 수 있다.
- [0034] 상기 소화용 마이크로캡슐은 코어 및 셸 구조로, 친환경 소화물질을 포함하는 코어와 상기 코어를 둘러싸는 셸로 구성되며, 상기 마이크로캡슐 전체 중량을 기준으로 상기 코어는 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 70 내지 80 중량%를 차지할 수 있다. 상기 범위 미만인 경우 충분한 소화성능을 발휘할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.
- [0035] 상기 소화물질은 액상 또는 분말상의 친환경 소화물질이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 퍼플루오로부탄(C_4F_{10}), 클로로테트라플루오로에탄($CHClFCF_3$), 펜타플루오로에탄(CHF_2CF_3), 헵타플루오로프로판($CF_3CHF_2CF_3$), 트리플루오로메탄(CHF_3), 헥사플루오로프로판($CF_3CH_2CF_3$), 트리플루오로이오다이드(CF_3I) 및 도데카플루오로-2-메틸펜탄-3-원($CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 도데카플루오로-2-메틸펜탄-3-원($CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$)일 수 있다.
- [0036] 상기 코어의 내부에 수용된 소화물질은 간접적으로 주변의 열 에너지를 감소시켜 화재가 발생하지 않도록 억제하거나 직접 불을 끄도록하는 역할을 수행할 수 있다.
- [0037] 상기 소화용 마이크로캡슐의 셸은 코어에 구비된 소화물질의 외부를 감싸 캡슐화함으로써, 소화물질이 보관되도록 하며, 상온에서 외부 환경에 의한 압력, 온도, 수분 등의 영향으로 소화물질이 대기 중으로 누출되지 않도록 할 수 있다.
- [0038] 상기 소화용 마이크로캡슐은 화재로 인지되는 100 ℃ 이상의 온도, 바람직하게는 100 내지 300 ℃에서 셸이 연화되어, 상기 마이크로캡슐의 코어에 위치한 소화물질을 외부로 방출될 수 있다. 상기 화재로 인지되는 온도범위에서 연화되기 위해서, 상기 소화용 마이크로캡슐의 셸의 평균 두께는 1 내지 1,000 nm, 보다 바람직하게는 10 내지 800 nm, 보다 더 바람직하게는 50 내지 500 nm일 수 있다.
- [0039] 상기 소화용 마이크로캡슐의 셸의 평균 두께가 상기 범위를 만족한다면, 소화용 마이크로캡슐은 외부의 압력에 서는 파손되지 않고, 일정온도 이상에서만 파손되는 내후성과 기밀성을 보장할 수 있게 된다.
- [0040] 상기 소화용 마이크로캡슐의 셸을 구성하는 고분자 셸은 단순 100 ℃ 미만의 온도를 견딜 수 있도록 열경화성 수지로 이루어지는 것이 바람직하며, 구체적으로 내열성뿐만 아니라 물리적 특성까지 우수한 멜라민-우레아-포름알데히드(M-U-F)를 포함하는 고분자 셸일 수 있다.
- [0041] 상기 고분자 셸은 멜라민과 우레아 및 포름알데히드가 코어의 표면 상에서 가교 중합되어 형성된 것일 수 있다. 즉 소화물질의 액체화를 코어에서 유지하고, 고분자 셸만 중합반응을 통해 고체화할 수 있다.
- [0042] 상기 멜라민, 우레아 및 포름알데히드의 혼합 중량비는 적절한 캡슐 셸의 강도를 부여할 수 있으며, 캡슐의 파손을 방지하고, 제조 공정을 단순화할 수 있는 측면에서 1 : 0.1 : 1 내지 1 : 1 : 5인 것이 바람직하다.
- [0043] 본 발명에 따른 소화용 마이크로캡슐은 약 1 내지 150 μm 의 평균 입경, 바람직하게는 2 내지 15 μm 를 가지며, 입도 분포가 약 0.1 내지 10 μm 로 좁기 때문에, 상기 소화용 마이크로캡슐을 활용한 시트, 필름 등의 형태에서도 코어 내부에 포함된 소화물질이 효과적으로 성능을 발휘할 수 있다는 장점을 갖는다.

- [0044] 본 발명의 다른 측면은 하기 단계를 포함하는 소화용 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것이다. 친환경 소화물질의 경우, 끓는점이 40 °C 내외로 상온에서 액체상태이다. 그러나 대부분의 마이크로캡슐 제조방법은 고분자 쉘을 형성하는 과정이 40~50 °C 이상의 고온조건이어야 반응을 형성하므로, 소화물질의 캡슐화에 적용할 경우, 소화물질이 안정적으로 유지되지 못하고 기화하여 마이크로캡슐의 제조효율이 현저히 저하되는 문제가 있다. 또한, 낮은 제조효율로 인해, 친환경 소화물질이 안정적으로 캡슐화된 마이크로캡슐을 분리하기 위해서는 별도의 추가 공정을 도입해야 하므로, 비용이나 시간 측면에서 매우 비경제적이다.
- [0045] 본 발명의 출원인은 상술한 문제를 해결하기 위하여 친환경 소화물질을 안정적이면서, 대량 효율적으로 캡슐화하기 위한 제조방법을 도출하고자 노력한 바, 하기 단계를 포함하는 제조방법을 완성하기에 이르렀다.
- [0046] 1) 증류수 하에서 멜라민, 포름알데히드를 혼합하여 제1 반응 용액을 제조하는 단계;
- [0047] 2) 상기 제1 반응 용액에 소화물질을 첨가하여 코어 액적을 형성하는 단계;
- [0048] 3) 상기 2) 단계로부터 제조된 반응용액에 안정화제와 유화제를 첨가하여 제2 반응 용액을 제조하는 단계; 및
- [0049] 4) 상기 제2 반응 용액에 우레아 수용액을 첨가하는 단계.
- [0050] 본 발명은 계면 중합을 통해 수행할 수 있다. 도 1b에는 본 발명의 소화용 마이크로캡슐의 제조방법을 개략적으로 도시되어 있다.
- [0051] 도 1b를 참조하면, 가장 먼저 증류수 하에서 멜라민, 포름알데히드를 혼합하여 제1 반응 용액을 제조한다(1 단계). 구체적으로 멜라민, 포름알데히드를 증류수 하에서 혼합하여 교반함으로써 제1 반응 용액을 제조할 수 있다.
- [0052] 상기 멜라민과 포름알데히드의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 5일 수 있고, 바람직하게는 1 : 1.5 내지 2.5일 수 있다. 상기 상한치 또는 하한치를 벗어나면 마이크로캡슐의 충분한 강도를 부여할 수 없어, 외부의 압력에 쉽게 파손되거나, 80 °C 이상의 온도임에도 파손되지 않는 등의 작동상 문제가 발생할 수 있다.
- [0053] 상기 증류수는 멜라민과 포름알데히드가 투명한 용액이 될 수 있는 정도면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 상기 멜라민 1 중량부를 기준으로 2 내지 20 중량부 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량부, 보다 더 바람직하게는 10 내지 15 중량부일 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우 멜라민과 포름알데히드가 충분히 균일하게 혼합되지 못하여, 마이크로캡슐과 무관한 구형의 입자가 형성되거나 서로 엉긴 상태로 되어 바람직하지 못하다.
- [0054] 상기 1) 단계는 50 내지 100 °C에서 10 내지 60 분 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0055] 다음, 상기 제1 반응 용액에 소화물질을 첨가하여 코어 액적을 형성한다(2 단계). 구체적으로 상기 제1 반응 용액에 소화물질을 분산시켜 oil-in-water 코어 액적을 형성시킬 수 있다. 이때 연속상(continuous phase)은 멜라민, 포름알데히드를 포함하는 제1 반응 용액이고, 분산상(dispersion phase)은 소화물질이다.
- [0056] 상기 2) 단계의 교반속도를 제어하여 액적의 형성크기를 조절할 수 있다. 바람직하게는 상기 제1 반응 용액에 소화물질을 첨가하고 교반속도를 1 단계보다 1.1배 내지 2배 더 높이는 것이, 균일한 마이크로캡슐을 제조할 수 있다. 보다 바람직하게 2) 단계의 교반속도는 200 내지 500 RPM일 수 있고, 가장 바람직하게는 250 내지 350 RPM일 수 있다.
- [0057] 상기 2) 단계의 온도는 10 내지 40 °C에서 수행되는 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어날 경우 소화물질이 안정적으로 유지되지 못하여 코어가 형성되지 않는 문제가 있다.
- [0058] 본 발명에서 소화물질은 퍼플루오로부탄(C_4F_{10}), 클로로테트라플루오로에탄($CHClFCF_3$), 펜타플루오로에탄(CHF_2CF_3), 헥사플루오로프로판(CF_3CHFCF_3), 트리플루오로메탄(CHF_3), 헥사플루오로프로판($CF_3CH_2CF_3$), 트리플루오로이오다이드(CF_3I) 및 도데카플루오로-2-메틸펜탄-3-원($CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 이 자체로 액상이므로 별도의 용매를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 2) 단계로부터 제조된 반응용액에 안정화제와 유화제를 첨가하여 제2 반응 용액을 제조한다(3 단계). 구체적으로 상기 2) 단계로부터 제조된 코어 액적이 형성된 제1 반응 용액에 안정화제와 유화제를 첨가하여, 상기 코어 액적의 표면에 고분자 쉘을 형성 또는 성장하도록 한다.
- [0060] 만약 안정화제와 유화제를 소화물질을 첨가하기 전에 멜라민과 포름알데히드(1 단계)와 함께 혼합하면 소화물질

의 끓는점을 웃도는 50 ℃ 이상의 온도조건을 유지해야하므로, 코어에 위치한 소화물질이 안정적으로 존재하지 못하고 캡슐화되기 전에 멜라민, 포름알데히드와 우레아가 반응하여 캡슐화가 진행되지 않은 상태에서 반응이 진행되는 부반응 현상이 발생한다. 따라서 본 발명의 순서를 변경하지 않는 것이 바람직하다.

- [0061] 상기 3) 단계는, 10 내지 40 ℃에서 1 내지 30 분 동안 진행되는 것이 바람직하다. 상기 반응 온도를 벗어나면 소화물질이 기화되어 캡슐이 형성되지 않는 문제가 있다. 또한 상기 반응 시간이 상기 범위를 벗어나면 적당한 물리적 특성과 열안정성을 갖는 캡슐을 제조하는데 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0062] 상기 유화제는 통상의 유화제라면 특별히 이에 한정되지 않으나, 바람직하게는 소듐 라우릴 설페이트일 수 있다. 상기 안정화제는 통상의 안정화제라면 특별히 이에 한정되지 않으나, 바람직하게는 폴리비닐알코올 (DP=1500, 겔화도=99.0몰%)을 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 유화제의 농도와 안정화제의 농도는 각각 0.01 내지 0.1 중량% 및 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 각각 0.02 내지 0.05 중량%, 10 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 상한치와 하한치를 벗어나면 충분한 물성의 안정적인 마이크로캡슐을 얻을 수 없다.
- [0064] 상기 유화제와 안정화제는 상기 멜라민 총 1 중량부를 기준으로 각각 0.1 내지 1 중량부 및 0.001 내지 0.01 중량부 포함할 수 있으며, 바람직하게는 각각 0.5 내지 1 중량부 및 0.004 내지 0.008 중량부 포함할 수 있다.
- [0065] 최종적으로 상기 제2 반응 용액에 우레아 수용액을 첨가하여 소화용 마이크로캡슐을 제조한다(4 단계). 상기 제2 반응 용액에 우레아 수용액을 첨가하여 코어 액적 표면에 형성된 고분자 셀을 가교 중합함으로써, 100 ℃ 미만의 온도를 견딜 수 있는 우수한 내열성과 물리적 특성을 갖는 멜라민-우레아-포름알데히드(M-U-F)를 포함하는 고분자 셀을 형성할 수 있다.
- [0066] 상기 우레아 수용액은 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 3 내지 6 중량%의 우레아와 잔량의 증류수를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이때 상기 우레아는 상기 전체 멜라민 1 중량부를 기준으로 0.1 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.2 내지 0.5 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 소화용 마이크로캡슐의 제조방법 중에서, 멜라민-우레아-포름알데히드(M-U-F) 고분자 셀을 형성하기 위한, 최종 혼합된 멜라민-우레아-포름알데히드의 혼합 중량비는 1 : 0.1 : 1 내지 1 : 1 : 5, 바람직하게는 1 : 0.2 : 1.5 내지 1 : 0.5 : 2.5인 것이 바람직하다. 상기 혼합 중량비 범위 미만이면 코어 액적의 표면에 고분자 셀이 축적될 기회가 더 적게 되어 셀 표면에 완전히 형성되지 못한 반응물들 때문에 마이크로캡슐에 불규칙한 흰색이 생성되는 문제가 있다. 또한, 상기 혼합 중량비 범위를 초과하는 경우 멜라민, 우레아, 포름알데히드 모노머끼리 반응하여 마이크로캡슐의 클러스터가 형성되어, 고분자 셀과는 무관한 구형의 입자가 형성되고 이들이 서로 엉긴 상태로 되어 바람직하지 못하다.
- [0068] 상기 제조과정은 1 단계를 제외하고 모두 10 내지 40 ℃의 저온에서 수행되므로, 소화물질의 안정적인 캡슐화뿐만 아니라, 캡슐화된 후에도 외부 환경변화에 소화물질이 안정적으로 보관되도록 우수한 기밀성을 가질 수 있다.
- [0069] 상기 제조과정을 통해 멜라민-우레아-포름알데히드(M-U-F)를 포함하는 고분자 셀을 갖는, 친환경 소화물질이 캡슐화된 소화용 마이크로캡슐을 제조할 수 있다.
- [0070] 최종 제조된 본 발명의 소화용 마이크로캡슐은 친환경 소화물질을 포함하는 코어 및 멜라민-우레아-포름알데히드로 된 고분자 셀의 구조를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 소화용 마이크로캡슐은 약 1 내지 150 μ m의 평균 입경을 가지며, 입도 분포가 약 0.1 내지 10 μ m로 좁기 때문에, 상기 소화용 마이크로캡슐을 활용한 시트, 필름 등의 형태에서도 코어 내부에 포함된 소화물질이 효과적으로 성능을 발휘할 수 있다는 장점을 갖는다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 소화용 마이크로캡슐; 및 고분자 조성물을 포함하는 소화필름에 관한 것이다.
- [0072] 본 발명에서 상기 소화필름의 내부에 포함된 소화용 마이크로캡슐은 외부 열에 의해 셀 부분이 연화되며, 소화물질의 기화에너지에 의해 소화용 마이크로캡슐에서 소화물질이 외부로 방출될 수 있다. 따라서 화재 발생시 특정 온도 이상에서 소화용 마이크로캡슐 내의 소화물질에 의해 화재가 신속하게 진압될 수 있고, 좁고 협소한 장소에서도 보관과 이동 및 사용이 용이하므로 2차 화재 전에 신속하게 제어할 수 있다.
- [0073] 상기 고분자 조성물은 필름을 형성할 수 있는 고분자 소재라면 특별히 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는 폴리 프로필렌, (메타)아크릴 폴리머, (메타)아크릴계 모노머, 2-에틸 헥실 아크릴레이트(2eha), 부틸 아크릴레이트, 이소 옥틸 아크릴레이트, 셀룰로오즈, 폴리 비스페놀 A탄산, (메타)에폭시 폴리머, 에폭시 모노머,

Poly(ethylene-co-propylene-co-5-methylene-2-norbornene), 4,4'-아이소프로필리덴디페놀, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 테트라플루오로에틸렌, 비닐 C1~C10알킬레이트(CH₂CH-OC(O)R, R은 C1~C10알킬), 비닐 C1~C10 알킬에터, 비닐피롤리돈, 비닐카바졸, 아크릴산, 아크릴로나이트릴, 아크릴아마이드, C1~C10알킬 아크릴레이트, 메타크릴산, 메타크릴로나이트릴, 메타크릴아마이드, C1~C10 알킬 메타크릴레이트 및 실리콘 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이상일 수 있다.

[0074] 상기 소화필름은 벽면이나 케이스, 공간 내부 등에 고정시킬 수도 있고, 케이스 안에 보관하여 화재시 꺼내어 쓸 수도 있다. 고정을 위해서는 소화필름의 일면에 양면 테이프를 합지하거나 점착제를 코팅할 수도 있다.

[0075] 상기 소화필름에는 마이크로 캡슐과 고분자 조성물 외에 표면에 부착되는 물성, 단열 기능 등을 부여하기 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0076] 상기 첨가제로는 1가 알콜의 단관능 아크릴산 에스테르를 더 포함할 수 있는데, 이러한 종류의 아크릴산 에스테르로는 이소 옥틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 이소 노닐 아크릴레이트, 이소 데실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 옥타 데실 아크릴레이트 및 2-프로필헵틸아크릴레이트로 이루어진 점착성 첨가제 중에서 선택되는 어느 하나이상일 수 있고, 유리면, 질 석, 석면, 암면, 필라이트, 규산질, 알루미늄질, 마그네시아질 및 탄소질로 이루어진 단열 첨가제로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0077] 상기 첨가제로는 소포제나 난연제가 더 포함될 수 있다. 소포제는 첨가되는 물질에 의해 표면장력이 저하되는 것을 방지하고 용액 내 공기를 제거하기 위하여 투입될 수 있다. 난연제는 소화필름의 내연소성을 개량하기 위해 첨가하는 것으로 과도한 화재 발생 시 바인더 물질들이 타면서 소화성능을 저하시키는 것을 방지할 수 있고, 더 큰 화재를 일으키지 않도록 안전의 요구에 의해 주로 사용된다.

[0078] 상기 소포제로는 실리콘 오일에 실리카, 이산화티탄, 산화알루미늄 등의 미분말 무기질 충전제를 분산시킨 실리 콘오일컴파운드를 에멀전화(emulsification)하는 방법에 의해 제조되며, 소포제의 안정성을 향상시키기 위해 에 멀전화(emulsification) 과정 시 유화제의 사용량을 적절히 조절하여 실리콘오일컴파운드를 친수화(hydrophilic)하여 분산시키는 방법을 적용할 수 있다.

[0079] 상기 난연제로는 데카브로모디페닐 옥사이드(DBDPO, Decabromodiphenyl oxide), 데카브로모디페닐 에탄(DBDPE, Decabromodiphenyl ethane), 헥사브로모사이클로도데칸(HBCD, Hexabromocyclododecane), 테트라브로모비스페놀 -A(TBBA, Tetrabromobisphenol-A), 테트라브로모비스페놀 A 비스 2,3 -디브로모프로필 에테르(BDDP, Tetrabromobisphenol A Bis (2,3-dibromopropyl ether), 적인, 인산 에스테르계 또는 포스페이트(phosphate), 포스포네이트(phosphonate), 포스피네이트(phosphinate), 포스핀옥사이드(phosphine oxide) 및 포스파젠(phosphazene)으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0080] 상기 소화필름은 에너지 저장 장치(예를 들어 리튬 이차전지의 세퍼레이터)와 같이 매우 작은 장소부터 협소한 공간을 갖는 특정 장소(예를 들어 군함의 엔진실, 항공기 기내, 고시원, 컴퓨터실, 과학실, 백화점의 각 매장 등)까지, 크기에 구애받지 않고 사용이 가능하다.

[0081] 본 발명에 따른 소화필름은 건물 또는 에너지 저장 장치 등의 장소에 화재 발생 시, 소화용 마이크로캡슐을 짧은 시간 안에 동시에 과열하여 신속하고 효율적으로 화재 진압할 수 있고 2차 화재를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 부식성 가스의 발생을 최소화하여 2차 피해도 방지할 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0083] **실시예 1. 소화용 마이크로캡슐 제조.**

[0084] 온도조절을 용이하게 하기 위하여, 교반기를 갖춘 이중자켓 반응조를 사용하여 소화용 마이크로캡슐을 제조하였다.

[0085] 우선, 이중자켓 반응조에 1차 증류수 70 g, 멜라민(Melamine) 5.715 g 및 포름알데히드(Formaldehyde) 10.335 g를 혼합하여 제1 반응 용액을 제조하였다. 상기 제1 반응 용액은 투명해질 때까지 70 ℃에서 30 분 동안 교반하여 제조하였다. 그리고 온도를 상온(약 25 ℃)까지 떨어뜨렸다. 다음, 상기 제1 반응 용액에 3M 사의 소화약제(Novec 1230) 30 mL를 넣고, 30분 동안 교반속도 300 RPM으로 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 용액에 1차 구 형태의 코어 액적이 형성되면, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 수용액(PVA 3.78 g, 1차 증류수 26.22

g)과 소듐 도데실 설페이트(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) 수용액(SDS 0.03 g, 1차 증류수 29.97 g)을 첨가하고 10분 동안 교반하여 제2 반응 용액을 제조하였다. 상기 제2 반응 용액에 우레아 수용액(Urea solution)(Urea 1.83 g, 1차 증류수 30 g)을 넣고, 3 시간동안 교반하여, 소화용 마이크로캡슐을 제조하였다.

[0086] 상기 제조된 소화용 마이크로캡슐을 여과지에 옮긴 후, 증류수로 2번 진공 세척하였다. 세척된 소화용 마이크로캡슐을 상온에서 12 시간 건조시켜 분말상태로 사용하였다.

[0087] <시험예>

[0088] 시험예 1. TGA 분석

[0089] TGA Q50 V20.13 Build 39 모델을 사용하여, 실시예 1의 소화용 마이크로캡슐 3.67 mg에 대하여, 질소분위기에서 분당 10 °C씩 승온하여 400 °C까지 측정된 온도 당 중량변화(%)를 측정하였다.

[0090] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 소화용 마이크로캡슐의 TGA 분석 결과를 보여주는 그래프로, 이에 따르면 본 발명에서 제조된 소화용 마이크로캡슐은 열중량 분석기(TGA)를 통해 100 °C 이상의 온도에서부터 연화되며, 100 °C 미만의 온도에서는 열안정성이 우수한 것으로 확인되었다. 즉, 본 발명의 소화용 마이크로캡슐은 100 °C 미만의 조건에서는 거의 5 중량% 미만에 가깝게 중량 손실이 나타나지 않았고, 80 °C 미만에서는 중량손실이 나타나지 않을 정도로 열안정성이 우수함을 확인하였다. 다만 화재가 발생하는 100 °C 이상의 열이 가해지면 급격히 손실되기 시작하여 최대 40~60 중량% 이상 소실된 것으로 확인되었다.

[0091] 시험예 2. 모폴로지 및 입자 크기 분석.

[0092] 각 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐은 광학(OM, SV35, Lee-technology, Korea) 현미경으로 캡슐의 모폴로지를 확인하였다.

[0093] 도 3은 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐의 광학 현미경 사진이고, 좌측 하단은 실시예 1의 소화용 마이크로캡슐의 육안으로 확인되는 모습을 촬영한 사진이다. 도 3에 따르면 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐은 평균 입경이 약 10 μm이고, 균일한 크기를 갖는 것으로 측정되었다.

[0094] 시험예 3. 소화 시험

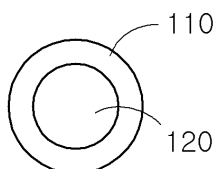
[0095] 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐을 사용하여, 성냥 불꽃에 대해 소화효과를 갖는지를 10회 반복 측정하였다. 구체적으로 일반 공기 분위기에서 성냥을 점화하여 발생한 불꽃에, 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐을 가까이 하였을 때, 불꽃이 소화되는지를 육안으로 확인하였다. 이때, 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐을 유리기관 일면에 카본필름을 사용하여 고정된 뒤 사용하였다.

[0096] 도 4는 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐의 소화 시험 결과를 나타낸 사진으로, 10회의 반복 실험동안 모두 성냥 불꽃이 완전히 소화되었음을 확인하였다. 도 4a는 소화 시험을 수행하기 전, 도 4b는 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐을 사용해 불꽃을 점화한 후의 사진이다. 실시예 1로부터 제조된 소화용 마이크로캡슐을 발화 원인물질이 아닌 불꽃 근처까지만 위치시키면, 소화용 마이크로캡슐에 구비된 소화용 마이크로캡슐의 셸이 파손되면서 소화물질이 외부로 방출되어 불꽃이 용이하게 소화됨을 확인할 수 있다. 소화되는 시간 은, 소화용 마이크로캡슐을 갖다내는 순간 모두 소화되었으므로, 1초 이내임을 확인하였다.

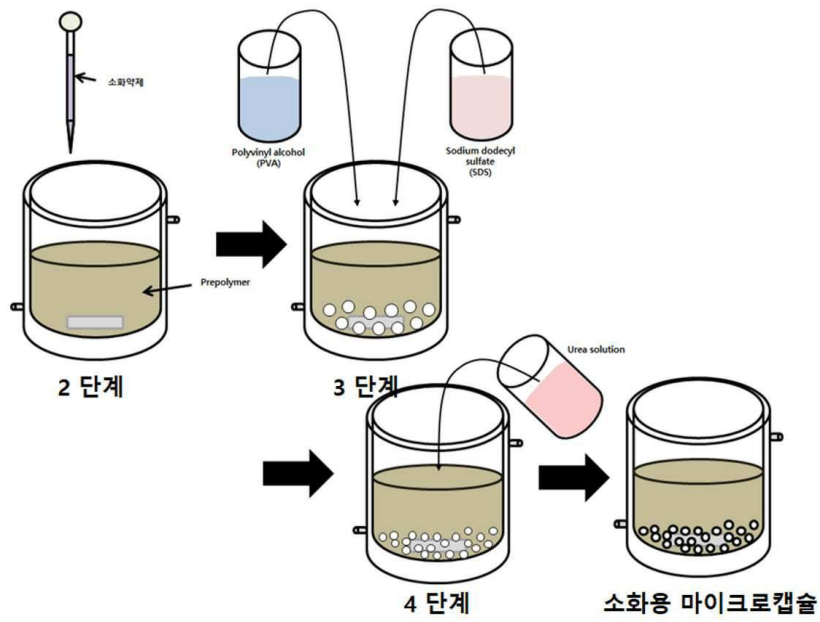
[0097] 친환경 소화물질은 멀리 이송이 어렵고, 화재를 진압할 경우 부식성 HF 가스가 생성되어 2차 피해를 야기하는 문제들이 있었다. 그러나 본 발명과 같이 소화용 마이크로캡슐로 캡슐화 함으로써, 다양한 장소로의 보관 및 이동이 용이하고 화재 진압시 해당 영역에 대해 최소한의 양으로 국소적 대응이 가능하므로 부식성 가스의 생성을 최소화할 수 있다.

도면

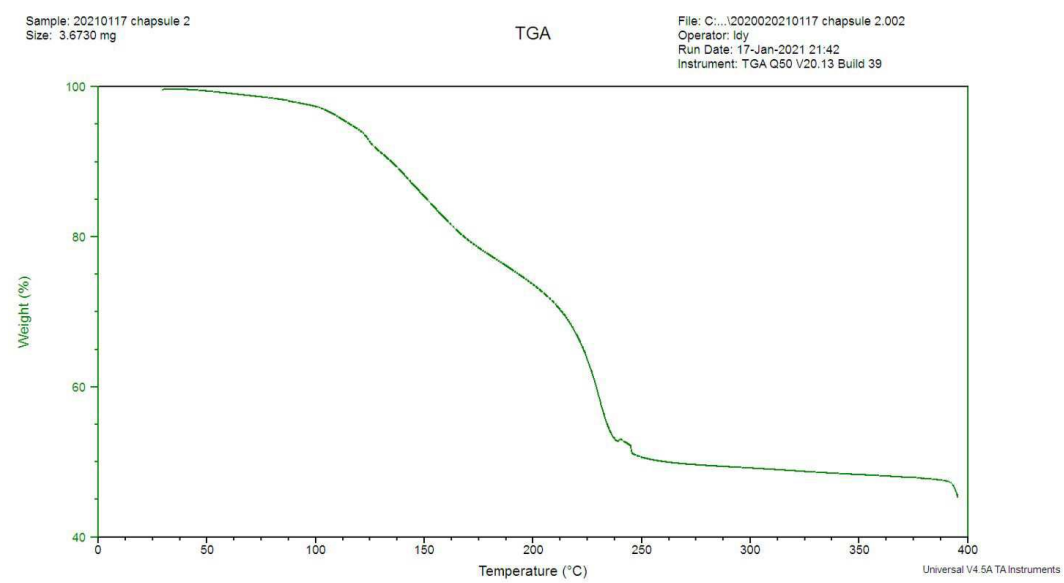
도면1a



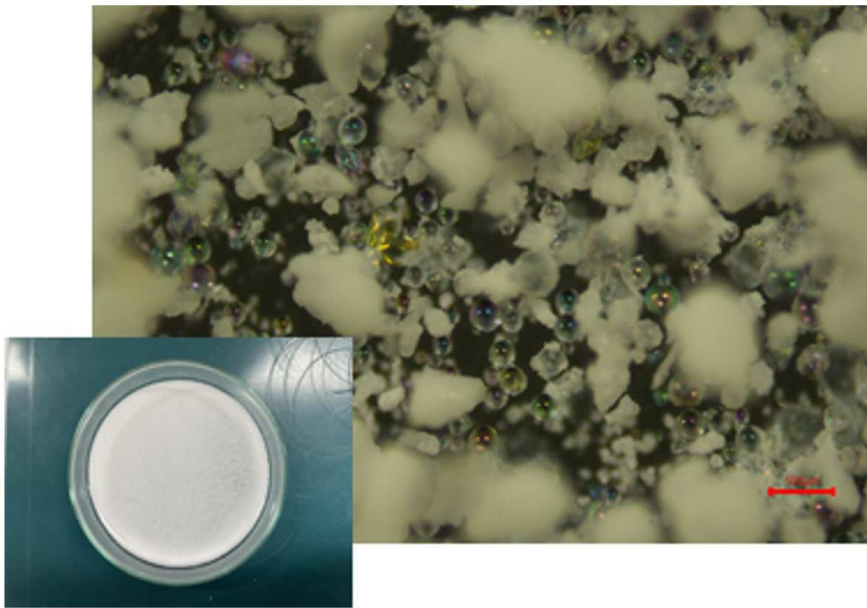
도면1b



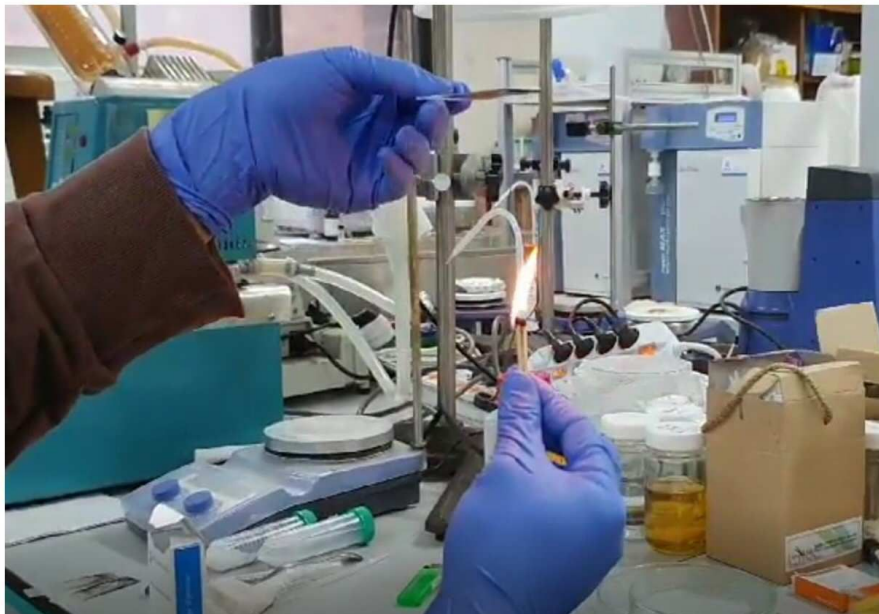
도면2



도면3



도면4a



도면4b

