



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월10일
 (11) 등록번호 10-1466225
 (24) 등록일자 2014년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 41/00 (2006.01) *C04B 14/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0045778
 (22) 출원일자 2013년04월24일
 심사청구일자 2013년04월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0127121
 (43) 공개일자 2014년11월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120037468 A
 KR1019900001460 B1
 KR1020040087055 A

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
전치완
 대전광역시 유성구 신성남로95번길 10-8, A동 50
 2호 (신성동)
장영남
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102-801
 (도룡동, 현대아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이상미

(54) 발명의 명칭 **방해석의 표면개질화 방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 고온 열처리된 탈황석고로부터 제조된 방해석 분말의 표면개질화 방법은 표면개질제를 안전하게 표면에 흡착시키고 비극성 지방산으로 피복하여 극성을 띤 친수성 방해석 분말을 비극성질의 소수성으로 물성을 변화시키는 효과가 있다. 특히 고온열처리된 방해석 분말을 소수화 할 경우 매우 우수한 소수표면 특성을 부여할 수 있다.

(72) 발명자

채수천

서울특별시 송파구 송파대로32길 15, 101-1306 (가락동, 가락금호아파트)

이승우

대전광역시 중구 태평로 55, 410-82 (태평동, 삼부아파트4단지)

방준환

대전광역시 유성구 구즉로 16, 112-1005 (송강동, 한마을아파트)

송경선

대전광역시 서구 둔산로 133, 1107호 (둔산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

a) 지방산유기용액을 제조하는 단계; 및

b) 상기 a)단계의 혼합물에 열처리한 탈황석고로부터 제조된 방해석 분말을 첨가하여 반응시키는 단계; 를 포함하는 방해석 분말의 표면개질화 방법

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 지방산유기용액은 유기용매 100 중량부에 대하여 지방산 0.1~50 및 방해석 분말 1~200중량부인 방해석 분말의 표면개질화 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 방해석 분말은 150~400℃에서 열처리하는 방해석 분말의 표면개질화 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는 30~400℃에서 0.1~30 시간을 유지하여 반응하는 방해석 분말의 표면개질화 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고온처리된 방해석을 표면개질제를 유기용매에 녹인 용액에 혼합하는 방법을 통해 방해석의 표면을 무극성 형태의 개질화하는 방법에 대한 것이다.

배경기술

[0002] 방해석 포함 미립 탄산칼슘 분체는 기능성 무기질 충전제로서, 플라스틱, 고무, 마그네틱 페인트 및 제지 공업 등에 광범위하게 사용된다. 이는 미립 탄산칼슘 분체의 분산성, 점결성 및 압밀성을 이용하는 것으로 충전제의 입자 형상이나 크기, 표면 상태에 따라 사용 용도가 정해진다. 대부분의 경우 용도에 맞는 입도 형상을 선택하고 필요에 따라 표면을 개질하여 사용하는 것이 일반적이다.

[0003] 상기와 같은 충전제로서의 활용을 위해서는 분체를 미립화하는 방법을 적용하고 있으나, 이 경우 분체가 열역학적으로 비정상상태(non-steady state)에서 높은 표면에너지를 가지고, 덩어리로 엉기는 응집현상으로 인해 실제 사용에 있어서는 여러 가지 문제점들이 야기된다. 또한, 대부분의 미립 분체 표면은 친수성을 나타내므로 비극성인 대부분의 유기 매개체와의 친화력이 매우 약하여 미립 분체의 유기물질에 대한 적용은 제약이 따르게 된다.

[0004] 상기와 같은 제약을 극복하고 미립 분체의 물리적 성질 개선을 위하여 유기질 지방산을 분체 표면에 흡착시키는 방법이 제시되고 있으나, 지방산의 녹는점으로 인해 많은 양의 에너지를 소모를 필요로 하는 고온 활성화 방법이 적용되었다. 이는 효율적 공정 진행의 큰 제약 조건이 된다. 따라서 상온에서 최소화된 에너지 소비를 통한 표

면개질화 방법의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 10-2004-0087055
- (특허문헌 0002) 대한민국공개특허 10-2005-0043892

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기와 같은 문제점의 해결을 위하여, 본 발명은 방해석 표면을 지방산으로 코팅하여 표면 특성을 변화시킴으로써, 물성을 개선하기 위한 것이다.
- [0007] 상세하게 본 발명은 분체의 물리 화학적 표면 특성을 변화시켜 분산성 향상, 소수성 증대 및 표면 활성 억제 등의 효과를 개선함으로써, 충전제로 사용되었을 때 완제품의 품질 향상에 기여할 수 있는 공정의 개발에 그 목적이 있다.
- [0008] 또한 본 발명은 상기 본 발명에 따른 지방산 표면 개질방법보다도 더욱 현저히 우수한 소수성 표면 개질 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 방해석 분말의 표면개질화 방법의 일 양태는 a) 유기 용매에 지방산을 섞어 혼합물을 제조하는 단계; 및 b) 상기 a)단계의 혼합물에 방해석분말을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 특징이 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 유기 용매에 지방산을 섞어 혼합물을 제조하는 단계; 및 b) 상기 a)단계의 혼합물에 고온처리된 방해석분말을 첨가하여 반응시키는 단계; 를 포함하는 경우 더욱 우수한 소수성 특성을 나타나는 방해석 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 상기 b)단계의 방해석 분말이 분쇄되어 고온전처리되는 경우에 지방산으로 처리한 표면이 동일한 함량으로 처리하여도 놀라운 정도로 소수화가 증가되는 것을 알게 되어 또한 본 발명을 완성하게 되었다. 또한 열처리 이후 표면적이 증가되어 방해석 분말에 다양한 특성을 부여할 수 있게 되어 더욱 좋다.
- [0012] 본 발명에서 방해석 덩어리 또는 분말을 추가 분쇄하는 경우, 제한되지 않지만 상기 분쇄는 100~350 메쉬에서 되도록 하는 것이 취급에서 용이하여 용도에서도 좋다. 방해석 분말을 고온 처리하는 경우 처리온도는 80~400℃, 종게는 150~300℃에서 수행하는 것이 좋은데, 150℃ 이상에서는 표면적 50%가 되고 또한 소수화가 매우 우수하게 되어 좋다.
- [0013] 본 발명에서 사용하는 반응용기는 특별히 제한되지 않지만 통상적으로 교반기가 달린 밀폐용기 내에서 상부로부터 원료인 방해석 분말이 주입되도록 구성하며, 공정 과정에서 유기용매의 휘발로 인한 압력 상승을 해소하기 위하여 상부에 콘텐서 칼럼을 연결함으로써, 휘발된 유기용매가 냉각되어 반응용기내로 회수되도록 구성하는 것이 환경적으로 좋고 또한 경제적이다. 본 발명에서 표면처리 조건은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 30~400℃에서 0.1~30시간 정도를 유지하여 피복 효율을 향상시키지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 방해석 분말의 표면개질화 방법은 개질제를 안전하게 방해석 분말 표면에 흡착시키고 분체의 표면을 비극성 유기질제로 피복하여 극성을 띤 친수성 방해석 분말을 비극성질의 소수성으로 변화하는 것이며, 특히 방해석 분말을 열처리하여 사용하는 경우 원인이 명확하지 않지만 동일한 지방산처리용액을 사용하여 처리하

여도 소수화 효과가 현저히 상승되는 효과를 보여주었다.

[0015] 이와 같은 방법으로 저비용의 효과적인 단순 공정 구성을 거쳐 방해석 분말 표면의 표면적을 극대화시키고 소수성으로 변화시킨 기능성 제품을 생산할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에서 사용하는 방해석은 특히 이산화탄소 포집을 목적으로 화력발전소 배연 탈황과정에서 얻어진 이수석고 (CaSO₄·2H₂O)를 이산화탄소 기류 하에서 암모니아와 반응시켜 얻어진 방해석 분말을 사용한다. 이러한 방해석은 반응 생성물 자체가 중질탄산칼슘 정도의 입자 크기를 가지므로 미립화가 불필요하며 높은 순도와 우수한 물성을 가지는 이점이 있다.

[0017] 본 발명에서 상기 방해석 분말을 지방산 유기용액에 혼합하여 피복 처리하며, 이러한 모든 공정 과정은 별도의 열에너지 공급 없이 상온에서 수행된다. 이 때, 혼합되는 방해석 분말은 미립화 분쇄 처리하거나 처리하지 않은 상태로 지방산과 유기용매의 혼합 용액에 섞이게 되며, 필요에 따라 고온 전처리 단계를 거칠 경우 놀라운 소수화 특성이 증가된다.

[0018] 본 발명의 지방산 표면처리된 방해석분말의 제조방법은 다음과 같다.

[0019] a) 지방산유기용액을 제조하는 단계; 및

[0020] b) 상기 a)단계의 혼합물에 방해석 분말을 첨가하여 반응시키는 단계;

[0021] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방해석 분말 표면개질화 방법에 관한 것이다.

[0022] 본 발명에 또 다른 제조방법의 예를 들면 다음과 같다.

[0023] a) 지방산유기용액을 제조하는 단계; 및

[0024] b) 상기 a)단계의 혼합물에 열처리한 방해석 분말을 첨가하여 반응시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방해석 분말 표면개질화 방법에 관한 것이다.

[0025] 본 발명에서 상기 a)단계에서 지방산 유기용액은 유기용매 100 중량부에 대한 지방산의 양은 크게 제한적이지 않으나 바람직하게 0.1~50 중량부가 되도록, 종게는 0.5~20중량부의 조성비로 용액을 제조하는 것이 좋지만 이에 한정하지 않는다.

[0026] 상기 지방산 유기용액에 방해석을 혼합하여 충분히 교반하여 표면처리하며, 표면처리시에 온도를 승온하는 경우 발열이 촉진되어 지방산이 방해석 표면에 고착화되어 표면개질이 촉진된다.

[0027] 이 때 개질반응 온도는 30~400℃, 종게는 50~150℃에서 수행하는 것이 좋고, 반응시간 또한 제한되지 않지만 0.1~30시간 반응시간에 충분한 소수성 특성을 나타낸다.

[0028] 상기 본 발명에 따른 방해석 분말의 입경은 특별히 제한되지 않지만, 100~350 메쉬가 되도록 분쇄한 것을 사용할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 상기 분쇄범위에서, 상기 범위의 입경 내에서 충분한 표면개질이 잘 일어나고 또한 표면개질시 상호가 응집현상이 나타나지 않아서 좋다. 바람직하게는 150~250 메쉬가 되도록 분쇄하는 것이 좋으며, 상기 방해석 분말은 유기용매 100 중량부에 대하여 1내지 200 중량부, 종게 5~50 중량부를 사용하는 것이 좋지만 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 표면개질화 방법에서, 방해석 분말을 고온으로 열처리하여 사용하는 경우에는 동일한 지방산의 종류 및 함량으로 처리하여도 소수성이 현저히 증가되는 효과를 가질 수 있을 뿐만 아니라 표면적이 10~70% 이상 증가되는 우수한 효과를 가져서 좋다. 방해석 분말의 열처리 온도는 80~400℃이며 바람직하게는 150~300℃ 범위이다.

[0030] 본 발명에 있어서 원료인 방해석 분말은 탈황석고를 이산화탄소 기류 하에서 암모니아와 반응시켜 얻어진 방해석 분말 형태의 탄산칼슘을 대상으로 하고 있는 것이 특히 좋고, 자연산 석회석을 분쇄하여 얻어진 중질탄산칼슘이나 합성 탄산칼슘을 사용할 수도 있지만 소수성효과면에서 열세여서 추천되지 않는다.

[0031] 방해석 분말 원료의 비표면적은 기체흡착법에 의한 질소가스 흡착량으로 산출한 BET 값이 1~20 m²/g 범위의 것으로서 보통은 3~6 m²/g 정도이고 본 발명에 따른 열처리를 하는 경우 비표면적이 증가한다. 방해석 분말 분체의 BET 비표면적이 1.5~3 m²/g 정도일 경우, 입도 누적 50%에서의 가장 큰 입자인 d(0.5) 입자 크기는 10~15 μm

범위정도이다. 이 분체를 분쇄 과정을 거쳐 d(0.5) 3~5 μm 정도로 미립화 분쇄하였을 때 BET 비표면적은 2.5~4.0 m²/g 정도가 될 수 있다.

[0032] 최대 비표면적 증대효과를 거둘 수 있는 온도 범위는 200~400℃ 범위이며 이때의 비표면적 증가율은 20~60% 정도이며, 본 발명에서 열처리에 따라 놀랍게도 지방산으로 처리한 표면의 소수화가 증가된다.

[0033] 반응기에서 표면처리 반응이 종료된 후, 고체-액체의 분리는 원심분리 또는 분리막을 이용하여 거르는 방법 등이 사용될 수 있으며, 이 분야에 통상적으로 사용하는 것이라면 제한되지 않는다. 사용한 유기용매의 종류와 개질제의 농도에 따라 반응시간을 조절하여 사용한다.

[0034] 이하, 본 발명의 방해석 분말의 표면개질화 방법을 실시예를 통하여 자세히 설명하며, 본 발명은 실시예에 한정되지 않는다.

[0035] 평가방법

[0036] [소수성실험]

[0037] 120 mL 분액깔대기에 탈이온화 증류수 100 mL를 채우고 여기에 분체 시료 3 g을 첨가하고 2 분간 격렬히 흔들어서 혼합되도록 한 후 12 시간 방치한다. 방치 후 가라앉은 고체-용액-부유하고 있는 고체 층으로 완전히 분리되면 가라앉은 밑부분과 부유하고 있는 윗부분을 별도로 취하여 건조한 후 무게를 측정하여 하기 식과 같이 소수도를 구한다.

[0038] 소수도 (hydrophobicity) % = 부유 방해석 분말의 무게 (g) / 총시료무게 (g)

[0039] [정착부피]

[0040] 친유기성의 정도를 평가하기 위한 방법으로 비극성 액체 파라핀유에서의 개질방해석 분말 및 미개질 방해석 분말의 정착부피를 비교한다. 미리 액체 파라핀유 10 mL가 채워진 눈금이 쳐진 실린더에 분체 시료 1 g을 가한다. 이 용액을 초음파 반응기에서 5 분간 처리하여 균일하게 만든 후 72 시간 방치한다. 이 후 이 용액에서 차지하는 분체의 부피를 구하여 정착부피를 다음과 같이 구한다.

[0041] 정착부피(settlement volume) (mL/g) = 최종시료부피(mL) / 시료무게 (g)

[0042] [흡착량]

[0043] 표면 개질에 소요된 개질제의 양은 반응 전 초기 지방산유기용액 농도와 반응 종료 후의 지방산유기용액 농도의 농도 값으로부터 지방산 소모량을 피복된 흡착량으로 평가한다. 개질제 용액의 농도 결정은 액체 크로마토그래피를 이용하여 구하였다.

[0044] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] [실시예 1]

[0046] 클로로포름 100 중량부에 스테아린산 5중량부를 용해하고, 방해석 분말(12 마이크론 평균입경)을 200℃ 에서 20 시간 열처리 하고 평균입경 4.5마이크론으로 분쇄된 30중량부를 투입하면서 24시간 반응을 유지하였다. 이 때 일정시간마다 샘플을 채취하였으며 필터링하고 건조한 후, 물성을 측정하였다. 클로로포름에서는 짧은 반응시간에서 가장 높은 코팅 효율을 보이므로 1시간 반응이 경과했을 때 채취한 샘플을 분석하여 물성을 기록하였다.

[0047] [실시예 2]

[0048] 실시예 1에서 방해석 분말을 열처리하지 않은 것을 제외하고 동일하게 실시하고 그 결과를 표 1에 기재하였다.

	반응시간 (시간)	소수도 (%)	정착부피 (mL/g)	피복량 (mg/g)
실시예1	1	95	3.2	4.8
실시예2	1	90	3.7	4.4

[0049]

[0050] 상기 표 1에서 나타나는 것과 같이, 방해석을 지방산으로 표면처리한 결과 분말입자들의 소수도가 증가함을 나타나고 있으며, 특히 방해석을 열처리한 실시예1의 경우 소수도가 현저히 상승하는 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

방해석 분말 분말

【변경후】

방해석 분말