



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년06월10일  
 (11) 등록번호 10-1404541  
 (24) 등록일자 2014년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C01B 33/44* (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)  
*B04B 5/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0030831  
 (22) 출원일자 2014년03월17일  
 심사청구일자 2014년03월17일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100473300 B1

(73) 특허권자  
**한국지질자원연구원**  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
**고상모**  
 대전광역시 서구 청사서로 11 (월평동) 101동 401호  
**이길재**  
 대전광역시 서구 만년로 45 (만년동, 초원아파트) 106동 311호  
 (74) 대리인  
**김정수**

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 임도경

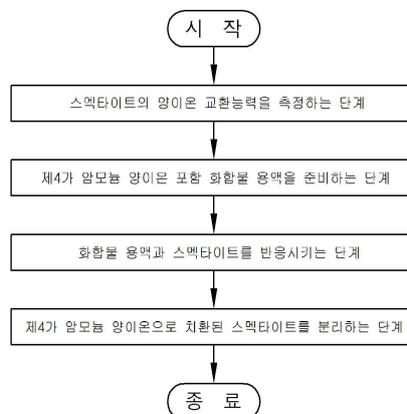
(54) 발명의 명칭 **이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명에 따른 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법은, (a) 스멕타이트의 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)을 측정하는 단계, (b) 상기 측정된 스멕타이트의 양이온교환능력 값을 기준으로 농도가 각기 다른 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 준비하는 단계, (c) 스멕타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도에 이르기까지, 상기 단계 (b)에서 준비된 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 농도가 낮은 순서대로 차례대로 스멕타이트와 반응시키는 단계 및 (d) 스멕타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액에서 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 스멕타이트를 분리하는 단계로 구성된다.

본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 친수성을 지닌 스멕타이트 점토입자를 별도의 전 처리 과정이 필요 없이 소수성으로 치환하는 단순한 공정으로 열에 안정하고 흡착능력이 뛰어난 유기점토입자를 제조할 수 있으며, 본 발명에 따른 이온교환능력 측정값을 이용한 제조방법은 최소량의 제4가 암모늄염으로 제4가 암모늄 양이온이 최대치로 치환된 유기-스멕타이트를 제조할 수 있고, 또한, 본 발명에 따른 제조방법을 이용하면 경제적인 방법으로 고부가가치산업에 다양하게 활용 가능한 유기점토인 CP-스멕타이트를 제조할 수 있다.

**대표도 - 도1**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2012-002

부처명 미래창조과학부

연구사업명 주요사업-기관고유업무형

연구과제명 해외 희유금속자원 탐사 및 부존잠재성 평가

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2016.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (a) 스멕타이트의 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)을 측정하는 단계;
- (b) 상기 측정된 스멕타이트의 양이온교환능력 값을 기준으로 농도가 각기 다른 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 준비하는 단계;
- (c) 스멕타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도에 이르기까지, 상기 단계 (b)에서 준비된 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 농도가 낮은 순서대로 차례대로 스멕타이트와 반응시키는 단계; 및
- (d) 스멕타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액에서 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 스멕타이트를 분리하는 단계를 포함하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 2**

- 제 1항에 있어서,
- 상기 단계 (a)는, Ca-스멕타이트와 아세트산암모늄염(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)을 반응시켜 층간에 결합된 Ca<sup>2+</sup> 이온을 유리시키고 아세트산암모늄염으로 치환하는 단계;
- 상기 아세트산암모늄염으로 치환된 스멕타이트를 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)로 세척하는 단계;
- 상기 세척된 스멕타이트에 염화나트륨(NaCl)을 첨가하여 스멕타이트의 치환된 아세트산암모늄염의 암모늄이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)을 Na<sup>+</sup>이온으로 치환하는 단계; 및
- 상기 Na<sup>+</sup>이온으로 치환된 스멕타이트를 산으로 적정하여 치환된 상기 스멕타이트의 양이온교환능력을 측정하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 3**

- 제 1항에 있어서,
- 상기 단계 (b)에서, 상기 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법:

[화학식 1]



(상기 화학식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기임).

**청구항 4**

- 제 3항에 있어서,
- 상기 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물은 세틸피리디늄(cetylpyridinium) 포함 화합물인 것을 특징으로 하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 5**

- 제 4항에 있어서,
- 상기 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물은 염화 세틸피리디늄(cetylpyridinium chloride)인 것을 특징으로 하는

스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 6**

제 2항에 있어서,

상기 단계 (b)에서는, 단계 (a)에서 측정된 스멕타이트의 양이온교환능력 값으로부터 결정되는 함량으로서, Na<sup>+</sup> 이온을 제4가 암모늄 양이온으로 완전히 치환하기 위해 필요한 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물의 함량을 기준으로 20 중량% 내지 400 중량%의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물을 포함하는 용액을 준비하는 것을 특징으로 하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 각각의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 스멕타이트와 교반하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서, 스멕타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도를 가지는 용액은, Na<sup>+</sup> 이온을 제4가 암모늄 양이온으로 완전히 치환하기 위해 필요한 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물의 함량을 기준으로 180 중량% 내지 220 중량%의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물을 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (d)에서, 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액으로부터 분리된 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 스멕타이트의 저면 간격(d<sub>001</sub>)이 21Å 내지 22Å 인 것을 특징으로 하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 단계 (d)에서, 원심분리를 통해 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액으로부터 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 고상의 스멕타이트를 분리하는 것을 특징으로 하는 스멕타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 자연에 존재하는 벤토나이트광석으로부터 유기-스멕타이트를 제조하는 방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는, 수집된 광물 특히 벤토나이트(스멕타이트) 광석의 이온교환능력(cation exchange capacity, CEC)의 측정값을 이용하여 유기-스멕타이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 스멕타이트로 주로 구성되는 벤토나이트는 층간에 치환된 양이온의 종류에 따라 물리·화학적 특성이 달라져 그 용도를 달리할 수 있는데, 자연에서 산출되는 벤토나이트는 층간 양이온이 Ca<sup>2+</sup> 인 Ca-벤토나이트가 대부분이기 때문에 이 원광석을 적절한 처리방법으로 다양한 형태로 치환시킬 수 있으며, 최근에 와서는 유기 양이온을 치

환을 통한 점토광물 특히 스�멕타이트의 물리·화학적 성질의 변환, 보다 구체적으로는, 친수성에서 소수성으로의 변환을 위해 다양한 방법이 시도되고 있다.

- [0003] 한편, 유기점토는 종류에 따라 다양한 산업적인 활용분야인 수계첨가제(증점제, 침강방지제, 흡착제), 유기용제첨가제(증점제, 침강방지제), 수지, 페인트, 도료, 잉크, 화장품, 의약품 및 기타 산업분야(자동차부품용, 윤활제, 그리스 및 접착제)등에 다양하게 이용되고 있다.
- [0004] 현재 상용화된 유기점토 제조방법은 크게 유기 포스포늄염 또는 유기 오늄염 또는 전이금속(알칼리금속 혹은 알칼리토금속)을 이용하는 방법으로 나누어 볼 수 있다.
- [0005] 일례로, 유기 오늄염을 이용한 방법은, 수평균 입경이 10~300nm인 층상점토광물(스멕타이트, 탈크, 카올리나이트, 마이카 등의 층상 규산염)을 물 또는 수계용매로 팽윤시킨 후 점토광물의 층간 단면에 수산기를 커플링제 등을 이용하여 유기화 처리한 후, 유기 오늄염을 첨가함으로써 층상 점토광물의 층간 금속 양이온을 메틸렌 블루(MB) 흡착 당량의 60~120%에 상당하는 양의 유기 오늄염 이온으로 양이온 교환 처리하여 얻어진 층 구조를 보유하지 않고 균일하게 분산 가능한 유기 점토를 제조할 수 있다.
- [0006] 하지만, 상기 유기 오늄염을 이용한 방법은 제조공정이 다단계로 이루어져 있고, 금속 양이온 흡착 당량이 낮아 치환율이 타 방법에 비해 상대적으로 낮아 효율적인 유기점토 제조방법이 아니다.
- [0007] 한편, 전이금속 착화합물의 이용해 유기점토 조성물을 제조하는 방법은, 유기점토의 층상 점토 광물의 층 사이에 존재하는 양이온을 전이금속이온으로 치환한 후 전이금속과 배위결합을 형성할 수 있는 작용기를 지니는 유기분자들을 층간에 삽입시켜 층간에서 전이금속과의 착화합물을 형성함으로써, 큰 층간거리를 가지고 큰 열안정성을 나타내어 높은 용융점이나 유리전이온도를 가지는 고분자의 점토 복합체를 제조할 수 있다.
- [0008] 하지만, 전이금속 착화합물을 이용한 방법은 고온의 가열과정을 필요로 하기 때문에 목적하는 유기점토의 열안정성이 섭씨 100℃를 초과하지 않는 유기점토를 생성하는 공정에는 불필요하고, 대량의 생산시스템이 구축되지 않은 환경에서는 적합하지 못하다는 단점이 있다.
- [0009] 한편, 유기 포스포늄 양이온을 이용한 방법은 포스포늄 양이온이 극성을 가지기 때문에 소수성 용매에 첨가를 목적으로 하는 점토입자를 제조하는데 적당한 방법으로 유기점토를 생산하는 반응과는 많은 차이점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허: 10-2002-0072693 (공개일: 2002.09.18)
- (특허문헌 0002) 미국공개특허: 10-2010-0015500 (공개일: 2010.02.12)
- (특허문헌 0003) 일본공개특허: 10-2010-7020575 (공개일: 2011.01.12)
- (특허문헌 0004) 일본공개특허: 10-2010-0040274 (공개일: 2010.04.19)
- (특허문헌 0005) 미국공개특허: 10-1997-0065410 (공개일: 1997.10.13)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 점토광물 특히 스�멕타이트의 양이온 교환능력(cation exchange capacity, CEC)을 측정하고, 산출된 측정값에 근거하여 치환량을 결정하여 최소량의 제4가 암모늄염으로 제4가 암모늄 양이온이 최대치로 치환된 유기-스멕타이트를 생산할 수 있는 유기-스멕타이트 제조방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따르면, (a) 스퍩타이트의 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)을 측정하는 단계, (b) 상기 측정된 스퍩타이트의 양이온교환능력 값을 기준으로 농도가 각기 다른 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 준비하는 단계, (c) 스퍩타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도에 이르기까지, 상기 단계 (b)에서 준비된 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 농도가 낮은 순서대로 차례대로 스퍩타이트와 반응시키는 단계 및 (d) 스퍩타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액에서 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 스퍩타이트를 분리하는 단계를 포함하는 스퍩타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스펙타이트 제조방법을 제안한다.
- [0013] 또한, 상기 단계 (a)는, Ca-스펙타이트와 아세트산암모늄염( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )을 반응시켜 층간에 결합된  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 유리시키고 아세트산암모늄염으로 치환하는 단계, 상기 아세트산암모늄염으로 치환된 스퍩타이트를 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )로 세척하는 단계, 상기 세척된 스퍩타이트에 염화나트륨( $\text{NaCl}$ )을 첨가하여 스퍩타이트의 치환된 아세트산암모늄염의 암모늄이온( $\text{NH}_4^+$ )을  $\text{Na}^+$ 이온으로 치환하는 단계 및 상기  $\text{Na}^+$ 이온으로 치환된 스퍩타이트를 산으로 적정하여 치환된 상기 스퍩타이트의 양이온교환능력을 측정하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 스퍩타이트의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스펙타이트 제조방법을 제안한다.
- [0014] 또한, 상기 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물은 하기 화학식 1
- [0015] [화학식 1]
- [0016]  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$
- [0017] (상기 화학식에서  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ , 및  $\text{R}_4$ 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기임)로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물은 세틸피리디늄(cetylpyridinium) 포함 화합물인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물은 염화 세틸피리디늄(cetylpyridinium chloride)인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 단계 (b)에서는, 단계 (a)에서 측정된 스퍩타이트의 양이온교환능력 값으로부터 결정되는 함량으로서,  $\text{Na}^+$  이온을 제4가 암모늄 양이온으로 완전히 치환하기 위해 필요한 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물의 함량을 기준으로 20 중량% 내지 400 중량%의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물을 포함하는 용액을 준비하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 단계 (c)에서 각각의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 스퍩타이트와 교반하여 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 단계 (c)에서 스퍩타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도를 가지는 용액은,  $\text{Na}^+$  이온을 제4가 암모늄 양이온으로 완전히 치환하기 위해 필요한 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물의 함량을 기준으로 180 중량% 내지 220 중량%의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물을 포함하는 용액인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 단계 (d)에서, 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액으로부터 분리된 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 스퍩타이트의 저면 간격( $d_{001}$ )이  $21\text{\AA}$  내지  $22\text{\AA}$  인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 단계 (d)에서, 원심분리를 통해 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액으로부터 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 고상의 스퍩타이트를 분리하는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

- [0025] 본 발명의 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스펙타이트 제조방법에 따르면, 스퍩타이트 유기점토입자의 친수성 작용기( $\text{Ca}^{2+}$ )를 제4가 암모늄염의 소수성 작용기( $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$ )로 치환하여 분리가 용이하고, 열에도 안정적이며,

흡착능력이 뛰어난 스펙타이트 제조방법을 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명에 따른 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스펙타이트 제조방법에 따르면 스펙타이트의 양이온 교환 능력 측정값을 이용하여 최소량의 제4가 암모늄염으로 제4가 암모늄 양이온이 최대로 치환된 유기-스펙타이트를 제조할 수 있는 효율적이고 경제적인 방법을 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

[0027] 도 1은 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스펙타이트 제조방법에 관한 개략적인 공정도이다.  
 도 2는 벤토나이트(스펙타이트)의 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)을 측정하는 단계를 세부적으로 나타내는 공정도이다.

도 3은, 스펙타이트와 농도를 달리하는 제4가 암모늄 양이온( $R_1R_2R_3R_4N^+$ )을 포함하는 용액을 반응시키는 단계를 세부적으로 나타내는 공정도이다.

도 4는, 제4가 암모늄 염화물을 측정된 스펙타이트의 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC) 기준으로 최소 20중량%에서 최대 400 중량%로 회석배수를 달리하여 용매에 첨가하는 양과 회석농도를 나타내는 표이다.

도 5는 양이온교환능력(CEC)의 측정값을 기준으로 하여 반응시킨 제4가 암모늄 양이온( $R_1R_2R_3R_4N^+$ )의 각 농도별 치환 양상을 파악하기 위해 작성한 흡착등온곡선(Adsorption isotherm curve)이다.

도 6은 제4가 암모늄 양이온이 농도별로 치환된 CP-스펙타이트를 X선 회절분석한 결과이며 CP가 치환되면서 층간 팽창을 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예의 상세한 설명은 첨부된 도면들을 참조하여 설명할 것이다.

[0029] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0030] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다.

[0031] 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니며, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0033] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 먼저, 본 발명에 따른 이온교환능력 측정값을 이용한 유기-스펙타이트 제조방법에 대한 원리는 다음과 같다.

[0035] 유기점토는 종류에 따라 다양한 분야의 산업에 이용될 수 있으며 수계첨가제(증점제, 침강방지제, 흡착제), 유기용제첨가제(증점제, 침강방지제), 수지, 페인트, 도료, 잉크, 화장품, 의약품 및 기타 산업분야(자동차부품용, 윤활제, 그리스 및 접착제)에 활용된다.

[0036] 이러한, 유기점토는 목적하는 점토광물의 종류와 치환시키는 작용기의 종류에 따라 다양하게 제조될 수 있으며, 자연에 존재하는 유기점토는 층간 양이온이  $Ca^{2+}$ 인 Ca형 벤토나이트로서 벤토나이트 암석 중 입도가  $2\mu m$  이하인 점토입자가 Ca-스펙타이트이다.

[0037] 이러한, 유기점토를 다양한 분야의 산업에 활용하기 위하여, 유기점토의 작용기를 치환시켜 점토의 화학적 성질

을 변화시키는 방법이 사용되고 있다.

[0038] 본 발명의 유기-스멕타이트 제조방법은, 천연 벤토나이트로부터 획득한 Ca-스멕타이트를 양이온 전달을 용이하 게 하는 염화물과 반응시켜 친수성 작용기를 소수성으로 치환하고, 이러한 소수성 작용기의 특성을 이용하여 친 수성 용매에서 응집된 유기-스멕타이트를 쉽게 수집할 수 있는 방법이다.

[0039] 더욱이, 본 발명의 제조방법을 통해 작용기가 치환된 스멕타이트는 그 변화한 화학적 성질을 이용하여 다양한 산업분야에 사용될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 스멕타이트의 이온교환능력을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법은, (a) 스멕타이트의 양이온교 환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)을 측정하는 단계, (b) 상기 측정된 스멕타이트의 양이온교환능력 값을 기준으로 농도가 각기 다른 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 준비하는 단계, (c) 스멕타이트와 반응하 지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도에 이르기까지, 상기 단 계 (b)에서 준비된 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 농도가 낮은 순서대로 차례대로 스멕타이트와 반응 시키는 단계 및 (d) 스멕타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초 로 발생하는 농도의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액에서 제4가 암모늄 양이온으로 치환된 스멕타이트를 분리하는 단계로 구성된다.

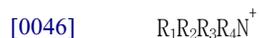
[0041] 또한, 스멕타이트의 양이온 교환능력을 측정하여 단계는, 자연에 존재하는 Ca-스멕타이트의  $Ca^{2+}$  이온을 치환하여 최종적으로 Na-스멕타이트를 제조하는 과정으로 다음의 과정으로 진행된다.

[0042] 본 발명에 따른 스멕타이트의 양이온 교환능력을 측정하기 위한 단계는, Ca-스멕타이트와 아세트산암모늄염 ( $CH_3COONH_4$ )을 반응시켜  $Ca^{2+}$  이온을 유리시키고 아세트산암모늄염( $CH_3COONH_4^+$ )으로 치환하는 단계, 상기 아세트 산암모늄염( $CH_3COONH_4^+$ )으로 치환된 스멕타이트를 메탄올( $CH_3OH$ )로 세척하는 단계, 상기 세척된 스멕타이트에 염 화나트륨( $NaCl$ )을 첨가하여 스멕타이트의 치환된 아세트산암모늄염의 암모늄이온( $NH_4^+$ )을  $Na^+$ 이온으로 치환하는 단계 및 상기  $Na^+$ 이온으로 치환된 스멕타이트를 산으로 적정하여 치환된 상기 스멕타이트의 양이온교환능력을 측 정하는 단계로 구성되며 하기 와 같은 식으로 나타낼 수 있다.



[0044] 한편, 본 발명의 유기-스멕타이트를 제조하기 위해 사용되는 상기 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물은 하기 화 학식

[0045] [화학식]



[0047] (상기 화학식에서  $R_1, R_2, R_3,$  및  $R_4$ 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기임)으로 표시되는 화합물로서, 본 발명 에서 사용하는 목적하는 염화물은 세틸피리디늄(Cetylpyridinium, CP)의 제4가 암모늄 양이온이며, 세틸피리디 늄의 제4가 암모늄 양이온을 자연산 스멕타이트의 층간에 치환시켜 친수성인 스멕타이트 광물을 유기성(소수 성)으로 성질을 변환시킨 CP-스멕타이트를 얻고자 한다.

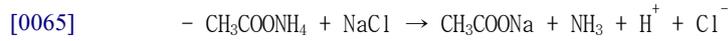
[0048] 다음, 양이온교환능력 값을 기준으로 농도가 각기 다른 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 준비하는 단계 는 스멕타이트의 양이온교환능력 값으로부터 결정되는 함량으로서,  $Na^+$ 이온을 제4가 암모늄 양이온으로 완전히 치환하기 위해 필요한 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물의 함량(상기 측정된 스멕타이트의 양이온교환능력 값 100% 기준으로 산출된 함량) 기준으로 20 중량% 내지 400 중량%의 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물을 포함하는

용액을 준비하였다.

- [0049] 다음, 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물 용액을 농도가 낮은 순서대로 차례대로 스�멕타이트와 충분한 시간 동안 교반하여 반응시켰으며, 반응 결과 스�멕타이트와 반응하지 않고 용액 내에 잔류하는 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물이 최초로 발생하는 농도를 가지는 용액은,  $\text{Na}^+$  이온을 제4가 암모늄 양이온으로 완전히 치환하기 위해 필요한 제4가 암모늄 양이온 포함 화합물의 함량을 기준으로 180 중량% 내지 220 중량%의 범위에서 나타났다.
- [0050] 더욱이, UV/Visible spectrophotometer법을 사용하여, 스�멕타이트에 치환되지 않고 남은 Cetylpyridinium(CP)의 잔량의 흡광도를 측정하는 것으로 치환량을 계산하고, Adsorption isotherm curve를 작성함으로써 최대 치환량을 확인했으며, 스�멕타이트의 표면에 CP가 치환되는 거동을 파악하기 위해 다양한 농도로 치환시킨 CP-스멕타이트를 X-선 회절분석을 통해서 확인했다.
- [0051] 또한, 천연 벤토나이트에 양이온인  $\text{Ca}^{2+}$ 는 저면 사이에 존재하는데, 분자량이 큰 작용기의 치환율이 높을수록 벤토나이트의 저면 간격이 넓어지는 특징을 보이며, 이러한 특징을 보이는 이유는 치환되는 유기 암모늄 양이온의 크기가 자연에 존재하는 점토광물인 스�멕타이트의 양이온 분자( $\text{Ca}^{2+}$ )의 크기보다 크기 때문에 발생하는 현상으로, CP-스멕타이트의 저면간격은 21~22 Å사이의 theta 준위를 가지는 특징을 이용해 X-선 회절분석하여 최대 치환량을 결정할 수 있다.
- [0052] 또한, 측정결과는 최소 농도의 상기 제4가 암모늄 양이온으로 최대치 치환한 상기 유기-스멕타이트의 치환량은 측정된 스�멕타이트의 양이온교환능력(Cation exchange capacity, CEC) 기준으로 180%에서 220%범위이며, 제4가 암모늄 양이온이 치환된 스�멕타이트의 X선 회절분석으로 측정된 결과 방출하는 산란강도는 10000 ~ 12000(counts/second)이다.
- [0053] 한편, 상기의 반응은, 교반을 통해 충분히 치환 반응시킨 후 상기 제4가 암모늄 양이온이 치환된 스�멕타이트를 원심분리하여 얻은 펄렛을 건조하여 순수한 CP-스멕타이트를 제조했다.
- [0054] <실시예>
- [0055] 본 발명에 실시예에 따른 이온교환능력을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법에 있어서, 도 1을 참조하면, 도 1은 유기점토의 이온교환능력을 이용한 유기-스멕타이트의 제조방법에 관한 개략적인 공정도이다.
- [0056] 1. 스�멕타이트 시료를 준비하는 단계.
- [0057] 먼저, 유기점토를 준비하는 단계는 1차적으로 벤토나이트광산에서 벤토나이트 광석을 채취한 후 63 $\mu\text{m}$  체(sieve)를 이용하여 물을 주입하면서 모래(입도 63 $\mu\text{m}$  이상)와 실트(입도63 $\mu\text{m}$  이하)로 분리한다.
- [0058] 다음, 분리된 실트(입도 63 $\mu\text{m}$  이하)를 원심분리방법을 통해서 실트에서 점토(입도 2 $\mu\text{m}$  이하)입자를 분리하는데, 스�멕타이트는 점토입자이기 때문에 원심분리방법으로 분리한 점토입자에 대부분이 스�멕타이트입자이며, 분리된 점토입자를 건조하여, X-선 회절분석을 통해 불순광물의 존재를 확인한 후 순도 99% 이상의 스�멕타이트를 준비하였다.
- [0059] 2. 스�멕타이트의 양이온 교환능력을 측정하는 단계.
- [0060] 본 발명에 실시예에 따른 이온교환능력을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법에서, 스�멕타이트에 Cetylpyridinium(CP)의 치환량을 결정하기 위한 스�멕타이트의 양이온교환능력(CEC: Cation Exchange Capacity)을 측정하는 단계는 다음과 같다.
- [0061] 도 2를 참조하면, 도 2는 스�멕타이트의 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)을 측정하는 단계를 세부적으로 나타내는 공정도이다.
- [0062] 여기에서, 스�멕타이트의 양이온 교환 능력을 측정하기 위해서 사용하는 용매와 반응물은 1N농도의 아세트산암모늄염( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 올트분산( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), 10% 염화나트륨( $\text{NaCl}$ )를 이용했다.
- [0063] 먼저, 100ml 메탄올과 1N 아세트산 암모늄염수( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )에 스�멕타이트 3g을 첨가하여 3시간 30분간 진공펌프를

이용해 필터링한 후 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)을 이용해 2~3차례 세척했다.

[0064] 다음, 세척된 스퍩타이트 시료에 10% 염화나트륨(NaCl)을 이용하여 2시간 30분간 진공펌프를 이용해 필터링하여 Na-ion exchange를 유도했다.



[0066] 다음, 추출된 용액을 플라스크에 수집하여 수산화나트륨을 첨가하고 밀봉하여 질소증류장치로 추출하는데 추출에는 2% 올트브산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 50ml를 사용하여 암모니아태질소를 포집한 후 0.1N 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로 적정하고 계산식은 아래와 같다.

[0067] - 0.1N 황산 factor : 1.001 적용

[0068] - 양이온교환능력(CEC)

[0069] 
$$= [(0.1N \text{ 황산소비량} \times 0.1 \times 0.1N \text{ 황산 factor}) / (\text{시료무게})] \times 100(\%)$$

[0070] 상기한 바와 같은 방법을 통해 Na<sup>+</sup>로 치환된 Na-스펙타이트는 저면 간격이 12.7Å인 특징을 가지며, 이것은 XRD 패턴분석으로 확인할 수 있다.

[0071] 3. 양이온 교환능력 측정값을 기준으로 제조한 다양한 농도의 CP 포함 혼합 용액을 스퍩타이트와 반응시키는 단계.

[0072] 본 발명에 실시예에 따른 이온교환능력을 이용한 유기-스펙타이트 제조방법에 있어서, 도 3을 참조하면, 도 3은 스퍩타이트와 농도를 달리하는 제4가 암모늄 양이온(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>)을 포함하는 염화물-용매 혼합물을 반응시키는 단계를 세부적으로 나타내는 공정도이다.

[0073] 또한, Cetylpyridinium(CP)가 스퍩타이트에 치환되는 최대량을 측정하기 위해 상기에서 측정된 양이온교환능력(Cation exchange capacity, CEC)을 기준으로 다양한 농도로 증류수와 Cetylpyridinium(CP)을 혼합하여, CEC에 대비되는 다양한 농도의 CP를 반응시켜 안정하게 치환되는 최대량을 결정했다.

[0074] 또한, 스퍩타이트의 양이온교환능력(CEC)이 115 meq/100g으로 100% CEC에 해당되는 양을 치환한다고 할 때, 0.2g의 스퍩타이트를 30ml 증류수와 반응시킨다고 하면 아래 계산식과 같이 CP 0.0077 mol/ℓ가 필요하다.

[0075] 
$$(0.2 \text{ g} \times 1.15 \text{ meq/g}) / 30\text{ml} = 0.0077 \text{ mol/ℓ}$$

[0076] 즉, 제조량을 늘리기 위해서는 아래 반응계산식에서 0.2 g, 30ml 대신 제조 할 양과 필요한 증류수 양을 대입시켜 CP 양을 계산했다.

[0077] 예를 들면, CP의 분자량이 358.01g/mol이고 CEC 400%에 해당되는 양을 1ℓ의 물과 반응시키기 위하여 필요한 양의 계산은 아래와 같다.

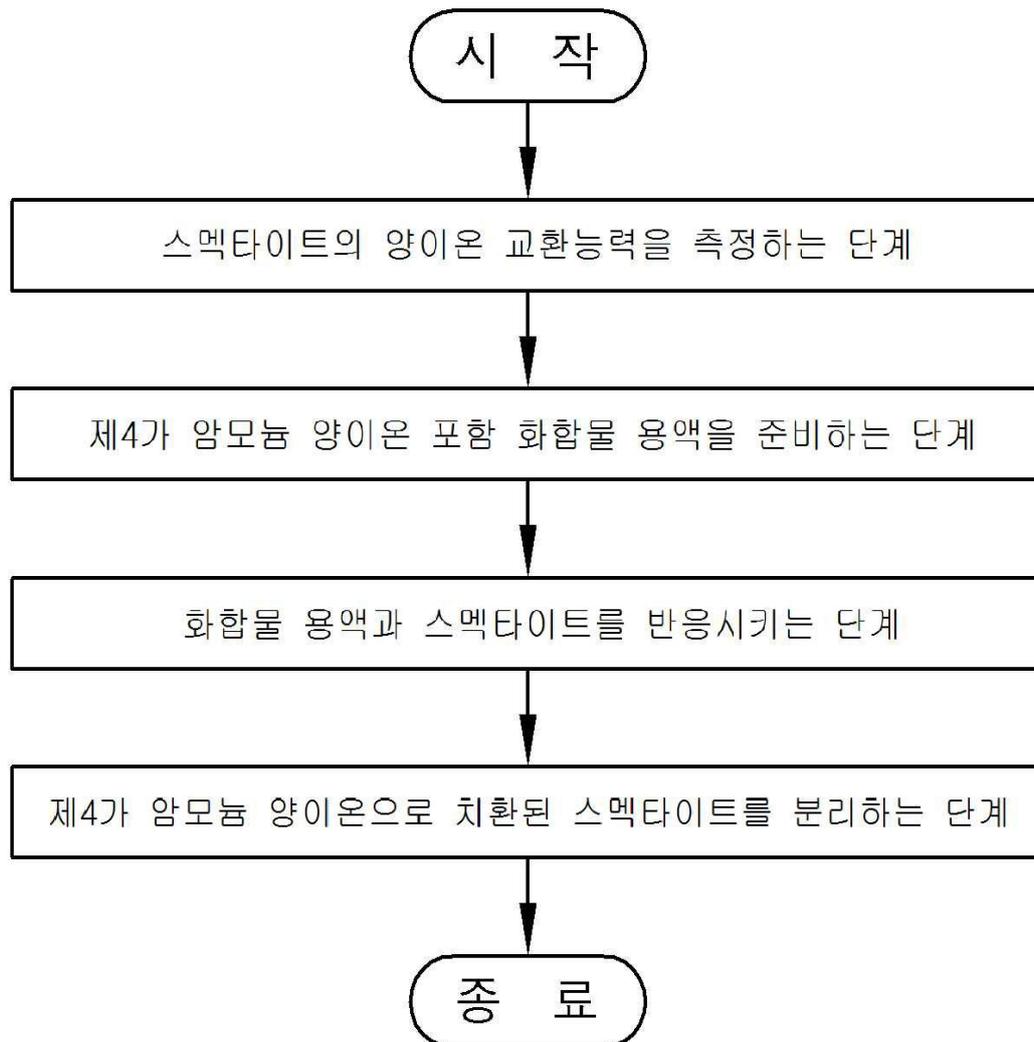
[0078] 
$$0.0077 \text{ mol/ℓ} \times 358.01 \text{ g/mol} = 2.7447 \text{ g/ℓ} \text{ (CEC 100\%)}$$

[0079] 만약, CEC 400%일 경우 10.9790 g/ℓ의 농도로 농축된다.

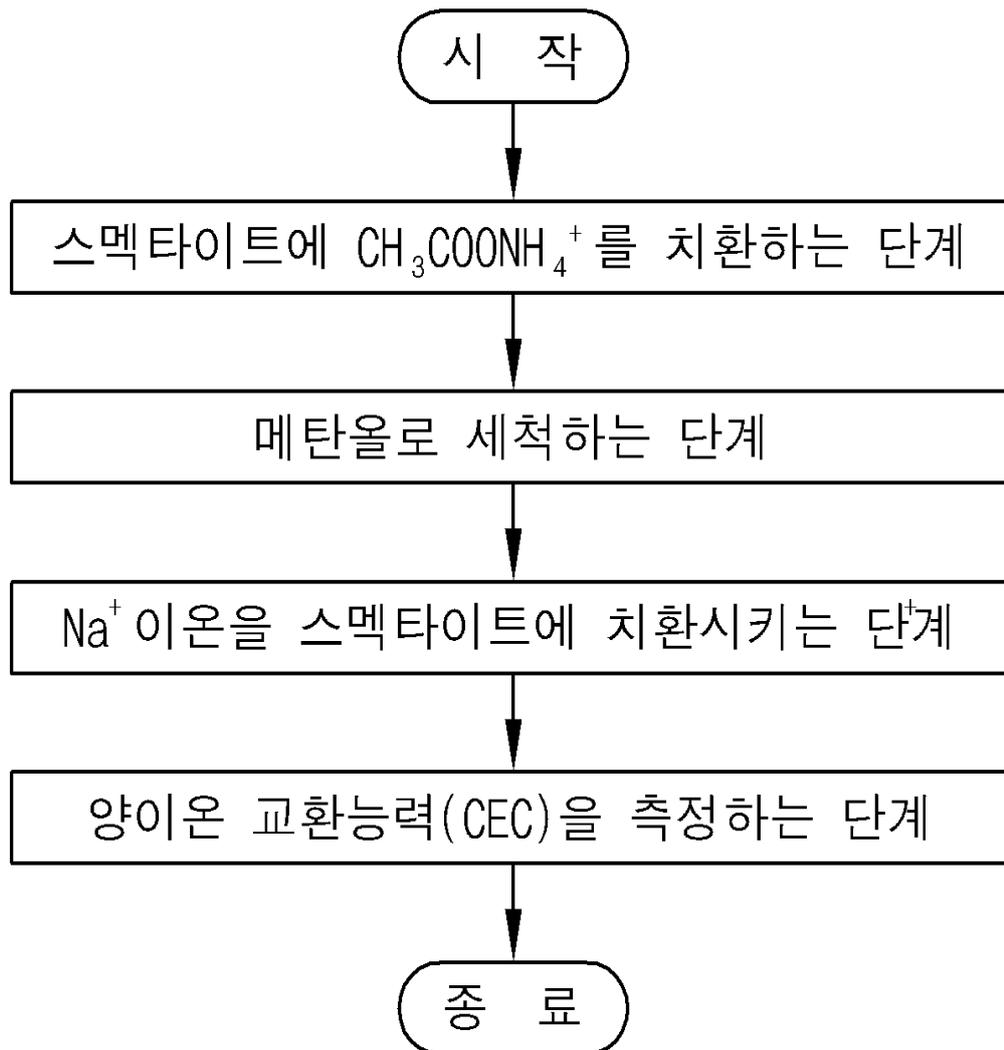
- [0080] 상기의 식을 이용하여 증류수에 각기 다른 농도의 CP를 희석배수를 달리하여 제조하였으며 도 4를 참조하면, 도 4는 양이온교환능력이 20%에서 400%범위까지 CP를 수용액에 희석하여 각각의 해당 농도를 표시했다.
- [0081] 다음, 도 4에서 표시된 바와 같이 각 농도의 CP가 포함된 수용액 30ml과 스�멕타이트 0.2g을 반응시키며, 반응 방법은 다음과 같다.
- [0082] 먼저, centrifuge tube에 스�멕타이트 0.2g를 각 농도의 CP 용액 30 ml에 넣고 shaker에서 18시간 반응시킨 후 원심분리기에서 10,000rpm, 1시간의 조건으로 액상과 고상을 분리시킨 다음, 상등액을 포집하여 UV/Visible spectrophotometer를 이용하여 CP 양을 측정하며 측정된 CP양은 스�멕타이트에 치환되지 않고 남은 잔량의 흡광도를 측정하여 치환량을 계산했다.
- [0083] 도 5를 참조하면, 도 5는 Adsorption Isotherm Curve를 나타내는 그래프로서, 양이온교환능력(CEC)을 기준하여 반응시킨 각 농도별 치환 양상을 보여주며, 최대 치환량을 양이온교환능력(CEC)을 기준으로 결정했다.
- [0084] 한편, CP-스멕타이트의 치환되는 양상을 확인하기 위해서 X-선 회절분석을 실시하였으며, 도 6를 참조하면 도 6는 치환시킨 CP-스멕타이트의 농도별 치환 패턴을 반응곡선으로 표시한 것으로 치환된 CP-스멕타이트를 확인했다.
- [0085] 아래 그림에서와 같이 CP 가 치환되지 않은 스�멕타이트는 저면 간격이 12.7Å인데 CP를 치환할수록 저면 간격이 팽창함이 확인되고 CP-스멕타이트는 20.8 Å의 저면간격을 가지고 X-선 회절 분석결과 최대 치환량을 CEC 기준 200%로 결정했다.
- [0086] 도 6을 참조하면, 도 6은 제4가 암모늄 양이온( $R_1R_2R_3R_4N^+$ )의 각 농도별로 치환된 CP-스멕타이트를 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0087] 상기한 바와 같은 본 발명의 실시예를 통하여, 이온교환능력을 이용한 유기-스멕타이트 제조방법은 여타의 다른 유기점토의 제작방법과는 다르게 상온상태에서 가능하여 가열공정이 없으며, 대규모의 처리시설이 필요하지 않은 유기-스멕타이트 제조 방법으로 매우 효율적으로 목적하는 유기점토를 제조할 수 있다.
- [0088] 또한, 본 발명은 정확한 비율로 목적하는 염화물과 유기점토를 치환하는 측정값을 이용하여 보다 경제적이고 효율적인 방법으로 유기점토를 치환할 수 있는 유기점토 제조방법을 제공한다.
- [0089] 이상, 상기한 바와 같은 본 발명의 실시예들을 통하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예들에 기재된 내용으로만 한정되는 것은 아니며, 본 발명은 상기한 실시예들에 기재된 내용 이외에 필요에 따라 다양하게 수정이나 변경 등이 가능한 것이다.

도면

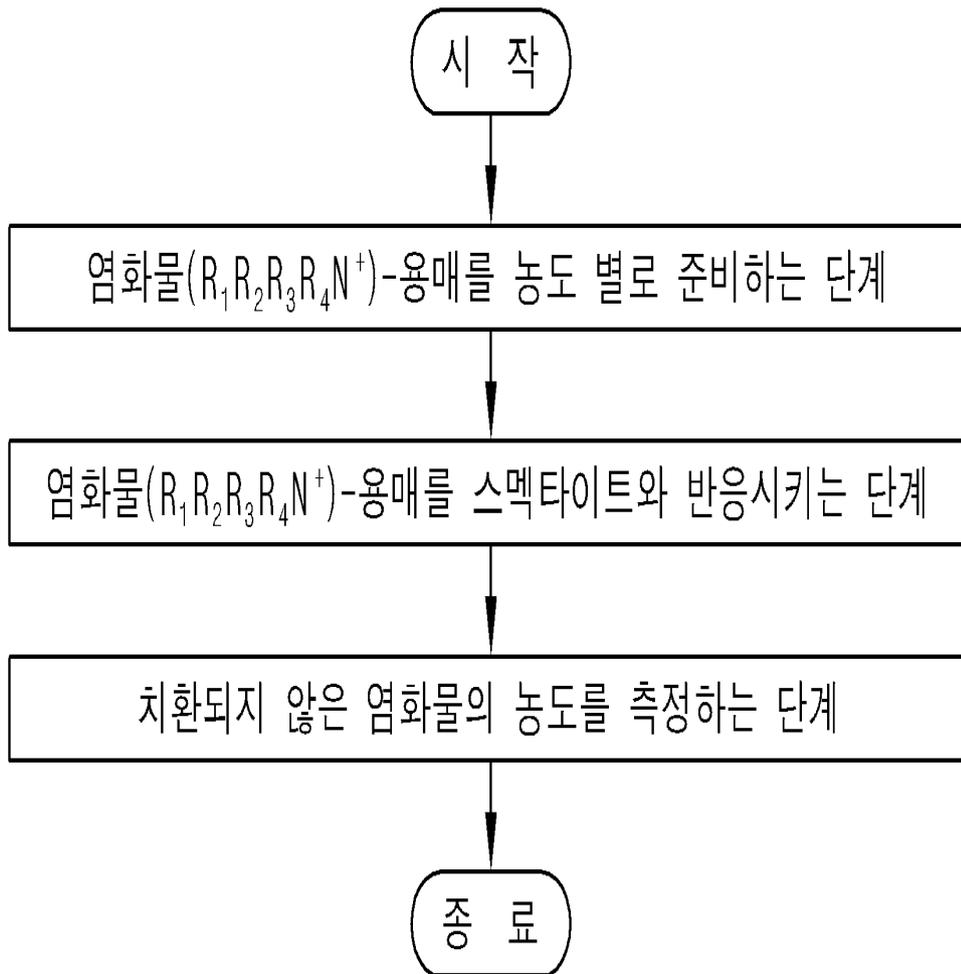
도면1



도면2



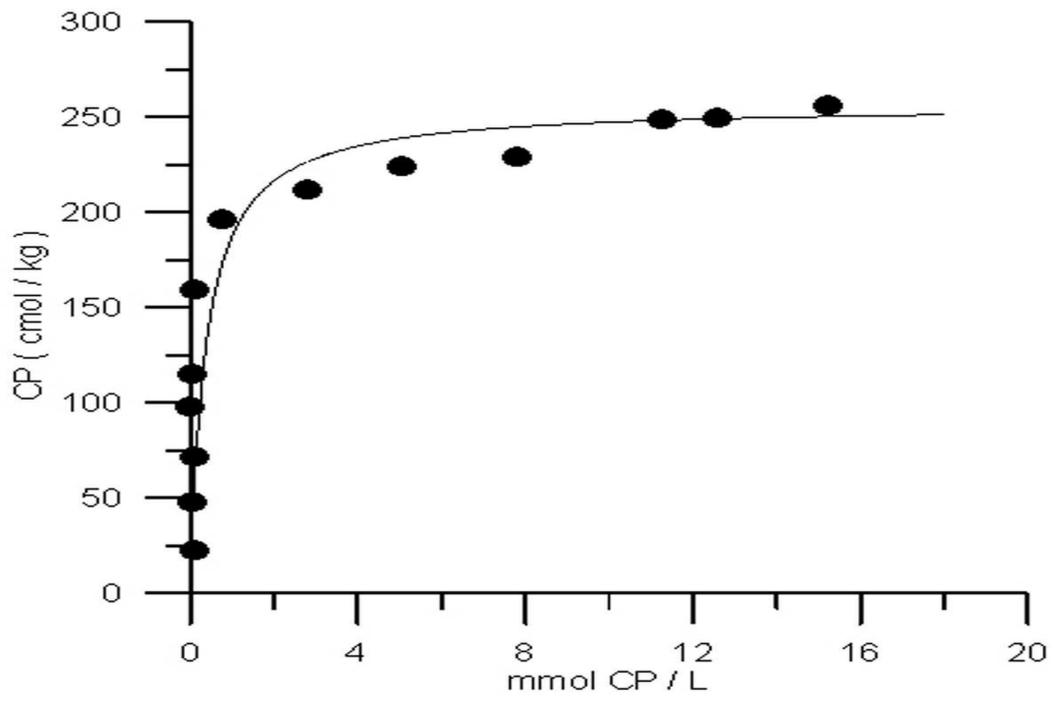
도면3



도면4

CEC	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %	140 %	180 %	220 %	260 %	300 %	350 %	400 %
CP-sol. (g/l)	0.5489	1.0979	1.6468	2.1958	2.7447	3.8426	4.9405	6.0384	7.1363	8.2342	9.6066	10.9790
희석배수	20	10	6.67	5	4	2.86	2.22	1.82	1.54	1.33	1.14	1
400% CP solution 량(ml)	5	10	15	20	25	35	45	55	65	75	87.5	100
증류수 량(ml)	95	90	85	80	75	65	55	45	35	25	12.5	0

도면5



도면6

