



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월28일
(11) 등록번호 10-1068554
(24) 등록일자 2011년09월22일

(51) Int. Cl.

C01B 33/141 (2006.01) C09K 3/22 (2006.01)

A62D 5/00 (2006.01) E04G 23/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0016024

(22) 출원일자 2011년02월23일

심사청구일자 2011년02월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP2009143741 A

JP평성05294612 A

(73) 특허권자

주식회사 대길이에스

경기도 과천시 월릉면 영태리 14-7

주식회사 대길공영

서울 은평구 갈현동 464-4 은평비와이씨빌딩 303호

(72) 발명자

김구희

서울특별시 은평구 갈현동 465-12 동광갈현베르빌 1109호

(74) 대리인

고영희

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 임도경

(54) 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법과 이를 활용한 무기계 침투성 석면 비산 방지제의 제조방법

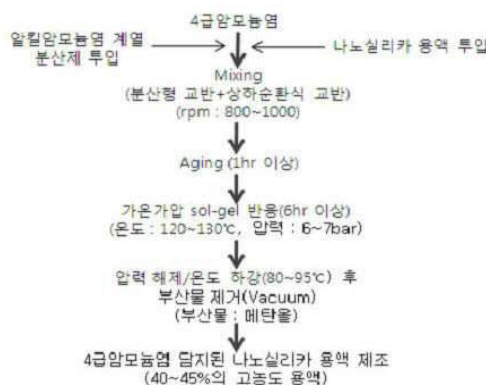
(57) 요약

본 발명은 석면 함유 자재의 석면 비산 방지를 위해 유리하게 사용할 수 있는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법과, 이 방법으로 제조한 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 적극 이용하여 무기계 침투성 석면 비산 방지제로 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법은, 4급 암모늄염과 나노 실리카 용액을 투입하여 반응시키는 제1단계; 제1단계의 반응물을 교반 숙성시킨 후 가온 가압 조건에서 졸겔 반응시키는 제2단계; 상기 제2단계의 반응물에서 용매를 제거하는 것을 통해 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 수득하는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명에 따른 무기계 침투성 석면 비산 방지제의 제조방법은, 상기한 방법에 따라 제조된 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액에, 계면활성제, 분산제, 소광제, 안료, 표면경화제 중에서 하나 이상의 기능성 첨가제를 첨가 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

4급 암모늄염과 나노 실리카 용액을 투입하여 반응시키는 제1단계;
 제1단계의 반응물을 교반 숙성시킨 후 가온 가압 조건에서 졸겔 반응시키는 제2단계;
 상기 제2단계의 반응물에서 용매를 제거하는 것을 통해 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 수득하는 제3단계;
 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액 제조방법.

청구항 2

제1항에서,
 상기 제1단계에 앞서,
 $N(CH_3CH_2)_3$ 의 구조를 갖는 3가 암모늄염을 pH 11~13.5의 강염기 조건에서 유기용매 및 메틸클로라이드(CH₂Cl)와 반응 숙성시킨 후 용매를 제거하는 것을 통해 4급 암모늄염을 수득하는 단계;
 를 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에서,
 상기 제2단계는, 120~130℃ 온도와 6~7bar 압력 조건에서 이루어지며,
 상기 제3단계는, 80~95℃ 온도와 진공 조건에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 따라 제조된 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액에, 계면활성제, 분산제, 소광제, 안료, 표면경화제 중에서 하나 이상의 기능성 첨가제를 첨가 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 무기계 침투성 석면 비산 방지제의 제조방법.

청구항 5

제4항에서,
 상기 기능성 첨가제로, 수산기(OH)를 가진 비이온 계면활성제와 알칼리암모늄염 계열의 분산제를 선택하되,
 고형분이 15~25중량%인 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액 45~69중량%, 계면활성제 0.5~2.0중량%, 분산제 0.5~2.0중량%, 증류수 30~51중량%로 조성하면서 제조하는 것을 특징으로 하는 무기계 침투성 석면 비산 방지제의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 석면 함유 자재의 석면 비산 방지를 위해 유리하게 사용할 수 있는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법과, 이 방법으로 제조한 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 적극 이용하여 무기계 침투성 석면 비산 방지제로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 석면은 기계적 강도가 우수하고 가격이 저렴하며 불연, 단열, 절연, 보온성능이 우수하여 단열재, 보온재, 슬레이트, 방화재 등 건축물 내외장재용 건축 자재로 많이 사용되어 왔다. 그러나 석면은 석면폐증, 폐암, 악성중피종 등의 암을 유발시키는 1급 발암물질로 분류되어 있다. 석면을 사용한 건축자재는 점차 노후화되면서 함유되어 있던 석면이 공기 중에 비산되어 있다가 인체에 흡입시에 심각한 문제점이 나타나고 있다. 인체에 흡입된 석면은 침상형태로 되어 있어 인체 외부로 배출되지 않고 축적되므로 문제가 되고 있다.
- [0003] 현재 국내는 물론 국외에서도 석면 사용을 법적으로 규제하고 있으며 석면이 함유된 건축자재 사용 또한 규제하고 있는 상황이다. 그러나 규제 이전에 석면을 사용한 건축자재가 제조되고 건축물 건축에 사용되었으며, 그 결과 석면 함유 건축자재가 시공된 건축물이 현재에도 별도의 조치 없이 존재하고 있는 실정이다. 특히 유동인구가 많은 공공시설물이나 교육시설물은 석면함유 건축자재 사용 규제 이전에 건축된 시설물이 많고 현재까지도 계속 사용되어 오고 있기 때문에 이러한 시설물에 대한 석면의 비산 방지 처리가 시급한 상황이다.
- [0004] 석면의 비산 방지 처리 방법에는 석면 비산 방지제를 도포하여 처리하는 방법이 있는데, 석면 비산 방지제는 유기용제를 사용하거나 유기계 수지를 주원료로 한 제품이 대다수이다. 유기용제는 취급 과정에서 VOC 발생으로 2차 오염 문제를 유발하기 쉬운 단점이 있으며, 유기계 수지를 원료로 하는 제품은 도포면 표면만을 코팅 처리하는 정도에 불과하여 건축물 해체에 사용하거나 장시간 경과할 경우 석면 함유 자재의 진동이나 파손으로 인해 자재 내부의 석면이 비산하는 것까지 방지하기에는 부족하다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 상기한 종래 석면 비산 방지제의 문제를 해결하고자 개발될 것으로서, 유기계 재료를 사용하지 않으면서 석면 함유 자재의 표면뿐만 아니라 내부에 함유된 석면까지 처리하여 석면의 비산을 효과적으로 방지하는데 유리하게 사용할 수 있는 새로운 석면 비산 방지제의 제조방법을 제공하는데 기술적 과제가 있다.
- [0006] 또한 본 발명은 석면 비산 방지제로 이용할 수 있는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법을 제공하는데 기술적 과제가 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기한 기술적 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 4급 암모늄염과 나노 실리카 용액을 투입하여 반응시키는 제1단계; 제1단계의 반응물을 교반 숙성시킨 후 가온 가압 조건에서 졸겔 반응시키는 제2단계; 상기 제2단계의 반응물에서 용매를 제거하는 것을 통해 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 수득하는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 또한 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액에, 계면활성제, 분산제, 소광제, 안료, 표면경화제 중에서 하나 이상의 기능성 첨가제를 첨가 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 무기계 침투성 석면 비산 방지제의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에 따르면 다음과 같은 효과를 기대할 수 있다.
- [0010] 첫째, 유기계 용제 및 수지를 사용하지 않기 때문에 유기 물질 배출에 의한 2차 오염의 염려 없이 석면 비산 방지제로 유리하게 이용할 수 있는 급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 제공할 수 있다.
- [0011] 둘째, 석면 함유 자재에 도포할 경우 자재 내부에 침투하여 자재 내부의 석면도 고화 안정화시킬 수 있기 때문에 석면 함유 자재의 진동 및 물리적인 파손이나 해체시에도 석면 비산 방지 기능을 효과적으로 나타내는 석면 비산 방지제를 제공할 수 있다.
- [0012] 셋째, 본 발명에 따라 제조된 석면 비산 방지제는 석면 함유 자재에 단순히 도포하여 사용하는 재료이기 때문에 이를 이용하면 석면 비산 방지공사를 간단하고 신속하게 수행할 수 있다.

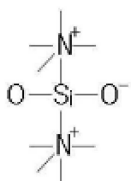
도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조과정을 나타낸다.
- 도 2는 4급 암모늄염의 제조과정을 나타낸다.
- 도 3은 무기계 침투성 석면 비산 방지제의 제조과정을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 석면 함유 자재에 도포할 경우 자재 내부에 침투하고 석면과 반응하여 고화시키는 기능을 나타내는 석면 비산 방지제로서, 유해물질 발생의 염려가 없는 무기계 재료를 이용하는 한편 건축 자재에의 침투가 용이한 수용액 형태를 갖는 석면 비산 방지제의 제조방법을 제안한다. 아울러 본 발명은 석면 비산 방지제의 주재료로 주요하게 이용하는 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법을 제안한다.
- [0015] 본 발명에 따른 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조방법은 도 1과 같다. 구체적으로 4급 암모늄염과 나노 실리카 수용액을 투입하여 반응시키는 제1단계; 제1단계의 반응물을 교반 숙성시킨 후 가온 가압 조건에서 졸겔 반응시키는 제2단계; 상기 제2단계의 반응물에서 용매를 제거하는 것을 통해 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 수득하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0016] 나아가 본 발명은 제1단계에서 이용하는 4급 암모늄염의 제조과정을 도 2와 같이 제안하는데, 질소에 유기반응기가 결합된 $N(CH_3CH_2)_3$ 의 구조를 갖는 3가 암모늄염을 이용하여 pH 11~13.5의 강염기 조건에서 유기용매와 메틸클로라이드(CH_2Cl)를 동시에 투입 반응한 후 숙성과 용매 제거를 통해 4급 암모늄염을 제조하는 것이다. 이와 같이 제조된 4급 암모늄염을 나노 실리카 수용액과 동시에 반응기에 투입하여 반응시키는 것으로 제1단계를 진행하면 된다.
- [0017] 나노 실리카 수용액은 나노 실리카(SiO_2) 입자가 물 용매 중에 미립형태로 분산된 것으로, 보통 고형분이 30~45 ±1wt%이고 pH가 9~11이고 점도가 50cps 이하이고 비중이 1.20±0.02이고 투명하거나 약간 우유빛의 유백색을 띤다. 이러한 나노 실리카 수용액은 구형의 SiO_2 입자표면에 -SiOH기와 -OH기가 존재하며 알칼리조건하에서 우수한 분산 특성이 있다. 구형입자가 음전하를 가지므로 서로 간의 반발력으로 인해 안정한 분산상태 유지가 가능한 것이다. 또한 나노 실리카 수용액은 pH가 중성이나 산성 조건으로 바뀌는 경우에는 실리카 입자 간에 응집이 발생하면서 침전물이 발생하거나 겔화가 진행된다. 이와 같은 특성의 나노 실리카 수용액은 통상적으로 사용하는 재료이다.
- [0018] 반응 후 강교반을 통해 일부 응집된 응집체를 분산시켜 주도록 하고, 아울러 숙성 후 가온 가압 조건에서 sol-gel 반응시키는 것으로 제2단계를 진행한다. 제2단계에서 sol-gel반응은 120~130℃의 온도와 6~7bar의 압력 조건에서 진행되는 것이 바람직하다. 다만 온도조건을 만족시키기 위해 가열하는 경우 유기용매의 증기압으로 인해 반응기 내부 압력이 4~5.4bar로 떨어지기 쉬우므로, 가열온도에 도달한 후에는 고압 산소를 이용하여 반응기 내부 압력이 6~7bar가 유지되도록 한다.
- [0019] 일정시간 동안 졸겔 반응시킨 후에는 생성된 부산물(유기용매)을 제거하는 것으로 제3단계를 진행하는데, 제3단계는 80~95℃로 유지하면서 진공(vacuum)조건에서 진행한다. 부산물 제거를 통해 4급 암모늄염이 담지된 나노실리카 수용액을 수득할 수 있다.
- [0020] 상기와 같은 통해 제조된 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액은 석면반응 유도체 기능을 가지는 실리케이트 구조를 형성하며, 이러한 실리케이트 구조는 하기 [구조식1]로 표현된다.

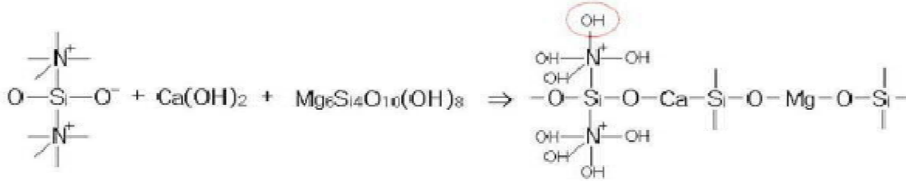
[구조식1]



[0022]

[0023] 상기 [구조식1]의 실리케이트 구조는 석면이 함유된 자재의 바인더 성분인 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)과 반응하게 되는데, 이에 따라 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액은 석면의 고화 안정화와 함께 구조 변형을 통한 석면의 비산 방지 효과를 나타내므로 석면 비산 방지제로 바람직하게 이용할 수 있다. 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 실리케이트 구조에 의한 석면 안정화 과정은 하기 [반응식1]로 표현된다.

[0024] [반응식1]



[0025]

[0026] 상기 [반응식1]에서 보는 바와 같이 4급 암모늄염은 말단기에 수산화기(-OH)를 가지게 되며, 이에 따라 고화된 입자 간 부착력을 가지게 되어 우수한 고화안정화 특성을 나타내게 되는 것이다.

[0027] 한편 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액은 수용액 상태의 재료이기 때문에 석면 함유 자재에 도포할 경우 우수한 침투성을 나타낸다.

[0028] 나아가 본 발명은 도 1,2와 같은 과정을 통해 제조된 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액에 분산제, 계면활성제, 소광제, 안료, 표면경화제 중 하나 이상이 기능성 첨가제를 첨가 혼합할 것을 제안하는데, 이로써 석면 비산 방지에 효과적인 무기계 침투성 석면 비산 방지제를 제조할 수 있다.

[0029] 분산제는 나노 실리카의 분산효과를 위해 첨가하며, 계면활성제는 균일한 분산 도포를 위해 첨가하며, 소광제는 광택 제거를 위해 첨가하며, 안료는 적절한 색상 발현을 위해 첨가하며, 표면경화제는 잔류 비산 먼지의 경화를 유도하기 위해 첨가한다. 이들 기능성 첨가제는 통상적으로 사용하는 것을 사용하면 된다.

[0030] 특히 본 발명은 기능성 첨가제로 분산제, 계면활성제를 사용할 경우에, 고형분이 15~25중량%인 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액 45~69중량%, 계면활성제 0.5~2.0중량%, 분산제 0.5~2.0중량%, 증류수 30~51중량%로 조성하여 제조할 것을 제안한다. 이와 같은 조성범위는 석면 비산 방지 효과와 사용성 및 침투성을 고려한 결과이다.

[0031] 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액은 고형분이 15~25중량%로 준비하는 것이 제조 및 취급 등에서 간편하다. 다만 도포처리 상태 및 작업특성에 따라 고형분 함량을 적절히 변경할 수도 있으며, 이 경우 고형분 함량 변경에 따라 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액과 증류수의 함량을 조절하면 된다. 고형분이 15~25중량%인 경우에 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액은 45~69%로 사용하는 것이 바람직한데, 45중량% 미만이면 석면 비산 방지 특성이 낮고, 69중량%를 초과하면 나노 실리카 구조 간 응집하면서 부분 겔화가 진행하게 되어 침투흡수 특성 저하가 나타난다.

[0032] 분산제는 통상적으로 사용하는 것으로서 규소를 주사슬로 하고 말단기에 음이온기를 가지는 것을 사용하면 적당하고, 0.5~2.0%로 사용하는 것이 바람직하다. 0.5% 미만이면 나노 실리카의 분산 효과가 낮고, 2.0중량%를 초과하면 도포면의 건조가 늦어지는 현상을 초래한다.

[0033] 계면활성제는 통상적으로 사용하는 비이온 계면활성제를 사용하면 적당하며, 0.5~2.0중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 0.5중량% 미만이면 도포면에서 균일한 분산 도포가 되지 않아 부분적으로 석면이 고화 안정화하지 않게 되며, 2.0중량% 초과하면 계면활성제 과량으로 침투 특성 저하되어 석면의 비산 방지 효과가 떨어진다.

[0034] 증류수는 31~51중량%로 사용하는 것이 바람직한데, 이 범위에서 고형분이 15~25중량%인 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액이 우수한 분산 특성과 도포면에 대한 침투 성능을 나타낸다.

[0035] 이하 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0036] [실시예1] 석면 비산 방지제의 제조

[0037] (1)4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액의 제조

[0038] 도 2와 같은 과정으로 4급 암모늄염을 제조하고, 도 1과 같은 과정으로 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 제조하였다. 그 결과 고형분이 40~45%인 고농도의 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액을 얻을 수 있었으며, 여기에 증류수를 첨가하여 고형분이 20±2%인 농도로 희석하였다.

[0039] 삭제

[0040] (2)기능성 첨가제의 첨가 혼합

[0041] 이어 4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액에 기능성 첨가제로 분산제, 계면활성제를 첨가 혼합하고 증류수를 추가 혼합하면서 석면 비산 방지제를 제조하였다. 석면 비산 방지제는 하기 [표 1]과 같은 조성으로 혼합 제조하였다.

표 1

석면 비산 방지제의 조성

[0042]

구성성분(g)	시료1	시료2	시료3	비고
4급 암모늄염이 담지된 나노 실리카 수용액	50	58	65	sol-gel process를 통해 pH11이상에서 가수분해하여 실리카에 암모늄염을 담지->고형분 20±2%
분산제	0.5	1.2	1.1	알칼리암모늄염 계열
계면활성제	0.5	0.8	0.9	수산기(OH)를 가진 비이온 계면활성제
증류수	49	40	33	1차 이상 증류수
계	100	100	100	

[0043] [실시예2] 석면 비산 방지효과 실험

[0044] (1)실험방법

[0045] 석면 비산 정도에 대한 공인기준이 없으므로 다음과 같은 자체 실험방법을 통해 평가하였다.

[0046] ①300×600×6mm 크기의 석면 함유 슬레이트의 전면을 제외한 측면과 후면에 에폭시 페인트를 도포하여 상온에서 3일 이상 완전 경화시킨다. 이를 실험체로 4종 준비한다.

[0047] ②1종의 실험체는 석면 비산 방지제를 가하지 않은 비교예로 하였다. 비교예는 실험체 전면의 100×100mm 크기 면적을 사포로 1mm 정도 갈아내고 갈아낸 실험체의 전면이 아래로 향하도록 밀봉된 용기에 넣고 전면 이외의 실험체 면에서 진동을 10분 동안 가한 후 공기를 포집하여 단위 부피의 공기 중 석면 분진 입자의 수를 위상차 현미경법(phase contrast microscopy)으로 측정하였다.

[0048] ③3종의 실험체는 상기 [표 1]에 따른 시료1,2,3의 석면 비산 방지제를 도포하는 실험예로 하였다. 실험예 각각은 실험체 전면에 석면 비산 방지제를 시료별로 도포하여 기건에서 1일 이상 건조하고 그 전면을 사포로 약 1mm 정도 갈아낸 후 갈아낸 실험체의 전면이 아래로 향하도록 밀봉된 용기에 넣고 전면 이외의 실험체 면에서 진동을 10분 동안 가한 후 공기를 포집하여 단위 부피의 공기 중 석면 분진 입자의 수를 위상차 현미경법(phase contrast microscopy)으로 측정하였다.

[0049] (2)실험결과

[0050] 석면 비산 방지제를 가하지 않은 비교예와 본 발명에 따른 석면 비산 방지제를 가한 실험예의 석면 분진 농도를 하기 [표 2]에 정리하였다.

표 2

석면 분진 농도

[0051]

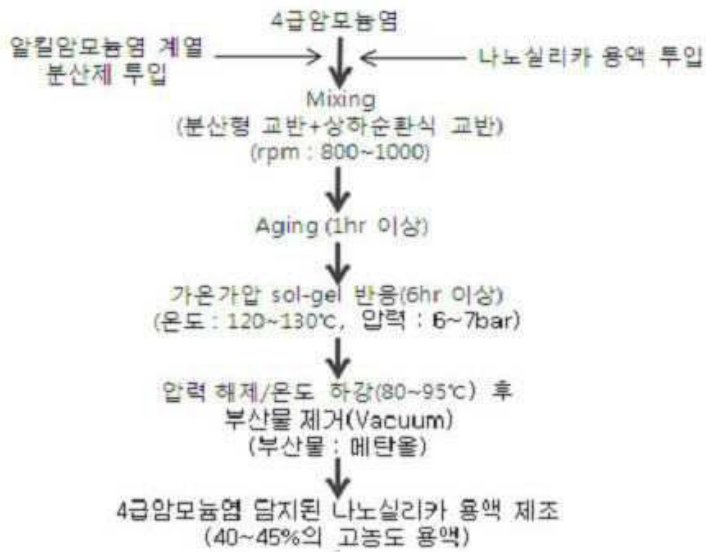
특성	비교예	실험예		
		시료1	시료2	시료3
석면비산농도(개/cm ³)	0.029	0.0011	0.0013	0.0020

[0052]

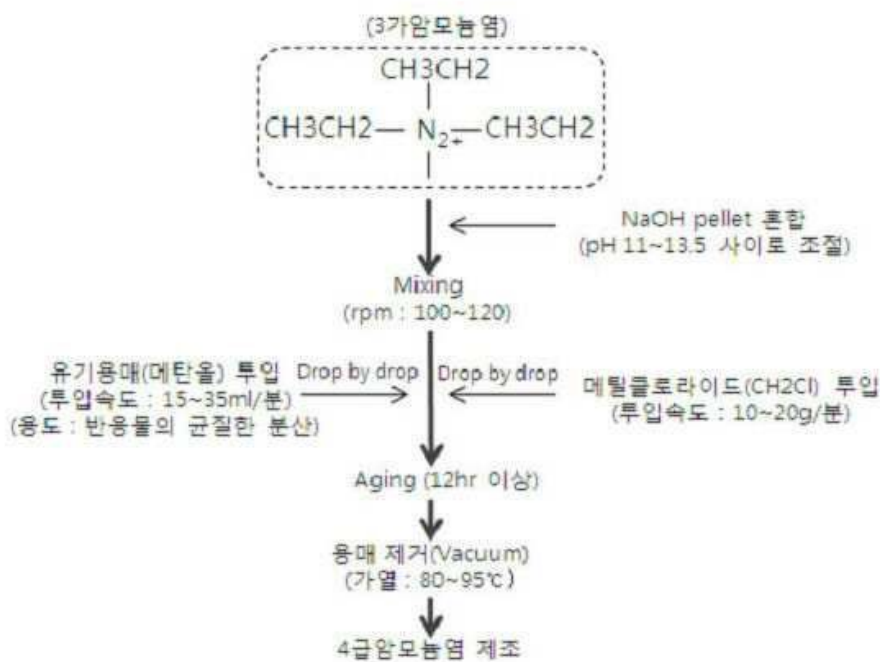
상기 [표 2]에서와 같이 석면 비산 방지제가 도포 처리되지 않은 비교예의 석면 비산 농도는 0.029개/cm²인데 반해, 시료1,2,3에 따른 석면 비산 방지제를 도포 처리한 실험예의 석면 비산 농도는 평균 0.0015개/cm²로서 현저히 낮음을 확인할 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따라 제조된 석면 비산 방지제는 석면 비산 방지 효과가 우수하다는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

