

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C01B 33/16

(11) 공개번호 특2001-0033752
(43) 공개일자 2001년04월25일

(21) 출원번호	10-2000-7007276	(87) 국제공개번호	W0 1999/36354
(22) 출원일자	2000년06월29일	(87) 국제공개일자	1999년07월22일
번역문제출일자	2000년06월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/00334		
(86) 국제출원출원일자	1999년01월12일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 아랍에미리트 안티구아바부다 코스타리카 도미니카연방 알제리 모로코 탄자니아 남아프리카 벨리즈 모잠비크		
(30) 우선권주장	19801004.4 1998년01월14일 독일(DE)		
(71) 출원인	캐보트 코포레이션 마싸 앤 피네간		
(72) 발명자	미합중국 매사추세츠 02210-2019 보스턴, 스위트 1300, 투 씨포트 라인 슈베르트페거, 프리쯔		
	독일, 프랑크푸르트암마인데-60529, 라우엔탈러베그32		
	베움러, 우베		
	독일, 프랑크푸르트암마인데-60386, 백터스바커스트라쎄11		
(74) 대리인	문경진, 조현석		

심사청구 : 없음

(54) 비수용성인 실릴화제에서 실질적으로 구형인 리오겔의제조 방법

요약

비수용성 실릴화제에서 실질적으로 구형인 리오겔(lyogel)의 제조 방법. 본 발명은, a) 리오졸(lyosol)이 제공되는 단계, b) 상기 단계 a)에서 얻어지는 리오졸이, 상기 리오졸이 불용성인 하나 이상의 실릴화제(silylating agent)로 이동되는 단계, 및 c) 상기 단계 b)에서 형성되는 상기 구형 리오졸이, 상기 리오졸이 마찬가지로 불용성인 하나 이상의 실릴화제에서 상기 리오겔을 제조하기 위해 젤라틴화(gelatinised)되는 단계를 포함하는, 실질적으로 구형인 리오겔을 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명의 목적은 비수용성 실릴화제(water insoluble silylating agent)에서 실질적으로 구형인 리오겔(lyogel)을 제조하고 에어로겔(aerogel)을 위한 예비 단계로 작용할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

배경기술

에어로겔, 특히 60%를 넘는 다공성(porosity)과 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 미만의 밀도를 갖는 에어로겔은 매우 낮은 열전도도를 갖고, 따라서 예를 들어 EP-A-0 171 122의 실시예에서 설명된 것과 같이 단열재(heat insulating material)로 사용된다.

좀 더 넓은 의미의 에어로겔, 즉 "분산제로 공기를 갖는 겔(gel with air as the dispersing agent)"이라는 의미의 에어로겔은, 적절한 겔을 건조시킴으로써 제조된다. 이런 의미에서, "에어로겔"이라는 용어는 좁은 의미의 에어로겔인 크세로겔(xerogel)과 크리오겔(cryogel)을 포함한다. 이 점에서, 겔에 있는 유체(fluid)가 임계 온도보다 높은 온도에서, 임계 압력보다 높은 압력에 의해 제거될 때, 건조된 겔은 좀 더 좁은 의미에서의 에어로겔로 설명된다. 한편, 겔의 유체가 예를 들어 유체-증기 상호상(a fluid-vapour interphase)을 형성하면서 임계점 이하에서(subcritically) 제거되면, 제조되는 겔은 흔히 크세로겔이라고 지칭된다.

본 출원에서 에어로겔이라는 용어의 사용이 관련된 곳에서, 이것은 좀 더 넓은 의미의 에어로겔, 즉 "분산제로 공기를 갖는 겔"이라는 의미의 에어로겔이다.

게다가, 에어로겔은 기본적으로 겔 구조의 형태에 따라 무기(inorganic)와 유기(organic) 에어로겔로 분류될 수 있다.

무기 에어로겔은 이미 1931년 이후부터 알려져 있다(S.S. Kistler, 1931년 네이처지, 127권 741페이지). 이러한 제 1 에어로겔은 출발물질인 규산 소다(water glass)와 산으로부터 제조되었다. 이 경우에, 생성된 습식 겔의 물은 유기 용매와 교환되고 이 리오겔은 임계적 이상에서(super-critically) 건조되었다. 이러한 방식으로, 친수성(hydrophilic) 에어로겔이 얻어졌다(US-A-2 093 454).

지금까지, 일련의 아주 다양한 무기 에어로겔들이 제조되었다. 예를 들어, SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, ZrO_2 -, SnO_2 -, LiO_2 -, CeO_2 - 및 V_2O_5 -에어로겔 뿐만 아니라, 이들의 혼합물이 제조되었다(H.D. Gesser, P.C. Goswami, 1989년 케미컬 리뷰 89권 765페이지)

몇 년 동안, 또한 유기 에어로겔이 알려져 왔다. 문헌(R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221, US-A-5 508 341, RD 388047, WO 94/22943 및 US-A-5 556 892)에서, 우리는 예를 들어 레소신/포름알데히드(resorcin/formaldehyde), 멜라민/포름알데히드(melamine/formaldehyde) 또는 레소신/퍼퓨랄(resorcin/furfural)에 기초한 유기 에어로겔을 찾을 수 있다. 게다가, 폴리이소시아네이트(polyisocyanate)로부터 제조되는 유기 에어로겔(WO 95/03358)과 폴리우레탄(polyurethane)으로부터 제조되는 유기 에어로겔(US-A-5 484 818)이 또한 알려져 있다. 예를 들어 US-A-5 508 341에서 설명된 바와 같이, 포름알데히드와 멜라민과 같은 출발 물질은 물에 용해되고, 이것이 모여서 적당한 촉매에 의해 반응하게 되며, 형성된 겔의 동공(pore)에 있는 물은 적당한 유기 용매와 교환되며 다음에 임계점 이상에서 건조된다.

무기 에어로겔은 여러 가지 방식으로 제조될 수 있다.

한편, SiO_2 에어로겔은, 예를 들어 산 가수분해(acid hydrolysis)와 에탄올에서의 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate)의 축합반응(condensation)에 의해 제조될 수 있다. 생성된 겔은, 이 구조를 유지하기 위해 임계점 이상에서 건조될 수 있다. 이러한 건조 기술에 기초한 제조 방법은, 예를 들어 EP-A-396 076, WO 92/03378 및 WO 95/06617로부터 알려져 있다.

상기 건조에 대한 대안은 SiO_2 겔을 임계점 이하에서 건조하는 방법에 의해 제공되는데, 이러한 SiO_2 겔은 건조하기 전에 염소-함유 실릴화제(chlorine-containing silylating agent)와 반응한다. 이 건조 기술에 기초하는 제조 방법은 WO 94/25149에서 상세하게 설명된다.

상기 설명된 방법에서 출발 물질로 사용되는 테트라-알콕시 실란(tetra-alkoxy silane) 외에, SiO_2 에어로겔을 제조하기 위해 비용면에서 경쟁력이 있는 출발 물질로서 규산 소다(water glass)를 사용하는 것이 또한 가능하다.

규산 소다가 출발 물질로 사용된다면, 리오겔은 항상 수용액상(aqueous phase)으로 주로 형성될 것이다.

이러한 목적을 위해, 예를 들어 이온 교환 수지에 의해 규산 소다 수용액으로부터 규산(silicic acid)을 제조하는 것이 가능한데, 이것은 SiO_2 겔을 제조하기 위해 염기의 첨가에 의해 축중합될 수 있다. 수용액 매질을 적당한 유기 용매로 교환한 후에, 다음으로 이것은 임계점 이상 또는 임계점 이하에서 건조될 수 있다. 부임계 건조의 경우에, 얻어진 겔은 그 이후의 단계에서 예를 들어 염소-함유 실릴화제와 반응한다. 반응성을 고려할 때, 메틸 클로로실란(methyl chlorosilane)($n=1$ 내지 3인 $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$)을 실릴화제(silylating agent)로 사용하는 것이 또한 바람직하다. 따라서 메틸 실릴 그룹(methyl silyl group)에 의해 표면이 변형된 최종 SiO_2 겔은, 유기 용매가 제거되도록 공기 건조될 수 있다. 이 기술에 기초한 제조 방법은 예를 들어 EP-A-0 658 513에서 개시된다.

수용액 리오겔을 기초로 에어로겔을 제조하는 보다 특별한 방법은, WO 05/06617, DE-A-195 41 279, WO 96/22942, DE-A-195 25 021 뿐만 아니라, 미공개된 독일 특허출원 번호 196 31 267, 196 48 797 및 196 48 798에서 설명된다.

습식 겔인 크세로겔과 또한 에어로겔의 경우에, 모양(shaping)은 이 다음의 사용에 따라 결정적인 역할을 한다. 예를 들어, 만일 특별하게 정의된 거시적 형태(macrosopic form)가 예를 들어 상기 에어로겔들에 주어져야 한다면, 다음으로 이것은 에어로겔을 제조하는 동안, 사실상 하이드로겔 또는 리오겔의 형성 전, 형성 중 및/또는 형성 직후에 일어나야만 한다. 에어로겔 제조가 진행되면서, 하이드로겔, 리

오겔 또는 에어로겔로 존재하는 거시적 형태는 예를 들어 연마(grinding)와 같은 방법에 의해서 분쇄될 수 있을 뿐인데, 이것은 당업자에게 공지되어 있다. 그러나, 일반적으로 분명하게 정의된 모양이 없는 결과가 된다. 다른 종류의 문제는 하이드로겔 또는 리오겔을 기초로 하는 모든 제품의 경우에 발생하는 데, 상기 제품은 분명하게 정의된 거시적 형태를 가져야만 하기 때문이다.

임계점 이하에서 건조된 에어로겔의 경우에, 모양은 보다 특별한 역할을 한다. 유기적으로 변형된 리오겔을 임계점 이하에서 건조하는 동안, 최고 90 부피%까지의 상당한 수축(shrinkage)이 있다. 건조 종료 직전, 수축된 리오겔은 겔 타입과 표면 변형에 따라 이들의 초기 부피에 근접하는 부피로 되돌아 간다. 이것은 당업자들에게 "스프링 백(spring back)"으로 알려져 있다. 이러한 공정이 관련된 곳에서, 겔 입자의 조직(network)이 유지되고 광범위한 균열(cracking) 또는 파단(breakage)이 없도록 하기 위해서, 겔 입자들은 가능한 한 이상적으로 방사형 대칭(radially symmetrical)이 되어야만 한다. 즉, 이것은 하이드로겔 또는 리오겔의 형성 전, 형성 중 및/또는 형성 직후의 모양 형성 단계에서 일어나야만 한다.

본 출원에서, 리오겔은 겔 동공(gel pore)에 적어도 하나의 용매가 있는 겔을 의미하는 것으로 이해된다. 본 출원에서, 하이드로겔은 동공 안의 용매 상으로서 물을 부피로 50% 이상 갖는 것을 의미한다.

대체로, 리오겔을 제조하기 위해, 리오졸(lyosol)은 리오겔 조직을 이루기 위해 젤라틴화(gelatinisation)되어야 한다. 이것에 수반되는 반응 시간은 몇 초 내지 몇 시간에 걸쳐 다양하다. 모양 형성 단계는 상술되어진 분명하게 정의된 거시적 형태를 보장하기 위해 이 시간에 일어나야 하므로, 이것은 각각의 젤라틴화 시간에 맞추어져야 한다. 리오겔의 특성은 젤라틴화 시간에 상당히 크게 의존하므로, 모양 형성 공정은 모양 형성 이후의 특성에 매우 중요하다. 문헌들은 리오겔의 모양 형성 방법을 설명한다. 이 점에서, 리오졸이 증기 및/또는 기체 환경 또는 수용성 유체에 제공되는 방법들 사이에 구분이 생긴다.

특별한 혼합 노즐에 의해 하이드로졸(hydrosol)이 산성 용액과 규산을 함유하는 원료로부터 형성되고, 방울 형성(drop forming)을 위해 하이드로졸이 기체 매질, 예를 들어 공기로 스프레이 되는 방법이 DE-C-21 03 243에 설명되어 있다.

그러나 이러한 방법의 결점은, 상대적으로 큰 입자들이 제조되는 곳에서는 젤라틴화 시간에 따라 방울 간격(dropping distance)은 이에 상응하는 길이가 되어야 한다는 것이다. 결과적으로, 몇 초 정도 밖에 남지 않는 대단히 짧은 젤라틴화 시간에도, 이 방법은 매우 작은 입자들에 국한된다. 게다가, 리오겔 입자가 불균일한 분포(non-homogeneous distribution)를 이룬다.

리오졸이 증기 환경에 스프레이 되는 방법이 미공개된 독일 특허출원 번호 197 22 737과 197 22 738에서 개시되어 있다. 이 점에서, 상기 설명과 유사한 단점을 갖는다.

어느 정도 보다 크고 일정한 입자들은 비수용성 유체를 모양 형성 매질로 사용함으로써 얻어질 수 있다.

예를 들어 DE-C-896189로부터 구형 하이드로겔이 제조될 수 있다는 것이 알려지는데, 여기서 겔-형성 규산 하이드로졸은 규산을 함유하는 원료로부터 산과의 반응에 의해 제조될 수 있고, 다음으로 이것은 물과 하이드로졸과 섞이지 않는 유체 매질, 예를 들어 광물성 오일(mineral oil)을 통해 개별적인 방울(drop) 형태로 통과될 수 있다. 이것에 의해 하이드로졸 방울은 어느 정도 구형 형태를 갖고, 졸에서 고체 하이드로겔로의 변환이 일어나는 시간까지 오일 층(oil layer)에 잔존한다.

그러나 이 방법에 의해 제조되는 하이드로겔 볼(hydrogel ball)은 고가의 세척에 의해서도 완전히 제거될 수 없는 광물성 오일 불순물을 포함한다.

겔 입자 상의 잔류물들이 적절하게 고가인 공정에 의해 제거되는 방법이 DD-C-253242와 DD-C-253243에 설명되어 있다. DD-C-253242에서, 하이드로졸은 물이 하층(under layer)을 이루는 오일 컬럼(oil column)에 스프레이 된다. 오일 컬럼에 형성되는 겔 입자들은 CCl₄ 상 및/또는 수상에 어떠한 부착 오일 잔류물도 없다. 틀림없이, 다음에 이러한 클리닝 상들(cleaning phases)은 증류에 의해 다시 한번 재활용되어야만 한다.

DD-C-253243에서, 겔 입자들은 물층 아래에 있는 CCl₄ 상에 형성된다. 하이드로졸은 아래로부터 CCl₄ 상으로 주입되고, 형성되는 겔 입자들은 수상으로 이동되면서 결합된 CCl₄ 잔류물이 씻겨져 나간다. 그러나, 이들의 화학적인 조성에 의해 겔 입자들이 물보다 더 높은 밀도를 갖기 때문에, 겔 입자들은 간단한 분리를 어렵게 하는 상 경계(phase limit)에 직접 배열된다. 다른 한편, 이 경우에 또한 수상은 비용이 많이 들어서 씻겨져야 한다.

발명의 상세한 설명

그러므로, 본 발명의 목적은, 겔 입자가 실릴화(silylation) 및/또는 다음에 이어지는 건조를 거치기 전에 모양 형성 매질의 잔류물들이 겔 입자들로부터 제거될 필요가 없는 실질적으로 구형의 리오겔을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

놀랍게도, 상술한 문제점은,

- a) 리오졸이 제공되는 단계,
- b) 상기 단계 a)에서 얻어지는 리오졸은, 상기 리오졸이 불용성이거나 또는 확실히 용해되지 않는 하나 이상의 실릴화제(silylating agent)로 이동되는 단계, 및
- c) 상기 단계 b)에서 형성되는 구형 리오졸은, 상기 리오졸이 마찬가지로 불용성이거나 또는 확실히 용해되지 않는 하나 이상의 실릴화제에서 겔화(gelated)되는 단계를 포함하는 실질적으로 구형인 리오겔을 제조하는 방법에 의해 해결된다.

바람직하게, 단계 b) 및 단계 c) 모두에서, 오직 1개의 실릴화제만이 사용된다. 단계 b)에서 모양 형성(shaping)을 실행하고 한 단계로 겔화(gelation)를 실행하며, 또한 따라서 1개의 실릴화제에서만 겔화를 실행하는 것이 특히 바람직하다.

본 출원에서, 리오졸이라는 용어는 졸(sol)을 의미하도록 의도되는데, 이것을 형성하는 분자 또는 입자들은 하나 이상의 용매에서 용해, 부유(suspended) 및/또는 분산된다. 바람직하게, 사용되는 리오졸은 하이드로졸이다. 본 출원에 따른 하이드로졸은, 용매가 50 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상 및 특히 98 중량% 이상의 물을 함유한다는 것을 의미한다.

본 출원에서, 겔화라는 용어는 리오졸이 겔링 포인트(gelling point)를 초과한다는 것을 의미한다.

단계 c)에서 형성된 리오겔 조직은, 어떠한 원하는 유기 및/또는 무기 염기성 조성물(basic composition)에서도 존재할 수 있다. 현재 기술로부터 당업자에게 공지된 어떠한 시스템도 염기성 유기 조성물로 존재할 수 있다. 바람직한 것은, 산화 실리콘(oxidic silicon), 주석, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 티타늄 및/또는 지르코늄 화합물에 기초하는 무기 염기성 조성물이고, 특히 바람직하게는 산화 실리콘, 알루미늄, 티타늄 및/또는 지르코늄 화합물에 기초한 무기 염기성 조성물이다. 매우 특별하게 바람직한 것은, 지르코늄, 알루미늄, 티타늄, 바나듐 및/또는 철(iron) 화합물이 다소 포함되어 있을 수 있는 규산염 하이드로겔(silicatic hydrogel), 특히 순수한 규산염 하이드로겔이다.

유기 및/또는 무기 염기성 조성물은, 여러 성분들이 반드시 균일하게 분포 및/또는 연속적인 조직을 형성할 필요는 없다. 또한 개개 성분들이 전반적 또는 부분적으로 조직에서 함유물(inclusion), 개별적인 핵(individual nuclei) 및/또는 침전물(deposit) 형태로 존재하는 것이 가능하다.

리오졸을 제조하기 위한 2개의 바람직한 실시예가 본 발명을 제한하지 않고 아래 설명된다.

바람직한 제 1 실시예에 있어서, 단계 a)에서 규산염 리오졸은 규산 소다 수용액이 산성 이온 교환 수지에 의해 3 이하의 pH를 갖는 실리카 졸(silica sol)로 이동됨으로써, 제조된다.

바람직하게, 소듐 및/또는 포타슘 규산소다가 규산소다로 사용된다. 이온 교환 수지로 산성 수지, 특히 적당한 술폰산 그룹(sulphonic acid group)을 함유하는 산성 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

단계 b)에 앞서, 리오졸의 pH는 단계 c)에서 보다 빠른 겔 형성을 이루기 위해 염기에 의해 증가될 수 있다. 일반적으로, 이것에 의한 pH 값은 2 내지 8, 바람직하게는 4 내지 6이며, 특히 바람직하게 4 내지 5이다.

일반적으로, 사용되는 염기는 NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및/또는 콜로이드성 규산(colloidal silicic acid)이다.

상술된 규산염 출발 화합물로부터 바람직하게 제조되는 리오졸은, 축합물(condensation)을 제조할 수 있는 지르코늄, 알루미늄, 주석 및/또는 티타늄 화합물을 부가적으로 포함할 수 있다.

게다가, 졸 제조 전 및/또는 졸 제조 중에, 불투명화제(opacifier)가 첨가제로 첨가될 수 있는데, 예를 들면 카아본 블랙(carbon black), 산화 티타늄, 산화 이온 및/또는 산화 지르코늄과 같이, 열 전도성에 대해 방사선(radiation)이 영향을 나타낼 수 있도록 특히 적외선 불투명화제가 첨가될 수 있다.

게다가, 졸의 기계적인 안정도를 강화하기 위해 졸에 섬유가 첨가될 수 있다. 예를 들어 유리 섬유 또는 광물 섬유와 같은 무기 섬유, 예를 들어 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유 또는 식이성 발단(vegetable origin) 섬유와 같은 유기 섬유 뿐만 아니라 이들의 혼합물이 섬유 재료로 사용될 수 있다. 또한 섬유는 코팅될 수 있는데, 예를 들어 폴리에스테르 섬유가 알루미늄과 같은 금속으로 금속 코팅될 수 있다(metalized).

바람직한 제 2 실시예에서, 실리카졸이 하나 이상의 유기 및/또는 무기 산에 의해 규산소다 수용액으로부터 얻어짐으로써 제조되는 규산염 리오졸이 단계 a)에서 제공된다.

그러므로, 일반적으로 6 내지 25 중량%(SiO_2 함량에 대해) 소듐 및/또는 포타슘 규산소다 용액이 규산소다 용액으로 사용된다. 바람직하게, 10 내지 25 중량% 규산소다 용액, 특히 10 내지 18 중량% 규산소다 용액이 사용된다.

게다가, 규산소다 용액은 또한 축합물을 제조할 수 있는 지르코늄, 알루미늄, 주석 및/또는 티타늄 화합물을 최고 90 중량%(SiO_2 함량에 대해)까지 포함할 수 있다.

산으로서, 일반적으로 1 내지 50 중량% 및 바람직하게 1 내지 10 중량% 산이 사용된다. 바람직한 산들은 황산, 인산, 플루오르산, 옥살산 및 염산이다. 염산이 특히 바람직하다. 그러나 또한 적절한 산의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

규산소다 용액과 산의 실질적인 혼합과는 별도로, 또한 실질적인 혼합에 앞서 산의 일부를 규산소다 용액에 주입하고/주입하거나 규산소다 용액의 일부를 산에 주입하는 것이 또한 가능하다. 이러한 방식으로, 규산소다 용액/산 흐름(flow)의 비를 매우 넓은 범위에 대해 다양하게 하는 것이 가능하다.

2개의 용액이 혼합된 후에, 바람직하게 5 내지 12 중량%의 SiO_2 졸이 얻어진다. 6 내지 9 중량% SiO_2 졸이 특히 바람직하다. 게다가, 리오졸의 pH 값은 2 내지 8, 바람직하게 4 내지 5이어야 한다. 필요하다면, pH 값은 또한 단계 c)에서 보다 빠른 겔 형성을 이루기 위해 염기에 의해 증가될 수 있다. 일반적으로 사용되는 염기는 NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및/또는 콜로이드성 규산이다.

규산소다 용액과 산의 가능한 가장 철저한 혼합을 이루기 위해, 바람직하게는 각각 개별적으로 양쪽 모든 용액들이 0 내지 30°C, 바람직하게는 5 내지 25°C 및 특히 바람직하게는 10 내지 20°C의 온도이어야

한다.

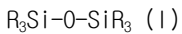
두 가지 용액의 빠르고 철저한 혼합은, 예를 들어 믹싱 배트(mixing vat), 믹싱 제트(mixing jet) 및 스태틱 믹서(static mixer)와 같이 당업자에게 익숙한 장치에서 일어난다. 예를 들어 믹싱 제트와 같이 반 연속적이거나 또는 연속적인 방법이 바람직하다.

게다가, 규산소다, 산 및/또는 졸에 불투명화제(Sol opacifying agent), 특히 열 전도성에 대한 방사선의 기여를 감소시키기 위해, 예를 들어 카아본 블랙, 산화 티타늄, 산화 이온 및/또는 산화 지르코늄과 같은 IR 불투명화제를 첨가제로 첨가하는 것이 가능하다.

게다가, 기계적 안정도를 증가시키기 위해 규산소다, 산 및/또는 졸에 섬유가 첨가될 수 있다. 섬유 재료로서, 예를 들어 유리 섬유 또는 광물성 섬유와 같은 무기 섬유, 예를 들어 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유 또는 식이성 발단 섬유와 같은 유기 섬유뿐만 아니라 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한 섬유는 코팅될 수 있는데, 예를 들어 폴리에스테르 섬유가 알루미늄과 같은 금속으로 금속 코팅될 수 있다.

단계 b)에서, 단계 a)에서 얻어진 리오졸은 하나 이상의 비수용성 실릴화제로 옮겨진다. 이 경우에, 실릴화제는 유체로 존재한다.

화합식(I)의 디실록산(disiloxane)은 단계 b)와 c)에서 실릴화제로 사용된다.



여기서 서로 독립적인 라디칼(radical) R은 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 수소 원자 또는 불활성, 유기, 선형, 가지형(branched), 고리, 포화 또는 불포화된 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼, 바람직하게 C₁-C₁₈-알킬 또는 C₆-C₁₄-아릴과 특히 바람직하게 C₁-C₆-알킬, 시클로헥실 또는 페닐과 특히 메틸 또는 에틸을 나타낸다.

바람직한 것은 대칭 디실록산(symmetrical disiloxane)인데, 대칭 디실록산이라는 용어는 양쪽 Si 원자가 동일한 R 라디칼을 갖는 디실록산을 의미한다. 특히 바람직한 것은 모든 R 라디칼이 동일한 디실록산이 사용되는 것이다. 특히 헥사메틸 디실록산이 사용된다.

게다가, 당업자에게 공지된 물과 섞이지 않는 어떠한 실릴화제도 사용될 수 있다.

단계 b)에서 실릴화제의 온도는 0°C 내지 리오졸 내 액상의 끓는점일 수 있다. 바람직한 온도는 20°C 내지 120°C, 특히 바람직하게 40°C 내지 120°C 및 매우 특히 바람직하게는 40°C 내지 100°C이다. 또한 압력이 가해질 경우 더 높은 온도도 가능하다.

이것에 의해 리오졸은, 예를 들어 믹싱 제트 또는 분산 수단과 같은 당업자에게 공지된 어떠한 방법에 의해서도 실릴화제에 병합될 수 있다. 이것에 의해 실릴화제는, 리오졸이 상호상 인장(interphase tension)에 의해 실질적으로 구형 방울(spherical droplet)을 형성하는 상을 형성한다. 이 때문에 방울 크기는, 예를 들어 주입 방식, 질량 흐름(mass flow) 및 액체 표면으로부터의 거리에 따라 조절될 수 있다.

놀랍게도, 방울은 일단 형성되면 유체 매질에 의해 완전히 둘러싸이는 한, 상호 반발된다. 결과적으로, 방울 크기의 보다 좁은 분포가 보장된다.

단계 c)에서는, 단계 b)에서 형성된 구형 리오졸이 리오겔을 제조하기 위해 실릴화제에서 겔화된다.

이것에 의해 단계 c)에서 실릴화제의 온도는 0°C 내지 리오졸 내 액상의 끓는점일 수 있다. 바람직한 온도는 20°C 내지 120°C, 특히 바람직하게 40°C 내지 120°C 및 매우 특히 바람직한 것은 40°C 내지 100°C의 온도이다. 또한 압력이 가해질 경우 더 높은 온도도 가능하다. 온도는 겔화 속도(gelling rate)에 영향을 주기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, 리오졸은 더 높은 온도에서 보다 빠르게 젤라틴화된다.

이 때문에 수용성 실릴화제는 어떠한 종류의 용기에도 존재할 수 있지만, 컬럼 배열(column arrangement)이 바람직하다. 컬럼 배열에 있어서, 리오졸이 바람직하게 위로부터[실릴화제(들)의 밀도가 리오졸의 밀도보다 낮으면] 또는 아래로부터 실릴화제(들)상 또는 내로 이동된다. 이 점에서, 당업자에게 공지된 상술된 방법이 사용될 수 있다.

리오졸 방울 또는 리오겔 입자들이 컬럼에 머무르는 시간(dwell time)은 실릴화제로 충전된 컬럼의 높이에 의해 조절될 수 있다. 또한 겔화 속도는 이 수단에 의해 조절될 수 있다.

게다가, 실릴화제의 특성 및/또는 온도에 따라, 유체 매질의 상이한 밀도 및/또는 점성도가 존재하므로, 리오졸 방울 또는 리오겔 입자들이 컬럼에 머무르는 시간은 이와 비슷하게 조절될 수 있다. 또한, 리오졸 방울 또는 리오겔 입자들의 크기는 이것에 의해 실질적으로 결정된다.

기본적으로 실릴화제는 고정 또는 이동 형태로 존재할 수 있지만, 바람직하게는 정지되어 있다.

수용액 상이 실릴화제 밑에 존재할 수 있다. 리오졸 방울이 실릴화제에 머무르는 시간 동안 겔화되면, 형성된 겔 입자들은 2개 유체의 상 경계를 통해 떨어지고 실질적으로 잔류물이 없이 겔 입자로부터 제거된다.

겔 입자들의 보다 큰 안정성을 이루기 위해, 겔 입자들은 실릴화제 또는 수용액 상에 약간 더 오래 머무를 수 있다. 이것은 겔의 숙성(aging)을 일으킨다.

게다가, 실릴화제에서 더 오래 머무르면 외부 표면의 실릴화를 일으킬 수 있다. 따라서, 입자는 이 다음의 추가적인 처리를 위해 유기 용매에 더욱 잘 부유될 수 있다.

게다가, 이 방식으로 얻어진 겔 입자들은 에어로겔을 제조하기 위해 공지된 방법으로 추가적으로 처리될

수 있다. 이 점에서, 실릴화제에 의해 변형된 영구적으로 소수성인 에어로겔(lastingly hydrophobic aerogel)이 바람직하다.

본 발명의 추가적인 장점은, 실릴화 및 건조(임계점 이하에서가 바람직함)에 의해서 영구적으로 소수성인 에어로겔을 얻기 위해 제조된 리오겔을 처리하는데 있어서, 고가의 세척 단계가 실행될 필요가 없다는 것이다.

본 발명은 하기 실시예에서 보다 상세히 설명되지만, 이것에 제한되는 것은 아니다.

실시예

실시예

유체 HMDSO에서 겔 입자들의 제조:

- 컬럼 높이: 4m
- 컬럼 직경: 25cm
- 온도: 80 내지 90°C

2 리터의 소독 규산소다 용액(SiO_2 함량 6 중량% 및 1:3.3의 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 비)은 산성 이온 교환수지[듀오라이트 C 20(등록상표)라는 상표명으로 구입 가능한, 술폰산 그룹을 갖는 스티렌 디비닐 벤젠 공중합체]로 충전된 유리 외장 컬럼(길이 100cm, 직경 8cm)을 통과한다(약 70ml/min). 컬럼은 약 7°C의 온도에서 유지된다. 컬럼의 하단에서 흘러나오는 규산 용액은 2.3의 pH 값을 갖는다.

이온 교환 수지로부터의 졸은, 혼합기에서 NaOH [0.5 내지 1 몰(molar)]에 의해 4.6 내지 4.9의 pH 값으로 조절된다. 이것은 다음에 냉각되고(7°C) 펌프에 의해 호스(hose)(내부 직경 4mm; HMDSO 표면으로부터의 거리는 약 5 내지 10cm)를 통과해서 가열된 HMDSO 표면으로 간다. 최종 하이드로졸 방울은 HMDSO 유체에서 천천히 아래로 떨어지고, 뜨거운 HMDSO에서 직접 하이드로겔 볼(ball)로서 제거되거나, 또는 물에 부유되고 컬럼으로부터 제거되는 제 2 수상(컬럼에서 HMDSO 상 아래에 있는)에 의해 제거된다. 겔 입자들은 2mm의 평균 직경을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

실질적으로 구형인 리오겔(spherical lyogel)을 제조하는 방법에 있어서,

- a) 리오졸(lyosol)이 사용 가능하도록 제조되는 단계.
- b) 상기 단계 a)에서 얻어지는 상기 리오졸이, 상기 리오졸이 불용성인 하나 이상의 실릴화제(silylating agent)로 이동되는 단계, 및
- c) 상기 단계 b)에서 형성되는 상기 구형 리오졸은, 상기 리오졸이 마찬가지로 불용성인 하나 이상의 실릴화제에서 상기 리오겔을 제조하기 위해 젤라틴화(gelatinised)되는 단계를 포함하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 오직 하나의 실릴화제만이 상기 단계 b) 및 상기 단계 c)에서 각각 사용되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단계 a)에서 얻어지는 상기 리오졸은 실릴화제로 이동되고, 여기에서 상기 리오겔을 제조하기 위해 젤라틴화되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 4

선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 규산염과 같은 리오졸(a silicate-like lyosol)이 제공되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 5

선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 단계 a)에서 규산염과 같은 리오졸이 제공되되, 상기 규산염과 같은 리오졸은 규산소다 수용액(aqueous water glass solution)이 산성 이온 교환기 수지(acid ion exchanger resin)에 의해 3 이하의 pH를 갖는 실리카 졸(silica Sol)로 이동됨으로써 제조되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 단계 a)에서 규산염과 같은 리오졸이 제공되되, 상기 규산염과 같은 리오졸은 실리카 졸이 하나 이상의 유기 및/또는 무기 산에 의해 규산소다 수용액으로부터 얻어짐으로써 제조되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 7

선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 하이드로졸(hydrosol)이 상기 단계 a)에서 제공되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 8

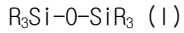
선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 단계 b)와 c)의 실릴화제는 유체(fluid)로 제공되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 9

선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 리오졸은 혼합 노즐(mixing nozzle) 또는 분산 수단(dispersing means)에 의해 상기 단계 b)의 실릴화제로 주입되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 10

선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 단계 b)와 c)에서, 하기의 화학식(I)의 디실록산(disiloxane)이 상기 실릴화제로 사용되되,



상기 서로 독립적인 라디칼(radical) R은 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 수소 원자 또는 불활성, 유기, 선형, 가지형(branched), 고리, 포화 또는 불포화된 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼을 나타내는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 대칭 디실록산(symmetrical disiloxane)이 상기 디실록산으로 사용되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 12

제 10항 또는 제 11항에 있어서, 모든 라디칼 R이 동일한 디실록산이 사용되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 13

제 10항 내지 제 12항 중 하나 이상의 항에 있어서, 헥사메틸 디실록산(hexamethyl disiloxane)이 상기 디실록산으로 사용되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 14

선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 상기 단계 c)에서의 상기 실릴화제는 컬럼 내에 배치되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 15

선행하는 청구항 중 하나 이상의 항에 있어서, 얻어지는 상기 리오겔은 변형되고 다음에 건조되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 변형된 리오겔은 임계점 이하로(sub-critically) 건조되는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 구형인 리오겔의 제조 방법.