



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월22일
(11) 등록번호 10-2218882
(24) 등록일자 2021년02월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 5/24 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) B01J 41/14 (2017.01)
B01J 45/00 (2006.01) C01B 32/60 (2017.01)
- (52) CPC특허분류
C01F 5/24 (2013.01)
A61K 47/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7015037
(22) 출원일자(국제) 2013년12월04일
심사청구일자 2018년09월06일
(85) 번역문제출일자 2015년06월05일
(65) 공개번호 10-2015-0092157
(43) 공개일자 2015년08월12일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/060647
(87) 국제공개번호 WO 2014/087355
국제공개일자 2014년06월12일
(30) 우선권주장
61/734,144 2012년12월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP02206681 A2
JP2004203700 A
- (73) 특허권자
디스립티브 머티리얼스 에이비
스웨덴, 에스-751 83 옉살라, 옉살라 사이언스 파크
- (72) 발명자
스트로메, 마리아
스웨덴, 에스-756 51 옉살라, 가테스바겐 25 비
미히란란, 알버트
스웨덴, 에스-752 26 옉살라, 게이저스가탄 40비
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
강철중, 김윤배

전체 청구항 수 : 총 20 항

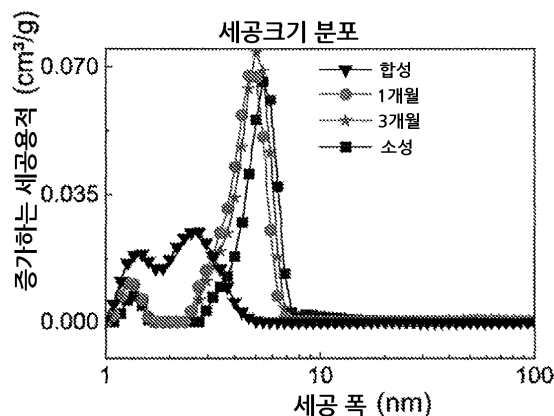
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 무수, 비정질 및 다공질의 탄산마그네슘 및 그의 제조방법

(57) 요약

직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 적어도 0.018 cm³/g이고, 비표면적이 적어도 60 m²/g인 것을 특징으로 하는, X-선 비정질(X-ray amorphous) 탄산마그네슘이 개시된다. 상기 X-선 비정질 탄산마그네슘은 이산화탄소 분위기에서 무기 마그네슘 화합물과 알코올을 반응시키는 것에 의해 제조된다. 상기 X-선 비정질 탄산마그네슘은 분말 또는 펠렛일 수 있으며, 예를 들어 식품, 화학 물질 또는 약제의 제조에 있어서 건조제로 작용한다.

대표도 - 도31



(52) CPC특허분류

A61K 8/19 (2013.01)
A61K 9/143 (2013.01)
B01J 20/267 (2013.01)
B01J 20/28011 (2013.01)
B01J 20/28019 (2013.01)
B01J 41/14 (2013.01)
B01J 45/00 (2013.01)
C01B 32/60 (2017.08)

(72) 발명자

고메즈 드 라 토레, 요한

스웨덴, 에스-753 30 옥살라, 에스:티 올로프스가
탄 60씨

프릭스트랜드, 사라

스웨덴, 에스-754 25 옥살라, 디자크네가탄 41

명세서

청구범위

청구항 1

X-선 비정질(X-ray amorphous)이고, 직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 적어도 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는, 탄산마그네슘.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

N_2 수착 등온선으로부터 얻어진 BET 비표면적이 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는, 탄산마그네슘.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는, 탄산마그네슘.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

3% 상대습도의 실온에서 0.3 mmol 물/g 물질 이상의 물을 흡수하는 것을 특징으로 하는, 탄산마그네슘.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 탄산마그네슘을 포함하는, 건조제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 탄산마그네슘을 포함하는, 분말.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 탄산마그네슘을 포함하는, 펠렛.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 탄산마그네슘을 포함하는, 필름.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 탄산마그네슘을 포함하는, 식품, 화학 약품, 화장품 또는 약제의 첨가제.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 탄산마그네슘을 포함하는, 화장품 또는 약제 내의 첨가물.

청구항 11

대기압보다 높은 압력 및 40°C 내지 알코올의 비점 온도 사이의 온도에서, CO_2 분위기 하에서 MgO 와 알코올을 반응시키는 것을 포함하는, 탄산마그네슘을 제조하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 압력은 대기압보다 높은 1 내지 3 bar인, 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

제조된 탄산마그네슘은 X-선 비정질이고, 그리고

제조된 탄산마그네슘은 직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 탄산마그네슘은 N_2 흡착 등온선으로부터 얻어진 BET 비표면적이 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

MgO 와 알콜-함유 액체를 반응기 내에서 혼합하여, CO_2 와 상호작용할 수 있는 적어도 하나의 Mg-기재 매개자를 형성하는 단계;

상기 적어도 하나의 Mg-기재 매개자와 CO_2 를 반응시켜 탄산 중간체 생성물을 형성하는 단계, 여기서 상기 탄산 중간체는 액체 또는 겔이고; 그리고

상기 액체 또는 겔 탄산 중간체 생성물을 건조시켜 탄산마그네슘으로 변화시키는 단계

를 포함하는 탄산마그네슘의 제조 방법으로서,

상기 탄산마그네슘은 X-선 비정질이고, 그리고

상기 탄산마그네슘은 직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 적어도 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고,

적어도 하나의 Mg 함유 전구체와 반응하는 CO_2 가 1 내지 12 bar의 압력하에 있고,

혼합은 40°C 와 알콜 함유 액체의 비점 온도 사이에서 수행되며,

건조는 350°C 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 탄산마그네슘의 제조 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 탄산 중간체 생성물의 형성은 50°C 미만의 온도에서 대기압 이상의 압력에서 수행되는 것인, 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 압력은 대기압보다 높고 5 bar 미만인, 방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

건조는 60°C 내지 300°C 의 온도에서 수행되는 것인, 방법.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 그리고

상기 탄산마그네슘은 N_2 수작 등온선으로부터 얻어진 BET 비표면적이 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 방법.

청구항 21

물질의 용량 내의 수분 함량을 조절하는 방법으로서, 상기 용량을 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 탄산마그네슘에 노출시키는 것을 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이 출원은 2012년 12월 6일에 출원된 미국 가출원 제61/734,144호를 우선권으로 한 것이며, 모든 내용은 참조로써 포함된다.

[0002] 본 발명은 큰 비표면적 및 뛰어난 수분 수작 특성을 가지는 무수, 비정질, 마이크로 다공성 탄산마그네슘 및 이의 형성 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가적으로, 이에 제한되지는 않으나, 제습기, 수분 제어, 진공 차단 패널 및 열화학적 에너지 저장 물질, 치료 및 화장품 또는 휘발성 약제를 위한 전달 또는 수송 시스템, 냄새 제어, 화재 후의 위생 시설 또는 방화 물질, 또한 독성 폐기물, 화학 물질 또는 석유 유출의 수집을 위한 물질 및 해충 방제 및 작물과 식품의 보호를 위한 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 아래에서 논의되는 것처럼, 참조문헌은 특정 구조 및/또는 방법을 위한 것이다. 그러나 아래의 참조문헌들은 이들 구조 및/또는 방법이 선행 기술을 구성한다고 인정하는 것이라고 해석되어서는 안 된다. 출원인은 그러한 구조 및/또는 방법들이 본 발명에 대한 선행기술이 아니라고 주장할 수 있는 권리를 명시적으로 가지고 있다.

[0004] 마그네슘은 지구의 지각에 8번째로 빈번하게 존재하는 원소이며 대부분의 생명체에 필수적이다. 마그네슘은 네스케호나이트(nesquehonite, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 및 랜스포어다이트(lansfordite, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 하이드로마그네사이트($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 및 디핀자이트(dypingite, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)와 같은 많은 염기성 탄산염, 그리고 무수성의 그리고 드물게 마주치는 마그네사이트(MgCO_3)와 같은 수화 탄산염의 다양한 형태를 형성할 수 있다. 탄산마그네슘의 다양한 형태들은 모두 산업상 중요한 물질들이며 예를 들어 제산제, 흡착제 및 직접 압력 타블렛의 희석제로 사용된다. 이들은 또한 피부를 매끈하고 부드럽게 하는 그들의 가벼운 수렴성으로 인해 화장품 내에서도 찾을 수 있고, 살포제, 얼굴 마스크 및 치약에서도 그 응용을 발견할 수 있다. 추가로 고순도 탄산마그네슘은 유용한 건조제이며, 예를 들어, 식용 소금이 자연스럽게 흐르게 하기 위한 첨가제 또는 예를 들어 암벽 등반, 체조 및 역도에서 그립(grip)을 향상시키기 위한 손의 건조제로 사용될 수 있다.

[0005] 탄산마그네슘의 상업적 (결정질) 유사체는 전형적으로 약 $4\text{--}18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적(SSAs)을 보인다. 기존에 보고된, 수화 탄산마그네슘의 열분해에 의해 제조된 X-선 비정질 탄산마그네슘에서는, 문헌상 가장 높은 SSA가 $\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이다.

[0006] 많은 지질학자들에게 무수성 (천연) 마그네사이트는 불명확한 기원을 가진 두드러진 암석이다. 비록 탄산마그네슘이 자연에서 대부분의 지질학적 구조에서 미량 원소(minor trace)의 형태로 풍부하게 존재하지만, 탄산마그네슘은 경제적으로 사용가능한 광상(deposit)에서 단광물성(monomineralic) 마그네사이트로는 거의 존재하지 않는다. 사실, 세계에는 실질적으로 단 두 종류의 마그네사이트 광상이 있다: 세계 매장량의 90%를 구성하며 해양의 기반 침전물(platform sediments) 내의 거의 단광물성의 렌즈들(lenses)을 형성하는 Vietsch 형 스파라이트질 마그네사이트, 그리고 덜 흔하지만 가치가 높은, 고품질의 Kraubath 형 마그네사이트이다. Kraubath형은 은정질(cryptocrystalline) "뼈(bone)" 마그네사이트의 광맥(veins, 300~400 미터 깊이) 및 망상광맥(80 미터 깊이)으로 구성되며, 종종 겔-마그네사이트라고도 불린다. 이것은 보통 사문석(serpentine,

(Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄) 및 감람석(olivine, (Mg,Fe)₂SiO₄) 광물과 같은 초고철질 암석 구조와 함께 나타난다. Kraubath 형 마그네사이트의 형성은 중간 온도의 수열 액체 및 저염분을 가진 CO₂ 가 초고철질 암석과 반응하는 소위 후생성-수열 경로를 통해 발생하는 것으로 제안된다. 초고철질 암석의 분해로부터 유래되는 규소와 철의 대부분은 표면으로 수송되며 반면에 마그네사이트 광맥은 그 자리에서 겔로 침전된다.

[0007] 자연에서, 탄산마그네슘은 거정질 또는 은정질의 두 물리적 형태로 존재한다. 은정질 형태는 또한 종종 지질학 자들에 의해 비정질 또는 겔 마그네사이트로 불리나, 이는 단지 결정자의 크기가 광학 현미경으로 관찰되기에는 너무 작을 뿐 X-선 비정질이 아니기 때문에, 응력을 받아야 한다. 이하에서는 용어 비정질은 X-선 비정질을 의미하는 것으로 해석된다.

[0008] X-선 비정질 마그네사이트는 300℃ 또는 그 이상의 온도에서 결정형 수화 탄산마그네슘이 열분해되는 것에 의해 관찰되어 왔다. 그러한 마그네사이트들은, 그러나, 카보네이트 결합이 재수화시에 약해지는 것에서 볼 수 있는 바와 같이 습한 분위기에서의 장시간 보존에 안정적이지 않다. 이러한 약화는 350℃ 또는 그 이상에서의 시차 열중량분석법(differential Thermogravimetric measurement, dTGA)의 디카보네이션 피크가 숄더(shoulder)로 전개되거나 두 개 이상의 피크로 나뉘지고 또한 낮은 온도로 이동된다는 사실에서 뒷받침된다.

[0009] 흥미롭게도, 마그네사이트는 지질학자들뿐만이 아니라 화학자들에서도 논란을 유발하여 왔다. 무수 MgCO₃은 높은 온도에서 쉽게 제조될 수 있다. 그러나 수많은 저자들은 실온과 대기압 하에서 중탄산마그네슘(magnesium bicarbonate) 용액으로부터 무수 탄산마그네슘을 침전시키려는 시도가 성공적이지 못했다고 기술하였다. 대신에, 수화 탄산마그네슘 또는 하나 이상의 더욱 복잡한 염기성 탄산마그네슘이 그러한 조건에서 침전되었으며 이는 "마그네사이트 문제"라고 이름붙여졌다.

[0010] 1999년에, 400℃의 대기압에서 결정질 마그네사이트를 만드는 성공적인 시도가 탄산칼슘 및 요소를 함유한 인조 바닷물 현탁액을 이용하여 탄산염이 침전되는 동안 이산화탄소 기포를 발생시키고 이어서 회석 암모니아를 용해시키고 적정하는 것을 제시하였다. 침전물은 X-선 회절에 의하여 결정질 마그네사이트로 밝혀졌으며, 아라고나이트(CaCO₃) 및 가능한 방해석(CaCO₃)의 트레이스가 회절도(diffraction)에 나타났다. 이 실험은 반복되어 왔으며, 아라고나이트 및 디핀자이트(dypingite, (Mg₅(CO₃)₄(OH) · 5H₂O)의 트레이스를 포함하는 마그네사이트로 구성되어 침전되었다. 상기 실험 모두에서 마그네사이트는 14 용해-침전 사이클 후에 형성되었다.

[0011] 탄산마그네슘은 또한 1900년대 초기에 비수성 용매 내에서 합성하는 것이 시도되었다. 그러나 MgO의 메탄올 현탁액에 이산화탄소 기체를 통과시키는 것에 의해서는 마그네슘 디메틸 카보네이트 Mg(OCO)(OCH₃)₂가 더 잘 형성되기 때문에 탄산마그네슘이 수득될 수 없는 것으로 결론지어졌다.

[0012] 이어진 연구들은 MgO가 메탄올 내에서 이산화탄소와 반응할 때 디메틸 카보네이트 착물을 우선적으로 형성한다는 가정을 단지 반복하는 것이었다. 칼슘, 바륨, 스트론튬과 같은 다른 회토류 금속의 탄산염들은 이들 각각의 산화물의 알콜성 현탁액에 이산화탄소를 통과시킴으로써 즉시 얻어지기 때문에, 이러한 결과는 특히 이상한 것이었다.

[0013] 상기 언급한 탄산마그네슘의 산업상 이용가능성 및 그들의 비독성 특성의 관점에서, 다양한 응용 분야에서 탄산마그네슘의 사용을 확장시키기 위한 탄산마그네슘 및 이들의 제조 방법의 추가적인 향상이 필요하다. 또한, 종래에 개시된 탄산마그네슘 함유 물질에서 현재 찾아볼 수 없는 구조와 기능적 특성을 가지는 새로운 탄산마그네슘의 종류를 도입함으로써 새로운 산업상 이용가능성을 열고 이미 존재하는 응용분야에서 향상된 기능성을 나타낼 것이라고 예측된다. 산업적인 유인을 가지기 위해, 향상의 영역은 물 수축 특정, 다공성, 비표면적, 물질의 장기간 안정성 및 제조 비용 등을 포함한다.

[0014] 우리가 아는 한, 결정질 탄산마그네슘 및 열분해에 의해 생산된 X-선 비정질을 기술한 보고서 중 어디에도 마이크로(micro) 및/또는 메조 세공(meso pores)을 함유하는 탄산마그네슘이 개시되어 있는 선행 문헌은 없다. 약학적 등급의 탄산마그네슘인 하이드로마그네사이트 (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 5H₂O))에 대해 수행된 질소 수축 분석에서는, 물질이 마이크로 세공 범위에서는 다공질이 없었으며, 분말 입자들 내부가 아닌 사이에 약간의 메조 세공이 발견되었으며, 이는 아래의 도면 및 실시예에서 증명된다.

[0015] 탄산마그네슘은 상기 언급한 응용분야, 예를 들어 습한 기후에서 식용 소금이 자유롭게 흐르도록 하고 그리고 암벽 등반에서 그립 보조제와 같은 응용 분야에서 건조제 특성으로 잘 알려져 있다. 현존하는 탄산마그네슘은 약 70% 또는 그 이상의 상대습도(RH)의 실온에서 주로 수분을 흡수하며, 낮은 RH에서는 좋은 수분 흡수제로 알

려져 있지는 않다.

[0016] 현재 알려진 비정질 그리고 무수 탄산마그네슘, 즉 결정질 수화 탄산마그네슘의 열분해로 제조된 것의 안정성은 습한 환경에서 보관할 때 제한적인 것으로 알려져 있다. 그러한 물질의 카보네이트 결합은 100% 습도에서 2 주간 보관한 후에 보통 약해지며, 원래의 물질 구조 및 특성의 회복을 방해한다.

발명의 내용

[0017] 본 발명의 일 목적은, 예를 들어 수분 수착 및 약물 전달 및 여기에 예시되는 다른 응용분야에서 사용되는 다른 종류의 물질들 뿐만 아니라 다른 탄산염과 비교하여, 예를 들어, 표면적, 마이크로 및 메조 세공 용적, 수분 수착 특성 및 재생 특성뿐만 아니라 보관 안정성과 관련하여 향상된 특성을 가지는 탄산마그네슘 기재 물질의 신규한 군(group)을 제공하기 위한 것이다. 산업적으로 실행가능한 이러한 탄산마그네슘 기재 물질의 제조 방법을 제공하는 것이 추가적인 목적이다.

[0018] 여기에서 마이크로 세공은 10 nm 미만의 직경을 가지는 세공을 말하며, 메조세공은 종래에 사용된 2-50 nm 범위 대신 10 내지 100 nm의 직경을 가지는 세공을 말한다. 따라서, 마이크로 다공질은 10 nm 미만의 직경을 가지는 마이크로 세공을 포함하는 물질을 말하고 그리고 메조포로스는 10 내지 100 nm의 직경을 가지는 메조 세공을 포함하는 물질을 말한다.

[0019] 놀랍게도, 낮은 RH에서도 독특한 수분 수착 특성을 가지는 무수, 비정질, 마이크로 다공질, 고비표면적 탄산마그네슘이 낮은 온도에서 Mg-함유 전구체로부터 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 탄산마그네슘은 현탁액, 겔 또는 분말 형태로도 제조될 수 있다. 제조된 탄산마그네슘은 보고된 어떠한 다른 탄산마그네슘 물질보다도 훨씬 큰 비표면적을 가지며 상당한 비율의 마이크로 세공, 즉 직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 포함한다. 상기 신규 물질은 종래에 기술된 비정질 탄산마그네슘 물질과 비교하여 높은 RH에서 보관시에 더욱 긴 기간 동안 안정하다. 추가로, 생산된 탄산마그네슘이 특히 낮은 RH에서 우수한 수분 수착 특성을 가진다는 것을 발견하였으며, 이는 많은 산업상 응용분야에서 크게 유리한 것이다. 아래에 상기 물질의 다른 장점들이 구체적으로 기술되어 있다. 종래에 개시된 탄산마그네슘 함유 물질들에서 현재 찾을 수 없는 구조적 및 기능적 특성을 가지는 새로운 종류의 탄산마그네슘 함유 물질의 도입은 새로운 산업상 응용분야 및 이미 존재하는 응용분야에서의 기능성의 향상을 이끌어낼 것이라고 기대된다.

[0020] 본 발명에 따른 탄산마그네슘은 X-선 비정질(X-ray amorphous), 무수이고, 직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 적어도 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 적어도 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 적어도 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 그리고 직경이 10 nm 미만인 세공들의 누적 세공 용적이 최대 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 또는 더욱 바람직하게는 최대 $2 \text{ cm}^3/\text{g}$, 또는 가장 바람직하게는 최대 $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다. 당업자에게 평가된 것과 같이, 본 발명에 따른 마이크로 및 메조 세공의 특유의 분포는 다른 파라미터로 기술될 수 있으며 여기에 기술된 것 외에도 다른 종류의 측정 방법에 기반할 수 있다.

[0021] 그러한 세공 용적은 질소 수착 등온선의 밀도 함수 이론(Density Functional Theory, DFT) 분석에 의해 측정되며, 상기 세공 크기 분포는 슬릿-형태 세공 모델이라고 가정한 DFT 방법을 이용한 질소 등온선으로부터 유래한다. 본 발명에 따른 탄산마그네슘은 추가적으로 적어도 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 적어도 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 적어도 $240 \text{ m}^2/\text{g}$, 더욱더욱 바람직하게는 적어도 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 가장 바람직하게는 적어도 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(SSAs)을 나타내며, 비표면적은 최대 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 가장 바람직하게는 최대 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 상기 비표면적은 질소 수착 등온선의 BET 분석으로부터 측정될 수 있다.

[0022] 본 발명의 고 비표면적, 다공질, 비정질 및 무수 탄산마그네슘을 제조하는 방법은, 예를 들어 MgO와 같은 무기 마그네슘 화합물을 이산화탄소 분위기에서 알콜과 반응시키는 것을 포함한다. 압력은 바람직하게는 1 내지 3 bar이고, 온도는 40 °C 내지 상기 액체의 비점이다. 상기 방법은 아래의 단계들로 실시될 수 있다:

[0023] [단계 1] Mg-함유 전구체와 알콜-함유 액체를 반응기 내에서 혼합하고,

[0024] - 상기 혼합은 바람직하게는 연속적인 교반 하에서 수행되며 상기 혼합물의 농도는 바람직하게는 액체 특성이다. 이 단계 도중에, 상기 혼합물의 성분들이 반응하여 이후에 이산화탄소와 상호작용할 수 있는 하나 또는 수 종의 중간체를 형성한다.

- [0025] - 상기 혼합물은 바람직하게는 상기 혼합물 내의 상기 성분들 간의 반응을 촉진하기 위하여 가열된다. 40℃와 상기 액체의 비점 사이의 온도가 상기 반응이 일어나기 위해 바람직하나, 상기 액체의 비점까지의 더욱 낮은 온도도 반응을 덜 종료시키기에 충분하다.
- [0026] - 전형적으로 50℃에서 3 시간 내지 24 시간, 액체 용적는 100 내지 3000 ml이다.
- [0027] **[단계 2]** 상기 혼합물을 이산화탄소와 반응시킨다. 이 단계에서, 단계 1에서 생성된 상기 중간체 생성물은 이산화탄소와 반응하여 하나 또는 수 종의 탄산 중간체 생성물을 형성한다.
- [0028] - 이 단계는 상기 액체의 비점 내지 비점의 범위의 온도, 그리고 0.001 내지 200 bar의 이산화탄소 압력에서 수행될 수 있다. 그러나, 30 ℃ 미만의 온도 및 5 bar 미만의 압력이 상기 중간체 생성물의 탄산화(carbonation)에 유리하다.
- [0029] - 이 단계 도중에, 탄산 중간체 생성물은 반응기 내에서 겔을 형성할 수 있고, 전형적으로 이는 단계 2에서 이산화탄소 압력이 1 bar이고 온도가 20 ℃인 경우 4 내지 6 일 후에 발생된다.
- [0030] **[단계 3]** 상기 물질을 응고 및 건조시킨다.
- [0031] - 고체 물질을 얻기 위해 단계 2 동안 상기 반응기 내에서 형성된 상기 액체 또는 겔이 건조되고 그리고 단계 2에서 형성된 탄산 중간체 생성물은 무수 탄산마그네슘으로 변환된다.
- [0032] - 온도는 60 ℃ 내지 300 ℃이다.
- [0033] - 단계 1 및 2에서 형성된 중간체에 따라서, 단계 중의 물의 존재가 가수분해를 통해 탄산마그네슘으로의 변화를 촉진할 수 있다.
- [0034] - 상기 건조 및 응고 공정은 분무 건조 또는 오븐 건조와 같은 기술을 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 의하여, 실온과 적어도 약 60% 초과 상대습도에서, 수 개월 또는 그 이상 안정적으로 보관할 수 있는, 비정질, 무수, 마이크로 다공질 및 고 비표면적 탄산마그네슘을 제공하는 것이 가능하다. 상기 신규 물질은 특히 낮은 상대습도에서 뛰어난 수분 수축 특성을 나타내며, 예를 들어 제올라이트 Y ($600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 실리카/알루미나 비율 5.2:1)와 같은 친수성 제올라이트의 특성과 비교해서도 비슷하거나 또는 더욱 우수하고, 또한 일반적으로 사용되는 건조제, 예를 들어 발연 실리카(Aerosil) 또는 결정질 하이드로마그네사이트보다도 우수하다. 수증기 소스를 갖춘 Micromeritics의 ASAP 2020을 이용하여 측정된 바와 같이, 상기 신규 탄산마그네슘 물질은 3% 상대습도의 실온에서 0.6 mmol 물/g 물질 이상의, 바람직하게는 0.7 mmol 물/g 물질 이상의, 더욱 바람직하게는 1 또는 2 mmol 물/g 물질 이상의, 가장 바람직하게는 3 mmol 물/g 물질 이상의 물을 흡수한다. 10% 상대습도의 실온에서는 1.5 mmol 물/g 물질 이상의, 바람직하게는 1.7 mmol 물/g 물질 이상의, 더욱 바람직하게는 2 mmol 물/g 물질 이상의, 가장 바람직하게는 4 또는 5 mmol 물/g 물질 이상의 물을 흡수하며 그리고 90% 상대습도의 실온에서는 10 mmol 물/g 물질 이상의, 더욱 바람직하게는 14 mmol 물/g 물질 이상의, 가장 바람직하게는 20 mmol 물/g 물질 이상의 물을 흡수한다. 또한 수분 보유 능력 및 재생(regeneration) 특성도 뛰어나다; 실온에서 수행된 수증기 탈착 분석 실험에서 상대습도가 90%에서 5%로 내려갔을 때 상기 신규 탄산마그네슘 물질에 흡수된 수분의 80 중량% 초과가 유지된 것이 확인되었다. 실온에서 수행된 수증기 탈착 분석 실험에서 상대습도가 90%에서 20%로 내려갔을 때 상기 신규 탄산마그네슘 물질에 흡수된 수분의 90 중량% 초과가 유지된 것이 추가로 확인되었다. 추가적인 실험에서는 상기 신규 탄산마그네슘 물질을 실온에서 적어도 7 일 동안 90% 초과 상대습도에서 보관한 후 상기 물질을 24 시간 미만 동안 단지 95℃에서 건조시켰을 때 수분 흡수 특성이 재생될 수 있는 것을 보여준다.
- [0036] 본 발명에 따른 비정질, 무수, 마이크로 다공질 및 고 비표면적 탄산마그네슘은, 예를 들어 특정 특성을 조정하기 위한 목적으로 다른 물질들과 혼합 또는 복합체 형태로 제공될 수 있다. 당업자에 의해 평가되는 바와 같이 최종 생성물 내에 불가피한 불순물과 중간체 생성물이 존재할 수 있다. 상기 물질의 나머지 부분은 임의의 비정질 또는 결정질, 유기 또는 무기 원소 또는 화합물일 수 있다. 그러한 다른 물질의 비제한적인 예시는 탄산칼슘, 결정질 탄산마그네슘, 염화나트륨, 질산마그네슘, 황화구리, 수산화인회석, 스트론튬 아세테이트, 아연 시트레이트와 같은 염류, 수산화마그네슘, 수산화스트론튬 및 수산화 실리콘과 같은 수산화물, 산화마그네슘, 산화철, 이산화규소, 산화알루미늄, 알루미늄규산염과 같은 산화물, 금, 은, 아연, 알루미늄과 같은 금속, 및 셀룰로오스, 거미 명주 및 합성 고분자와 같은 유기 화합물을 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일 측면에 따르면 본 발명의 탄산마그네슘은 제조되어 제습 공정의 기능적 물질로서 사용된다. 그러

한 제습 공정의 비제한적인 예시는 소위 드럼 건조기(drum dehumidifier) 내의 공기를 건조시키기 위한 수착 제습(sorption dehumidification)을 포함한다. 그러한 공정에서, 습한 공기는 제습기 내의 제습제로 작용하는 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체를 함유하는 로터를 통해 들어가서 건조 공기로서 나온다. 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체는 또한 상기 로터를 통과하는 기류를 증가시키기 위해 로터 내의 다공성 기질 내에 고정될 수 있고; 이 다공성 기질은 예를 들어 종이로부터 제조될 수 있다. 상기 물질을 재생시키기 위해, 뜨거운 (예를 들어, 70℃ 내지 300℃의 온도) 공기를 상기 로터의 부분을 통해 불어넣을 수 있다.

[0038] 본 발명의 추가적인 측면에 따르면 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체는 유기 용매를 위한 제습제로 사용될 수 있다. 상기 용매는 아세톤, 아세톤니트릴, 벤졸, 클로로포름, 시클로헥산, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 디이소프로필에테르, 디메틸포름아미드, 디옥세인, 아세트산의 에틸에스테르, 아세트산의 메틸에스테르, 에탄올, n-헥산, 메탄올, 이소프로판올, 피리딘, 테트라히드로퓨란, 톨루올, 자일톨로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0039] 본 발명의 다른 추가적인 측면에 의하면 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체는 분말의 제조 라인 및 습한 조건 하의 제품이 자유롭게 흐르게 하는 고결방지제로 사용될 수 있다. 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체는 파우더 베드의 제습에 의해 그 활성을 부여할 수 있다. 전형적인 예시는, 식품, 약제 및 고분자 산업의 생산 라인 및 식용 소금 및 밀가루와 같은 제품을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

[0040] 본 발명의 또 다른 추가적인 측면에 따르면 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 비독성 복합체는 정제화 중에 분말의 흐름을 향상시키기 위한 약학적 첨가제로 사용된다.

[0041] 본 발명의 또 다른 추가적인 측면에 따르면 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 비독성 복합체는 활성 약학적 성분들의 다공성 약제학적 담체로 사용된다. 상기 담체는 BSC 분류에 따른, 거의 용해되지 않는 II형 및 IV형 약제의 명백한 용해성을 향상시키는 데 특히 유용하다. 본 발명의 물질은 또한 수분-민감성 약제를 분해로부터 보호하는 약제학적 첨가제로 사용된다.

[0042] 본 발명의 추가적인 측면은 수분 민감성 물질을 수분과의 접촉으로부터 보호하기 위한 부형제로서의 약제학적 제제(formulation)의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 생산 및 용도를 포함한다. 상기 탄산마그네슘은 제제 내에서 수분 흡수원(moisture sink)로서 작용하고 상기 제제 내에 존재하는 수분을 흡수할 것이다.

[0043] 본 발명의 일 측면은 손 건조제로서 유용한 물질, 및 역도 및 클라이밍을 포함하는 스포츠 및 오락에서 그립(grip)을 향상시키기 위한 물질로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 생산 및 용도를 포함한다.

[0044] 본 발명의 또 다른 측면은 포장, 용기, 화물 등의 운송 및 보관 중에 건조를 위한 물질로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 생산 및 용도를 포함한다.

[0045] 본 발명의 다른 측면은 열 및/또는 음향 차단을 위해 사용되는 진공 차단 패널 내의 다공질 충전제로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 생산 및 용도를 포함한다.

[0046] 본 발명의 다른 측면은 수증기의 흡착에 의해 방출되는 에너지를 활용하는 열화학적 에너지 저장장치 내에서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 생산 및 용도를 포함한다. 그러한 열화학적 에너지 저장은, 이에 제한되지는 않으나, 식기세척기, 냉장고 및 온도 조절 장비를 포함하는 전기 기기에서 특히 유용하다.

[0047] 본 발명의 추가적인 측면에서 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체는 농업 응용분야에서 생산 및 사용된다. 그러한 응용분야의 비제한적인 예시는 해충 방제를 위한 방향유의 담체로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 용도를 포함한다. 상기 곤충 또는 벌레 퇴치 오일은 안정화되고 장기간 퇴치 효과를 위해 다공성 담체로부터 천천히 방출된다.

[0048] 본 발명의 다른 측면은 곡물 및 다른 종류의 식품의 대량 보관시 본 발명의 탄산마그네슘의 건조 효과를 이용함으로써 곤충, 벌레 및 다른 원치 않는 생물로부터 보호하기 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.

[0049] 본 발명의 또 다른 측면은 집, 건물 및 보관실/컨테이너에서 본 발명의 탄산마그네슘의 건조 효과를 이용함으로써 곤충, 벌레 및 다른 원치 않는 생물을 퇴치하기 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.

[0050] 본 발명의 추가적인 측면은 제제 내의 활성 성분에 영향을 미치는 습기를 방지하는 미생물 및 생균 제제에서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다. 수분 흡수원으로 작용함으로써, 탄산마

그네슘은 제제를 안정화시키고, 활성 성분에 영향을 미칠 수 있는 가능한 수분의 양을 최소화하고, 그리고 이의 분해를 억제한다.

- [0051] 본 발명의 추가적인 측면은, 이에 제한되지는 않지만 드라이 샴푸, 페이스 및 바디 파우더, 여드름 치료 또는 예방용 제제, 습진이 잘 생기는 피부를 위한 제제에 포함되는 화장품 및 약용 화장품 내의 기름, 지방 또는 땀 흡수제로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다. 여기에서 그리고 아래에서 용어 약용 화장품은 화장품과 약제의 조합을 말한다. 약용 화장품은, 따라서, 약제 또는 약품-유사 효과를 가지는 것으로 알려진 생물학적 활성 성분을 가지는 화장품이다.
- [0052] 본 발명의 추가적인 측면은 물질이 피부 보습 제품에 사용되는 경우 피부에 수분, 기름 또는 지방을 전달하기 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.
- [0053] 본 발명의 추가적인 측면은 피부로부터 불순물을 흡착할 뿐만 아니라 수렴제로써 작용하고 모공을 닫는데 도움을 주는 세척제로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.
- [0054] 본 발명의 추가적인 측면은 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체가 향기의 담체(carrier)로서 작용하는 향기 전달에서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다. 전형적인 응용분야는, 이에 제한되지는 않지만 화장품, 향수, 피부 관리 제품 및 가정 환경, 차, 창고, 산업용 건물, 폐기물 처리소, 하수 처리시설 및 공공 화장실에서의 냄새 제거 제품을 포함한다.
- [0055] 본 발명의 추가적인 측면은 화장품이 수분을 가지는 능력을 향상시키기 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체가 공중의 분자의 흡착제로 작용함으로써 원하지 않는 냄새를 유발하는 분자들을 흡수/흡착하는 공기 위생을 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다. 흡착 물질은 공기 필터 시스템에서 또는 독립적인 흡착제로 사용될 수 있다. 전형적인 응용분야는, 이에 제한되지는 않지만 가정의 냄새 방지 뿐만 아니라 차, 창고, 산업 건물, 폐기물 처리장, 하수 처리시설 및 공중 화장실에서의 냄새 방지로부터 선택된다. 비정질의 그리고 무수 탄산마그네슘은 증기를 흡착함으로써 그 활성을 보인다.
- [0057] 본 발명의 추가적인 측면은, 효모의 증식을 억제하기 위해 지오스민을 흡착하고 공기의 습기를 제거함으로써 거주공간 및 상업 시설의 효모 피해(yeast damage)를 예방하거나 치유하는 공기 위생을 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.
- [0058] 본 발명의 추가적인 측면은 화재 피해 이후의 공기 위생을 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.
- [0059] 본 발명의 추가적인 측면은 방화 물질로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.
- [0060] 본 발명의 추가적인 측면은, 이에 제한되지는 않지만 뼈 충전제(bone void filler), 치료제의 국소적 방출을 위한 디팟(depot) 약물 전달 시스템 및 전달체, 및 뼈 및 연골 회복 물질을 포함하는 응용 분야에서의 바이오 물질로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.
- [0061] 본 발명의 추가적인 측면은, 본 발명의 탄산마그네슘 및 이의 복합체가 흡착제로 사용되어 독성 폐기물을 수집하기 위한 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다. 이러한 응용 분야에서, 상기 물질은 독성 액체 위로 퍼지고 이어서 상기 물질 내로 흡수될 수 있다. 독소를 완전히 흡착한 다음에, 상기 물질은 제거되어 버려질 수 있다.
- [0062] 본 발명의 추가적인 측면에서, 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체는 오일 유출의 수집을 위해 생산되고 사용된다. 이러한 응용 분야에서, 상기 물질은 오일 위로 퍼지고 상기 물질이 상기 오일을 흡착한다. 상기 오일을 완전히 흡착한 후에, 상기 물질은 제거되고 상기 물질로부터 다른 곳으로 상기 오일이 회수될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 추가적인 측면은 필링(peeling) 또는 폴리싱(polishing) 분야에서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다. 그러한 분야의 비제한적인 예시는 얼굴 및 몸을 위한 필링 크림, 로션, 용액 등 및 폴리싱 특성을 가지는 치약 및 다른 구강 제제를 포함한다. 그러한 응용 분야에서 본 발명의 탄산마그네슘은 선택적으로 필링 또는 폴리싱 응용의 활성을 향상시키는 기능성 제제에 로드(load)될 수 있다. 그러한 제제의 비제한적인 예시는 밀가루, 미백제, 비타민, 레티노산, 트리클로로아세트산, 페놀, 예를 들어 글리

콜산과 같은 알파 히드록시산, 시트르산과 같은 과일산, 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산, 살리실산과 같은 베타 히드록시산을 포함한다.

[0064] 본 발명의 추가적인 측면은 잉크의 점성과 밀도를 조절하기 위한 탄산마그네슘의 용도로서의 본 발명의 탄산마그네슘 또는 이의 복합체의 제조 및 용도를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0065] 본 발명은 도면을 참조로 하여 구체적으로 기술될 것이다:

도 1은 본 발명의 탄산마그네슘의 XRD 회절 패턴을 나타내는 그래프로서, $2\theta \sim 30^\circ$ 의 할로(halo)는 적어도 하나의 비정질상의 존재를 나타내며 뾰족한 피크는 결정질 MgO에 속한다;

도 2는 본 발명의 탄산마그네슘의 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이며, $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 탄산염 작용기에 의한 것이고 100 cm^{-1} 에 중심이 있는 넓은 할로는 보손(Boson) 피크이다;

도 3은 본 발명의 탄산마그네슘의 TGA 및 dTGA/DTA 커브를 나타낸 그래프이며, 390°C 에서의 분해는 MgCO_3 와 관련된 것이고 이보다 빠른(즉, 더 낮은 온도에서 관찰되는) 분해는 남아있는 유기균들의 손실로 인한 것이다;

도 4는 본 발명의 탄산마그네슘의 dTGA 커브를 나타낸 그래프이며, 샘플은 100% 습도의 실온에서 나타난 기간 동안 보관되었고 약 440°C 에서 피크 위치의 어떠한 변화도 관찰되지 않았다;

도 5는 본 발명의 탄산마그네슘 (도에서 Upsalite로 이름붙여짐), $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 에어로실(Aerosil) 및 제올라이트 Y의 실온에서의 물 수착 등온선을 나타낸 그래프이다;

도 6은 본 발명의 탄산마그네슘의 질소 수착 등온선을 나타낸 그래프이다;

도 7은 하이드로마그네사이트 ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)의 질소 수착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 분포를 나타낸 그래프이며, 세공 크기 분포는 최대 약 3 nm이고 누적 세공 크기 분포는 98%의 세공 용적이 6 nm 미만의 직경을 가지는 세공으로 구성되었음을 나타낸다;

도 9는 본 발명의 탄산마그네슘의 XPS O_{1s} 피크를 나타내는 그래프로서, 533.5 eV의 피크는 MgCO_3 에 속하고 (곡선 맞춤의 검은 사각형), 531.0 eV의 피크는 MgO에 속하고 (곡선 맞춤의 검은 원) 그리고 535.6 eV의 피크는 표면의 흡수된 물에 속하고 (곡선 맞춤의 빈 삼각형); 검은 선은 기록된 스펙트럼(recorded spectrum)을 나타내고; 빈 사각형은 차감된(subtracted) 백그라운드이다;

도 10은 본 발명의 탄산마그네슘의 FTIR 스펙트럼을 나타내는 그래프이고, 3 개의 나타난 밴드들(1440 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 및 650 cm^{-1})은 모두 탄산염 작용기의 진동(due vibration)이다;

도 11은 본 발명의 탄산마그네슘의 XPS Mg_{2p} 피크를 나타내는 그래프이고, 52.1 eV의 피크는 MgCO_3 에 속하고 (곡선 맞춤의 검은 원) 그리고 검은 선은 기록된 스펙트럼이고 그리고 빈 사각형은 차감된(subtracted) 백그라운드이다;

도 12는 본 발명의 탄산마그네슘의 SEM 이미지이다;

도 13은 합성된 분말이 70°C 에서 7 일간 처리된 본 발명의 탄산마그네슘의 질소 수착 등온선을 나타내는 그래프이다 (실시예 2);

도 14는 합성된 분말이 70°C 에서 7 일간 처리된 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다 (실시예 2);

도 15는 분무-건조된 본 발명의 탄산마그네슘의 SEM 이미지이다;

도 16은 분무-건조된 본 발명의 탄산마그네슘의 실온에서의 물 수착 등온선을 나타내는 그래프이다;

도 17은 분무-건조된 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다;

도 18은 분무-건조된 본 발명의 탄산마그네슘의 질소 수착 등온선을 나타내는 그래프이다;

- 도 19는 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다 (실시예 4);
- 도 20은 실온에서 상이한 시간 동안 수증기로 포화된 밀봉된 용기 내에서 보관된 실시예 3에 따른 탄산마그네슘의 무게 증가를 나타낸 그래프이다;
- 도 21은 실시예 5에서 제조된 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다;
- 도 22는 실시예 6에서 제조된 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다;
- 도 23은 실시예 7에서 제조된 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다;
- 도 24는 실시예 8에서 제조된 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다;
- 도 25는 실시예 10에서 제조된 본 발명의 탄산마그네슘의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다;
- 도 26은 실시예 15에서 제조된 탄산마그네슘 물질의 질소 수착을 나타내는 그래프이다;
- 도 27은 실시예 15에서 제조된 탄산마그네슘 물질의 DFT-기반 세공 크기 분포를 나타내는 그래프이다;
- 도 28은 실시예 15에서 제조된 탄산마그네슘 물질의 수분 흡착을 나타내는 그래프이다;
- 도 29는 실시예 24에서 제조된 물질의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이며, 피크는 결정성 네스퀘호나이트에 해당한다;
- 도 30은 본 발명에 따른 탄산마그네슘의 대표적 샘플의 EGA 데이터를 나타낸 그래프이다;
- 도 31은 유기균의 분해와 연관된 세공 크기의 성장과 본 발명에 따른 탄산마그네슘으로부터의 H_2O , CO_2 및 H_2 의 전개를 보여주는 그래프이다;
- 도 32는 실시예 26에서 제조된 물질의 IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다;
- 도 33은 실시예 27에서 제조된 탄산마그네슘으로부터 흡수된 물을 제거하기 위해 필요한 재생 온도를 제올라이트와 비교하여 나타낸 그래프이다;
- 도 34는 실시예 28에서 제조된 소성한 탄산마그네슘 물질 (빈 등그라미로 표시된 곡선) 및 동일 실시예의 이부프로펜이 로드된 $MgCO_3$ -IBU 샘플 (검은 세모로 표시된 곡선)에서 기록된 등온선의 N_2 흡착 분석으로부터 수득된 세공 크기 분포 (a.u.에서 증가하는 세공 크기)를 나타낸 그래프이다.
- 도 35는 pH6.8에서 기록된, 유리 이부프로펜 (아래의 대쉬선)과 실시예 28에서 제조된 탄산마그네슘 내에 포함된 이부프로펜 (위의 실선)의 용해 프로필을 나타낸 그래프이다.
- 도 36은 실시예 29에서 제조된 소성된 본 발명의 탄산마그네슘의 실온에서의 물 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 본 발명은 우수한 수분 수착 특성을 가진 신규한 무수, 비정질, 마이크로 다공질, 고 비표면적의 탄산마그네슘에 관한 것이다. 본 명세서에 기재된 것과 같이, 상기 물질은 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 신규한 무수, 비정질, 마이크로 다공질, 고 비표면적(60 내지 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$)인 탄산마그네슘은 특정 성질을 가지도록, 다른 물질을 포함한 혼합물 또는 복합체로서 제공될 수 있다. 당업자에 의해 이해된 바와 같이, 불가피한 불순물 및 중간 생성물이 최종 생성물에 존재할 수 있다. 물질의 남아있는 부분은 비정질 또는 결정질이거나, 유기 또는 무기의 성분이나 화합물일 수 있다. 그러한 다른 물질은 염(salts)으로서 탄산칼슘(calcium carbonates), 결정질 탄산마그네슘(crystalline magnesium carbonates), 염화나트륨(sodium chloride), 질산마그네슘(magnesium nitrate), 황산구리(copper sulfate), 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite), 스트론튬아세테이트(strontium acetate), 시트르산 아연(zinc citrate)이고 수산화물(Hydroxides)로서 수산화마그네슘(magnesium hydroxide), 수산화스트론튬(strontium hydroxide) 및 수산화규소(silicon hydroxide)이고 산화물(oxides)로서 산화마그네슘(magnesium oxide), 산화철(iron oxide), 이산화규소(silicon dioxide), 산화알루미늄(aluminum oxide), 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)이며 금속으로서 금, 은, 아연 및 알루미늄이 있고 또한 유기 화합물로서 셀룰로오스, 거미 실크 및 합성 고분자 등을 포함하나 이에 의해 한정되지는 않는다.

- [0068] 다른 적절한 방법이 비정질 탄산마그네슘 물질을 확인 및 정량하기 위해 개별적으로 또는 결합하여 적용될 수 있다. 이러한 방법들은 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy; X선 광전자 분광법), 라만 분광법(Raman spectroscopy), XRD(x-ray diffraction; x-ray 회절), FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy; 푸리에 변환 적외분광법), NMR spectroscopy(nuclear magnetic resonance spectroscopy; 핵 자기 공명 분광법), ICP-MS(inductively coupled plasma mass spectrometry; 유도 결합 플라즈마 질량 분광법), EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy; 에너지 분산 X선 분광법), TEM(transmission electron microscopy; 투과 전자 현미경) ED(electron diffraction; 전자 회절) 및 TGA(Thermogravimetric analysis; 열 중량 분석)을 포함할 수 있으나 이에 의해 한정되지는 않는다. 하기 실시예 1에 기재된 바와 같이, 라만 분광법이 물질에서 비정질 탄산마그네슘의 존재를 확인하기 위해 사용될 수 있다(비정질 물질의 특징인 낮은 파수에서 Boson peak의 존재 및 탄산염 특징인 $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 대 피크로 확인). 물질에서 비정질 탄산마그네슘을 확인 및 정량화 하기 위해, XPS 분석이 다음과 같이 사용될 수 있다: 물질에서 탄산마그네슘 함량은 XPS를 사용한 원소 분석을 사용할 수 있고, 동일한 기술을 사용한 에너지 분해 스펙트럼 분석이 결정질 탄산마그네슘과 비정질 탄산마그네슘을 구별하기 위해 사용될 수 있다: 비정질 탄산마그네슘의 Mg 2s 오비탈에서 전자 결합 에너지는 $\sim 90.7\text{ eV}$ 이고 이에 반해 결정질 탄산마그네슘에서 결합 에너지는 일반적으로 91.5 eV 또는 그 이상이다. 구조수(structural water), 예를 들어 수화 탄산마그네슘의 존재는 하기 구현예의 하나에 기재된 것과 같이 01s 피크의 에너지 분해 XPS 분석을 통해 설명될 수 있다.
- [0069] 특히, 비정질 탄산마그네슘의 존재는 XRD에 의해 확인할 수 있다. XRD 측정에서 회절계(diffractometer)가 CuK α 방사선을 이용하는 경우, 비정질 탄산마그네슘은 약 25° 내지 40° 뿐만 아니라 약 10° 내지 20° 의 2θ 창에서 광범위한 광륜(halos) 또는 노이즈 평면 시그널을 가진다. 그러한 광륜의 예는 도 1에 나타내었다. 물질의 남아있는 부분이 비정질 탄산마그네슘보다 다른 물질로 구성된 경우(목적에서 소개된 것처럼 불순물 또는 다른 요소를 포함), 그러한 물질은, 결정질임을 나타내는 실시예 1 및 도 2에 나타난 것과 같이, XRD 패턴에서 피크를 가질 것이다.
- [0070] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 무수(anhydrous)이다. 본 발명에서 무수는 구조수가 물질의 벌크와 연관되어 있지 않음을 의미하나, 물 분자는 물질 표면에 단단하거나 느슨하게 결합되어 있을 수 있다. 본 명세서에서, 단단히 결합된 물은 비재생가능한 물(non-regenerable water)을 의미하는 것이 아니다(비정질 탄산마그네슘의 재생 흡습 능력에 관한 상세한 설명은 하기에서 설명한다). 구조수의 존재는 도 9에서 예시된 것처럼 진공하에서 표면의 스퍼터 클린을 수행하는 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 확인할 수 있다. 벌크에서 부족한 구조수는 01s 피크의 에너지 분해 분석으로 확인할 수 있다: 적절하게 조정된 01s 스펙트라는 MgCO_3 에 대응한 $\sim 533.5\text{ eV}$ 에서 피크를 가질 수 있으나 H_2O 또는 OH^- 기에 대응한 성분 피크는, 535.6 eV 부근에서 예측되는 표면에 흡수된 물 이에의 스펙트럼에서는 존재하지 않아야 한다.
- [0071] 본 발명에 따른 탄산마그네슘은 10 nm 보다 작은 직경인 세공의 누적 세공 용적이 최소 $0.018\text{ cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, 더 바람직하게는 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 이상 또는 더욱 바람직하게는 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 이상을 가지고 10 nm 보다 작은 직경인 기공의 누적 기공 용적이 최대 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 최대 $2\text{ cm}^3/\text{g}$, 더 바람직하게는 최대 $3\text{ cm}^3/\text{g}$ 을 가지며 이는 도 8, 14, 17, 19, 21, 22, 23, 24 및 25에 도시되었다.
- [0072] 상기 구현예에서 특정한 세공 크기 분포 및 누적 세공 용적은 도 8, 14, 17, 19, 21, 22, 23, 24 및 25에서 예시된 세공 형상에 대한 적정 가정의 흡착 등온선 상에 밀도 함수 이론(DFT) 계산법으로 측정될 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘에서 비정질도(amorphicity)와 마이크로 세공 존재의 결합은, 상기 구현예에서 특정한 것처럼, 물질의 수분 수착 특성에 중요한 것으로 여겨진다. 도 5 및 16에 명확하듯이, 본 발명의 비정질 탄산마그네슘은 탄산마그네슘의 약제학적 등급의 예와 비교하여 낮은 중간 RH(relative humidity; 상대 습도)에서 우수한 수분 수착능을 가지고 비정질 탄산마그네슘(결정질 하이드록시마그네사이트, 도 5 참조)는 10 nm 보다 작은 직경을 가진 세공 용적이 $0.018\text{ cm}^3/\text{g}$ 이하이다(도 28 참조).
- [0074] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 비표면적(specific surface areas)이 최소 $60\text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 최소 $100\text{ m}^2/\text{g}$, 더 바람직하게는 최소 $240\text{ m}^2/\text{g}$, 아주 바람직하게는 최소 $350\text{ m}^2/\text{g}$, 가장 바람직하게는 최소 $600\text{ m}^2/\text{g}$, 그리고 SSA 최대 $400\text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 최대 $800\text{ m}^2/\text{g}$, 더 바람직하게는 최대 $1000\text{ m}^2/\text{g}$, 아주 바람직하

계는 최대 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 그리고 가장 바람직하게는 최대 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

- [0075] 비표면적은 도 6 및 13에 도시한 것과 같이 질소 흡착 등온선(nitrogen adsorption isotherms)의 BET 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 더 구체적으로 다점 BET 분석을 질소의 비점에서 질소 등온선의 흡착 브랜치의 0.05 내지 0.3 범위의 상대 압력에서 수행한다. BET 평형이 상기 압력 범위에서 선형 기울기가 아니라면, BET 분석은 정확성을 위해 더 좁은 범위의 압력에서 수행되어야 할 것이다. 질소 흡착 분석은 70°C 에서 2일간 시료를 건조 후 Micromeritics사의 ASAP 2020 상에서 수행할 수 있다. 분석 전, 시료를 담은 샘플 튜브는 $10\mu\text{m Hg}$ 로 진공 설정되어 배기(evacuate)되고 램핑 속도 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 95°C 에서 10시간 동안 가열한다. 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘의 비표면적이 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 그 이상인 경우, 이는 제올라이트, 메소포러스 실리카, 금속 유기 골격 물질, 및 탄소 나노튜브와 같은 고 비표면적 물질의 배타적 클래스(exclusive class)와 대등한 것으로 주목할 만한 점이다.
- [0076] 큰 비표면적, 즉 거시적 고상 물질(macroscopic solid material)의 비표면적보다 큰 비표면적은 모든 산업에 유용하게 적용되고 표면 상호작용은 약물 전달, 촉매, 다양한 기체 및 액체의 흡수 등을 포함하여 모든 산업에서 중요하나 이에 의해 한정되는 것은 아니다. 통상의 기술자는 고 비표면적의 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘을 생산하는 것은 본 발명의 요약에서 언급한 바와 같은 분야의 범위에서 물질의 기능을 향상시킬 것이다.
- [0077] 통상의 기술자에게 어떠한 물질의 표면적이 상기 물질의 입자 크기를 감소시킴으로써 증가될 수 있는 점은 자명하다. 감소된 입자 크기는 XRD에 의해 관측된 물질의 비정질도를 또한 증가시킬 수 있다. 넓은 표면적 및 입자 크기의 감소로 인한 비정질도 스템밍(stemming)은 앞서 언급한 실시에만 아니라 다른 적용예에 있어서 탄산마그네슘의 적용에서 일반적으로 향상된 성질을 이끌도록 기대하지 않는다.
- [0078] 상기를 참조하여, 본 발명의 특정한 일 구현예에서 상기에서 설명한 표면적을 가지는 본 발명의 비정질 탄산마그네슘은 1% 이상의 크기 분포에서 구 직경이 37 nm 보다 작지 않는 동등성을 가진 입자를 구성한다.
- [0079] 본 발명의 물질에서 마이크로 세공의 존재와 또한 큰 표면적을 평가하는 다른 방법은 질소 흡착 등온선을 직접 연구하는 것이다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따라 본 발명의 비정질 탄산마그네슘은 질소 흡착 분석 동안에 STP, 질소 부분 압력 0.5에서 20 cm^3 질소/g 물질 이상, 바람직하게는 STP에서 25 cm^3 질소/g 물질 이상, 더 바람직하게는 STP에서 30 cm^3 질소/g 물질 이상, 아주 바람직하게는 STP에서 50 cm^3 질소/g 물질 이상, 아주 바람직하게는 STP에서 100 cm^3 질소/g 물질 이상, 아주 바람직하게는 STP에서 200 cm^3 질소/g 물질 이상, 아주 바람직하게는 STP에서 250 cm^3 질소/g 물질 이상을 흡수한다. 질소 흡착능은 도 6 및 13에 예시된 것처럼 가스 흡착 실험으로부터 확인한다.
- [0080] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 최장 13주 또는 그 이상 동안 저장이 안정하다. 실험은 실온 및 상대 습도 20% 이상에서 3-5개월 까지 그리고 심지어 더 길게 물질이 안정할 수 있다는 것을 나타내었다. 몇 실험에서 30%, 50%, 60%에서, 그리고 포화 수증기 분위기에서 밀봉된 습도 캐비닛에서 몇 개월 동안 물질이 안정함을 확인되었다. 탄산마그네슘 성분의 안정성은 도 3 및 4에 예시된 것처럼 차동 열중량 분석(Differential Thermogravimetric measurements; 또한 DTA 또는 dTGA 측정이라함)에 의해 약 350°C 에서 카보네이트의 분해 피크가 관측됨으로써 측정될 수 있다. 더 구체적으로 상기 분석은 Mettler Toledo사의 열중량 분석기인 TGA/SDTA851e 모델로 수행한다. 시료의 약 15 mg 을 불활성 알루미늄 컵에 넣고 실온에서 700°C 까지 기류 하에서 가열하며 분석하는 동안 온도 램핑 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다. 물질의 안정성은 수분함유 분위기에서 보관시 피크의 더딘 변화에 의해 그리고 피크의 위치가 낮은 온도(즉, $10\text{-}20^\circ\text{C}$ 보다 이상)를 향해 현저하게 이동하지 않는다는 사실에 의해 확인된다. 한편 고온으로의 피크의 이동은 그러나, 안정성의 증거로서 채택된다. 그러한 고온으로의 이동은 예를 들어 본 발명에 따른 건조 비정질 탄산마그네슘에서 수행된 실험, 도 3을 포화 증기에서 다른 시간동안 저장된 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘에서 수행된 그것, 도 4와 비교하는 경우 관찰될 수 있다. 한편, 불안정한 물질에서, 위 350°C 에서 탄산염 분해 피크는 낮은 온도를 향해서 숄더(shoulder)하거나 및/또는 둘 또는 그 이상의 피크로 쪼개지는 것이 예상되고 또한 저온을 향해서 이동하는데 즉, Botha et al. 2003에 기재된 탄산마그네슘 물질의 경우이다. 그 발명의 물질의 안정성은 예를 들어 습한 환경에서 사용될 때 산업적으로 호의적이고 그 발명에 기재된 것처럼 구조 변화, 이로 인한 기능상실 없이, 미리 연장된 기간에서(at prolonged time periods) 물질이 운송, 저장 및 그리고 높은 상대 습도에서 사용될 수 있는 것을 보장한다.
- [0081] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 25°C , RH 1% 에서, 0.3 mmol 물/g 물질 이상을 흡수한다. 몇 실험예에서, 0.8 이상 심지어 1.5 mmol 물/g 물질을 흡수한다. 도 5에 예시된 것처럼, 특정 실험예는 물질이 낮은 상대

습도에서 2.4 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하는 것을 나타내었다. 수증기 흡착 능력(water vapor adsorption ability)은 최소 48시간 동안 70 °C에서 물질을 1차 건조하고 그리고 도 5 및 16에 예시된 것처럼 수증기 흡착 실험을 수행하여 확인할 수 있다. 더 구체적으로 Micromeritics사의 수증기 원을 갖춘 ASAP 2020로 수행할 수 있다. 분석 전, 시료를 담은 샘플 튜브는 10 μ m Hg 진공 설정으로 배기되고 램핑 속도 1 °C/min로 95 °C에서 10 시간 동안 가열한다. 상기 측정은 샘플 튜브에 수증기를 투여하는 양을 증가하면서 낮은 RH에서 시작하여 25 °C에서 수행된다. 주어진 상대 습도에서 물질에 흡수된 수분량은 샘플 튜브에서 흡수된 수증기와 자유 수증기 사이의 평형이 도달할 때 측정한다. 이 경우 평형은 다음과 같이 정의한다: 평형 간격 당(1차 미분) 압력 변화가 간격 동안 평균 압력이 0.01% 보다 적으면 평형에 도달한다. 시간 간격은 측정 동안 50초로 설정한다. 실험의 일 특정 태양에서, 본 발명의 비정질 탄산마그네슘의 흡습 특성은 친수성 제올라이트, 즉 제올라이트 Y (600 m^2/g , 실리카/알루미나 비율 5.2:1)와 대등하거나 심지어 우수하고 일반적으로 사용되는 건조제, 즉 폼드 실리카(에어로실) 또는 결정 마그네사이트의 그것보다 역시 우수하다. 본 발명에 따른 그러한 물질의 실시예는 도 5에 도시되었다.

- [0082] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 25 °C, RH 2% 에서, 0.5 mmol 물/g 물질 이상을 흡수한다. 실험은 물질이 0.8 이상 또는 심지어 2.0 mmol 물/g 물질 보다 더 많이 흡수하며, 다른 실험은 3.5 mmol 물/g 물질 보다 더 많이 흡수하는 것을 나타낸다(예를 들어 도 5 참조). 수증기 수착능은 상기에 기재된 것처럼 확인되었다.
- [0083] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 25 °C, RH 5% 에서, 0.6 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하고 심지어 5.3 mmol 물/g 물질 보다 더 많이 흡수한다. 수증기 수착능은 상기에 기재된 것처럼 확인되었다.
- [0084] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 25 °C, RH 10% 에서, 1.0 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하고 심지어 6.3 mmol 물/g 물질 보다 더 많이 흡수한다. 수증기 수착능은 상기에 기재된 것처럼 확인되었다.
- [0085] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 25 °C, RH 20% 에서, 1.0 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하고 심지어 8.3 mmol 물/g 물질 보다 더 많이 흡수한다. 수증기 수착능은 상기에 기재된 것처럼 확인되었다.
- [0086] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 25 °C, RH 50% 에서, 1.5 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하고 심지어 10.3 mmol 물/g 물질 보다 더 많이 흡수한다. 수증기 수착능은 상기에 기재된 것처럼 확인되었다.
- [0087] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 25 °C, RH 90% 에서, 5.0 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하고 심지어 13.5 mmol 물/g 물질 보다 더 많이 흡수한다. 수증기 수착능은 상기에 기재된 것처럼 확인되었다.
- [0088] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 도 5 및 16에서 예시된 바와 같이 25 °C에서 수증기 흡착 분석을 하는 동안 RH가 90%에서 5%까지 낮아질 때 흡수된 수분의 30% 이상을 저장한다. 전형적으로 물질은 흡수된 수분의 50 중량% 또는 60 중량% 보다 많이 저장하고 그리고 심지어 흡수된 수분의 80 중량% 보다 많이 저장한다. 더 구체적으로 상기 분석은 샘플 튜브에서 수증기압을 낮춤으로써 상기에서 언급한 수증기 흡착 분석을 즉시 수행한다. 흡착 분석은 샘플 튜브에서 일단 RH가 평형에 도달하고 적어도 94% 평형에 도달한 후 시작할 수 있다. 흡착 분석 동안, 시료 튜브에서 RH는 단계적으로 감소하고 흡착된(탈리된) 수분량은 특정 상대 습도에서 측정한다. 주어진 상대 습도에서 물질로부터 흡착된 수분량은 샘플 튜브에서 흡수된 물과 자유 수증기 사이의 평형이 도달할 때 측정한다. 이 경우 평형은 다음과 같이 정의한다: 평형 간격 당(1차 미분) 압력 변화가 간격 동안 평균 압력이 0.01% 보다 적으면 평형에 도달한다. 시간 간격은 측정하는 동안 50초로 설정한다.
- [0089] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 도 5 및 16에서 예시된 바와 같이 25 °C에서 수증기 흡착 분석을 하는 동안 RH가 90%에서 20%까지 낮아질 때 흡수된 수분의 30% 이상을 저장한다. 수증기 유지성은 상기에 기재된 바와 같이 확인되었다.
- [0090] 상기 구현예에서 기재된 바와 같이, 흡습 후 상대 습도 저하시 구조체에서 수분을 유지하는 능력은 본 발명에 따른 물질의 매우 유리한 특성이고 오히려 도 5에 예시된 것처럼 흡습제(moisture adsorbents) 중에서 가장 독특하다. 통상의 기술자는, 흡수 이후 고의 또는 임의로 주변 습도를 낮춤으로써 수분이 주위 환경으로 방출되는 것을 방지하여 습도를 낮춰 수행될 때, 본 발명의 물질이 흡수된 수분이 나가지 못하도록 하는 것을 예측할 것이다. 하기에 명확히 할 것이지만, 물질의 흡습 특성을 재생하도록 구조체에서 흡수된 수분을 방출하기 위해 보조 에너지 투입만이 필요한 점은 본 발명의 물질의 추가적인 유용한 성질인데 즉, 수분 흡수 물질의 에너지 효율 재생을 위하기 때문이다.
- [0091] 본 발명의 비정질 탄산마그네슘의 수분 수착 특성은 실온에서 최소 7일 동안 90% RH보다 더 높은 RH에서 물질을 저장한 후 재생될 수 있다. 이는 250 °C 고온에서 또는 더 바람직하게는 150 °C에서, 더욱 바람직하게는 100 °C

에서, 가장 바람직하게는 95 °C 또는 그 이하에서 물질을 건조함으로써 수행될 수 있다. 통상의 기술자는 물질을 충분히 건조하기 위해 필요한 시간을 결정할 수 있고 장시간의 건조 시간은 낮은 건조 온도에서 필요하다는 것을 알 수 있다. 건조 절차동안 물질에 진공을 적용하는 것은 당연히 물질로부터 흡수된 물을 제거하는데 필요한 시간을 증가시킬 것이다. 예를 들면, 95 °C, 10 μm Hg 설정된 진공 하에서 물질 0.2 g을 건조시, 건조 시간은 전형적으로 5일 또는 그보다 짧다. 실험은 건조 시간이 2일 그리고 심지어 단지 20시간 또는 그 이하임을 나타낸다.

[0092] 본 발명의 물질의 수분 수착 특성은 상기에 기재된 수분 수착 특성의 적어도 하나가 여전히 유효하다는 것을 확인할 수 있다[수착 특성(adsorption properties)은 1%, 2%, 5% 10%, 20% 및 50% RH 및/또는 흡착 특성은 90% RH 이하이고 그리고 탈착 특성(desorption properties)은 90% RH 내지 5% 및/또는 탈착 특성은 90% RH 내지 20% RH]이다.

[0093] 반응 메커니즘에 대한 이론적 논의

[0094] 본 발명에 따른 비정질 및 마이크로 세공 탄산마그네슘, Mg_xCO_y 는, 여기서 $x=1-2$ 및 $y=3-4$, 메탄올에서 MgO 및 CO_2 (마일드하게 가압)의 반응물을 건조하여 수득한다. 여기에 기재된 Mg_xCO_y 물질은 비정질이고 그리고 Mg_xCO_y 의 여러 몇몇 비정질 복합체들을 구별할 수 없기 때문에 바람직하게는 $x=1$ 및 $y=3$ 이지만 $MgCO_3$, $MgCO_3 \cdot MgO$, 및 Mg_2CO_4 그리고 그들의 조합뿐 아니라 그들의 용매화들을 포함한다.

[0095] 간략히 하기 위해, 알콜에서 MgO 및 CO_2 로부터 탄산마그네슘 형성의 기본 반응은 하기 식에 의해 수행될 수 있다.



[0098] 그러나, 고체 MgO 및 기체 CO_2 의 반응은 쉽게 진행되지 않거나 너무 느리고, 통상의 기술자는 실제 반응식은 훨씬 더 복잡하며 알콜 상에서 형성되는 몇 중요 중간체를 포함하는 것을 이해할 것이다. 이들 중요 중간체의 역할을 고려하여, 아래 강조할 것임, 통상의 기술자는 금속 Mg 또는 무기 또는 유기 화합물을 포함하는 몇몇 Mg를 포함하는 여러 방법으로, 즉 MgO를 직접 사용하지 않고, 수득할 수 있는 최종물, 즉 Mg_xCO_y 를 예측할 것이다. 따라서, 여기에 제안된 반응은 조건을 제한하는 식이 되어서는 안 된다.

[0099] 다시 말해서, 알콜에서 알칼리 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물은 알콜 결정화(alcohol of crystallization)를 가진 산화물, 즉 $MeO \cdot nROH$ 를 형성한다. 알콜에 용해될 때, MgO는 알콜레이트[alcoholates; 또한 알콕사이드(alcoxides)라 함]을 형성한다.



[0101] 위의 양 방향 화살표 및 본문의 그 밖의 것들은 \rightleftharpoons 로서 해석되고 이는 가역반응을 의미한다.

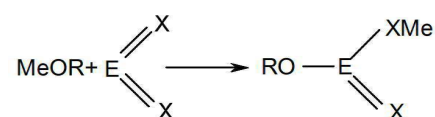
[0102] ROH는 지방족(aliphatic), 알케닐(alkenyl), 방향족(aromatic), 1차(primary) 알콜, 2차(secondary) 알콜, 3차(tertiary) 알콜뿐 아니라 글리콜(glycol) 또는 폴리올(polyol)을 포함하는 알콜 종류를 의미한다. Mg 알콜레이트(Mg alcoholate)와 Mg 수산화알콜레이트(Mg hydroxyalcoholate)는 반응 과정에 따라 형성될 수 있다. 여기 지시된 반응 절차는 $CaO-C_2H_5OH-H_2O$ 계에서 동위원소 교환에 의해 확인되었다. 알콜+물에서 알칼리 토금속 산화물의 3차 시스템은 $Me(OR)_2$ 또는 $Me(OH)(OR) \cdot nROH$ 을 포함할 뿐 아니라, 상기 반응으로부터 기대되는, $Me(OH)_2 \cdot nROH$ 을 포함하여 다양한 조성물의 복합 단계 다이어그램을 나타낼 수 있다. 따라서, 통상의 기술자는 3차 혼합물의 구성의 적절한 비와 시스템 및 인시츄(in situ)에서 본 화합물 및 이들의 용매화물의 가수분해 능력을 고려함으로써 여기 기재된 Mg_xCO_y 가 상기 임의의 중간체로부터 수득될 수 있다는 것을 예측할 것이다. 시료의 FTIR 분석은 시스템에서 $Mg(OH)_2 \cdot nROH$ 의 존재를 밝히지 않는다.

[0103] 여기 기재된 탄산마그네슘을 연구하는 동안, CO_2 가압 전 또는 가압 하에서, 알콜에서 MgO를 가열하는 것 즉, 50 °C에서 높은 수득물로 $MgOHOCH_3$ 을 얻는데 유리하며 이는 반응에서 중간체로 여겨진다.

[0104] Mg 알콜레이트는 중요 중간체로 여겨지며, 통상의 기술자는 Mg 알콜레이트가 또한 다른 화학 반응으로 수득될

수 있으며 이에 한정되지 않는 것을 자각할 것이다.

- [0105] -금속 Mg 및 알콜 반응;
- [0106] -Mg(OH)₂ 및 알콜 반응;
- [0107] -용매인 액체 NH₃에서 Mg 아민 및 알콜 반응;
- [0108] -Mg를 포함하는 Mg 수산화물(hydride), 탄화물(carbide), 질화물(nitride), 아마이드(amide), 설퍼드(sulfide) 또는 유기금속 화합물의 분해(Decomposition);
- [0109] -Mg 염 및 다른 금속 알콕사이드의 복분해(Metatheses);
- [0110] -신규 알콕사이드 합성을 위한 알콕사이드 및 알콜의 복분해;
- [0111] -알킬 유도체 및 산소의 산화;
- [0112] -카보닐-함유 화합물의 환원;
- [0113] -예를 들면 애노드로서 금속 Mg를 사용하여 알콜에서 전기화학 반응 또는 Mg 염의 전기분해.
- [0114] 금속의 알콕사이드는 습기, 공기 및 이산화탄소에 매우 민감하고 "강 염기"로서 작용한다. 따라서 산 및 그들의 무수물 모두와 상호작용할 수 있다.
- [0115] 알콕사이드와 알콜의 전형적인 반응은 다음과 같다:



- [0116]
- [0117] 여기서, E=C 또는 S, 및 X=O 또는 S; 및 Me=Li, K, Na, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl.
- [0118] CO₂와 상호작용시, Mg 메탈레이트(Mg methylate)는 Mg 디메틸카보네이트(Mg dimethylcarbonate)를 형성할 수 있다.
- [0119] $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$
- [0120] Mg 디메틸카보네이트는 히드록시기가 메톡시기로 치환된 점을 제외하고는 Mg 히드로카보네이트(Mg hydrocarbonate)와 유사하고 따라서 산 및 물에 대해 유사하게 반응한다. Mg 디메틸카보네이트의 구조가 존재할 것으로 예상되는,
- [0121] $\text{HO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$
- [0122] Mg의 모노메틸 히드록시카보네이트(monomethyl hydroxycarbonate) 염이 기재되지 않았음이 언급되어야 한다. Mg의 모노메틸 히드록시카보네이트는 이하에 기재된 마이크로 및/또는 메조 세공 Mg_xCO_y를 제조하는데 중요한 중간체이다.
- [0123] 다른 잠재적으로 중요한 중간체는 헤미카보닉 산(hemicarbonic acid) HOCOOR이다. 헤미카보닉 산의 형성의 중요성은 다음 식의 가능성을 고려하여 강조된다:
- [0124] $\text{MgO} + \text{HOCOOR} \rightarrow \text{HOMgOCOOR}$
- [0125] 본 물질의 연구 동안 알콜에서 MgO를 포함하는 반응 바젤에 CO₂ 가스 압력(1-12 bar)이 중요하다는 것이 명확해지고 이는 다음 식을 잠재적으로 강조한다:
- [0126] $\text{ROH} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HOCOOR}$ (압력)
- [0127] CO₂-알콜 계에서 헤미카보닉 산의 형성은 초임계 유체에서 70-100 바(bar), 20-40 °C에서 2일 동안, 산류를 잡기 위해 프로브로서 디아조디페닐메탄(diazodiphenylmethane)과 함께 작용시켜 나타난다. 이러한 결과는 알콜의 상동 행(homologous row)에서 헤미카보닉 산 형성 비가 메탄올에서 가장 빠르고 사차-부탄올에서 가장 느림을

보여준다.

[0128] 통상의 기술자는 또한 유기용매 예를 들면 디메틸 에터에서, 모노메틸카보네이트와 작용하여 헤미카보닉 산이 형성될 수 있는 것을 이해할 것이다,

[0129] $\text{MeOCOOCH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HOCOOCH}_3 + \text{MeCl}$

[0130] 이는 지금까지 이 반응에 대해 공개된 바 없지만, 이가(bivalent) Me (Mg, Ca, Sr, Ba 등) 디메틸카보네이트가 물과 상호작용하여 -인시츄에서 형성되거나 또는 화학양론적으로 첨가되어- 모노메틸 히드록시카보닉 염 및 헤미카보닉 산이 수득될 수 있다는 것을 기대하도록 한다.

[0131] $\text{Me}(\text{OCOOCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCOOCH}_3 + \text{HOMeOCOOCH}_3$

[0132] 헤미카보닉 산의 알킬에스터는, 따라서, 여기 기재된 Mg_xCO_y 의 형성에 중요 중간체이다.

[0133] 오쏘 카보닉 산(Orthocarbonic acid), $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_4$ 는 자유 산 또는 염의 형태로 단독으로 존재하거나 에스터 형태 즉, $\text{C}(\text{OR})_4$, 또는 치환된 에스터-염 복합체, 예를 들면 NaCOF_3 으로 존재하고 있는 것으로 알려진 또 다른 중요 중간체이다. 그러나, 수많은 연산 모델들은 오쏘 카보닉 산의 염이 존재하는 것을 나타내었다. 오쏘 카보닉 산 $\text{C}(\text{OR})_4$ 의 에스터는 Sn, Tl, 또는 Cu의 알콕사이드로부터 제조될 수 있다. 특히, 일가(monovalent) 금속 Tl, Cu 에서, 알콕사이드 및 이황화탄소의 상기 반응은 다음과 같다:

[0134] $4\text{MeOR} + \text{CS}_2 \rightarrow \text{C}(\text{OR})_4 + 2\text{Me}_2\text{S}$

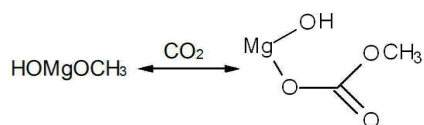
[0135] 치환된 탄소 칼코젠(chalcogenides)을 갖는 산 무수물로서 CS_2 및 CO_2 의 유사성을 고려하여, 오쏘 카보닉 산 에스터 및 그의 염, 즉 COMe_4 (일가 금속) 및 COMe_2 (이가 금속)와 관련한 반응 메커니즘은 따라서 증명된 바 없다. 또한 CO_2 가 CS_2 대신 사용되는 경우, 위에 언급한 것처럼 금속 황화물과 유사하게 형성된 최종 수득물은 금속 산화물을 포함할 것이다.

[0136] 이는 위의 고려사항에서 유추하는데, MgO , CO_2 , 및 알코올의 마일드하게 가압한 혼합물은 농도, 압력 및 온도 등의 시스템을 변화시킴으로써 이동될 수 있는 평형에서 다른 중간체의 다소 복잡한 각테일을 나타낸다. FTIR-분석을 통해 다음 두 개의 중간체, MgOHCOCH_3 및 HOMgOCOOCH_3 를 명확히 탐지한다.

[0137] 따라서, 다음 연쇄 반응은, 메탄올의 경우, 여기에 기재된 Mg_xCO_y 물질을 형성하는데 유리하다.

[0138] 경로 1 (모노메틸 히드록시카보네이트 경로):

[0139] $\text{MgO} + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{MgOHCOCH}_3$



[0140]

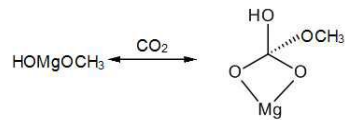
[0141] 경로 2 (헤미카보닉 산 경로):

[0142] $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCOOH}$

[0143] $\text{MgO} + \text{HOCOOCH}_3 \leftrightarrow \text{HOMgOCOOCH}_3$ (위에서 언급)

[0144] 경로 3 (오쏘 카보닉 산 경로):

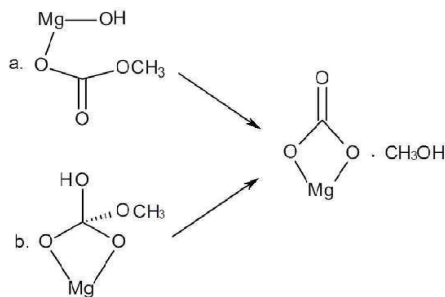
[0145] $MgO + CH_3OH \leftrightarrow MgOHCH_3$



[0146]

[0147] 상기 경로 1, 2 및 3은 비배타적이고 마일드한 CO_2 압력 (1-12 bar) 및 $T=20-70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 평행하여 일어날 수 있다. 통상의 기술자는 이러한 중간체와 관련된 반응이 알콜과는 다른 용매에서 수행되는 경우 적절한 온도 범위가 상기 용매의 비점 및 빙점에 의존할 것을 이해할 것이다. 주목할만한 점은, 메톡시기 부근에 히드록시기가 존재하고 따라서 알콜의 결정, 예를 들면 $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$ 인 Mg_xCO_y 용매를 생산할 수 있기 때문에 상기 경로 1, 2 및 3 즉, $HOMgOCOCH_3$ 에 따른 반응의 최종물은 불안정한 물질이다. $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$ 의 마일드한 가열은 손쉽게 그것의 알콜 결정을 방출하고 여기에 기재된 바와 같이 Mg_xCO_y 에 마이크로 및/또는 메조 세공을 형성한다. 알콜 결정과 관련된 가능한 반응은 하기에 나타낸다:

[0148] 최종:



[0149]

[0150] $MgCO_3 \cdot CH_3OH \rightarrow MgCO_3 + CH_3OH \uparrow$ (50-70 $^\circ\text{C}$ 가열)

[0151] 약 70 $^\circ\text{C}$ 에서 $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$ 를 건조한 결과물인 Mg_xCO_y 은 FTIR 분광학을 사용하여 확인하였다. 명확히, 물질은 또한 그것이 분해되지 않는 한 고온에서 가열될 수 있으나 다만 이는 산업 현장에서 불필요한 에너지 소비와 관련이 있을 것이다.

[0152] 육안으로 관찰 시, 열화는 여러 단계를 거쳐 진행하는데 비정질 무수 Mg_xCO_y 로 확인된 흰색 고체로 변하는 젤이 관측되기 때문이다. 최종 생산물에서 Mg, C, 및 O 등의 구성 성분의 몰 분포는 물질이 생산물의 비정질 성질 때문에 식별할 수 없는 $MgCO_3$, $MgCO_3 \cdot MgO$, 및/또는 Mg_2CO_4 와 같은 중을 포함할 수 있다는 것을 암시한다.

[0153] 놀랍게도, 액체 상태를 건조하는 동안 형성된 증기/기체가 점성 젤 상을 통해 쉽게 빠져 나갈 수 없고 따라서 응고가 발생하는 주위에 템플릿 역할을 하는 것이 관측되었다. 이 거품들은 생성된 Mg_xCO_y 물질에서 마이크로 및/또는 메조 세공을 형성하고 여기 기재된 물질의 또한 고도의 높은 세공 용적 및 비표면적을 상징한다. 젤에 갇힌 가스는 70 $^\circ\text{C}$ 에서 건조를 가속하기 위해 진공(200 mbar)하는 경우 더욱 예시되었다: 반고체 상은 끓는 경우처럼 행동하였다.

[0154] 메커니즘, 방법 및 가능한 중요 중간체의 간략한 개요는 다음을 포함한다:

[0155] - 경로 1 (모노메틸 히드록시카보네이트 경로), 경로 2 (헤미카보닉 산 경로) 및 경로 3 (오쏘 카보닉 산 경로)은 $MgOHOCOCH_3$ 의 형성으로 이어지도록 표시되지 않음;

[0156] - $MgOHOCOCH_3$ 은 불안정할 수 있으나 쉽게 $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$ 용매를 제조할 수 있는 중요 중간체;

[0157] - $MgOHCH_3$ 및 $HOCOCH_3$ 은 $MgOHOCOCH_3$ 를 형성할 수 있는 다른 중요 중간체;

- [0158] -메탄올에서 MgOHOCOOCH_3 으로부터 형성된 $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 의 마일드 가열 (50-70 °C)하여, 마이크로- 및/또는 메조 세공 Mg_xCO_y 이 형성됨;
- [0159] -기체를 증발시키는 것은, 용매에서 결정화 알콜 및 갇힌 CO_2 가스, $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 젤 상에서 Mg_xCO_y 응고가 일어나는 주변에 템플릿으로서 역할을 한다.
- [0160] -마이크로- 및/또는 메조 세공 Mg_xCO_y 형성의 반응은 마일드하게 반응 바젤을 가압함으로써 용이하게 하고 반면 반응 매질을 통해 CO_2 가스의 거품이 거의 원하는 생성물을 거의 생산하지 않는다. 마일드한 가압 환경에서 젤 상은 최종 생성물의 특성이 유리해지도록 형성된다.
- [0161] -더욱이 40-70 °C에서 가압 전 또는 가압 동안 CH_3OH 에서 MgO 용액을 가열하는 것은 유용하다.
- [0162] 비정질 탄산마그네슘을 형성하는 본 발명에 따른 방법은 액체 또는 젤의 형성, 분말 또는 그 밖의 다른 고체 물질을 형성하기 위한 응고를 포함한다. 젤은 액체로부터 형성되는데 다음 방법을 이용하여 액체가 젤이 되도록 하며, 다만 이에 의해 한정되는 것은 아니나 장기간 반응 시간, 온도 및/또는 압력의 조정, 또는 그 밖의 다른 조건 변경이 액체를 젤로 변환시키는데 통상의 기술자에게 자명하다. 본 발명의 고체 탄산마그네슘은 더욱이 대기압, 상기 대기압 이하 또는 상기 대기압 이상에서 젤 또는 액체를 응고 및 후속 건조시켜 얻는다. 응고/건조 절차의 실시에는 트레이 건조, 진공 건조, 분무 건조, 동결 건조, 분무 동결 건조, 초임계 건조 또는 그 밖에 산업적으로 알려진 건조 또는 탄산마그네슘 분해 온도 즉 350 °C 이하 온도에서 가능한 건조 공정을 포함하며 이에 의해 한정되는 것은 아니다. 젤 또는 액체의 응고 및 건조는 마이크로 분말로 분쇄(ground) 또는 유사하게 변환될 수 있는 거친 고체물(coarse solid mass)의 결과를 낳는다.
- [0163] 실험
- [0164] 액체 합성:
- [0165] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 유기 용매에서, 여기서 성분 중 하나는 바람직하게는 알콜이지만 필수적이지는 않다, 가압된 (대기압 이상에서) 이산화탄소 (또는 이의 공급원으로서 제공할 수 있는 화합물)를 갖는 화합물(MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로부터 선택 및/또는 그들 각각의 마그네슘으로 알콜로부터 선택된 알콕시드를 포함하고 일 반식 R-OH , 여기서 R은 지방족 또는 방향족)을 포함하는 하나 또는 그 이상의 마그네슘 사이에서 반응하여 형성된다. 알콜의 예는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부틸 알콜, 펜타놀, 헥사놀, 헵타놀, 옥타놀, 에틸렌 글리콜, 글리세린, 페놀 또는 벤조일 알콜을 포함하나 이에 의해 한정하는 것은 아니다. 선택적으로 물은 반응 동안 인시츄에서 형성하거나 또는 0 내지 10 vol % 양으로 반응을 용이하게 하도록 가하여진다. 추가적인 유기 용매 성분은 물과 혼화되고 섞일 수 있는, 아세톤, 아세토니트릴, 벤졸, 클로로포름, 디클로메탄, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디메틸포름아마이드, 디옥산, 아세트산의 메틸에스테르, 아세트산의 에틸에스테르, n-헥산, 시클로헥산, 디메틸술폰사이드, 피리딘, 테트라하이드로퓨란, 톨루올 또는 크실롤(xylol)을 포함하나 이에 의해 한정되는 것은 아니다. Mg를 포함하지 않는 화합물은 임의로 Mg를 포함하는 화합물의 중량을 초과하지 않는 양으로 반응의 일부일 수 있다. 이러한 물질의 비제한적인 예로는 CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , ZnCO_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, SrO , BaO , CaO , ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및 SiO_2 및/또는 일반식 R-OH 의 알콜을 갖는 각각의 알콕사이트 중 어떤 것이다. 여기서 R은 지방족 또는 방향족기이다.
- [0166] 추가적인 구현예에서, 액체의 한가지 유형은 MgO 및 이산화탄소 (상기 대기압하에서) 사이의 반응에서 형성되고 반응 매질에서 반응 성분 중 하나는 유기 용매이고, 더 바람직하게는 알콜이다.
- [0167] 일 구현예에서 액체의 한가지 유형은 상기 기압하에서 Mg 알콕사이드 및 이산화탄소 사이의 반응에서 형성되고 반응 매질에서 반응 성분 중 하나는 물과 혼합되거나 혼합되지 않는 유기 용매이고, 더 바람직하게는 알콜이다.
- [0168] 다른 구현예에서 액체의 한가지 유형은 상기 기압하에서 Mg를 포함하는 화합물 및 이산화탄소 사이의 반응에서 형성되고 반응 매질이 메탄올이다.
- [0169] 다른 구현예에서 액체의 한가지 유형은 상기 기압하에서 Mg를 포함하는 화합물 및 이산화탄소 사이의 반응에서 형성되고 반응 매질은 물과 혼합되거나 혼합되지 않는, 알콜 및 다른 유기 용매의 혼합물이다. 유기 용매는 아세톤, 아세토니트릴, 벤졸, 클로로포름, 디클로메탄, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디메틸포름아마이드, 디옥산, 아세트산의 메틸에스테르, 아세트산의 에틸에스테르, n-헥산, 시클로헥산, 디메틸술폰사이드, 피리딘, 테

트라하이드로퓨란, 톨루올 또는 크실롤(xylol)을 포함하나 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0170] **젤의 합성:**

[0171] 본 발명의 일 구현예에서 젤은 액체를 젤로 경화시켜 액체로부터 형성된다. 이는 미리 설정된 반응 시간, 온도 및/또는 압력의 설정, 또는 액체를 젤로 변환시키는 다른 조건 변경 방법을 통해 수행되며 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0172] **합성, 고상물(solid material):**

[0173] 본 발명의 일 구현예는 대기압, 대기압 부근에서 젤 또는 액체의 응고 및 후속 건조에 의해 형성된 고상물을 생산한다. 응고/건조 절차는 트레이 건조, 진공 건조, 분무 건조, 동결 건조, 분무 동결 건조, 초임계 건조 또는 그 밖에 산업적으로 알려진 건조 또는 탄산마그네슘 분해 온도 즉 350 °C 이하 온도에서 가능한 건조 공정을 포함하며 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0174] 본 발명의 일 구현예는 액체를 분무 건조하여 형성된 한가지 분말 유형을 포함하며 분무 건조는 상기 액체를 제조하는데 사용되는 유기 용매 또는 그것의 혼합물의 끓는 점에 분무 건조기의 배출 온도를 설정하고 입출 온도는 분무건조기의 상기 배출 온도에 설정한다.

[0175] **합성, 막 및 코팅:**

[0176] 본 발명의 일 구현예는 대기압, 대기압 부근에서 표면에 적용된 젤 또는 액체의 응고 및 후속 건조에 의해 형성된 응집성(coherent) 막 또는 코팅을 포함한다. 응고/건조 절차는 트레이 건조, 진공 건조, 분무 건조, 동결 건조, 분무 동결 건조, 초임계 건조 또는 그 밖에 산업적으로 알려진 건조 또는 탄산마그네슘 분해 온도 즉 350 °C 이하 온도에서 가능한 건조 공정을 포함하며 이에 의해 한정되는 것은 아니다. 젤 또는 액체의 응고 및 건조는 응집성의 고체 막 또는 코팅을 형성한다.

[0177] **합성, 건조 분말:**

[0178] 본 발명의 일 구현예는 상기에 기재된 방법 중 하나로 형성되고 10분 또는 그 이상 동안 350 °C 이하 온도에서 실질적으로 가열 처리된 건조 분말을 제공하는 것을 포함한다.

[0179] **혼합물:**

[0180] 본 발명의 일 태양에서 비정질 탄산마그네슘은 복합체, 조성물, 혼합물, 제형 또는 다른 체제 (이하에서 복합체라 함)의 부분으로서 소개되고 비정질 탄산마그네슘은 혼합, 분무 건조, 몰딩 또는 복합체를 형성하는 다른 방법 등 다양한 방법을 사용하여 혼합될 수 있고 이에 의해 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 비정질 탄산마그네슘을 소개하는 목적은 예를 들면 흡수 절차에서, 기능성 향상 또는 복합체의 새로운 기능을 소개하는 것을 포함하며 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0181] **코팅 표면**

[0182] 본 발명의 일 구현예에서, 비정질 탄산마그네슘은 상기에 기재된 것처럼 표면 코팅 단독 또는 복합체의 부분으로서 사용된다. 표면 코팅은 예를 들면 스핀 코팅 및 전기 영동 증착과 같은 표면 증착 기술을 통해 임의 기재 상에 증착될 수 있다. 표면 코팅에서 비정질 탄산마그네슘을 사용하는 이점은 제품의 향상 및/또는 제품에 기능성을 추가하기 위함이고 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0183] 물질 합성은 하기에 기재된 것처럼 세 가지 단계로 분류될 수 있다.

[0184] [단계 1] Mg를 포함하는 전구체 및 알콜을 포함하는 액체를 반응기에서 혼합하는 예는 상기에서 논의되었다. 혼합은 바람직하게는 교반하에서 수행되고 혼합물의 지속성은 바람직하게는 액체 성질이다. 이 단계에서 혼합물에서 성분들은 하나 또는 몇 가지 중간체를 형성하도록 반응하여 이후 CO₂와 상호작용할 수 있다. 혼합물은 혼합물에서 성분들 사이에 반응을 촉진하도록 바람직하게는 가열된다. 상기 반응은 성분들 사이에 반응을 촉진하기 위해 가압될 수 있고 또는 알콜을 포함하는 액체의 끓는 점을 제어할 수 있다. 40 °C 내지 액체의 끓는 점 사이의 온도는 바람직하게는 수행되는 반응을 위한 것이지만 액체의 어는 점 이하의 온도는 불완전 반응(less complete reaction)에도 충분하다. 이 단계는 전형적으로 3시간 내지 24시간 동안 50 °C에서 100 내지 3000 ml 용적에서 수행된다. 일반적으로 연한 황색(very slightly yellow) (투명에서 불투명으로) 액체 생성물이 이 단계 동안 형성된다. 더 높은 온도는 반응 수행 시간을 줄인다. 이 단계 동안 CO₂ 압력은 상기 대기압 0.001 내지 200 bar 범위일 수 있으나 바람직하게는 10 bar 이하이다.

- [0185] [단계 2] CO₂와 혼합물의 반응. 이 단계에서, 단계 1에서 형성된 중간 생성물은 CO₂와 작용하여 하나 또는 몇 가지 탄산염 중간 생성물을 형성한다. 반응은 바람직하게는 교반하에서 진행된다. 이 단계는 액체의 어느 점 내지 끓는 점 사이에서 수행될 수 있고, 대기압하에서 CO₂를 0.001 내지 200 bar 범위로 가압한다. 그러나, 50 °C 이상, 5 bar 이하는 중간 생성물의 탄화(carbonation)에 유리하다. 이 단계 동안, 탄화된 중간 생성물은 반응기에서 젤을 형성하고, 전형적으로 CO₂ 압력이 1 bar, 온도 20 °C인 경우 4-6일 후 일어난다. 압력을 증가시키거나 온도를 조정하는 것은 더 빠른 젤 형성을 야기한다. 그러나, 젤 형성은 단계 3에서 최종 탄산마그네슘의 형성에 중요한 것은 아니다. 일반적으로 단계 2는 1-5일이 걸리고, 더 긴 반응 시간은 단계 3에서 수득하는 최종 물질에서 탄산마그네슘의 높은 수득률을 야기한다.
- [0186] [단계 3] 물질의 응고 및 건조. 이 단계에서, 단계 2에서 형성된 액체 또는 젤은 고체 물질을 수득하기 위해 건조된다. 이 단계 동안, 단계 2에서 형성된 탄화된 중간 생성물은 비정질 탄산마그네슘으로 전환된다. 물질의 응고는 이 건조 단계와 관련이 있고 탄산마그네슘의 전환은 단계 2의 생성물이 60 °C 내지 300 °C에서 건조될 때 최고이다. 그러나, 탄산마그네슘의 전환은 저온에서도 일어날 수 있고 실온에서 수행될 때 몇 주가 걸린다. 단계 1 및 단계 2에서 형성된 중간체에 따라, 단계 3에서의 물의 존재가 가수분해를 통한 탄산마그네슘의 전환에 유리할 수 있다. 단계 2에서 형성된 중간 생성물의 탄산마그네슘로의 전환 후, Mg 함유 전구 물질이 최종 생성물에서 남을 수 있다. 단계 1 및 단계 2에서 반응 조건을 조절하는 것은 최종 생성물에서 미반응 전구 물질의 양을 최소화할 수 있다. 단계 3에서 건조 및 응고는 분사 건조 또는 오븐 건조와 같은 기술을 포함할 수 있다.
- [0187] 특정 예:
- [0188] 본 발명의 바람직한 구현예에서 MgO는 Mg 전구체로서, 메탄올(CH₃OH)은 알콜로서 사용되고 방법의 단계는 다음을 포함한다:
- [0189] [단계 1] Mg 함유 전구체 및 알콜 함유 액체의 혼합:
- [0190] MgO (예, 4 g) 및 메탄올 (CH₃OH) (예, 60 ml)을 혼합하고, 현탁액은 50 °C 내지 70 °C에서, 가장 바람직하게는 50 °C에서, 3-4시간 동안 가열하여 중간체 Mg(OH)(OCH₃)를 형성한다. 용액을 계속 저어준다.
- [0191] [단계 2] 혼합물 및 CO₂의 반응:
- [0192] Mg(OH)(OCH₃)를 함유하는 용액에서, 대기압 이상의 1-3 bar로 CO₂를 가압하여 중간체 Mg(OCO)(OCH₃)₂ 및/또는 Mg(OCO)(OCH₃)(OH)를 형성한다. CO₂ 압력은 단계 1에서 적용할 수 있고 예를 들면, MgO 및 메탄올을 혼합할 때 적용할 수 있다. 이 점에서 온도는 실온(약 25 °C)과 최대 약 55 °C 사이이다. 용액을 이 단계에서 완전히 저어준다. 더 높은 온도는 액체에서 CO₂ 용해도를 감소시키며 이는 반응에서 불리한데 CO₂가 여기 기재한 중간체 형성에 필요하고 또한 여분의 CO₂가 용액에 용해되어 물리적으로 상기 중간체와 결합하기 때문이다. 용액에 용해된 CO₂와 Mg(OCO)(OCH₃)₂ 및/또는 Mg(OCO)(OCH₃)(OH)와 물리적으로 결합된 CO₂는 반응 바젤의 감압에 따라 가스로 방출 될 때 물질에 마이크로 세공을 형성하도록 한다. 따라서 압력 및 초과 CO₂는 물질이 마이크로 세공을 천천히 형성, 예를 들면 MgO의 MgCO₃로의 전환, 또한 마이크로 세공의 형성하기 위해 이 단계에서 필요하고 CO₂:MgO의 몰랄 비(molar ratio)는 1:1보다 높다. 이 반응 단계에서 Mg(OCO)(OCH₃)₂ 및/또는 Mg(OCO)(OCH₃)(OH)가 대략 2-4일 동안 계속 형성된다. 고온 및 고압은 불완전 반응에서 빠른 젤 형성을 유도할 뿐 아니라 불완전 반응(less complete reaction)을 유도한다.
- [0193] A) 감압:
- [0194] 반응 바젤을 감압하고 3-4일 후, 몇 분 내에 감압이 빠르게 일어난다. 이 점에서 상기에 기재한 것처럼 용해 및 물리적으로 결합한 CO₂가 방출될 때 물질에 세공이 형성된다. 액체/젤이 CO₂ 방출에 따라 팽창되도록 하기 위해 CO₂ 가스의 가압은 대기압으로, 예를 들어 반응기에서 1에서 0 bar로 감소시키고 동시에 온도는 70-100 °C 증가시켜 액체/젤에서 CO₂ 용해도를 감소시키고 물질을 응고시킨다. 물질이 이 점에서 액체인 경우, 온도가 올라가고 용액이 감압되면 몇 분 내로 젤로 전환한다. 이 때 젤의 가시적인 스웰링은 물질이 완전히 고체화하기 전에 관측될 수 있다. 이 때, 온도는 물질이 빠르게 고체화할 수 있도록 70 °C 전후가 바람직한데 이는 물질에서 마이크로 세공이 보존될 것이고 이 단계에서 저온은 마이크로 세공의 양이 적은 물질을 제조할 것이기 때문이다.

- [0195] B) 건조:
- [0196] 화로에서 물질을 건조하기 위해, 회전 증발기(rotary evaporator) 또는 다른 건조 장치가 사용될 수 있다. 물질을 건조하는 동안, 세공 크기는 다소 증가할 것이다(약 3 nm에서 약 7 nm로). 합성에서 물질에 남아 있는 유기 그룹은 세공 크기 증가를 야기하는데 물질이 건조될 때 방출된다. 유기기의 완전한 제거를 위해 (즉, "순수" 물질), 250 °C로 건조하는 것이 필요하고, 물질의 순도는 건조 온도로 증가한다.
- [0197] 특정 실시예에서 합성한 물질을 분석하기 위해서, 바람직하게 다음의 방법과 장비를 사용할 수 있다:
- [0198] 질소 흡착 측정은 Micromeritics의 ASAP2020을 사용하여 77 K에서 수행할 수 있다. 시료는 10 μ m Hg의 진공 설정 점에서 분석하기 전에 10 h 동안 진공하에서 95°C에서 탈기된다. 비표면적(SSA)은 흡착 등온선(adsorption branch of the isotherm)의 상대 압력 범위 0.05 ~ 0.30에 대해 5 점 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 식 (Brunauer S, Emmet PH, Teller E, *J Am Chem Soc*, 1938, 60:309)을 적용하여 결정된다. 세공(細孔) 크기 분포도는 노네거티브 규칙 및 높은 평활($\lambda=0.02000$)를 갖는 슬릿 형상 구조에 대해 77 K에서 질소 흡착을 위한 모델로 사용되고 있는 Micromeritics의 DFT Plus 소프트웨어로 수행되는 DFT 법에 사용하여 결정된다.
- [0199] X-선 회절(XRD) 분석은 Cu-K α 방사선을 사용하는 Bruker D8 TwinTwin 기기로 수행될 수 있다. 시료를 분쇄하고, 분석하기 전에 실리콘 제로 백그라운드 시료 홀더 위에 배치한다. 상기 기기를 45 kV 및 40 mA에서 작동하도록 설정한다. 회절도 분석은 소프트웨어 Bruker의 EVA 2.0을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0200] 적외선 분광법(FTIR)은 플래티넘 ATR 다이아몬드 용기를 사용하여 Bruker Tensor 27로 수행될 수 있다. 백그라운드 스캔(background scan)은 측정하기 전에 기록하고, 시료 스펙트럼으로부터 제거하며, 32 스캔을 각 스펙트럼에 대한 신호 평균으로 하였다.
- [0201] 상승 온도에서의 건조 효과는 도 30에 표시되어 있으며, 이 도면에는 본 발명에 따른 탄산마그네슘의 견본 시료로부터의 진화 가스 분석(EGA) 데이터가 표시되어 있다. EGA는 물질로부터의 분해 생성물을 발견하며, 도 30에서, 100-250°C 사이에서 CO₂와 H₂O가 발견되었음을 볼 수 있다. 이것은 250°C 이상에서 재료에 -OH기와 -OCH₃기가 남아 있기 때문이며, 탄산염이 분해되어 이 온도 이상에서 CO₂의 피상 형성에 의해서 볼 수 있다. 도 31은 유기기의 분해와 관련하여 70°C에서 저장되고, 300°C에서 소성된 물질에 대한 다른 시간 대에서의 세공 크기에서의 성장을 보여준 것이다. 상기한 단계 3B 이후에 직접적으로 70°C에서 건조된 물질인 합성 물질(삼각형), 70°C에서 1 개월(원형) 및 3개월(별모양) 동안 저장된 동일한 물질, 소성된(사각형), 예를 들면, 300°C에서 건조된 동일한 물질에 대한 세공 크기 분포도를 나타낸 것이다. 표 1은 유기기의 분해로 인해 상승한 세공 크기와 관련된 세공 용적과 표면적을 표시한 것이다.

표 1

질소 수착을 이용하여 측정된, 다른 저장 조건 이후의 물질에 대한 비표면적(SSA)에 대한 대표값, 세공 용적 및 평균 세공 폭

시료	As-synthesized	1 개월 70 °C 공기	3 개월 70 °C 공기	소성 300 °C N ₂
SSA [m ² /g] ^a	638 ± 5	397 ± 3	387 ± 2	265 ± 1
총 세공 용적 [cm ³ /g] ^b	0.36	0.50	0.51	0.42
DFT 세공폭 [nm] ^c	2.5	4.7	5.0	5.5
마이크로세공용적 제한값 [cm ³ /g] ^d	0.21 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.10 ± 0.00

^a 0.05 내지 0.3 의 상대압력에서 5 개의 지점을 사용하여 BET 식으로 설정함

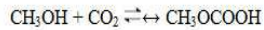
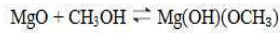
^b P/P₀ ≈ 1 에서 단일지점 흡착

^c 질소흡착등온선의 DFT 분석에 의해서 설정함

^d D-A 식에 따라, 모든 값에 대한 분기가 0.001 미만

[0202]

[0203] 이상에서 설명한 바람직한 구현예에서 알 수 있는 반응 메카니즘은 이하와 같다.



[0204]

[0205] 다른 실험실 실험에서, 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 CO_2 분위기하에서 120 ml 메탄올과 8 g MgO 간의 반응으로 형성되고, 겔의 형성 및 응고 및 얻어진 생성물의 건조로 이어진다. 메탄올과 MgO를 포함하는 반응 용기 내의 초기 온도는 50°C 로 설정되며, CO_2 압력은 3 bar(대기압 이상)로 설정된다. 4시간 후에, 온도를 25°C 로 낮추고, 반응 용기 내에서의 압력은 1 bar(대기압 이상)로 낮춘다. 반응 몇 시간 후에, 처음에는 유백색 현탁액이 투명 또는 반투명의 황색 액체로 변한다. 약 4일 후에, 반응 용기 내에서 겔 형성이 발생하고, 반응이 의도적으로 반응 용기의 완전한 감압하에 종료된다. 겔이 계속해서 트레이로 옮겨져서 70°C 로 설정된 오븐에서 건조된 후 겔의 응고 및 건조로 이어진다. 특별한 경우에, 응고 공정은 1시간 미만으로 실행하는 반면에 건조 공정은 몇 일 동안 실행한다. 건조된 후에, 응고된 물질은 예를 들어 볼 밀을 사용하여 분말로 분쇄한다. 여기서, 이 기술분야의 통상의 기술자들은 분쇄기, 충격, 마찰, 제트 분쇄, 또는 임의의 다른 산업적으로 적절한 타입 등의 각종 이용 가능한 분쇄 공정을 선택할 수 있음은 당연하다. 대안적으로, 분말은 분쇄하기 전에 상기한 바와 같은 응고 및 건조 후에 열처리된다. 250°C 이상 건조된 후에, 비표면적이 $240\text{m}^2/\text{g}$ 및 총 세공 용적이 $0.42\text{cm}^3/\text{g}$ 의 분말이 얻어진다.

[0206]

또 다른 실험예에서, 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘은 CO_2 분위기하에서 120 ml 메탄올과 8 g MgO 간의 반응으로 형성되고, 액체의 형성 및 응고 및 얻어진 생성물의 건조로 이어진다. 메탄올과 MgO를 포함하는 반응 용기 내의 초기 온도는 50°C 로 설정되며, CO_2 압력은 3 bar(대기압 이상)로 설정된다. 4시간 후에, 온도를 25°C 로 낮추고, 반응 용기 내에서의 압력은 1 bar(대기압 이상)로 낮춘다. 반응 몇 시간 후에, 처음에는 유백색 현탁액이 투명 또는 반투명의 황색 액체로 변한다. 약 2일 후에, 반응이 의도적으로 반응 용기의 완전한 감압하에 종료된다. 액체가 계속해서 트레이로 옮겨져서 70°C 로 설정된 오븐에서 건조된 후 액체의 응고 및 건조로 이어진다. 특별한 경우에, 응고 공정은 1시간 미만으로 실행되는 반면에 건조 공정은 몇 일 동안 실행된다. 건조된 후에, 응고된 물질은 예를 들어 볼 밀을 사용하여 분말로 분쇄한다. 여기서, 이 기술분야의 통상의 기술자들은 분쇄기, 충격, 마찰, 제트 분쇄, 또는 임의의 다른 산업적으로 적절한 타입 등의 각종 이용 가능한 분쇄 공정을 선택할 수 있음은 당연하다. 대안적으로, 분말은 분쇄되기 전에 상기한 바와 같은 응고 및 건조 후에 열처리된다.

[0207]

비정질 탄산마그네슘을 형성하는 반응에 출발 물질로 현재 바람직한 것은 MgO, CO_2 및 알콜, 예를 들면 메탄올이 포함된다.

[0208]

본 발명에 따른 탄산마그네슘을 합성하는 방법의 두 가지 측면을 추가로 설명하기로 한다. CO_2 가 대기압 하에서 메탄올성의 MgO 현탁액 또는 다른 마그네슘을 포함하는 물질을 단순히 통과(거품화)한다면, 반응이 관찰되지 않는다. 특정한 비정질 탄산마그네슘 물질을 개발하는 도중에, 놀라움게도 우리는 CO_2 로 포화된 밀봉 용기 내에 적당히 압축된 CO_2 가스(바람직하게 대기압 이상인 1-3 bar 또는 그 이상)가 메탄올 중에서 MgO를 비정질 탄산염으로 전환시킨다는 것을 발견하였다. 종래 기술에서는, (a) 비정질 탄산마그네슘이 알콜성 현탁액 중에서 생성될 수 있고, (b) 원하는 효과를 산출하는데 적당한 압력이 가장 유리할 수 있다는 것이 제안된 적이 없다. 반대로, 초기 교시는 Ca, Ba 및 Sr의 탄산염과는 달리 메탄올성 현탁액으로부터는 탄산마그네슘이 얻어질 수 없다고 제안되었다. 본 발명자들은 반응 용기 내의 CO_2 압력이 겔화 시간에 격렬한 충격을 갖는데, 이것은 반응 전체적으로 압력이 대기압 이상인 3 bar로 유지될 때 3배 정도 감소하게 된다는 것을 알았다. 또한, 본 발명자들은 과도한 압력은 최종 생성물에서 탄산마그네슘의 수율을 떨어뜨리고 다량의 미반응된 MgO를 생성하는 결과를 가져온다는 것을 알았다.

- [0209] 실시예
- [0210] 실시예 1
- [0211] MgO 8g
- [0212] 메탄올 120ml
- [0213] CO₂(가스) 3 & 1 bar(대기압 이상)
- [0214] MgO 분말 8g을 메탄올 120ml, 교반 자석과 함께 유리병에 배치하였다. 이 용액을 CO₂ 압력을 대기압 이상인 3 bar에 놓고 50℃로 가열하였다. 대략 3시간 후에, 혼합물을 실온으로 냉각하고, CO₂ 압력을 대기압 이상인 1 bar로 낮추었다. 반응 용기 내에서 처음에 우유 같은 흰색 현탁액이 두어 시간 후에 반응 용기 내에서 점차적으로 연한 황색을 띤 액체로 변화하였다. 반응 용기 내에서 겔이 형성될 때까지 약 4일 동안 반응을 계속하였다. 그 후에 반응 용기 내의 압력을 대기압으로 하고 겔을 모아서 트레이에 놓고 오븐에서 70℃로 건조시켰다. 겔을 1시간 내에 고형화되도록 하였다. 고형화된 물질을 오븐에 남겨두어 2일 동안 건조시켰다.
- [0215] 물질 특성, 실시예 1
- [0216] 건조한 물질을 미량의 미반응 및 결정질의 MgO와 함께 본질적으로 비정질인 조 분말을 형성하였다(도 1에 X-선 회절(XRD) 패턴 참조). 미반응된 MgO로부터 43° 와 62° 2θ에서 뾰족한 피크가 일어났지만, 25° 와 40° 2θ 사이에서의 할로 피크(halo peak)는 적어도 하나의 비정질의 상임을 나타내고 있다.
- [0217] 라만 분광법(Raman spectroscopy)에 의해 ~1100 cm⁻¹에서의 밴드가 탄산기의 진폭에 해당하여 실제로 상기 분말이 탄산마그네슘으로 구성되어 있다는 것이 밝혀졌고(도 2 참조), 더욱이, ~100 cm⁻¹에서 최대인 넓은 할로, 또는 소위 보손 피크(boson peak)가 추가로 분말의 결정질 특성을 증명하고 있다.
- [0218] 퓨리에 변환 적외분광법(FTIR)(도 10 참조)으로 실험했을 때, 상기 물질은 모두 탄산기에 해당하는 ~1440 cm⁻¹, ~1100 cm⁻¹ 및 ~850 cm⁻¹에서 흡수 밴드를 보이고 있다. 결정수는 이 스펙트럼에서 눈에 보인 것은 없다.
- [0219] 벌크 물질의 무수 특성은 열 중량 분석(TGA)로 추가로 확인이 되었으며(도 3 참조), 여기서 150℃에의 최대 손실은 잔류하는 유기기의 손실 때문이다. X-선 광전자 분광법(XPS)으로 탄산마그네슘의 무수 성질을 확인하였다: 에너지 분해 스펙트럼을 Mg2p와 O1s 피크에 대해 기록하였다(도 9와 11 참조). 52.1 eV에서 Mg_{2p} 피크와 533.5 eV에서 O_{1s}의 위치는 탄산마그네슘임을 나타내고 있으며, O_{1s} 피크는 결정수에 대해 어떤 성분을 포함하고 있지 않았으며, 다른 한편으로 533 ~ 533.5 eV에서 나타날 수 있다. 535.6 eV에서 보는 솔더는 액체수(539 eV)에 대해 결합 에너지와 얼음(533 eV)에 대한 결합 에너지 사이에 위치하며, 따라서 탄소 함유에서 물을 흡수한 표면을 위해서 앞에서 기재한 바와 같이 물을 흡수한 표면을 나타낸다. 531.0 eV에서 보여지는 솔더는 분말에서 MgO의 존재를 보여준다. 예상대로 532. eV에서 피크가 나오는 벌크에서는 Mg(OH)₂의 존재는 관찰되지 않았다.
- [0220] 본 발명에 따라 생성된 비정질의 탄산마그네슘의 세공 구조와 물 수착능을 분석하기 위해서, N₂ 및 H₂O 증기 수착 분석을 수행하였다. 도 6은 본 발명에 따른 탄산마그네슘에 대한 N₂ 수착 등온선을 표시하고, IUPAC 분류에 따른 등온선의 전형적인 타입 1 형태를 나타낸 것으로, 마이크로 다공질 흡착제임을 암시하고 있다. N₂ 등온선에서의 흡착과 탈착 지점 간의 이력 현상의 부족은 마이크로 다공질을 위한 명백한 특징이다. 도 5는 본 발명에 따른 탄산마그네슘 상에서 흡수된 H₂O 증기에 대한 등온선을 표시한 것으로, 물질과 물 분자 간의 상호 작용에 대한 정보를 제공한다.
- [0221] 낮은 RHs에서 피상의 H₂O 증기 흡착에 기초하여, 본 발명에 따라 생성된 비정질의 탄산마그네슘 물질은 물 분자와 강력하게 상호 작용을 하고 강한 친수성 거동을 보이는 것이 분명하다. RH가 ~95% 내지 ~5%로 감소할 경우 물질로부터의 탈착의 제한된 양은 물 분자와 본 발명에 따른 탄산마그네슘 간의 강한 상호 작용을 추가로 보장한다. 하지만, 등온선이 완료된 후에 XRD를 사용하여 수화물 형성의 표시가 없다는 것과 등온선은 적당한 온도(95℃)에서 본 발명에 따른 탄산마그네슘의 열처리 후에 유사한 결과로 반복될 수 있다는 점에 주목해야 한다.
- [0222] Brunauer-Emmet-Teller (BET) 식에 따른 물질의 비표면적(SSA), Dubinin-Astakhov(D-A) 식에 따른 마이크로 다

공질 특성을 모두 설정하는데 등온선을 추가로 분석하였다(도 2 참조).

[0223] 도 2에 주어진 전체 세공 용적이 77 K에서 수행된 질소 수착 실험에서 포화 압력 하에 질소 가스로 채워진 세공의 전체 용적과 관련이 있다는 것에 주목해야 한다. 이것은 또한 특정한 세공 크기 간격을 고려하지 않고 세공 용적이 주어질 때, 본 명세서에서 그 밖의 것에도 관련이 있다.

[0224] 상기 물질의 친수성은 N_2 와 비교해서 H_2O 의 흡착을 위해서 보다 많은 특유한 에너지에 추가로 반영되었다. 제한하는 마이크로 세공 용적(W_0) - N_2 등온선으로부터 얻어진 값이 보통 문헌에 보고되고 있음 -과 2개의 등온선으로부터 얻어진 전형적인 등가의 세공 크기에서의 차이점은 마이크로 세공 뿐만 아니라 물질의 외부와 2 nm 이상의 세공에서 H_2O 종과 물질 간의 장소-특이적 상호 작용을 하는 것이 가장 수월하다.

[0225] 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘 분말의 SSA는 $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 관찰되었으며, 일반적으로 SSAs가 약 $4\text{--}18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 을 가지는 상업적인(결정질) 유사체와 함께 임의의 다른 형태의 탄산마그네슘에 대해 보고된 대응하는 값보다 크기가 2차수 까지 크다. 이전에 보고된 수화된 탄산마그네슘 형태의 열분해에 의해서 생성된 비정질의 탄산마그네슘에 대해, 문헌에서 발견된 최고의 SSA는 $\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다. 실제로 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘에 대해 관찰된 SSA는 탄산마그네슘 뿐만 아니라, 일반적으로 알칼리 토류 탄산염과 광물도 이론적으로 높다. 이것은 메소 다공질 실리카, 제올라이트, 금속 유기 골격구조(Metal Organic Frameworks: MOFs)와 탄소 나노 튜브를 포함하는 고표면적의 나노 물질의 특정 등급에 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘이 위치한다.

표 2

N_2 과 H_2O 중기 등온선으로부터 얻어진 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘의 구조적 및 화학적 특성

흡착물	N_2	H_2O
SSA ¹ (m^2/g)	800 ± 3.60	-
총 세공 용적 (cm^3/g)	0.47	-
w_0 , 제한하는 마이크로세공용적 ³ (cm^3/g)	0.28 ± 0.000559	0.16 ± 0.0102
마이크로세공에서의 등가 표면적 ³ (m^2/g)	549	478
독특한 흡착 에너지 ³ (kJ/mol)	11.4	41.0
전형적인 등가 기공폭 ³ (nm)	1.75	1.09
표준적합도의 상관계수 ³	0.999	0.977

¹ 0.05 내지 0.3의 상대 압력에 적용된 5-point BET 식에 따름

² $P/P_0 \approx 1$ 에서의 단일 point 흡착

³ Dubinin-Astakhov 식에 따름

[0226]

[0227] 시료의 세공 크기 분포(도 8 참조)는 슬릿 형상의 세공을 갖는 탄소에서 77K에서 질소를 위한 모델을 사용하는 Micromeritics의 DFT 플러스 소프트웨어를 사용하여 평가하였다. DFT-기반의 누적 세공 크기 분포는 세공 용적의 약 98%가 직경이 6 nm 보다 작은 직경을 갖는 세공으로 구성되어 있으며, 그리고 한편으로, 나머지 세공 용적은 중앙에 약 16nm가 있는 8과 80nm 사이의 넓은 크기 분포를 가지는 세공으로 구성되어 있다. 도 8에서 볼 수 있는 바와 같이, 직경이 10nm 보다 작은 세공의 누적 세공 용적은 $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상이다. 주사 전자 현미경(SEM)으로 실험할 경우, 이들 대형 세공들은 도 12에 예시한 바와 같이 물질의 일부에서 명확하게 보일 수 있다. 이러한 대형 세공들은 그러나 이러한 세공의 전체 세공 용적에 제한된 기여와 일치하는 전체 물질에 걸쳐 보이지 않을 수 있다.

[0228] 물질의 수분 수착능은 산업 및 기술적인 관점에서 흥미로운 것이 있으며, 그 때문에 세계의 상업적으로 이용할 수 있는 건조제, 즉 흡 실리카(SSA: $196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 하이드로마그네사이트(SSA: $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 및 마이크로 다공질 제올라이트 Y(SSA: $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 실리카/알루미나 비율 5.2:1)(도 5 참조)와 비교된다. 본 발명에 따른 비정질 탄산마

그네슘에 대한 H₂O 증기 흡착 등온선은 매우 낮은 RHs(<1%)에서 친수성 제올라이트와 유사성을 보이며, 1과 60% 사이의 RHs에서 제올라이트와 비교해서 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘에 대한 더 높은 흡착 용량을 보인다. 이러한 거동은 RH > 60%에서 H₂O를 주로 흡수하는 다른 두 개의 비다공질 물질의 거동과 상당히 대조를 이루는 것이다. 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘에 대한 H₂O 증기 흡착 거동은 또한, 물질이 다양한 응용 분야에서 극히 낮은 RH, 건조제에 대해 상당히 바람직한 특성에서도 H₂O 증기를 흡착하도록 특별한 용량 특성을 가지는 것을 확인하는 동적 증기 수착(DVS)에 의해서 연구되었다. 95℃로 시료를 가열하면 어떤 결정상의 변화없이 수분 수착능을 재생하는 것으로 나타났다.

[0229] 이상에서 설명한 특징을 이하에서 예시하기 위하여 최소한 부분적으로 이용하였다.

[0230] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만, 여기에서는 얻어진 분말을 70℃에서 7일 동안 열 처리하였다. 입자들은 실시예 1에서의 것과 유사한 물질 즉, 미량의 MgO를 갖는 비정질 및 무수 탄산마그네슘으로 구성된 것으로 입증되었다. 하지만, 비표면적은 약 6 nm의 뚜렷한 세공 크기 분포에서 454 m²/g이 되는 것으로 입증되었다. 도 14에서 볼 수 있는 바와 같이, 직경이 10 nm 이하인 세공의 누적 세공 용적은 0.7 cm³/g 이상이다. 이 시료에 대해 질소 등온선의 DFT 분석을 통해서 얻어진 질소 수착 등온선과 세공 크기 분포는 도 13과 14에 각각 도시하였다. 이러한 잘 정의된 세공 크기 분포는 주문한 다공성 물질인 실리카 물질에서 발견된 것과 유사하며, 그 밖에서는 거의 발견되지 않았다. 또한, 이 물질은 실시예 1에서 설명한 것과 유사한 H₂O 증기 수착 등온선과 관련이 있다.

[0231] 실시예 3

[0232] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만, 여기서는 겔이 반응 용기 내에서 발견되기 전에 분무 건조하였다.

[0233] 입자들은 실시예 1에서의 것과 유사한 물질 즉, 미량의 MgO를 갖는 비정질 탄산마그네슘으로 구성된 것으로 입증되었다. 평균 입자 크기는 SEM 분석으로 측정했을 때 직경이 대략 1μm이었다(도 15의 SEM 영상 참조). 얻어진 입자의 비표면적은 BET 분석으로 측정했을 때 68.5 m²/g이었다. 0 - 100%의 다른 RH 범위에서 분무 건조 물질의 수증기 수착을 도 16에 도시하였다. 도 17에서 볼 수 있는 바와 같이, 직경이 10 nm 이하인 세공의 누적 세공 용적은 0.018 cm³/g 이상이다. 이 실시예에서 본 발명의 탄산마그네슘에 대한 질소 수착 등온선을 도 18에 도시하였다.

[0234] 이 실시예에서 제조된 본 발명의 0.8 g 건조된 탄산마그네슘을 실온에서 100% RH인 밀폐실에 놓았을 때, 도 20에 도시한 바와 같이 48시간 내에 물의 흡착 및 섭취에 의해서 시료의 중량이 2.2 g으로 증가하였다.

[0235] 실시예 4

[0236] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 메탄올 대신에 에탄올로 물질을 생산하였다.

[0237] MgO 8 g

[0238] 에탄올 120 ml

[0239] CO₂(가스) 3 & 1 bar(대기압 이상)

[0240] 용매로서 에탄올의 시도는 반응 용기에서 결과적으로 어떤 가시성의 겔을 형성하지 않는다. 하지만, 액체를 ≤ 70℃로 설정된 오븐에 배치하였 때, 응고된 겔을 형성하고 건조된 후, 나중에 분말로 변하게 된다. 이 분말은 다량의 미반응된 MgO를 포함하지만, 실시예 1에서 미리 준비한 분말의 특성을 일부 공유한다. 또한 탄산마그네슘도 포함하며, XRD로 확인된 바와 같이 오븐에 한번 배치된 에탄올성 액체의 응고에 대한 이유로서 제안되어 있다. 놀라울게도 이 물질의 비표면적은 메탄올로 제조된 탄산마그네슘과 일치하는 737 m²/g이었다.

[0241] 수 주 후에 반응 용기(실온 및 대기압 하에서) 내에 투명한 겔이 용기의 정상부에 형성되었다. 투명한 겔은 XRD 및 FT-IR에 의한 특징으로서 미량의 MgO가 없는 비정질의 탄산마그네슘으로 이루어져 있다. 이 물질의 비표면적은 225 m²/g이고, 세공 용적은 1.55 cm³/g이었다. 폭이 10 nm 미만인 세공에 대한 세공 용적은 0.8 cm³/g이었다(도 19 참조).

[0242] 실시예 5

- [0243] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 톨루엔을 추가하여 제조하였다.
- [0244] MgO 8 g
- [0245] 메탄올 46 ml
- [0246] 톨루엔 74 ml
- [0247] CO₂(가스) 3 & 1 bar (대기압 이상)
- [0248] 톨루엔은 본 발명에서 탄산마그네슘의 형성을 촉진하였고, 겔화 시간이 메탄올만 사용할 때와 비교해서 감소하였지만, 얻어진 물질의 표면적은 이 경우에 222 m²/g이었고, 대략 4 nm의 직경에서 30 nm, 최대 10 nm 까지의 넓은 세공 크기 분포에서 세공 용적은 0.78 cm³/g이었다. 10 nm 미만의 직경인 세공 폭의 용적은 0.36 cm³/g 이었다(도 21 참조).
- [0249] 실시예 6
- [0250] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 다량의 메탄올과 상승된 온도를 통해서 겔 형성하였다. 반응 4일 후에, 반응 용기 내의 온도를 30℃로 상승시켜서 액체를 겔로 돌아가게 하였다.
- [0251] MgO 8 g
- [0252] 메탄올 140 ml
- [0253] CO₂(가스) 3 & 1 bar(대기압 이상)
- [0254] 본 발명에 따라 얻어진 비정질 탄산마그네슘은 실시예 1에서와 같이 무수 및 비정질 탄산마그네슘 및 결정질 MgO로 구성되었다는 것이 입증되었다. 본 실시예에서 본 발명에 따른 탄산마그네슘은 비표면적이 400 m²/g, 세공 용적이 0.97 cm³/g 및 약 8 nm의 좁은 세공 크기 분포를 갖는다. 10 nm 미만의 세공 직경을 갖는 세공의 용적은 0.91 cm³/g이었다(도 22 참조).
- [0255] 실시예 7
- [0256] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 합성 압력을 높게 하였다.
- [0257] MgO 8 g
- [0258] 메탄올 120 ml
- [0259] CO₂(가스) 3 bar(대기압 이상)
- [0260] 이 실험에서, 가스 압력은 반응 용기에서 겔이 형성될 때까지 3 bar로 유지하였다. 이것은 실시예 1과 비교해서 빠른 반응(3배 정도 빠름)으로 이어졌다. 얻어진 물질은 실시예 1에서 설명한 바와 같이 미량의 MgO를 갖는 무수 및 비정질의 탄산마그네슘으로 이루어진 것으로 한번 더 입증되었다. 이 실험에서 얻어진 물질에 대해 가스 흡착을 통해서 측정한 비표면적은 0.575 cm³/g의 세공 용적에서 309 m²/g이었다. DFT-기반 세공 크기 분포는 4-8 nm 사이, 최대 약 6 nm의 세공 직경을 보였다. 10 nm 미만의 직경을 갖는 세공의 용적은 0.53 cm³/g이었다(도 23 참조).
- [0261] 실시예 8
- [0262] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 소량의 MgO와 상승된 온도에서 겔 형성을 하였다. 반응 4일 후에, 반응 용기의 온도를 40℃로 상승시켜 액체가 겔로 돌아가게 하였다.
- [0263] MgO 6 g
- [0264] 메탄올 120 ml
- [0265] CO₂(가스) 1 bar & 3 bar(대기압 이상)
- [0266] 본 발명에 따라 얻어진 탄산마그네슘은 실시예 1에서 설명한 바와 같이 무수 및 비정질의 탄산마그네슘과 결정

질 MgO로 이루어진 것으로 입증되었다. 얻어진 물질의 비표면적은 $0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 세공 용적과 약 8.5 nm의 좁은 세공 크기 분포에서 $284 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 10 nm 미만의 직경을 갖는 세공의 용적은 $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이었다(도 24 참조).

- [0267] 실시예 9
- [0268] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 합성 온도를 낮게 하였다.
- [0269] MgO 8 g
- [0270] 메탄올 120 ml
- [0271] CO₂(가스) 3 & 1 bar(대기압 이상)
- [0272] 이 실험에서, 반응 온도는 반응 용기에서 젤이 형성될 때까지 실온으로 유지하였다. 이것은 실시예 1과 비교해서 상당히 느린 반응으로 이어졌다. 얻어진 물질은 유사한 특성을 갖는 실시예 1에서 설명한 바와 같이 미량의 MgO를 갖는 무수 및 비정질의 탄산마그네슘으로 이루어진 것으로 한 번 더 입증되었다.
- [0273] 실시예 10
- [0274] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 여러 함량으로 CaO를 첨가하였다.
- [0275] MgO/Ca(OH)₂ 비율 1:1 - 1:0(8 g)
- [0276] 메탄올 120 ml
- [0277] CO₂(가스) 3 & 1 bar(대기압 이상)
- [0278] 반응 전에 분말상에 Ca(OH)₂의 양의 증가가 최종 물질에서 비정질 Ca(OH)₂의 양의 증가로 이어졌다. 확장된 시간 동안 높은 상대 습도에서 물질을 저장하는 것은 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘에서 비정질 CaCO₃ 함량을 결정화하였다. 무수 및 비정질 탄산마그네슘이 여전히 실험을 통해서 얻어졌다.
- [0279] 분말 상으로 5중량%의 Ca(OH)₂가 제조되었을 때, 본 발명의 물질의 표면적은 $0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 전체 세공 용적과 약 4.5 nm의 좁은 세공 크기 분포에서 $570 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 10 nm 미만의 직경을 갖는 세공 용적은 $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이었다(도 25 참조).
- [0280] 실시예 11
- [0281] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 SrO를 여러 함량으로 첨가하였다.
- [0282] MgO/SrO 비율 1:1 - 1:0 (8 g)
- [0283] 메탄올 120 ml
- [0284] CO₂(가스) 3 & 1 bar(대기압 이상)
- [0285] 반응 전에 분말상에 SrO의 양의 증가가 최종 물질에서 결정질 SrCO₃의 양의 증가로 이어졌다. 이 실험을 통해서 비정질 및 무수 탄산마그네슘이 여전히 얻어졌다.
- [0286] 실시예 12
- [0287] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 BaO를 여러 함량으로 첨가하였다.
- [0288] MgO/BaO 비율 1:1 - 1:0 (8 g)
- [0289] 메탄올 120 ml
- [0290] CO₂(가스) 3 & 1 bar(대기압 이상)
- [0291] 반응 전에 분말상에 BaO의 양의 증가가 최종 물질에서 결정질 BaCO₃의 양의 증가로 이어졌다. 이 실험을 통해서 비정질 및 무수 탄산마그네슘이 여전히 얻어졌다.

- [0292] 실시예 13
- [0293] 실시예 3에서와 같지만 분무 건조 대신에 스핀 코팅을 하였다.
- [0294] 액체를 실리콘 와이퍼 위에 스핀 코팅을 하고 70℃에서 건조하여 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘을 실리콘 와이퍼 위에 코팅하였다.
- [0295] 실시예 14
- [0296] 실시예 3에서와 같지만, 맑고 투명한 액체를 얻기 위해서 약 200 nm에서의 액체를 필터 막을 통해서 여과하였다. 액체를 겔이 형성할 때까지 CO₂ 가스로 1 bar(대기압 이상)에서 저장하였다. 겔을 트레이로 옮기고, 응고 및 건조를 위해서 70℃에서 오븐에 배치하였다. 얻어진 생성물은 본 발명의 고순도의 무수 및 비정질의 탄산마그네슘으로 이루어져 있었다.
- [0297] 실시예 15
- [0298] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 겔이 형성되기 전(반응 3일 후)에 반응 용기를 감압하고 70℃에서 오븐에 배치하기 전에 액체가 실온 및 주변 조건에서 용기에 남아 있게 하였다.
- [0299] MgO 8 g
- [0300] 메탄올 120 ml
- [0301] CO₂(가스) 3 & 1 bar (대기압 이상)
- [0302] 반응 용기에서 형성된 액체가 겔로 변형되었고, 이때 겔은 주변 조건 하에서 24 시간 동안 방치된 상태로 남아 있었다. 겔이 2주 후에 오븐에 배치되었을 때, 응고하였고 상기 물질은 완전히 건조되었다. 이것은 실시예 1에서 설명한 바와 같이 동일한 조성, 예를 들면 미량의 MgO를 갖는 무수 및 비정질의 탄산마그네슘의 고체 물질이 제조된 것이다. 그러나, 본 실시예에서의 최종 물질의 SSA는 실시예 1에서의 물질과 비교해서 실질적으로 낮았고(77 m²/g), 약 20 nm의 뚜렷한 세공 크기 분포에서 0.47 cm³/g의 전체 세공 용적은 가졌다. 직경이 10 nm 이하인 세공에 해당하는 세공 용적은 도 27에 예시한 바와 같이, 본 실시예에서 단지 0.0043 cm³/g 이었다. 이것은 본질적으로 여기에서 사용된 정의에 따른 마이크로 세공의 부존재에 해당한다. 본 실시예에서 제조된 최종 물질에서의 마이크로 세공의 부존재와 낮은 세공 용적은 실시예 1과 2에서의 물질과 비교해서 수증기 수착능에 대해 강력한 감소를 일으켰다. 본 실시예에서의 물 수착 특성은 도 28에 도시되어 있다.
- [0303] 실시예 16
- [0304] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 합성 반응의 초기 단계 시에 다양한 온도와 압력을 사용하였다.
- [0305] MgO 8 g
- [0306] 메탄올 120 ml
- [0307] 초기 반응 CO₂ 압력 0.001 bar 내지 79 bar (대기압 이상)
- [0308] 초기 반응 온도 0 °C 내지 비등 온도 이하(최대 100℃)
- [0309] 최후 반응 CO₂ 압력 1 bar(대기압 이상)
- [0310] 최후 반응 온도 25℃
- [0311] 메탄올의 비등 온도는 압력에 따라 변하며 그래서 본 실시예에서의 합성 온도는 메탄올이 현재의 압력에서 비등하지 않도록 조정하였다. 초기 반응 단계에서 온도와 압력을 증가시키면 반응 용기에서 연한 황색 액체가 빠르게 형성되는 결과로 이어졌다. 낮은 온도와 압력 하에서, 색상의 변경이 눈으로 관찰되지 않았으며 반응의 초기 단계가 6 시간 후에 종료되었다. 초기에 낮은 온도와 압력에서 합성이 수행되어 최종 물질에서 탄산마그네슘의 수율이 낮게 얻어졌다.
- [0312] 실시예 17
- [0313] 실시예 1에서 설명한 바와 같지만 합성 반응의 최후 단계 시에 다양한 온도와 압력을 사용하였다. 최후 반응 단계는 바람직하게 연한 황색 액체가 형성되었을 때 뒤따르는 반응 단계를 말한다.

[0314]	MgO	8 g
[0315]	메탄올	120 ml
[0316]	초기 반응 CO ₂ 압력	3 bar (대기압 이상)
[0317]	초기 반응 온도	50 °C
[0318]	최후 반응 CO ₂ 압력	0.001 bar 내지 79 bar(대기압 이상)
[0319]	최후 반응 온도	0°C에서 비등 온도 이하(최대 100°C)
[0320]	메탄올의 비등 온도는 압력에 따라 변하며 그래서 본 실시예에서의 합성 온도는 메탄올이 사용된 압력에서 결코 비등하지 않도록 조정하였다. 최종 물질에서 탄산마그네슘의 수율이 약 1 bar(대기압 이상)의 압력과 50°C 이하의 온도에서 높게 얻어졌다. 하지만, 다양한 함량의 탄산마그네슘이 실험을 통해서 얻어졌다.	
[0321]	실시예 18	
[0322]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 응고 단계를 고온에서 하였다.	
[0323]	메탄올	120 ml
[0324]	CO ₂ (가스)	3 & 1 bar(대기압 이상)
[0325]	응고 온도	75°C 내지 300°C
[0326]	본 실시예에서는 실시예 1에서와 유사한 특성을 갖는 탄산마그네슘을 제조하였다.	
[0327]	실시예 19	
[0328]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 응고 단계를 저온에서 하였다.	
[0329]	메탄올	120 ml
[0330]	CO ₂ (가스)	3 & 1 bar(대기압 이상)
[0331]	응고 온도	25°C
[0332]	본 실시예에서는 비정질 및 낮은 비표면적 물질을 제조하였다.	
[0333]	실시예 20	
[0334]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 메탄올의 동결 온도 이하로 하였다.	
[0335]	MgO	8 g
[0336]	메탄올	120 ml
[0337]	CO ₂ (가스)	3 & 1 bar(대기압 이상)
[0338]	이 경우에는 반응이 일어나지 않았다.	
[0339]	실시예 21	
[0340]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 메탄올 대신 펜탄을 사용하였다.	
[0341]	MgO	8 g
[0342]	펜탄	120 ml
[0343]	CO ₂ (가스)	3 & 1 bar(대기압 이상)
[0344]	이 경우에는 반응이 일어나지 않았다.	
[0345]	실시예 22	
[0346]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 여러 함량의 물을 첨가하였다.	

[0347]	MgO	8 g
[0348]	메탄올	120 ml
[0349]	H ₂ O	5 - 100 ml
[0350]	CO ₂ (가스)	3 & 1 bar(대기압 이상)
[0351]	이 경우에 탄산마그네슘의 결정상이 형성되었다. 고농도의 물에서, 최종 물질은 수화된 반면에 저농도의 물에서 형성된 물질은 무수 성질을 더 나타내었다.	
[0352]	실시예 23	
[0353]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 CO ₂ 를 MgO의 메탄올성 현탁액을 통해서 발포하였다.	
[0354]	MgO	8 g
[0355]	메탄올	120 ml
[0356]	이 경우에는 반응이 일어나지 않았다.	
[0357]	실시예 24	
[0358]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 물을 50 용적%로 하였다.	
[0359]	MgO	8 g
[0360]	메탄올	60 ml
[0361]	H ₂ O	60 ml
[0362]	CO ₂ (가스)	3 & 1 bar(대기압 이상)
[0363]	이 경우에, 결정질 네스케흐나이트가 형성되었다(도 29 참조). 이 물질은 비표면적이 낮고 비다공성이며 그래서 60 ml 메탄올에 물 60 ml의 존재가 원하는 결과로 이어지지 않았다.	
[0364]	실시예 25	
[0365]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 MgO 대신에 Mg(OH) ₂ 를 출발 물질로 하였다.	
[0366]	Mg(OH) ₂	8 g
[0367]	메탄올	120 ml
[0368]	CO ₂ (가스)	1 & 3 bar(대기압 이상)
[0369]	이 경우에는 반응이 일어나지 않았으며, 그래서 실시예 1과 동일한 반응 조건일 때 출발 물질로서 Mg(OH) ₂ 의 사용이 원하는 결과로 이어지지 않았다.	
[0370]	실시예 26	
[0371]	실시예 1에서 설명한 바와 같지만 MgO 대신에 Mg(OCH) ₃ 를 출발 물질로 사용하였다.	
[0372]	Mg(OCH) ₃	50 ml(메탄올 중에 10중량% Mg(OCH ₃) ₂)
[0373]	CO ₂ (가스)	1 & 3 bar(대기압 이상)
[0374]	물	0.87 ml
[0375]	본 실시예에서 마그네슘 메톡사이드와 물을 이산화탄소 압력하에서 반응 용기에 배치하였고, 이때 이산화탄소 압력은 3시간 동안 대기압 이상의 3 bar로 설정하였으며, 그 다음에 나머지 반응 시간 동안 대기압 이상인 1 bar로 낮추었다. 온도를 처음에 3시간 동안 50℃로 설정하고 그 다음에 나머지 반응 시간 동안 실온으로 하였다. 반응 용기 내의 용액이 1시간 내에 황색으로 변했고 12 시간 후에 분말이 반응 용기 내에서 형성되었다. 이 분말은 도 32에서 IR 스펙트럼을 기반으로 한 탄산마그네슘 메틸의 특징을 나타내었다. 그래서	

본 실시예에서 탄산마그네슘이 형성되지 않았고, 따라서 이러한 조건하에서 $Mg(OCH_3)_2$ 가 바람직한 출발 물질은 아니었다.

[0376] 실시예 27

[0377] 탄산마그네슘 물질을 250℃의 건조/소성 온도를 사용하는 특정한 실시예에서 제조하였다. 본 실시예에서 탄산마그네슘 물질과 제올라이트 Y 물질을 하루밤 동안 250℃에서 건조시키고 이 두가지 물질을 18 시간 동안 실온에서 수증기(예를 들면, 100% 상대 습도)로 포화된 데시케이터(desiccator)에 배치하였다. 그 후에 TGA 도구를 사용하여 두 시료 간에 재생 에너지를 비교하였다. 보다 정확하게는 Mettler Toledo의 Thermogravimetric, 3℃/min 램핑 온도를 갖는 모델 TGA/SDTA851e 도구를 사용하였다. 측정은 기류 하에서 수행하였다. 그 결과를 도 33에 나타내었다. 도면에서 볼 수 있는 바와 같이 150℃에서 본 발명에 따른 탄산마그네슘 물질은 제올라이트 Y 보다 물 40중량% 이상을 손실하였으며, 탄산마그네슘 물질과 비교해서 제올라이트 Y 물질에서 물을 완전히 제거하기 위해 대략 65℃ 보다 높은 온도가 필요하였다.

[0378] 실시예 28

[0379] 본 실시예에서 본 발명에 따른 탄산마그네슘을 제약학적 부형제로 사용하였다. 예시한 실시예에서와 같이 비정질의 이부프로펜(Ibuprofen)을 본 발명에 따른 탄산마그네슘을 사용하여 제형화하였다.

[0380] 실시예 28에 대한 소개

[0381] 지난 수 십년 동안, 의약품 원료성분(APIs)의 빈약한 수성 용해도가 제약 업계의 가장 어려운 문제 중의 하나가 되었다. 새로 판매되는 의약품의 약 40%가 낮은 용해도를 갖고 있고, R & D 파이프 라인에서 약품 후보군의 80-90%가 용해도 문제 때문에 실패하고 있다. 이러한 빈약한 수성 용해도 때문에 이들 약품들은 낮은 생체 이용률 및/또는 행동의 느린 출발을 가지며, 이것은 제한적이고 불충분한 치료 효과가 발생할 수 있다. 따라서, 염 제형, API 입자 크기 감소, 용해제의 사용, 고형 분산제, 공분쇄 혼합물(co-ground mixture), 전구 약물을 포함하는 다른 타입의 전략을 사용하여 이러한 이러한 문제를 해결하는데 많은 노력을 기울였다. 하지만, 아직 이러한 기술의 실제적인 제한 사항이 있다. 예를 들어, 염 형성은 산성 약품과 염기성 약품에 대해 이용할 수 있지만, 중성 화합물에 대해서는 적합하지 않고, 매우 약한 염기 및 산의 염을 형성하기 어려울 수 있다. 비록 안정한 염을 형성할 수 있다고 할지라도 염이 난용성의 유리산 또는 염기로의 변환이 시험관 내 및 생체 내에서 모두 발생할 수 있다. 입자 크기 감소와 관련하여 이러한 방법은 빌드업 정전하로 이어지거나 취급이 어려워지는 것으로 이어질 수 있다. 이와 관련하여, 그의 비정질 상태에서의 API의 제조 및 안정화가 제안되었다. 일반적으로 폴리에틸렌글리콜(PEG) 및 폴리비닐피롤리론(PVP)과 같은 유기 중합체는 이러한 목적을 위한 고체 분산제로 사용되고 있다. 그러나, 이러한 접근 방법은 제품의 화학적인 안정성 문제와 산업 제조 공정에서 어려움을 겪고 있다. 나노 과학의 최근 발전은 비정질 API를 안정화시키는데 사용할 수 있는 새로운 무기 물질을 제공하고 있다. 물질에서 메조포러스 구조(2와 50 nm 사이의 세공)가 비정질 물질의 결정화를 효과적으로 표시되지 않도록 할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0382] 실시예 28을 위한 물질 합성

[0383] 산화마그네슘(MgO)와 이부프로펜을 Sigma-Aldrich, Sweden으로부터 얻었다. 메탄올과 에탄올은 VWR International, Sweden으로부터 구매를 하였다. CO₂는 Air Liquide, Sweden로부터 얻었다. 모든 화학 물질을 취득하여 사용하였다.

[0384] 탄산마그네슘을 다음과 같이 합성하였다: MgO 170 g과 CH₃OH 2.5 L를 Buchi의 5 L의 Ecoclave 압력 반응기에서 500 rpm으로 혼합하였다. 반응기를 3 bar CO₂로 가압하고, 55 °C에서 반응을 수행하였다. 4일 후에 온도를 실온으로 낮추고 반응기를 감압하였다. 생성물을 진공 오븐에서 3일 동안 75℃에서 건조시키고 그 다음에 250℃에서 6시간 동안 소성하였다. 소성은 반응 용기 내에서 수행된 반응에서 형성된 유기 중간체의 분해를 보장하기 위하여 수행하였다. 이러한 분해 중에 탄산마그네슘이 형성되었다.

[0385] 실시예 28를 위한 약품 부하 절차

[0386] 이부프로펜을 담금 방법을 통해서 탄산마그네슘에 편입시켰다. 즉, 203.2 mg의 이부프로펜을 50 ml의 에탄올에 용해시켰고, 그 다음에 642.7 mg의 탄산마그네슘을 용액에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 100 rpm에서 오비탈 셰이커(orbital shaker)에 배치하여 이부프로펜을 탄산마그네슘에 확산시켰다. 이어서 현탁액을 오븐에서 70℃로 건조시키고, 이부프로펜 24중량%를 포함하는 건조 생성물이 남도록 용매를 증발시켰다.

- [0387] 실시예 28의 특성
- [0388] *X-선 분말 회절(XRD) 분석*: Cu-K α 방사선($\lambda=0.154$ nm)을 사용하는 D5000 회절계(40 kV, 40 mA, Siemens/Bruker)로 수행하였다. 시료를 분쇄기로 분쇄하고 분석하기 전에 제로 백그라운드를 갖는 실리콘 시료 홀더에 놓았다.
- [0389] *푸리에 변환 적외분광법(FTIR) 연구*: 감쇠 전반사(ATR) 시료 홀더를 갖는 Bruker FTS 66v/s 분광계를 사용하여 수행하였다. 모든 FTIR 스펙트럼을 4,000 내지 5,000cm $^{-1}$ 의 범위에 걸쳐 50 스캔을 하는 4 cm $^{-1}$ 의 스펙트럼 해상도에서 수집하였다. 시료를 스캔하기 전에 백그라운드 스캔을 얻었다.
- [0390] *N $_2$ 수착 분석*: 77 K에서 작동하는 Micromeritics의 ASAP 2020을 사용하여 가스 수착 등온선을 얻었다. 분석하기 전에 시료를 338 K에서 12 시간 동안 진공하에서 탈기하였다. 다점 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 법을 사용하여 비표면적(SSA)을 계산하였고, 세공 크기 분포는 77 K에서 N $_2$ 에 대한 모델을 사용하는 밀도 함수 이론(DFT) 법을 기초로 하여 계산하였다. 이러한 계산은 모두 ASAP 2020(Micromeritics) 소프트웨어를 사용하여 수행하였다.
- [0391] *열 중량 분석(TGA)*은 불활성 알루미늄 컵에서 기류하에 Mettler Toledo, model TGA/SDTA851e 상에서 수행하였다. 시료를 3 K min $^{-1}$ 의 가열 속도로 실온 내지 600°C로 가열하였다.
- [0392] *시차 주사 열량계(DSC)*는 Extra 소프트웨어를 사용하는 TA Instruments의 DSC Q2000 도구 상에서 수행하였다. 3.5-5.5 mg의 시료를 5 mm Al 펜으로 계량하고 밀봉하였다. 시료를 일차로 -35°C로 냉각시키고 3 K min $^{-1}$ 의 가열 속도로 150°C로 가열시켰다. 상기 도구의 눈금을 용점에 대해 수정하고 인듐(156.6° C, 28.4 mJ mg $^{-1}$)의 융합 (Tm[° C] and ΔH_m [mJ mg $^{-1}$])에 대해 들었다.
- [0393] *약품 방출 측정*: 이부프로펜의 방출은 1000 mL 용기(37°C, 50 rpm)가 장착된 USP-2 용해조(Sotax AT7 Smart, Sotax AG, Switzerland)에서 수행하였다. 이부프로펜의 전체 약품량이 17.5 mg인 시료를 500 mL 포스페이트 완충액(pH=6.8)을 포함하는 용기에 배치하였다. 측량은 순수한 이부프로펜(ibu) 결정과 이부프로펜이 부하된 탄산마그네슘(MGCO3-ibu) 상에서 3배로 만들었다. 3 mL는 125분 동안 일정한 간격으로 각 용기로부터 포기하고, 액체 시료에 약품 농축물은 자외/가시 흡광도 분광기(1650PC, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)을 사용하여 분석하였다.
- [0394] *장기간 안정성 시험*: MGCO3-ibu 시료는 실온 및 75% RH(물과 NaCl의 포화 수성 혼합물과 함께 얻어짐)에서 3개월 동안 데시케이터에 저장하였다. 그 다음에 습윤 분위기가 편입된 이부프로펜의 결정을 유도한다면 조사를 위해서 시료를 XRD와 DSC로 분석하였다. 습도가 담체 물질에 영향을 준다면 시험하기 위해서 이부프로펜 없이 탄산마그네슘을 동일한 조건하에서 저장하였다.
- [0395] 실시예 28의 결과
- [0396] 소성 후에, 탄산마그네슘을 흰색의 밀리미터 크기 입자 형태로 하였다. 얻어진 XRD 패턴에서 피크는 생성물에서 미반응된 MgO에 해당하는 반면에 다른 피크가 부족한 것은 물질에서 탄산마그네슘 성분이 비정질임을 나타낸 것이다. 물질의 FTIR 스펙트럼으로부터 물질의 탄산마그네슘 성분이 분명하였고, 여기서 ~850 cm $^{-1}$, ~1100 cm $^{-1}$ 및 ~1400 cm $^{-1}$ 에서 흡착 밴드는 탄산염 작용기로부터 유래되었다. 탄산마그네슘의 세공 용적과 평균 세공 크기는 질소 수착 등온선의 분석으로 얻어진 것으로 아래의 표 3에 제시되어 있다.

표 3

N₂ 수착 실험으로부터 얻어진 이부프로펜 부하 전후의 물질 특성 결과

상기 실시예에서 BET 표면적을 얻었다

시료	S _{BET} (m ² /g)	V _{porc} (cm ³ /g)	D _{BH} (nm)
탄산마그네슘	349	0.833	6.9
MGC03-IBU	245	0.394	4.9

[0397]

[0398]

N₂ 수착 분석으로부터 얻어진 세공 크기 분포는 도 34에 제시되어 있다. 이부프로펜에 탄산마그네슘을 부하한 후에, 담체에 약품 부하도를 조사하기 위해서 TGA를 수행하였다. 이들로부터 유리 이부프로펜이 약 200℃에서 분해된 반면에 약품 부하 전에 소성 물질에 있는 탄산마그네슘은 약 370℃에서 MgO와 CO₂로 분해된 것이 입증되었다. MGC03-IBU 시료에 대해 두 개의 별개의 중량 손실 영역이 관찰되었고, 하나는 이부프로펜의 분해와 관련이 있었고, 다른 하나는 탄산마그네슘의 분해와 관련이 있었다. 편입된 이부프로펜의 분해 온도는 유리 물질과 비교해서 140℃에서 약 340℃로 이동되었다. 또한 탄산마그네슘의 분해 개시는 소성 및 부하되지 않은 물질과 비교해서 MGC03-IBU 시료에서 높은 온도 쪽으로, 약 320℃로부터 350℃로 이동되었다. TGA 데이터로부터 MGC03-IBU에서 이부프로펜의 약품 부하도는 24중량%로 계산되었으며, 이것은 시료 제조시 탄산마그네슘/이부프로펜 중량비에 해당한다.

[0399]

MGC03-IBU에 대한 FTIR은 탄산마그네슘에서 이부프로펜의 성공적인 편입을 추가로 확인한 것이다. MGC03-IBU에 대한 흡광도 스펙트럼에서, 새로운 흡광 밴드가 없는 것은 유리 이부프로펜과 비교되고 빈 탄산마그네슘이 관찰될 수 있다. 이것은 탄산마그네슘의 세공에 이부프로펜이 흡착하는 물리적인 특성을 나타내었다.

[0400]

N₂ 수착 데이터로부터 MGC03-IBU 시료의 평균 세공 직경은 빈 탄산마그네슘과 비교해서 2 nm로 감소되었고, 세공 용적이 약 50%로 감소되었음을 볼 수 있다. 물질이 이부프로펜으로 채워졌을 때 빈 탄산마그네슘에서 세공의 협소와 관련된 작은 세공으로의 이동은 도 34에서 세공 크기 분포에서 볼 수 있다.

[0401]

MGC03-IBU에 대한 XRD 패턴은 편입된 약품의 결정도의 부족을 나타내는 이부프로펜 결정체에 해당하는 피크들이 부족하다. MGC03-IBU XRD 패턴에서 눈으로 볼 수 있는 피크들은 단지 물질에서 MgO로부터 유래된 것이다. MGC03-IBU 시료에서 이부프로펜의 결정도의 부족은 DSC 곡선으로부터 추가로 입증되었다. 유리, 결정체 이부프로펜에 대해 78℃에서 이들 곡선에서 관찰된 흡열 이벤트는 결정체 구조의 용융에 해당한다. MGC03-IBU 시료에 대한 동일한 온도에서 흡열 이벤트의 완전한 부족은 편입된 이부프로펜이 세공 안쪽에 결정체 상태로 존재하지 않는다는 것이 확인되었다. MGC03-IBU 시료에 대해 -35℃ 내지 150℃ 사이의 DSC 스캔에서 어떤 흡열 또는 발열 이벤트에 해당하는 피크가 검출되지 않았다. XRD와 DSC 데이터는 본 발명에 따른 탄산마그네슘이 편입된 이부프로펜의 결정화를 억제할 것으로 나타났다.

[0402]

유리 이부프로펜과 탄산마그네슘으로 제형화된 이부프로펜의 용해 프로파일은 도 35에서 볼 수 있다. 본 발명에 따른 탄산마그네슘으로 제형화한 비정질 이부프로펜의 용해 속도는 유리 물질과 비교해서 훨씬 빠르다. 비정질 이부프로펜에 대한 용해 속도는 유리 물질과 비교해서 최초 5분 동안 3배 정도 빠르고 약 50%의 이부 프로펜은 12분 내에 담체로부터 용해 및 해제되지만, 유리 물질에 대해서는 동일한 수준으로 용해되기 위해서는 30분이 걸리게 된다. 본 발명에 따른 탄산마그네슘으로 제형화된 비정질 이부프로펜의 피관상의 용해성은 유리 물질과 비교해서 높다.

[0403]

안정성 시험에서, 시료를 실온에서 3개월 동안 75% RH에서 저장한 후에 탄산마그네슘으로 제형화한 이부프로펜의 결정체는 XRD와 DSC로 신호가 검출되지 않았다. 습기 찬 분위기에 노출되었을 때 제형에서 비정질 탄산마그네슘 성분의 결정체의 어떠한 신호도 없었다.

[0404]

당업자에 의해서 이해될 수 있는 바와 같이, 약품 이부프로펜은 활성 물질과 함께 조합해서 제약적 또는 화장품의 부형제로서 본 발명에 따른 탄산마그네슘의 사용에 대해 비제한 실시예로 생각해야만 한다. 활성 물질이 비정질인 경우에, 빠른 용해 속도와 물질의 용해성 증가로 이어지는 탄산마그네슘에 의해서 물질의 결정체는 완전

하게 또는 부분적으로 억제될 수 있다. 본 발명의 탄산마그네슘은 부형제로 사용될 때 용해성 증강제로서 작용하는 것으로 기대될 뿐만 아니라 예를 들어 pH 개질제, 정제 및 캡슐 회석제, 흡수제, 고결 방지제 및 자유 유동제로서도 작용하는 것을 기대할 수 있다.

[0405] 실시예 29

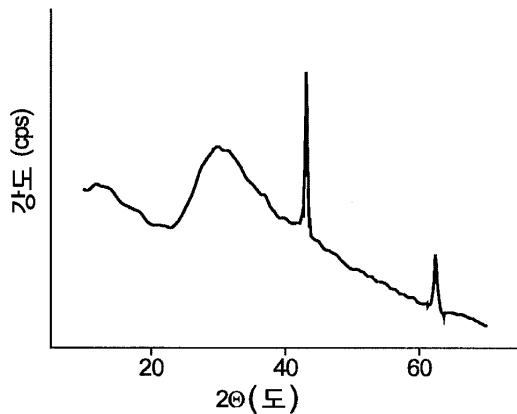
[0406] 1차 건조 시간을 3일에서 2일로 줄이는 변경을 통해서 상기에서 설명한 특정한 실시예에서와 같이 탄산마그네슘 물질을 제조하였다. 70℃에서 3개월 동안 저장한 후에 상기 물질을 300℃의 온도에서 건조/소성을 하였다. 본 발명에 따른 소성된 비정질 탄산마그네슘의 물 수작능을 도 5를 참조하여 실시예 1에 기재된 방법과 동일하게 하여 결정하였다.

[0407] 소성된 물질에 대한 결과를 도 36에 예시하였다. 측정 결과로는 소성 후에 본 발명에 따른 비정질 탄산마그네슘이 0.6 mmol/g 물질 이상을 흡수하였고 심지어 실온의 3%의 RH에서 0.7 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하는 것으로 나타났다. 실온의 10%의 RH에서, 소성된 비정질 탄산마그네슘은 1.5 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하였고 심지어 1.7 mmol/g 물질 이상을 흡수하였다. 실온의 90%의 RH에서 소성된 비정질 탄산마그네슘은 15 mmol 물/g 물질 이상을 흡수하였고 심지어 20 mmol 물/g 물질을 흡수하였다.

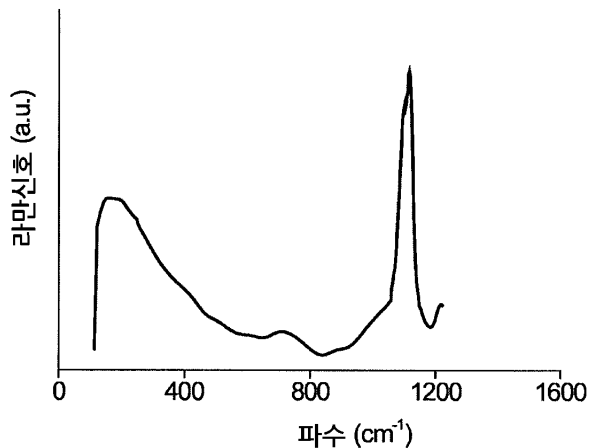
[0408] 본 발명이 바람직한 구현예와 관련하여 기재하고 있지만, 이 기술분야의 통상의 기술자에 의해서 특별히 기재하지 않은 내용을 부가, 삭제, 변형 및 대체하는 것은 첨부한 청구항에 정의된 바와 같은 본 발명의 정신 및 범위를 벗어남이 없이 만들어질 수 있다는 것은 당연할 것이다.

도면

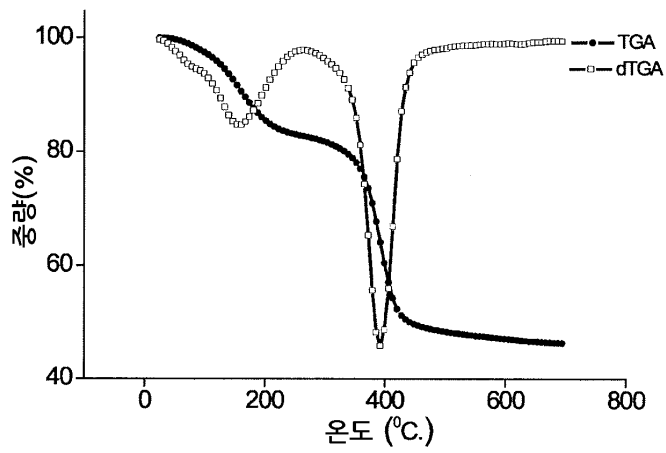
도면1



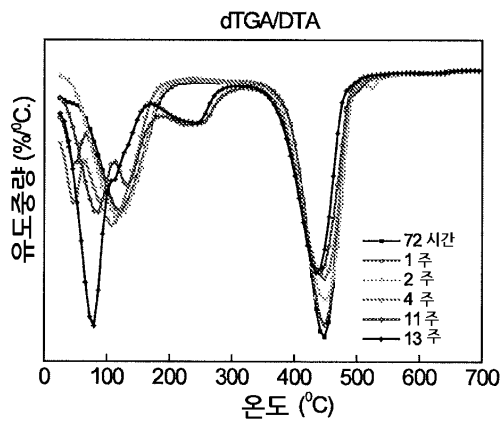
도면2



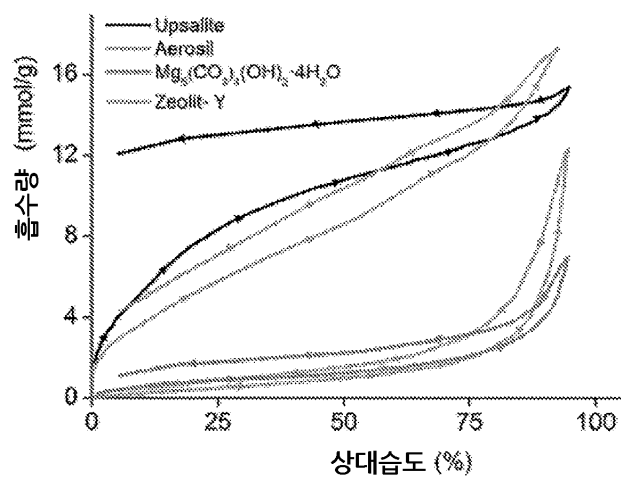
도면3



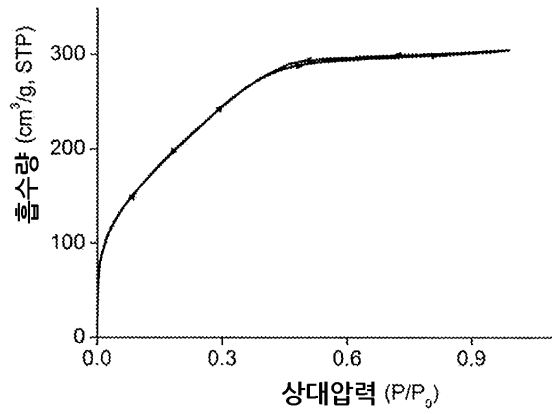
도면4



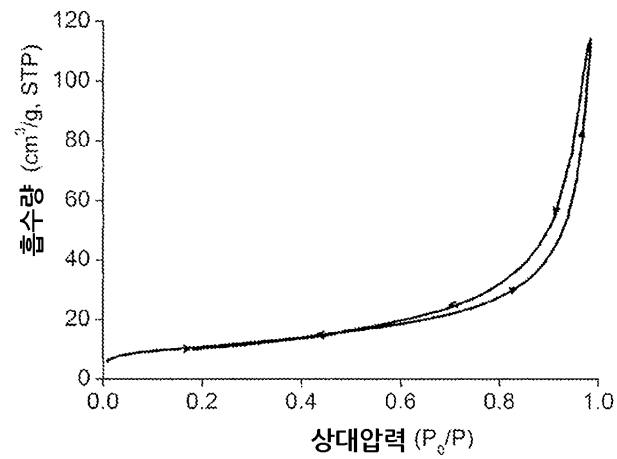
도면5



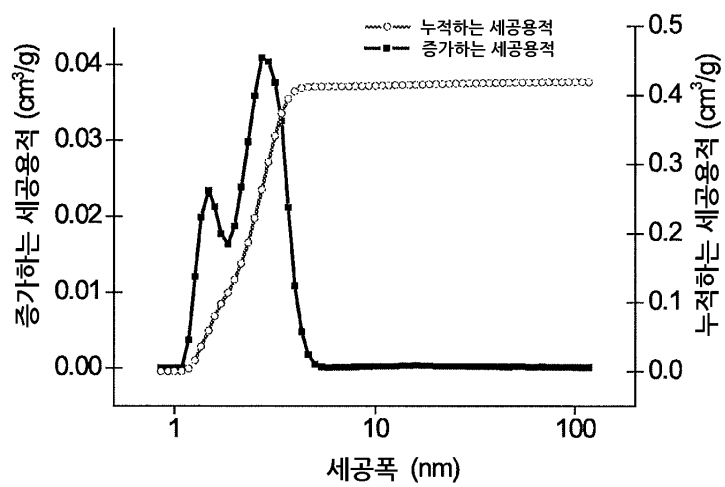
도면6



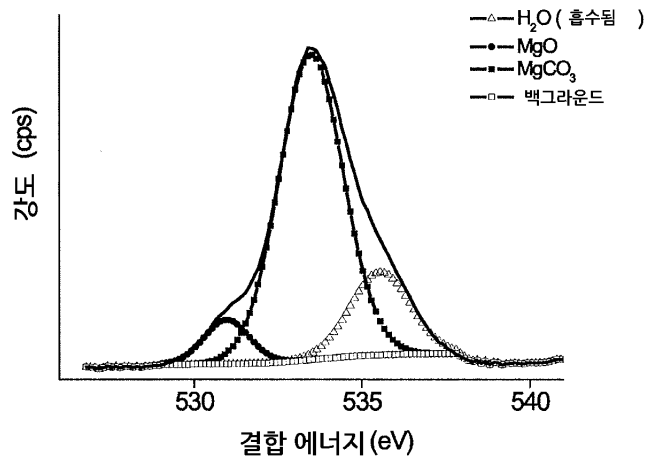
도면7



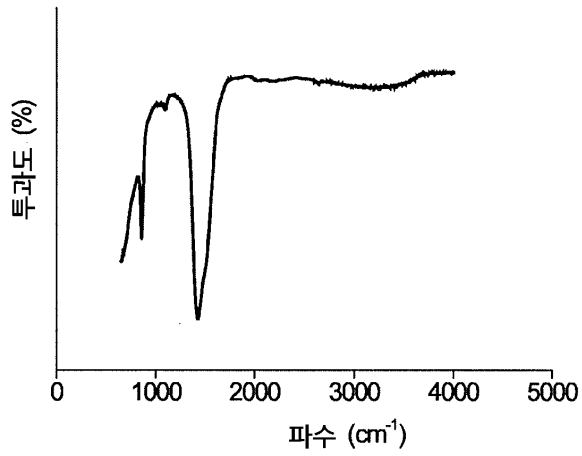
도면8



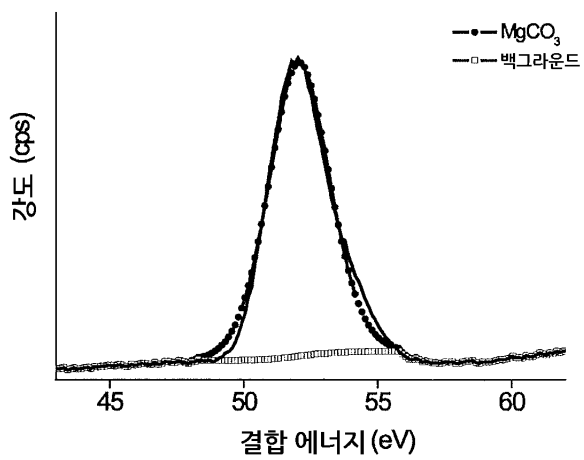
도면9



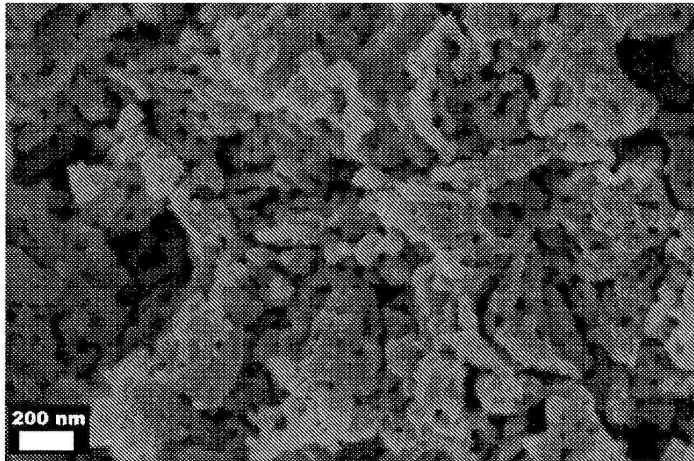
도면10



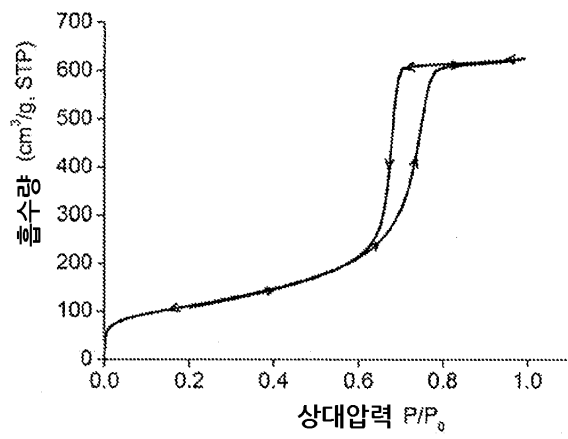
도면11



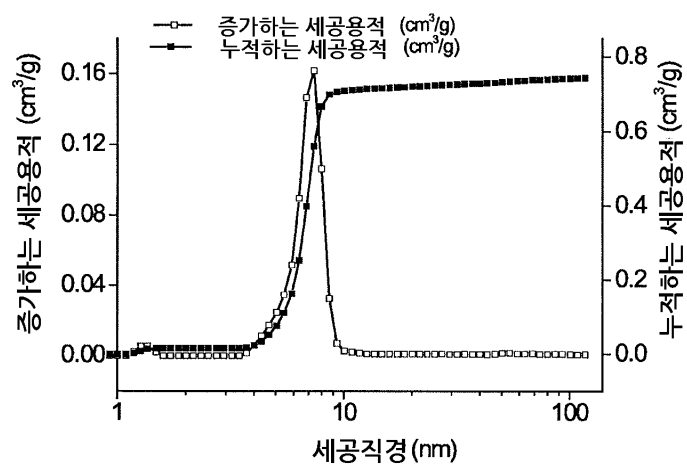
도면12



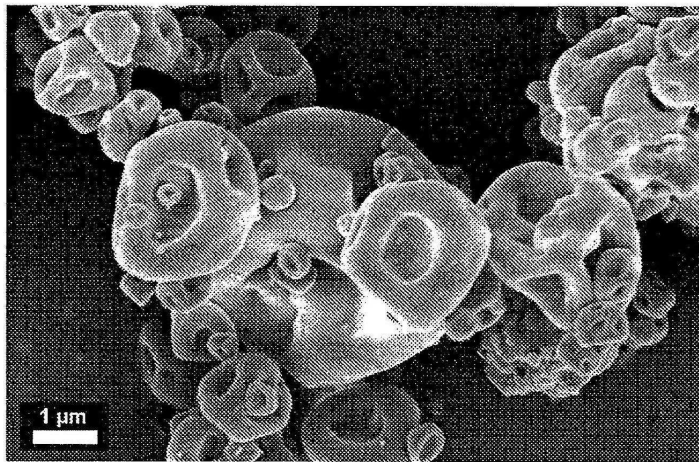
도면13



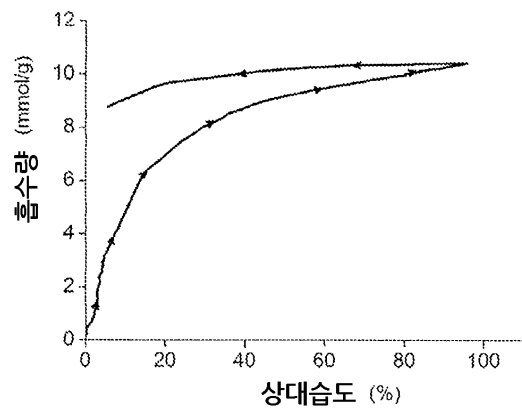
도면14



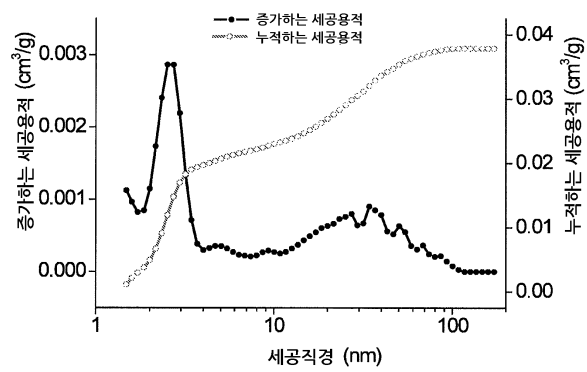
도면15



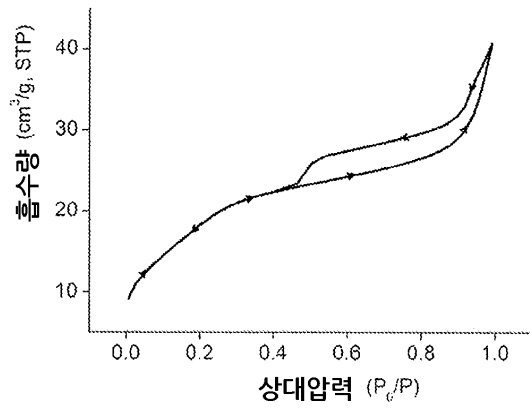
도면16



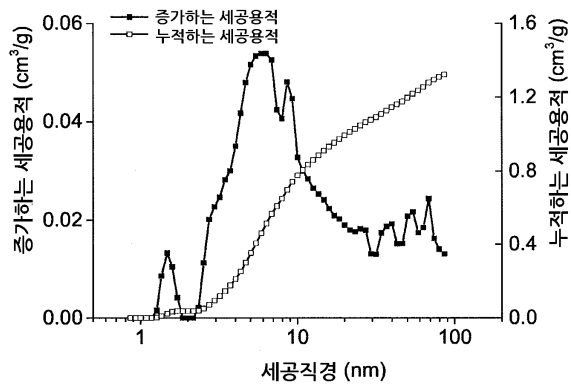
도면17



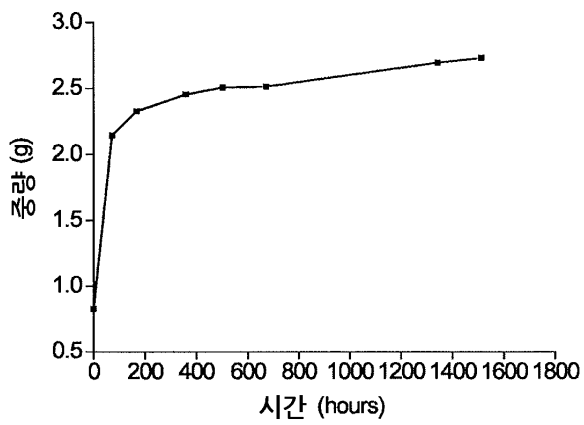
도면18



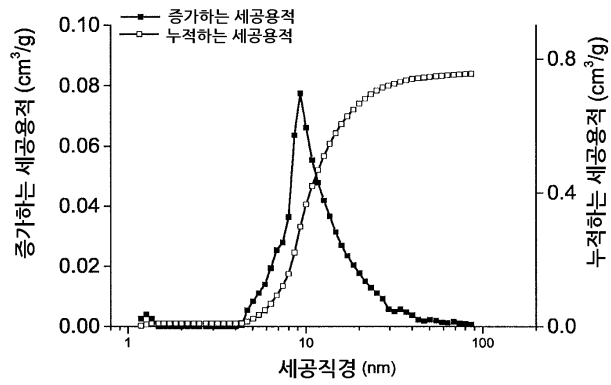
도면19



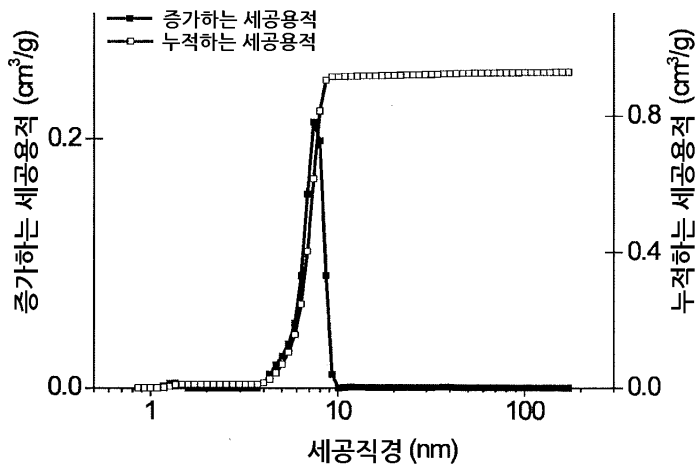
도면20



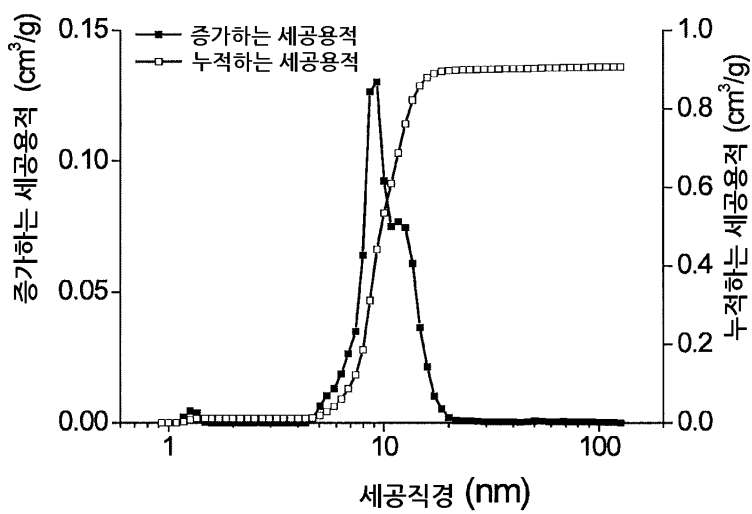
도면21



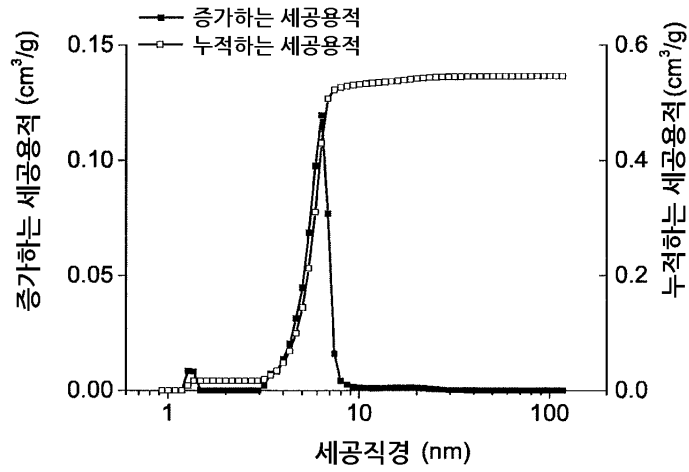
도면22



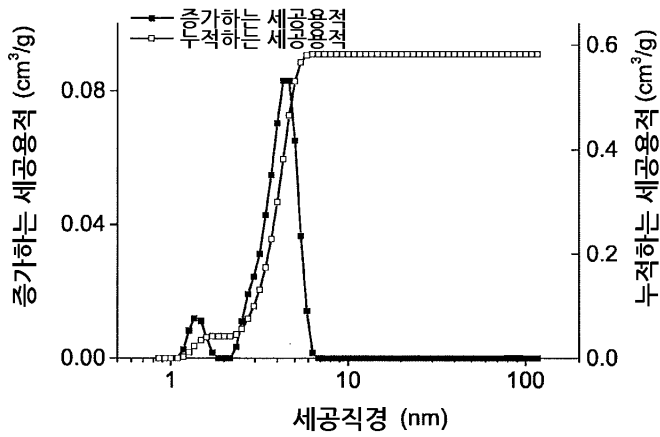
도면23



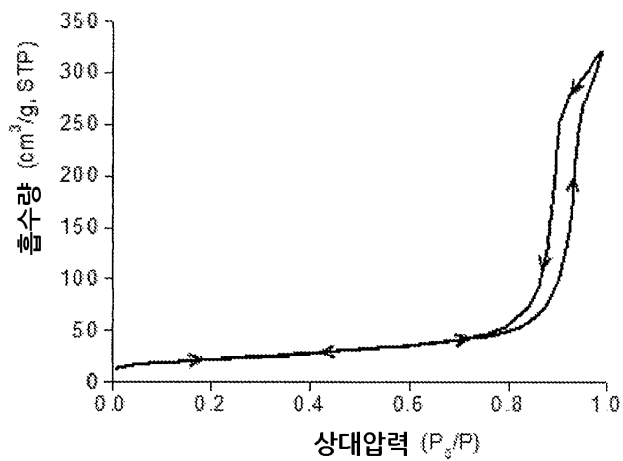
도면24



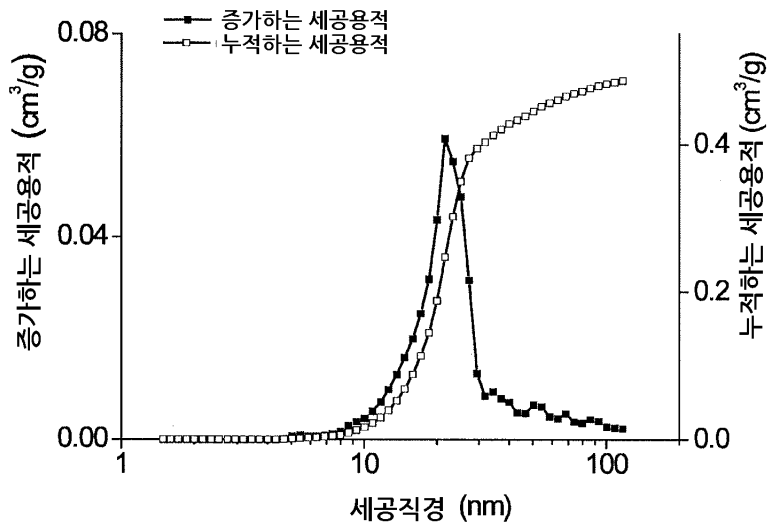
도면25



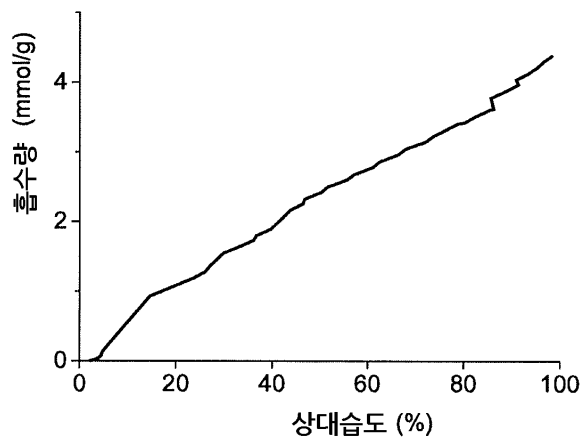
도면26



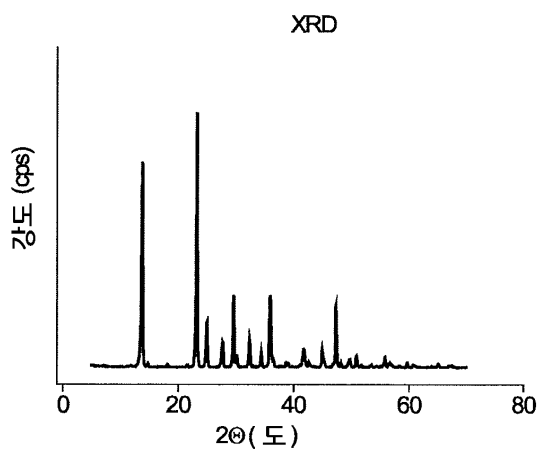
도면27



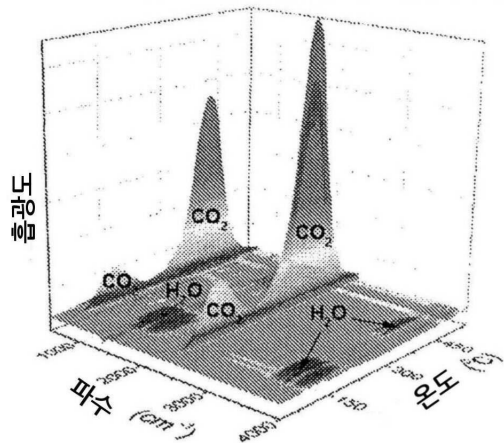
도면28



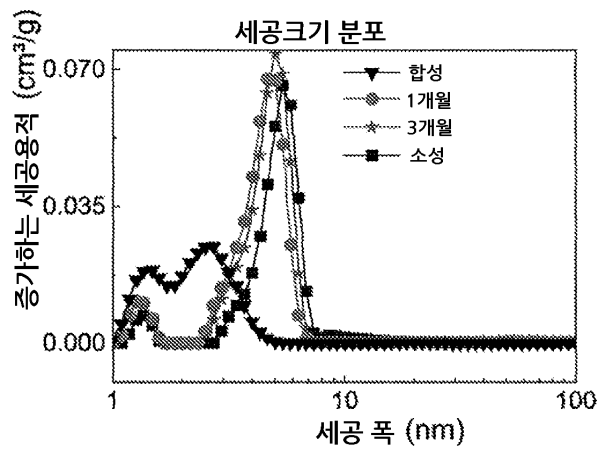
도면29



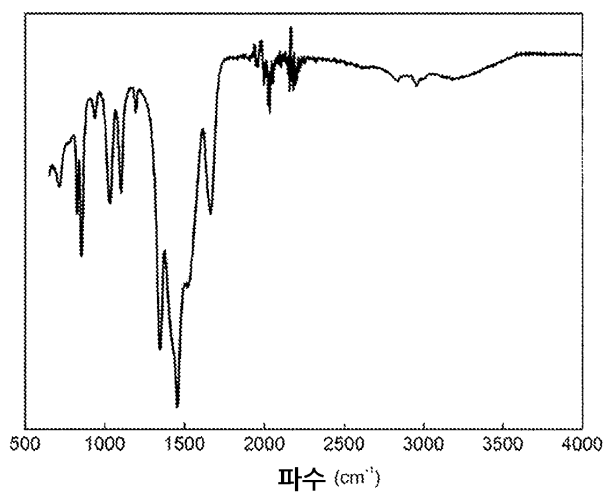
도면30



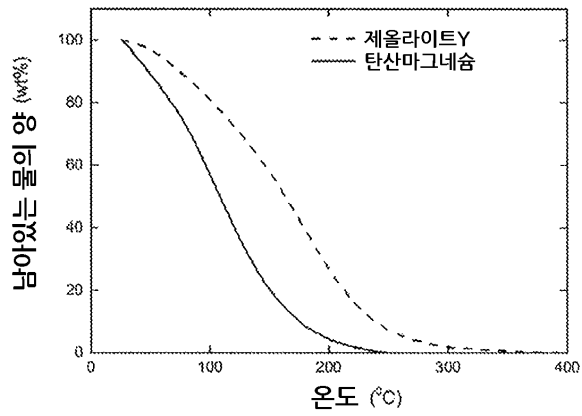
도면31



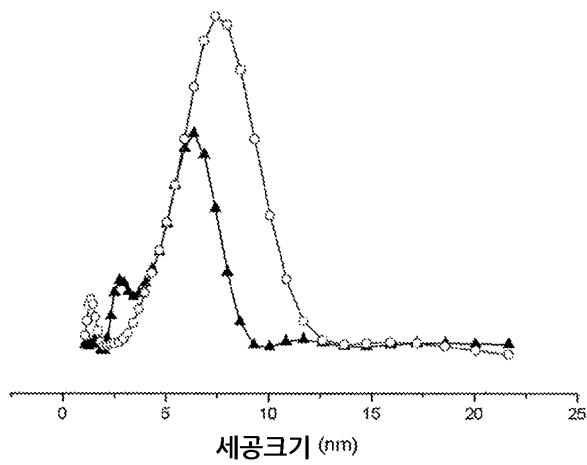
도면32



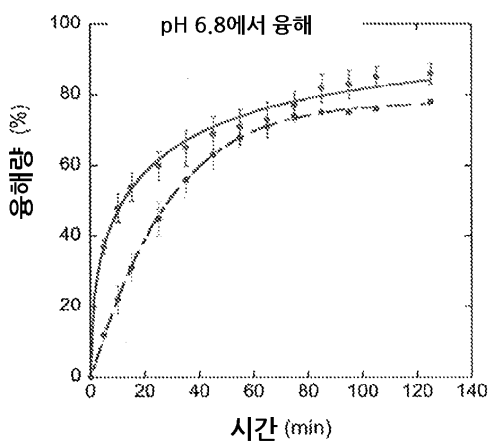
도면33



도면34



도면35



도면36

