



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월03일
(11) 등록번호 10-1874234
(24) 등록일자 2018년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/18 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0025708

(22) 출원일자 2017년02월27일

심사청구일자 2017년02월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070019991 A*

KR1020080085464 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

임상혁

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 화학공학과 (서천동, 경희대학교국제캠퍼스)

한진

경기도 안양시 동안구 흥안대로456번길 17, 103동 1201호(평촌동, 평촌 이편한세상)

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 10 항

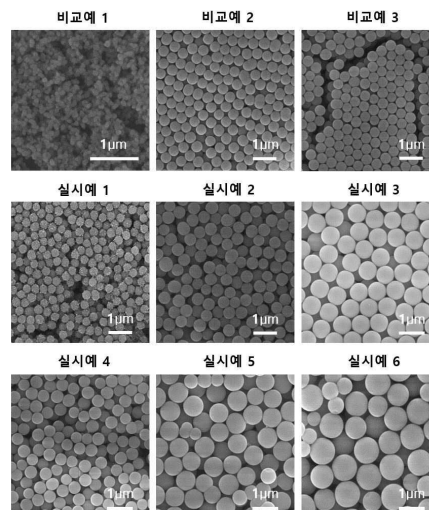
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 실리카 입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 실리카 입자 및 이의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 (a) 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는 단계; (b) 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는 단계; 및 (c) 상기 실리카 전구체 용액에 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성하는 단계를 포함한다. 본 발명의 실시예에 따르면, 균일한 크기를 가지며 비교적 큰 크기를 갖는 실리카 입자를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/52 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는 단계;
 (b) 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는 단계; 및
 (c) 상기 실리카 전구체 용액에 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 아민류 촉매의 첨가량 조절에 의해 상기 실리카 입자의 크기를 제어하는 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 용매는 증류수 및 알코올의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올 및 n-펜탄올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 음이온 계면활성제는 설포네이트류 (sulfonates), 설페이트류 (sulphates), 포스페이트 에스테르류 (phosphate esters), 카르복실레이트류 (carboxylates), 솜류 (soaps), 아세티오네이트류 (isethionates) 및 타르레이트류 (taurates)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 실리카 전구체는 테트라메틸오르토실리케이트 (TMOS), 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 테트라프로필오르토실리케이트 (TPOS), 테트라부틸오르토실리케이트 (TBOS), 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시 실란, 비닐메틸디메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 디페닐에톡시비닐실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라페톡시실란, 테트라프로톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸에톡시실란 및 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아민류 촉매는 하이드라진, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 헵타에틸렌옥타민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 아미노에틸에탄올아민, 스페르미딘, 스페르민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 비스(아미노에틸)피페라진, 비스(3-아미노프로필)아민, N-(2-(1-피페라질)에틸)에틸렌디아민, N-(1-나프틸)에틸렌디아민, N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민, N,N-디메틸디프로필렌트리아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난 및 1,10-디아미노데칸으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 음이온 계면활성제, 상기 실리카 전구체 및 상기 아민류 촉매는 몰비가 용매 : 음이온 계면활성제 : 실리카 전구체 : 아민류 촉매 = 10 ~ 2,000 : 0.01 ~ 100 : 0.1 ~ 100 : 0.01 ~ 100인 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계 후, (d) 상기 실리카 입자를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 건조는 30℃ 내지 1,000℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카 입자의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

(a) 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는 단계;

(b) 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는 단계;

(c) 상기 실리카 전구체 용액에 암모니아수를 첨가하여 실리카 씨드를 형성하고 실리카 씨드 용액을 얻는 단계; 및

(d) 상기 실리카 씨드 용액에 실리카 전구체 및 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 아민류 촉매의 첨가량 조절에 의해 상기 실리카 입자의 크기를 제어하는 것을 특징으로 하는 실리카 입자

의 제조방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리카 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 실리카 입자는 흡습제, 화장품 첨가제, 촉매 담지체, 디스플레이용 격막 등 사업 전반에 걸쳐 상당한 활용 가치를 갖고 있는 물질로서, 산업이 점차 첨단화되어 감에 따라 다양한 물성을 갖는 실리카 입자에 대한 수요가 커지고 있으며, 특히 실리카 입자가 사용된 각종 제품의 성능 향상을 위해 구형의 단분산 실리카 입자 제조에 대한 요구가 증가하고 있다. 따라서 실리카 입자의 크기 및 분포 형태 제어에 대한 연구가 관심의 대상이 되고 있다.

[0004] 실리카 입자는 합성 방법이 간단하고 다양한 표면처리가 가능하며 비교적 생체독성이 적어서 촉매, 약물전달, 유전치료, 질병진단 등 다양한 분야에서 주로 활용되고 있다. 또한 일반적인 비정질의 실리카 입자 외에 기공의 크기가 수 nm인 메조기공구조의 실리카 입자를 합성할 수 있으며, 메조기공구조의 실리카 입자는 상기 기공에 의해 넓은 표면적을 갖게 되어 보다 다양한 활용을 가능하게 한다.

[0005] 실리카 입자를 합성하기 위하여 솔겔(Solgel)법, 마이크로에멀전(Microemulsion)법, 초음파 처리법, 씨드 성장법 등과 같은 다양한 방법들이 개발되어 왔으며, 그 중 1968년도에 발표된 스토버 방법(Stober Method)이 가장 간단하고 편리한 방법으로 알려져 현재까지 널리 사용되고 있다.

[0006] 스토버 방법은 수용액상에서 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 암모니아와 적정비율로 혼합하는 방법으로, 반응 조건을 조절하여 매우 간단한 방법으로 다양한 크기의 실리카 입자를 얻을 수 있다는 큰 장점이 있으나, 500 nm 이상의 크기를 갖는 균일한 실리카 입자를 만들기 힘들다는 단점을 갖는다.

[0007] 그런데, 근래에 상기 스토버 방법에 의하지 않고 실리카 입자를 제조하는 방법에 대하여 소개되고 있다. 스토버 방법에 의하지 않고 실리카 입자를 제조하는 방법을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

[0008] 대한민국 공개특허 제10-2003-0045499호에는 분무열분해법으로 실리카를 제조하는 방법에 대하여 소개하고 있다. 이 방법은 나노 실리카(Fumed silica) 및 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 물에 분산 또는 용해시켜 0.02 ~ 3 M의 실리카 전구체 용액을 제조하는 공정, 상기 전구체 용액을 분무장치에 투입하여 0.1 ~ 100 μ m 직경의 액적을 생성시키는 공정 및 상기 생성된 액적을 고온의 관형 반응기(200 ~ 1,500℃) 또는 화염반응기(1,000 ~ 2,500℃) 내로 투입하여 건조 및 열분해시켜 실리카를 얻는 공정으로 상기 실리카를 제조하는 것을 소개하고 있다.

[0009] 즉, 실리카의 원료로서 나노 실리카와 테트라에틸 오르소실리케이트를 적정 비율로 혼합하여 증류수에 용해 또는 분산시켜 콜로이드상의 전구체 용액을 제조한 다음, 분무장치를 이용하여 상기 용액을 액적으로 분무시키고, 분무된 액적을 열분해시켜 실리카 분말을 제조하는, 분무열분해법을 사용하여 실리카를 제조하는 것이다.

[0010] 상기 대한민국 공개특허 제10-2003-0045499호에서는 실리카의 원료로서 나노 실리카와 테트라에틸 오르소실리케이트를 적절한 비율로 혼합 사용함으로써 완벽한 구형의 형상을 가지면서 치밀한 구조를 가지는 다공성의 실리카 분말을 제조하려고 한다. 그러나 상기 분무열분해법에 의하여 제조된 실리카는 구형의 실리카 입자를 제조할 수는 있지만 불균일한 나노 입자 분포를 보이는 단점이 있다.

[0011] 또한, 대한민국 공개특허 제10-2006-0097223호에는 규산나트륨($\text{Na}_2 \cdot n\text{SiO}_2$, 여기서 n은 2 내지 4의 정수)을 알킬렌 할라이드 유기용매 및 분산제의 존재 하에 1,000 ~ 2,000 rpm으로 교반하여 유화시키는 제1 단계, 상기 제1 단계의 유화반응이 완료된 후 탄산가스, 암모니아수 및 산을 투입하여 반응시켜 결정화하는 제2 단계, 제2 단계의 반응물에 암모니아 가스를 주입하는 제3 단계, 상기 제3 단계의 반응물에 물을 첨가하고 저속으로 교반하

면서 층분리시키는 제4 단계, 제4 단계에서 층분리된 용제층을 회수하고 수층을 가열하는 제5 단계, 및 상기 제5 단계의 가열된 액을 해체하고 세척, 탈수하여 얻어진 케익을 건조시켜 평균입경이 0.5 ~ 5 μm 로 조절되며, 입도분포 1.2 ~ 10 μm 인 구형 실리카 입자를 제조하는 제6 단계를 수행하여 구형 실리카를 제조하는 방법에 대하여 소개하고 있다.

- [0012] 즉, 상기 대한민국 공개특허 제10-2006-0097223호에는 규산나트륨을 출발물질로 하여 이를 유화시키는 데 있어서 분산제로서 실리콘계 오일을 첨가하여 교반속도를 조절함으로써 구형 실리카를 제조하는 방법에 대하여 소개하고 있다. 이와 같은 방법에 의하여 제조된 실리카는 구형 실리카 입자를 제조할 수 있지만, 불균일한 나노 입자 분포를 보이는 단점이 있다.
- [0013] 상술한 종래 기술들에 의한 실리카 입자 제조 공정은 스톱버 방법에 비해 제조 공정이 복잡하기 때문에, 실리카 입자 제조 단가가 증가되는 문제점을 안고 있다.
- [0014] 또한, 실리카 입자 크기를 조절하는 방법에 대하여 구체적인 대안을 제시하지 못하고 있기 때문에, 다양한 크기의 실리카 나노입자를 제조할 수 없는 문제점을 안고 있다.
- [0015] 또한, 제조된 실리카 입자의 입자분포가 불균일하다는 문제점이 있다. 즉, 제조된 실리카 입자의 균일도가 수 μm 범위로서, 균일한 크기의 실리카 입자를 제조할 수 없는 문제점을 안고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2008-0085464호(2008.09.24), "실리카 나노입자 및 그 제조방법"
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0140295호(2016.12.07), "생체 친화성 물질의 쉘을 가지는 기능성 실리카 나노 입자"
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제10-0933740호(2009.12.16), "메조다공성 껍질을 갖는 코어-셸 형태의 실리카 입자 및 그의 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명의 실시예는 500 nm 이상의 큰 입자 크기를 가지며 입자 크기가 균일한 실리카 입자 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예는 간단한 공정에 의해 제조 단가를 절감시킬 수 있는 실리카 입자 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0020] 또한, 본 발명의 실시예는 입자 크기를 다양하게 조절할 수 있는 실리카 입자 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0021] 또한, 본 발명의 실시예는 콜로이드 템플릿(colloid template), 유전자 또는 약수송체, 촉매, 크로마토그래피(chromatography)의 충전제, 광 산란 충전제, 슬러리(slurry), 스테빌라이저(stabilizer) 등의 다양한 분야에 활용할 수 있는 실리카 입자 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 (a) 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는 단계; (b) 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는 단계; 및 (c) 상기 실리카 전구체 용액에 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0024] 상기 용매는 증류수 및 알코올의 혼합용매일 수 있다.
- [0025] 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올 및 n-펜탄올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도

도 어느 하나일 수 있다.

- [0026] 상기 음이온 계면활성제는 설포네이트류 (sulfonates), 설페이트류 (sulphates), 포스페이트 에스테르류 (phosphate esters), 카르복실레이트류 (carboxylates), 쉼류 (soaps), 아세티오네이트류 (isethionates) 및 타르레이트류 (taurates)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0027] 상기 실리카 전구체는 테트라메틸오르토실리케이트 (TMOS), 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 테트라프로필 오르토실리케이트 (TPOS), 테트라부틸오르토실리케이트 (TBOS), 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시 실란, 비닐메틸디메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 디페닐에톡시비닐실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라페톡시실란, 테트라프로폭시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸에톡시실란 및 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0028] 상기 아민류 촉매는 하이드라진, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 헵타에틸렌옥타민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 아미노에틸에탄올아민, 스페르미딘, 스페르민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 비스(아미노에틸)피페라진, 비스(3-아미노프로필)아민, N-(2-(1-피페라질)에틸)에틸렌디아민, N-(1-나프틸)에틸렌디아민, N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민, N,N-디메틸디프로필렌트리아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난 및 1,10-디아미노데칸으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0029] 상기 음이온 계면활성제, 상기 실리카 전구체 및 상기 아민류 촉매는 물비가 용매 : 음이온 계면활성제 : 실리카 전구체 : 아민류 촉매 = 10 ~ 2,000 : 0.01 ~ 100 : 0.1 ~ 100 : 0.01 ~ 100일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 상기 (c) 단계 후, (d) 상기 실리카 입자를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 건조는 30℃ 내지 1,000℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리카 입자는 상기 음이온 계면활성제 또는 상기 아민류 촉매의 첨가량에 따라 다양한 크기를 갖도록 제어될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 (a) 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는 단계; (b) 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는 단계; (c) 상기 실리카 전구체 용액에 암모니아수를 첨가하여 실리카 씨드를 형성하고 실리카 씨드 용액을 얻는 단계; 및 (d) 상기 실리카 씨드 용액에 실리카 전구체 및 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 실리카 입자는 상기의 어느 한 방법으로 제조되고, 40 nm 내지 5 μm의 입자 크기를 갖는다.
- 발명의 효과**
- [0036] 본 발명의 실시예에 따르면, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 및 음이온 계면활성제를 이용하여, 500 nm 이상의 큰 입자 크기를 가지며 입자 크기의 균일도가 10 nm 내지 130 nm 범위로 균일한 실리카 입자를 제조할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 및 음이온 계면활성제를 이용하여, 비교적 간단한 공정으로 실리카 입자를 제조할 수 있으며 간단한 공정에 의해 실리카 입자의 제조 단가를 절감시킬 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 또는 음이온 계면활성제의 첨가량을 조절하여, 제조하고자 하는 실리카 입자의 크기를 다양하게 조절할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 멀티 스텝 방법을 통해 원하는 입자 크기의 실리카 입자를 제조할 수 있고, 특히 2 스텝 방법을 통해 450 nm 내지 5 μm의 비교적 큰 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 제조할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 콜로이드 템플릿, 유전자 또는 약수송체, 촉매, 크로마토그래피의 충전제, 광 산란 충전제, 슬러리, 스테빌라이저 등의 다양한 분야에 활용할 수 있는 실리카 입자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 실리카 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 10 및 비교예 4 내지 비교예 8에 따른 실리카 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 10 및 비교예 4 내지 비교예 8에 따른 실리카 입자의 크기 분포 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 11 및 비교예 9에 따른 실리카 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 당업계의 관례에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0045] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0047] 본 발명은 실리카 입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명은 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 및 음이온 계면활성제를 이용하여 실리카 입자를 제조함으로써, 500 nm 이상의 비교적 큰 입자 크기를 가지며 입자 크기가 균일한 실리카 입자를 제조할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 (a) 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는 단계, (b) 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는 단계 및 (c) 상기 실리카 전구체 용액에 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성하는 단계를 포함한다.

[0050] 상기 (a) 단계는 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는다.

[0051] 상기 용매는 증류수 및 알코올의 혼합용매일 수 있다.

[0052] 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올 및 n-펜탄올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0053] 상기 혼합용매의 몰비(Mole Ratio)는 증류수 : 알코올 = 1 ~ 2,000 : 1 ~ 1,000 (mmol)일 수 있다.

[0054] 상기 음이온 계면활성제는 상기 용매에 첨가되어 혼합된다.

[0055] 상기 음이온 계면활성제는 입자의 표면에 흡착되어 입자 표면이 소수성을 띠도록 하여, 실리카 입자가 더 음전하를 띌 수 있도록 하는 역할을 한다.

[0056] 상기 음이온 계면활성제는 설퍼네이트류 (sulfonates), 설페이트류 (sulphates), 포스페이트 에스테르류 (phosphate esters), 카르복실레이트류 (carboxylates), 쉼류 (soaps), 아세티오네이트류 (isethionates) 및 타르레이트류 (taurates)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0057] 구체적으로, 상기 음이온 계면활성제는 알킬벤젠 술포네이트 (alkylbenzene sulfonate), 알킬톨루엔 (alkyltoluene), 알킬자일렌 (alkylxylene), 알킬나프탈렌 (alkylnaphthalene), 알파 올레핀 술포네이트 (AOS, α -olefin sulfonate), 알킬술포네이트 (AS, alkylsulfate), 리그노술포네이트 (lignosulfonate), NaSS (4-Styrenesulfonic acid sodium salt hydrate) 등의 설퍼네이트류 (sulfonates), 알킬설페이트 (alkyl sulphate), 알킬에폭시설페이트 (alkylethoxy sulphate), 설페이티드 알카놀아미드 (sulfated alkanolamide), 글리세리드 설페이트 (glyceride sulfate) 등의 설페이트류 (sulphates), 알킬아릴이썬 포스페이트 (alkyl-aryl ether phosphates), 알킬이썬 포스페이트 (alkyl ether phosphates) 등의 포스페이트류 (phosphates), 알킬이썬 카르복실레이트 (alkyl ether carboxylate) 등의 카르복실레이트류 (carboxylates), 소듐 스테아르트

(sodium stearate) 등의 쉼류 (soaps), 소듐 코코일 아세티오네이트 (sodium cocoyl isethionate), 소듐 아실 아세티오네이트 (sodium acyl isethionate) 등의 아세티오네이트류 (isethionates) 및 아실 메틸 타르레이트 (acyl methyl taurate) 등의 타르레이트류 (taurates)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

- [0058] 예를 들어, 상기 음이온 계면활성제는 소듐 4-스타이렌 설포네이트 (sodium 4-styrene sulfonate), 소듐 도데실 설페이트 (sodium dodecyl sulfate), 소듐 파라-톨루엔 설포네이트 (sodium p-toluene sulfonate), 소듐 메타 크릴레이트 (sodium methacrylate), 암모늄 라우릴 설페이트 (ammonium lauryl sulphate), 소듐 라우레스 설페이트 (sodium laureth sulphate) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0060] 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계에서 얻어진 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는다.
- [0061] 상기 실리카 전구체는 상기 음이온 계면활성제 용액에 첨가되고, 교반을 통해 혼합된다.
- [0062] 상기 교반은 10℃ 내지 80℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 100 rpm 내지 3,000 rpm으로 수행될 수 있다.
- [0063] 상기 실리카 전구체는 가수분해반응과 축합반응을 통해 실리카 입자를 합성하는 주된 역할을 한다.
- [0064] 상기 실리카 전구체는 테트라메틸오르토실리케이트 (TMOS, tetra methyl ortho silicate), 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS, tetra ethyl ortho silicate), 테트라프로필오르토실리케이트 (TPOS, tetra propyl ortho silicate), 테트라부틸오르토실리케이트 (TBOS, tetra buthyl ortho silicate), 메틸트리메톡시실란 (methyl trimethoxy silane), 메틸트리에톡시실란 (methyl triethoxy silane), 비닐트리메톡시실란 (vinyl trimethoxy silane), 비닐트리에톡시실란 (vinyl triethoxy silane), 페닐트리에톡시실란 (phenyl triethoxy silane), 디메틸디메톡시실란 (dimethyl dimethoxy silane), 디메틸디에톡시실란 (dimethyl diethoxy silane), 비닐메틸디메톡시실란 (vinyl methyl dimethoxy silane), 부틸트리메톡시실란 (butyl trimethoxy silane), 디페닐에톡시 비닐실란 (diphenyl ethoxy vinylsilane), 메틸트라이소프로폭시실란 (methyl isopropoxy silane), 메틸트리아세톡시실란 (methyl triacetoxysilane), 테트라페녹시실란 (tetraphenoxysilane) 및 테트라프로폭시실란 (tetrapropoxy silane), 비닐트라이소프로폭시실란 (vinyl triisopropoxy silane) 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (3-glycydoxy propyl trimethoxy silane), 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 (3-glycydoxy propyl triethoxy silane), 3-글리시독시프로필메틸메톡시실란 (3-glycydoxy propyl methylethoxy silane), 3-글리시독시프로필메틸에톡시실란 (3-glycydoxy propyl methylethoxy silane) 및 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 (β -(3,4-epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxy silane)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0065] 상기 실리카 전구체는 용액 상태로 제공될 수 있다.
- [0067] 상기 (c) 단계는 상기 (b) 단계에서 얻어진 실리카 전구체 용액에 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성한다.
- [0068] 상기 아민류 촉매는 상기 실리카 전구체 용액에 첨가되고, 교반을 통해 혼합되어 상기 실리카 전구체 용액과 반응한다.
- [0069] 상기 교반 및 반응은 10℃ 내지 80℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 상기 교반은 100 rpm 내지 3,000 rpm으로 수행될 수 있다.
- [0070] 상기 아민류 촉매는 염기성 촉매로서, 실리카 전구체의 가수분해반응과 축합반응이 진행될 수 있게 하는 역할을 한다.
- [0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 상기 아민류 촉매는 적어도 2개 이상의 아민기 ($-NH_2$)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 상기 아민류 촉매는 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하며, 용액 안에서 촉매 분자 1개 당 적어도 2개 이상의 수산화 이온을 형성하여 실리카 전구체의 가수분해반응과 축합반응이 더 빠르게 진행될 수 있다.
- [0072] 상기 아민류 촉매는 하이드라진 (hydrazine), 에틸렌디아민 (ethylenediamine), 디에틸렌트리아민 (diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라민 (triethylenetetramine), 테트라에틸렌펜타민 (tetraethylenepentamine), 펜타에틸렌헥사민 (pentaethylenhexamine), 헥사에틸렌헵타민 (hexaethylenheptamine), 헵타에틸렌옥타민 (heptaethylenoctamine), 피페라진 (piperazine), 아미노에틸피

페라진 (aminoethylpiperazine), 아미노에틸에탄올아민 (aminoethylethanolamine), 스퍼미딘 (spermidine), 스퍼민 (spermine), 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethyl)amine), 비스(아미노에틸)피페라진 (bis(aminoethyl)piperazine), 비스(3-아미노프로필)아민 (bis(3-aminopropyl)amine), N-(2-(1-피페라질)에틸)에틸렌디아민 (N-(2-(1-piperazinyl)ethyl)ethylenediamine), N-(1-나프틸)에틸렌디아민 (N-(1-naphthyl)ethylenediamine), N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민 (N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine), N,N-디메틸디프로필렌트리아민 (N,N-dimethyldipropylenetriamine), 1,3-디아미노프로판 (1,3-diaminopropane), 1,4-디아미노부탄 (1,4-diaminobutane), 1,5-디아미노펜탄 (1,5-diaminopentane), 1,6-디아미노헥산 (1,6-diaminohexane), 1,7-디아미노헵탄 (1,7-diaminoheptane), 1,8-디아미노옥탄 (1,8-diaminooctane), 1,9-디아미노노난 (1,9-diaminononane) 및 1,10-디아미노데칸 (1,10-diaminodecane)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 상기 용매, 상기 음이온 계면활성제, 상기 실리카 전구체 및 상기 아민류 촉매의 몰비는 용매 : 음이온 계면활성제 : 실리카 전구체 : 아민류 촉매 = 10 ~ 2,000 : 0.01 ~ 100 : 0.1 ~ 100 : 0.01 ~ 100 (mmol)일 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 상기 (c) 단계 후, (d) 상기 실리카 입자를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0076] 즉, 상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계에서 형성한 상기 실리카 입자를 세척 및 건조한다.
- [0077] 상기 건조는 30℃ 내지 1,000℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0078] 예를 들어, 상기 (c) 단계에서 얻어진 실리카 입자는 50℃ 내지 60℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 예비 건조한 다음, 100℃ 내지 150℃의 온도에서 4시간 내지 20시간 동안 건조를 진행한 후 소성시킬 수 있다. 이러한 소성 단계는 실리카 입자가 결정상을 가지도록 진행하는 단계로서 800℃ 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리카 입자는 상기 음이온 계면활성제 또는 상기 아민류 촉매의 첨가량에 따라 다양한 크기를 갖도록 제어될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리카 입자는 상기 음이온 계면활성제 또는 상기 아민류 촉매의 첨가량 제어에 의해 40 nm 내지 1 μm의 입자 크기 중 소정의 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 및 음이온 계면활성제를 이용하여 균일도가 10 nm 내지 130 nm 범위로 균일한 크기를 갖는 실리카 입자를 제조할 수 있다.
- [0082] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 및 음이온 계면활성제를 이용하여, 종래 기술 대비 비교적 간단한 공정으로 실리카 입자를 제조할 수 있으며 간단한 공정에 의해 실리카 입자의 제조 단가를 절감시킬 수 있다.
- [0083] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리카 입자는 콜로이드 템플릿(colloid template), 유전자 또는 약수송체, 촉매, 크로마토그래피(chromatography)의 충전제, 광 산란 충전제, 슬러리(slurry), 스테빌라이저(stabilizer) 등으로 다양한 분야에 활용될 수 있다.
- [0085] 지금까지는 음이온 계면활성제, 실리카 전구체 및 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 이용한 1 스텝(one step) 방법으로 실리카 입자를 제조하는 방법을 설명하였다.
- [0086] 이하에서는 음이온 계면활성제, 실리카 전구체 및 암모니아수를 이용하여 실리카 씨드(silica seed)를 먼저 형성한 후 이에 실리카 전구체 및 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 추가 첨가하는 2 스텝(two step) 방법으로 실리카 입자를 제조하는 방법을 설명한다.
- [0088] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 (a) 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는 단계, (b) 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는 단계, (c) 상기 실리카 전구체 용액에 암모니아수를 첨가하여 실리카 씨드를 형성하고 실리카 씨드 용액을 얻는 단계 및 (d) 상기 실리카 씨드 용액에 실리카 전구체 및 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0089] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 상기 (a) 단계 내지 (c) 단계를 통해 음이온 계면활성제, 실리카 전구체 및 암모니아수를 이용하여 실리카 씨드를 먼저 형성한 후, 이어서 실리카 전구체 및 적어도

2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 추가 첨가((d) 단계 및 (e) 단계 참조)하는 2 스텝 방법으로 실리카 입자를 제조하는 것을 특징으로 한다.

- [0091] 상기 (a) 단계는 용매에 음이온 계면활성제를 혼합하여 음이온 계면활성제 용액을 얻는다.
- [0092] 상기 용매는 증류수 및 알코올의 혼합용매일 수 있다.
- [0093] 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올 및 n-펜탄올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0094] 상기 혼합용매의 몰비는 증류수 : 알코올 = 1 ~ 2,000 : 1 ~ 1,000 (mmol)일 수 있다.
- [0095] 상기 음이온 계면활성제는 상기 용매에 첨가되어 혼합된다.
- [0096] 상기 음이온 계면활성제는 입자의 표면에 흡착되어 입자 표면이 소수성을 띄도록 하여, 실리카 입자가 더 음전하를 띌 수 있도록 하는 역할을 한다.
- [0097] 상기 음이온 계면활성제는 설포네이트류, 설페이트류, 포스페이트 에스테르류, 카르복실레이트류, 술폰류, 아세티오네이트류 및 타르레이트류로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0098] 구체적으로, 상기 음이온 계면활성제는 선형 알킬벤젠 술포네이트 (LAS), 알킬톨루엔, 알킬자일렌, 알킬나프탈렌, 알파 올레핀 술포네이트 (AOS), 알킬설포네이트 (AS), 리그노설포네이트, NaSS (4-Styrenesulfonic acid sodium salt hydrate) 등의 설포네이트류, 알킬설페이트, 알킬에폭시설페이트, 설페이티드 알카놀아미드, 글리세리드 등의 설페이트류, 알킬아릴이썬 포스페이트, 알킬이썬 포스페이트 등의 포스페이트류, 알킬이썬 카르복실레이트 등의 카르복실레이트류, 소듐 스테아르트 등의 술폰류, 소듐 코코일 아세티오네이트, 소듐 아셀 아세티오네이트 등의 아세티오네이트류 및 아셀 메틸 타르레이트 등의 타르레이트류로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0100] 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계에서 얻어진 상기 음이온 계면활성제 용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반시켜 실리카 전구체 용액을 얻는다.
- [0101] 상기 실리카 전구체는 상기 음이온 계면활성제 용액에 첨가되고, 교반을 통해 혼합된다.
- [0102] 상기 교반은 10℃ 내지 80℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 100 rpm 내지 3,000 rpm으로 수행될 수 있다.
- [0103] 상기 실리카 전구체는 가수분해반응과 축합반응을 통해 실리카 입자를 합성하는 주된 역할을 한다.
- [0104] 상기 실리카 전구체는 테트라메틸오르토실리케이트 (TMOS), 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 테트라프로필오르토실리케이트 (TPOS), 테트라부틸오르토실리케이트 (TBOS), 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시 실란, 비닐메틸디메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 디페닐에톡시비닐실란, 메틸트라이소프로폭시실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라페톡시실란, 테트라프로폭시실란, 비닐트라이소프로폭시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸에톡시실란 및 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0105] 상기 실리카 전구체는 용액 상태로 제공될 수 있다.
- [0107] 상기 (c) 단계는 상기 (b) 단계에서 얻어진 상기 실리카 전구체 용액에 암모니아수(NH₄OH)를 첨가하여 실리카 씨드(silica seed)를 형성하고 실리카 씨드 용액을 얻는다.
- [0108] 상기 암모니아수는 상기 실리카 전구체 용액에 첨가되고, 교반을 통해 혼합되어 상기 실리카 전구체 용액과 반응한다.
- [0109] 상기 교반 및 반응은 10℃ 내지 80℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 상기 교반은 100 rpm 내지 3,000 rpm으로 수행될 수 있다.
- [0110] 상기 암모니아수는 염기성 촉매로서, 실리카 전구체의 가수분해반응과 축합반응이 진행될 수 있게 하는 역할을 한다.
- [0111] 상기 실리카 씨드는 40 nm 내지 500 nm의 입자 크기를 가질 수 있다.

- [0113] 상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계에서 얻어진 상기 실리카 씨드 용액에 실리카 전구체 및 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 첨가하여 실리카 입자를 형성한다.
- [0114] 상기 실리카 전구체 및 상기 아민류 촉매는 상기 실리카 씨드 용액에 첨가되고, 교반을 통해 혼합되어 상기 실리카 씨드 용액과 반응한다.
- [0115] 상기 교반 및 반응은 10℃ 내지 80℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 상기 교반은 100 rpm 내지 3,000 rpm으로 수행될 수 있다.
- [0116] 상기 실리카 전구체는 가수분해반응과 축합반응을 통해 실리카 입자를 합성하는 주된 역할을 한다.
- [0117] 상기 실리카 전구체는 상기 (b) 단계에서의 실리카 전구체와 동일한 것이 사용될 수 있다.
- [0118] 상기 실리카 전구체는 테트라메틸오르토실리케이트 (TMOS), 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 테트라프로필오르토실리케이트 (TPOS), 테트라부틸오르토실리케이트 (TBOS), 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시 실란, 비닐메틸디메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 디페닐에톡시비닐실란, 메틸트라이소프로폭시실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라페톡시실란, 테트라프로폭시실란, 비닐트라이소프로폭시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸에톡시실란 및 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0119] 상기 실리카 전구체는 용액 상태로 제공될 수 있다.
- [0120] 상기 아민류 촉매는 염기성 촉매로서, 실리카 전구체의 가수분해반응과 축합반응이 진행될 수 있게 하는 역할을 한다.
- [0121] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 상기 아민류 촉매는 적어도 2개 이상의 아민기(-NH₂)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 상기 아민류 촉매는 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하며, 용액 안에서 촉매 분자 1개 당 적어도 2개 이상의 수산화 이온을 형성하여 실리카 전구체의 가수분해반응과 축합반응이 더 빠르게 진행될 수 있다.
- [0122] 상기 아민류 촉매는 하이드라진, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 헵타에틸렌옥타민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 아미노에틸에탄올아민, 스페르미딘, 스페르민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 비스(아미노에틸)피페라진, 비스(3-아미노프로필)아민, N-(2-(1-피페라질)에틸)에틸렌디아민, N-(1-나프틸)에틸렌디아민, N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민, N,N-디메틸디프로필렌트리아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난 및 1,10-디아미노데칸으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0123] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 상기 용매, 상기 암모니아수, 상기 음이온 계면활성제, 상기 실리카 전구체 및 상기 아민류 촉매의 몰비는 용매 : 음이온 계면활성제 : 실리카 전구체 : 아민류 촉매 = 10 ~ 2,000 : 0.01 ~ 100 : 0.1 ~ 100 : 0.01 ~ 100 (mmol)일 수 있다..
- [0125] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법은 상기 (d) 단계 후, (e) 상기 실리카 입자를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0126] 즉, 상기 (e) 단계는 상기 (d) 단계에서 형성한 상기 실리카 입자를 세척 및 건조한다.
- [0127] 상기 건조는 30℃ 내지 1,000℃의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0128] 예를 들어, 상기 (d) 단계에서 얻어진 실리카 입자는 50℃ 내지 60℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 예비 건조한 다음, 100℃ 내지 150℃의 온도에서 4시간 내지 20시간 동안 건조를 진행한 후 소성시킬 수 있다. 이러한 소성 단계는 실리카 입자가 결정상을 가지도록 진행하는 단계로서 800℃ 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.
- [0130] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 상기 실리카 입자는 상기 음이온 계면활성제 또는 상기 아민류 촉매의 첨가량에 따라 다양한 크기를 갖도록 제어될 수 있다.
- [0131] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 2 스텝 방법을 통해 비교적 큰 크기를 갖는 실리카 입자를 제조할 수

있다. 구체적으로, 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 실리카 입자는 1 스텝 방법을 통해 40 nm 내지 1 μm 의 입자 크기를 갖는 실리카 입자에 비해 비교적 큰 450 nm 내지 5 μm 의 입자 크기를 가질 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 및 음이온 계면활성제를 이용하여 균일도가 10 nm 내지 130 nm 범위로 균일한 크기를 갖는 실리카 입자를 제조할 수 있다.

[0133] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 및 음이온 계면활성제를 이용하여, 종래 기술 대비 비교적 간단한 공정으로 실리카 입자를 제조할 수 있으며 간단한 공정에 의해 실리카 입자의 제조 단가를 절감시킬 수 있다.

[0134] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 실리카 입자는 콜로이드 템플릿, 유전자 또는 약수송체, 촉매, 크로마토그래피의 충전제, 광 산란 충전제, 슬러리, 스테빌라이저 등으로 다양한 분야에 활용될 수 있다.

[0135] 특히, 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조되며 3 μm 내지 5 μm 의 입자 크기를 가지는 실리카 입자는 고해상도용 눈부심방지필름의 충전제로 사용될 수 있다.

[0137] 지금까지 음이온 계면활성제, 실리카 전구체 및 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매를 이용한 1 스텝 및 2 스텝 방법으로 실리카 입자를 제조하는 방법을 설명하였으나, 3 스텝, 4 스텝 등의 멀티 스텝을 통해 보다 큰 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 제조할 수 있다.

[0138] 예를 들어, 3 스텝 방법으로 실리카 입자를 제조할 경우, 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리카 입자의 제조 방법 중 (a) 단계, (b) 단계, (c) 단계, (d) 단계 또는 이들의 조합의 반복 수행을 통해 원하는 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 제조할 수 있다.

[0140] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예 및 비교예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 비교예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0142] <실시예 1 내지 실시예 6> 아민류 촉매의 종류 및 농도 조절을 통한 실리카 입자의 제조

[0143] 실시예 1

[0144] 50 mL 바이알에 에탄올(ethanol) 20 mL와 증류수(DI water) 13 mL를 혼합한 혼합용매를 넣고 음이온 계면활성제로서 4-Styrenesulfonic acid sodium salt hydrate (NaSS) 0.1 g (0.485 mmol)을 넣어 혼합하였다. 이후, 실리카 전구체로서 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS, tetraethylorthosilicate) 1 mL를 첨가하고 25℃의 온도에서 10분 동안 700 rpm으로 교반하였다. 이후, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매로서 에틸렌디아민 (EDA, ethylenediamine) 0.0103 mL (0.154 mmol)를 첨가하고 25℃의 온도에서 1시간 동안 700 rpm으로 교반하였다. 시간의 경과에 따라 용액의 탁도가 변하며 실리카 입자가 형성되었다.

[0145] 상기 실리카 입자를 여과한 후, 이온교환수로 세척하고 진공 오븐에서 60℃의 온도에서 10분 동안 건조하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 354 nm이었다.

[0147] 실시예 2

[0148] 사용되는 아민류 촉매의 농도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 544 nm이었다.

[0150] 실시예 3

[0151] 사용되는 아민류 촉매의 농도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 725 nm이었다.

[0153] 실시예 4

[0154] 사용되는 아민류 촉매의 종류를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 459 nm이었다.

[0156] 실시예 5

[0157] 사용되는 아민류 촉매의 종류 및 농도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예

1과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 745 nm이었다.

실시예 6

사용되는 아민류 촉매의 종류 및 농도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 942 nm이었다.

비교예 1

50 mL 바이알에 에탄올 20 mL와 증류수 13 mL를 혼합한 혼합용매를 넣고 음이온 계면활성제로서 4-Styrenesulfonic acid sodium salt hydrate (NaSS) 0.1 g (0.485 mmol)을 넣어 혼합하였다. 이후, 실리카 전구체로서 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS) 1 mL를 첨가하고 25℃의 온도에서 10분 동안 700 rpm으로 교반하였다. 이후, 암모니아수 (NH₄OH) 0.1 mL (0.77 mmol)를 첨가하고 25℃의 온도에서 1시간 동안 700 rpm으로 교반하였다. 시간의 경과에 따라 용액의 탁도가 변하며 실리카 입자가 형성되었다.

상기 실리카 입자를 여과한 후, 이온교환수로 세척하고 진공 오븐에서 60℃의 온도에서 10분 동안 건조하여 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 250 nm이었다.

비교예 2

사용되는 아민류 촉매의 농도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 450 nm이었다.

비교예 3

사용되는 아민류 촉매의 농도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 493 nm이었다.

표 1

	아민류 촉매의 종류	아민류 촉매의 함량 (mL) - 농도 (mmol)	음이온 계면활성제의 종류	음이온 계면활성제의 함량 (g) - 농도 (mmol)	입자 크기 (nm)
실시예 1	EDA	0.0103 - 0.154	NaSS	0.1 - 0.485	354
실시예 2	EDA	0.0258 - 0.386	NaSS	0.1 - 0.485	544
실시예 3	EDA	0.0515 - 0.77	NaSS	0.1 - 0.485	725
실시예 4	DETA	0.0167 - 0.154	NaSS	0.1 - 0.485	459
실시예 5	DETA	0.0418 - 0.386	NaSS	0.1 - 0.485	745
실시예 6	DETA	0.0835 - 0.77	NaSS	0.1 - 0.485	942
비교예 1	NH ₄ OH	0.1 - 0.77	NaSS	0.1 - 0.485	250
비교예 2	NH ₄ OH	0.4 - 3.08	NaSS	0.1 - 0.485	450
비교예 3	NH ₄ OH	1 - 7.7	NaSS	0.1 - 0.485	493

도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에 따른 실리카 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 1에 나타난 바와 같이, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매의 종류와 상관없이 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매의 농도가 증가할수록 입자 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

비교예 1 내지 3(아민기 1개, NH₄OH)의 경우, 아민류 촉매의 농도 증가 (0.77 mmol - 7.7 mmol)에 따른 입자 성장 (250 nm - 493 nm) 비율이 가장 작은 것을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 1과 같이 NH₄OH 촉매를 이용하여 입자를 성장시키기 위해서는 실시예 1 내지 3 (아민기 2개, EDA)과 실시예 4 내지 6 (아민기 3개, DETA)에 비해 훨씬 많은 양의 촉매를 넣어줘야 한다.

실시예 1 내지 3 (아민기 2개)과 실시예 4 내지 6 (아민기 3개)의 경우, 아민류 촉매의 농도는 비교예에 비해 훨씬 적은 농도 (< 0.77 mmol)에서 균일한 실리카 입자를 제조할 수 있었다.

실시예 1 내지 3 (아민기 2개)의 경우, 실시예 4 내지 6 (아민기 3개)의 경우에 비해 실리카 입자 크기는 작으

나 매우 균일한 입자를 얻을 수 있었다.

[0179] 실시예 4 내지 6 (아민기 3개)의 경우, 비교예 1 내지 3과 실시예 1 내지 3 (아민기 2개) 보다 균일도는 떨어지 나 훨씬 큰 입자 크기를 얻을 수 있었다.

[0181] <실시예 7 내지 실시예 10> 음이온 계면활성제의 농도 조절을 통한 실리카 입자의 제조

[0182] 실시예 7

[0183] 50 ml 바이알에 에탄올(ethanol) 20 ml와 증류수(DI water) 13 ml를 혼합한 혼합용매를 넣고 음이온 계면활성제 로서 4-Styrenesulfonic acid sodium salt hydrate (NaSS) 0.05 g (0.242 mmol)을 넣어 혼합하였다. 이후, 실 리카 전구체로서 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS, tetraethylorthosilicate) 1 ml를 첨가하고 25℃의 온도에서 10분 동안 700 rpm으로 교반하였다. 이후, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매로서 에틸렌디아민 (EDA, ethylenediamine) 0.0515 ml (0.77 mmol)를 첨가하고 25℃의 온도에서 1시간 동안 700 rpm으로 교 반하였다. 시간의 경과에 따라 용액의 탁도가 변하며 실리카 입자가 형성되었다.

[0184] 상기 실리카 입자를 여과한 후, 이온교환수로 세척하고 진공 오븐에서 60℃의 온도에서 10분 동안 건조하여 균 일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 492 nm이었다.

[0186] 실시예 8

[0187] 사용되는 음이온 계면활성제의 농도를 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 7 과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 725 nm이었다.

[0189] 실시예 9

[0190] 사용되는 아민류 촉매의 종류 및 농도를 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자 의 크기는 약 711 nm이었다.

[0192] 실시예 10

[0193] 사용되는 음이온 계면활성제의 농도, 아민류 촉매의 종류 및 농도를 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것 을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법을 수행하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 942 nm이었다.

[0195] 비교예 4

[0196] 50 ml 바이알에 에탄올 20 ml와 증류수 13 ml를 혼합한 혼합용매를 넣고 음이온 계면활성제는 넣지 않았다. 이 후, 실리카 전구체로서 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS) 1 ml를 첨가하고 25℃의 온도에서 10분 동안 700 rpm으로 교반하였다. 이후, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매로서 에틸렌디아민 (EDA) 0.0515 ml (0.77 mmol)를 첨가하고 25℃의 온도에서 1시간 동안 700 rpm으로 교반하였다. 시간의 경과에 따라 용액의 탁도가 변하며 실리카 입자가 형성되었다.

[0197] 상기 실리카 입자를 여과한 후, 이온교환수로 세척하고 진공 오븐에서 60℃의 온도에서 10분 동안 건조하여 균 일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 245 nm이었다.

[0199] 비교예 5

[0200] 사용되는 아민류 촉매의 종류를 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일 한 방법을 수행하여 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 485 nm이었다.

[0202] 비교예 6

[0203] 사용되는 아민류 촉매의 종류를 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일 한 방법을 수행하였으나, 여기서는 실리카 입자를 수득하지 못하였다.

[0205] 비교예 7

[0206] 사용되는 아민류 촉매의 종류 및 음이온 계면활성제의 농도를 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제 외하고는 상기 비교예 6과 동일한 방법을 수행하여 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의

크기는 약 264 nm이었다.

[0208] **비교예 8**

[0209] 사용되는 아민류 촉매의 종류 및 음이온 계면활성제의 농도를 하기 표 2에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 비교예 6과 동일한 방법을 수행하여 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 450 nm이었다.

표 2

[0211]	아민류 촉매의 종류	아민류 촉매의 함량 (ml) - 농도 (mmol)	음이온 계면활성제의 종류	음이온 계면활성제의 함량 (g) - 농도 (mmol)	입자 크기 (nm)
실시예 7	EDA	0.0515 - 0.77	NaSS	0.05 - 0.242	492
실시예 8	EDA	0.0515 - 0.77	NaSS	0.1 - 0.485	725
실시예 9	DETA	0.0835 - 0.77	NaSS	0.05 - 0.242	711
실시예 10	DETA	0.0835 - 0.77	NaSS	0.1 - 0.485	942
비교예 4	EDA	0.0515 - 0.77	NaSS	0 - 0	245
비교예 5	DETA	0.0835 - 0.77	NaSS	0 - 0	485
비교예 6	NH ₄ OH	0.4 - 3.08	NaSS	0 - 0	0
비교예 7	NH ₄ OH	0.4 - 3.08	NaSS	0.05 - 0.242	264
비교예 8	NH ₄ OH	0.4 - 3.08	NaSS	0.1 - 0.485	450

[0213] 도 2는 본 발명의 실시예 7 내지 10 및 비교예 4 내지 8에 따른 실리카 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0214] 도 2에 나타난 바와 같이, 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매 종류와 상관없이 음이온 계면활성제 농도가 증가할수록 매우 균일하고 입자 크기가 큰 실리카 입자를 확인할 수 있었다.

[0215] 비교예 4 내지 6은 음이온 계면활성제를 넣지 않은 예시이다. 비교예 6의 경우, 실리카 입자가 아예 형성되지 않은 것을 볼 수 있었다.

[0216] 비교예 5 (아민기 3개)의 경우, 비교예 4 내지 6 중 실리카 입자 크기가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 기본적으로 음이온 계면활성제의 첨가와 상관 없이 아민기를 많이 갖은 촉매를 사용할 경우 더 큰 입자를 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

[0217] 비교예 7 및 8과 실시예 7 내지 10의 결과를 통해 음이온 계면활성제 농도가 증가할수록 아민기를 많이 갖고 있는 촉매일수록 입자 크기가 더 크게 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[0219] 도 3은 본 발명의 실시예 7 내지 10 및 비교예 4 내지 8에 따른 실리카 입자의 크기 분포 그래프이다.

[0220] 도 3에 나타난 바와 같이, 음이온 계면활성제 농도 변화에 따른 입자 크기 변화 비율은 아민류 촉매의 종류와 상관 없이 거의 유사(기울기 유사)한 것을 확인할 수 있었다.

[0221] 실시예 7 내지 10의 경우로부터 10 nm 내지 130 nm의 균일도를 가지며 최대 942 nm의 크기를 갖는 실리카 입자를 합성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0222] 음이온 계면활성제의 농도가 일정량 이상 증가하게 되면, 단분산된 실리카 입자를 얻을 수 없었다. 이때 한계 농도는 아민류 촉매의 종류에 따라 달랐다 (아민기를 많이 갖고 있는 촉매일수록 한계 농도가 작았다. 비교예 5, 실시예 9 및 10 < 비교예 4, 실시예 7 및 8 < 비교예 6 내지 8).

[0223] 비교예 6 내지 8 (아민기 1개)의 경우, 최대 32 nm의 균일도를 갖는 매우 균일한 실리카 입자를 얻을 수 있으나 그 입자 크기는 최대 640 nm로 실시예 7 내지 10에 비해 작았다.

[0224] 실시예 5, 9 및 10 (아민기 3개)의 경우, 최대 942 nm의 크기를 갖는 매우 큰 실리카 입자를 만들 수 있으나, 균일도는 최대 130 nm로 비교예 6 내지 8, 실시예 7 및 8에 비해 넓은 균일도를 갖는다.

[0226] **<실시예 11> 2 스텝 방법을 이용한 실리카 입자의 제조**

[0227] **실시예 11**

[0228] 50 ml 바이알에 에탄올(ethanol) 20 ml와 증류수(DI water) 13 ml를 혼합한 혼합용매를 넣고 음이온 계면활성제

로서 4-Styrenesulfonic acid sodium salt hydrate (NaSS) 0.1 g (0.485 mmol)을 넣어 혼합하였다. 이후, 실리카 전구체로서 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS, tetraethylorthosilicate) 1 ml를 첨가하고 25℃의 온도에서 10분 동안 700 rpm으로 교반하였다. 이후, 암모니아수 (NH₄OH) 1 ml (7.7 mmol)를 첨가하고 25℃의 온도에서 20분 동안 700 rpm으로 교반하였다. 시간의 경과에 따라 용액의 탁도가 변하며 실리카 씨드가 형성되었다. 이때 실리카 씨드의 입자 크기는 약 493 nm이었다.

[0229] 상기 실리카 씨드가 담겨있는 실리카 씨드 용액에 실리카 전구체로서 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS) 3 ml와 적어도 2개 이상의 아민기를 포함하는 아민류 촉매로서 에틸렌디아민 (EDA) 0.0515 ml (0.77 mmol)를 첨가하고 25℃의 온도에서 1시간 동안 700 rpm으로 교반하였다. 시간의 경과에 따라 용액의 탁도가 변하며 실리카 입자가 형성되었다.

[0230] 상기 실리카 입자를 여과한 후, 이온교환수로 세척하고 진공 오븐에서 60℃의 온도에서 10분 동안 건조하여 균일한 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 1,030 nm이었다.

[0232] **비교예 9**

[0233] 사용되는 아민류 촉매의 종류를 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법을 수행하여 실리카 입자를 수득하였다. 여기서 수득한 실리카 입자의 크기는 약 846 nm이었다.

표 3

[0235]	아민류 촉매의 종류	아민류 촉매의 함량 (ml) - 농도 (mmol)	음이온 계면활성제의 종류	음이온 계면활성제의 함량 (g) - 농도 (mmol)	입자 크기 (nm)
실시예 11	EDA	0.0515 - 0.77	NaSS	0.1 - 0.485	1,030
비교예 9	NH ₄ OH	1 - 7.7	NaSS	0.1 - 0.485	846

[0237] 도 4는 본 발명의 실시예 11 및 비교예 9에 따른 실리카 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0238] 도 4에 나타난 바와 같이, 2 스텝 방법을 통해 실리카 입자를 제조할 경우, 단순히 실험 단계 반복을 통해 1 스텝에서 합성한 실리카 입자보다 더 큰 입자 크기를 갖는 실리카 입자를 합성할 수 있었다.

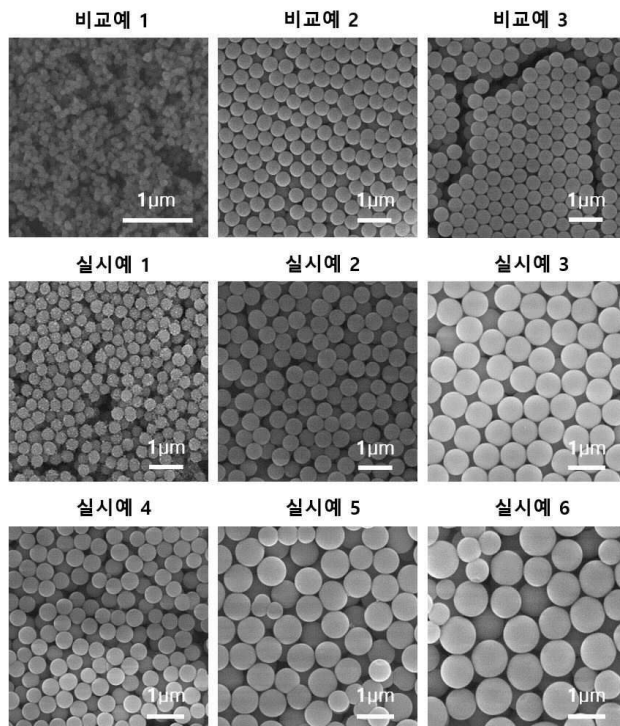
[0239] 실시예 11과 비교예 9 경우, 모두 균일도는 11 nm로 매우 균일한 실리카 입자를 합성할 수 있었다.

[0240] 실시예 11의 경우, 아민류 촉매의 농도가 10배가 적음에도 불구하고 비교예 9보다 더 큰 입자를 합성할 수 있었다.

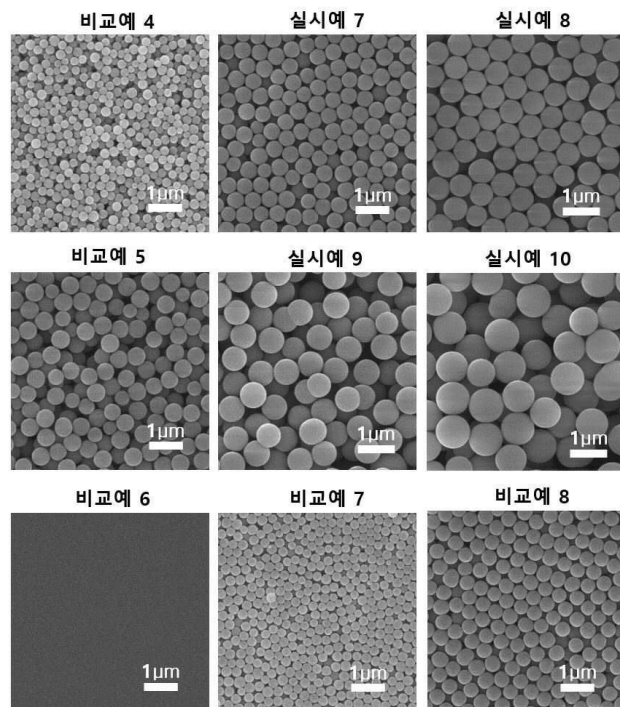
[0242] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

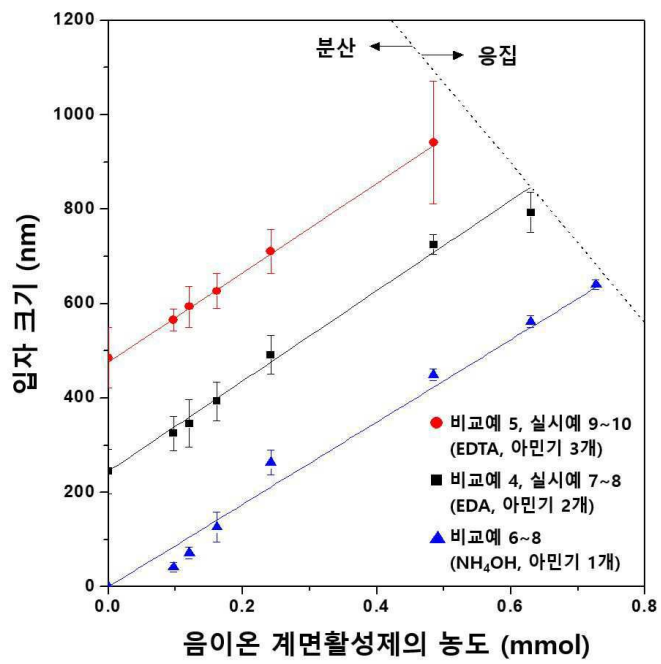
도면1



도면2



도면3



도면4

