

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

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
B01J 20/26  
C01B 33/12  
B01D 15/04

(45) 공고일자 1989년08월05일  
(11) 공고번호 89-002857

(21) 출원번호	특1985-0007491	(65) 공개번호	특1986-0003044
(22) 출원일자	1985년10월11일	(43) 공개일자	1986년05월19일
(30) 우선권주장	212499 1984년10월12일 일본(JP) 212500 1984년10월12일 일본(JP)		
(71) 출원인	아사히가세이고오교 가부시끼가이샤 요미야마 아끼라 일본국 오오사까후 오오사까시 기따꾸 도지마하마 1쵸메 2방 6고		

(72) 발명자 오바나와 헤이이찌로  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 가와사끼꾸 야꼬우 1쵸메 3방 1고 아사히  
가세이고오교가부시끼가이샤 나이  
아끼야마 미노루  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 가와사끼꾸 야꼬우 1쵸메 3방 1고 아사히  
가세이고오교가부시끼가이샤 나이  
(74) 대리인 이준구, 백락신

**심사관 : 신진균 (특자공보 제1620호)**

**(54) 복합 다공성 물질, 및 그의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

복합 다공성 물질, 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 복합 다공성 물질, 그의 제조방법, 및 금속 원소의 분리방법에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 입상 무기 다공성 물질 및 그의 공(孔)내에 함유된 미세 공극을 갖는 유기 수지를 함유하는 복합다공성 물질, 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 복합 다공성 물질을 사용하여 용액으로부터 금속원소를 분리하는 방법에 관한 것이다.

이온 교환수지 및 킬레이트 수지와 같은 작용성 수지, 및 가교 덩스트란 및 가교 폴리스티렌과 같은 작용성 중합 겔은 물질에 대한 높은 분리 및 흡착능을 가지므로 분리 및 흡착방법, 예를들면 분별 크로마토그래피, 흡착 크로마토그래피, 이온교환 크로마토그래피, 겔 크로마토그래피 등에 널리 사용된다. 그러나, 이런 목적에 이용되는 공지의 수지 및 중합 겔은 기계적 강도 및 입자의 크기 안정성이 불충분하다. 따라서 불충분한 기계적 강도 및 입자의 크기 안정성으로 인해, 예를들어 액체 크로마토그래피용 패킹 물질로서 상기 수지 및 겔의 이용은 제한된 조건하에서만 가능하다. 즉, 컬럼의 높이, 수지입자의 패킹밀도, 전개압력, 펌프 및 원심분리기의 구조 등은 심한 제한을 받는다. 이런 제한 때문에, 상기 수지 또는 겔을 이용하여 바람직한 방법으로 금속, 이온 등의 분리 또는 흡착을 수행하는 것은 불가능하다. 상세히 설명하면, 분리 방법에서, 상기의 수지 또는 겔을 사용하면 불리하게도 분리시간이 증가하고, 수율 및 분리효율이 감소하게 된다. 흡착방법에서, 수지 및 겔을 사용하면 흡착시간, 공정회수, 및 필요한 흡착제의 양이 증가한다. 더욱이, 전개체에 의한 수지 또는 겔의 팽윤으로 인한 크기 변화는 전개시에 패킹 물질의 패킹밀도를 변화시키기 때문에, 몇 종류의 전개체를 수지 또는 겔이 패킹된 컬럼에 통과시킬때, 패킹 밀도가 불안정해지므로 수지 또는 겔을 이용한 안정한 전개가 수행될 수 없다.

이러한 결점은 분리방법, 흡착방법 및 기타 각종 공업적 방법에 수지 또는 겔을 이용하는데 심각한 문제점이다. 그러므로, 수지 또는 겔의 불충분한 기계적 강도 및 크기 안정성으로 인해 수지 또는 겔의 높은 분리 및 흡착능을 충분히 나타낼 수 없다는 기술적 문제점을 해결하기 위한 많은 노력이 경주되고 있다. 상기에서 명백한 바와 같이, 높은 분리 및 흡착능 뿐만 아니라 높은 기계적 강도 및 크기 안정성을 갖는 패킹 물질이 강력히 요망되고 있다.

불충분한 기계적 강도 및 크기 안정성의 상술한 문제점을 제거하기 위해, 무기 다공성 입자의 외부 및 내부 표면에 중합체를 코팅하여 무기 물질의 특성을 개량한 복합 물질이 제안되었다. 이에 대해서는 미합중국 특허 제4,140,653호를 참고로 한다. 마찬가지로, 고정상이 결합체를 통해 무기 다

공성 입자의 표면에 결합된 복합 물질이 제안되었다.(미합중국 특허 제4,049,469호). 그러나, 이들 복합 물질은 하기의 결점을 갖는다. 이들 복합 물질에서, 코오팅된 수지층 또는 고정상은 본래 매우 얇으므로 그의 부피가 복합 물질의 부피에 비해 매우 작다. 이런 이유로, 복합 물질의 단위 중량당의 흡착된 물질 및 분리된 물질의 양은 매우 적다. 따라서, 다공성 수지에 많은 양의 물질을 흡착 및 분리하기 위해서는 상당히 많은 양의 복합물질이 필요하게 된다. 그러므로, 이런 복합 물질은 특정의 분야에서 소량의 물질을 흡착 및 분리시키는 데만 충분하다. 상술한 수지-코오팅 복합 물질의 경우, 무기 다공성 입자의 표면에 증가된 양의 수지를 코오팅할때, 복합 물질은 흡착 또는 분리와 관계된 화학물질이 매우 낮은 비율로 코오팅된 수지에 확산된다는 점, 흡착 및 분리가 일어나는 부위가 수지의 표면에만 존재한다는 점, 및 그의 흡착 또는 분리능이 나타나기 시작할때까지는 비교적 많은 시간이 걸린다는 점에서 결점이 있다. 더우기, 무기 다공성 입자의 표면에 코오팅된 수지의 양이 너무많을때, 입자의 미세 공극이 닫혀 복합 물질의 흡착 및 분리능이 상당히 저하된다.

상술한 공지의 두 형태의 복합 물질은 많은 비율의 무기 다공성 입자 및 작은 비율의 수지를 함유하므로, 공지의 복합 물질의 특성은 주로 무기 다공성 입자의 특성에 기인하는 것이다. 그러므로, 공지의 복합 물질은 높은 기계적 강도 및 크기 안정성을 가지나 공지의 다공성 수지에 비교될 수 있는 흡착 및 분리 효과를 나타낼 수는 없다.

높은 기계적 강도 및 크기 안정성을 가지며 흡착 및 분리에 있어 우수한 성능을 나타내는 복합 다공성 물질을 수득하기 위해, 본 발명자들은 광범위한 연구를 수행하였다. 그 결과, 본 발명자들은 예기치 않게도 이 목적에 적합한 복합 물질이 입상 무기 다공성 물질의 공(孔)내에 미세 공극의 유기 수지를 배합함으로써 수득될 수 있다는 것을 발견하였다. 이런 신규의 발견을 기초로 본 발명이 완성되었다. 그러므로, 본 발명의 목적은 높은 기계적 강도 및 크기 안정성을 가지면서 공지의 다공성 수지와 비교할 수 있는 높은 흡착 및 분리능을 나타내는 복합 다공성 물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 상기와 같은 종류의 복합 다공성 물질이 제조방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 복합 다공성 물질을 사용함으로써 금속 원소를 함유한 용액으로부터 금속 원소를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 상기한 목적 및 기타의 목적, 태양 및 이점은 하기의 설명에 의해 더욱 상세히 설명될 것이다.

본 발명에 따라, 입상무기 다공성 물질 및 이 무기 다공성 물질의 공 내에 포함된 미세 공극의 유기 수지를 함유하며, 상기 무기 다공성 물질보다 표면적이 큰 복합 다공성 물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 복합 다공성 물질에서, 미세-공극을 갖는 수지는 무기 다공성 물질의 공내에 배열되는 그 공을 부분적으로 또는 완전히 채운다. 더우기, 미세공극이 없는 수지가 입상 무기 다공성 물질의 표면 부분에만 존재하는 공지의 코오팅형 복합 물질과 비교할 때, 본 발명의 복합 물질은 무기 다공성 물질의 단위 중량당 많은 양의 유기 수지를 함유하며 수지내에 미세공극을 갖기 때문에, 흡착 또는 분리가 일어나는 부위가 수지의 표면뿐만 아니라 수지의 전체 내부 표면에도 존재한다.

본 발명의 복합 다공성 물질에 있어서, 수지의 미세 공극은 종래의 이온 교환 수지의 공(孔)과는 다른 극이한 기능을 갖는다. 그 이유는 다음과 같다. 종래의 이온 교환 수지의 경우, 용액의 공에 침투시킴으로써 교환될 이온을 함유한 용액과 접촉시킬때 수지가 팽창하여 이온이 잘 통과되어 이온 교환기가 더욱 쉽게 수지에 도달하게 된다. 한편, 본 발명의 복합 다공성 물질에서, 유기수지(예, 이온 교환수지)는 매우 단단하게 입상 무기 다공성 물질의 공에 포함되어 있기 때문에, 이온을 함유한 용액과의 접촉에 의한 팽창이 무기 다공성 입자의 공의 벽에 의해 억제된다. 그러나, 본 발명의 복합 다공성 물질은 충분한 미세 공극이 수지 내에 존재하기 때문에 그의 우수한 기능을 나타낼 수 있다. 미세 공극은 복합 다공성 물질에 용액의 침투를 용이하게 하며, 많은 수의 반응 부위를 제공한다.

본 발명의 복합 다공성 물질에 있어서, 복합 다공성 물질에 함유된 유기 수지는 복합 다공성 물질의 총 표면적이 그에 함유된 무기 다공성 물질의 총표면적 보다 크도록 충분한 미세공극을 갖는다.

본 발명의 복합 다공성 물질의 특성은 입상 무기 다공성 물질의 입자 직경, 표면적, 공의 특성(공의 부피, 공의 평균직경 및 공의 직경분포) 및 재료 뿐만 아니라, 미세 공극특성(즉, 미세공극부피, 평균미세공극 직경, 미세공극 직경분포), 유기 수지의 종류 및 복합 다공성 물질에 대한 유기 수지량의 비에 따른다. 입상 무기 다공성 물질의 공의 특성에 관해서는, 복합 다공성 물질을 모든 수지가 연소될 때까지 예를들면 700~800℃에서 가열하여 유기수지가 없는 무기 다공성 물질을 수득하고, 수득된 무기 다공성 물질을 수은 포로시메타(Autopore 9200, Shimadzu Corportion, Japan 사제)에 의해 측정하여 물질의 공의 부피 및 평균 공의 직경을 결정함으로써 분석할 수 있다. 이들 데이터를 사용하여, 이후에 설명하는 바와 같이 가정된 실린더형 공 모델에 따라 표면적을 계산한다. 한편, 복합 다공성 물질의 공의 특성에 대해서는 복합 다공성 물질을 전 처리하지 않고 수은 포로시메타에 의해 측정한다. 표면적은 무기 다공성 물질의 경우와 같은 방법으로 계산될 수 있다.

유기 수지의 미세공극의 특성은 이후에 설명하는 방법에 따라 복합 다공성 물질 및 입상 무기 다공성 물질의 공, 중량 및 비중에 대한 데이터로부터 결정될 수 있다.

입상 무기 다공성 물질로는 입상 다공성 실리카, 소결된 샤모트, 다공성 유리, 및 구조토를 함유한 원료를 가소시킴으로써 수득된 다공성 도기류가 이용될 수 있다. 이들 중에서 입상 다공성 실리카는 실제로 구형이어서 제조가 용이하며, 제조된 입상 다공성 실리카는 좁은 직경 분포 및 산 비활성을 갖는 때문에 가장 바람직하다. 본 발명에 유용한 입상 다공성 실리카는 하기의 방법에 의해 제조될 수 있다. 염화 나트륨과 같은 무기염을 시리카졸 또는 물 유리에 가하고, 생성된 실리카졸 또는 물 유리를 예를들면 분무 건조기에 의해 분무하여 무기염-함유 실리카겔 입자를 중간체로 수득한후, 중간체를 예를들면 500℃ 이상에서 가소시키고, 탈염시킨다. 상기의 중간체 대신에, 무기염을 분무 건조기에 의해 형성된 실리카겔에 포함되도록 함으로써 수득된 실리카겔을 이용할 수 있다. 이들 방법에서, 목적하는 공 직경 및 공 직경의 좁은 분포는 무기염의 종류 선택 및 염의 양 및 가소 온도 조절에 의해 얻을 수 있다. 이렇게 수득된 입상 다공성 실리카는 높은 순도(98%이상)를 가지므로 수용

액, 특히 중성 또는 산성용액에 우수한 화학적 저항성을 나타낸다.

본 발명의 복합 다공성 물질에서 입상 무기 다공성 물질의 입자 모양은 제한되지 않는다. 그러나, 일반적으로, 구형 또는 거의 구형에 가까운 모양이 바람직하다. 입상 무기 다공성 물질의 적당한 입자 직경은 그의 용도에 따른다. 그런, 10  $\mu\text{m}$ ~1mm, 특히 20  $\mu\text{m}$ ~500  $\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하다.

입상 무기 다공성 물질의 평균 입자 직경은 광학 현미경(모델 BH-2, 일본 올림푸스사제 상품)에 의해 얻어진 확대 사진을 사용하여 측정한다. 직경은 다음과 같이 계산된다. 수득된 사진에서, 100입자상을 무작위 선택하고, 특정방향 에 사진의 측단에 따른 방향 에서 각 입자의 최대 직경을 자로 측정한다. 수득된 직경 데이터로부터 평균치를 계산하여 입상 무기 다공성 물질의 평균 입자 직경을 수득한다. 여기서 사용된 “공(孔)부피비”라는 용어는 입상 무기 다공성 물질의 겉보기 부피에 대한 이 다공성 물질에 포함된 공의 부피비를 나타낸다. 0.01~0.99의 공 부피비를 갖는 입상 무기 다공성 물질을 이용할 수 있지만, 0.3~0.9, 특히 0.40~0.85의 공 부피비는 갖는 것이 바람직하다. 공 부피비(a)는 하기식으로 표시된다.

$$\alpha = 1 - \frac{\text{겉보기 비중}}{\text{실제 비중}}$$

겉보기 및 실제 비중은 수은 및 헬륨을 사용한 수은 포로시메타 또는 피크노메타에 의해 측정될 수 있다. 기가 0.3 이하일때, 무기 다공성 물질에 포함된 미세 공극의 유기 수지의 양이 목적을 위해서는 너무 적기 때문에 복합 다공성 물질의 흡착 및 분리능이 저하된다. 비가 0.9 이상일때, 복합 다공성 물질의 기계적 강도가 너무 낮아 취급이 곤란하게 된다.

입상 무기 다공성 물질의 평균 공 직경은 수은 포로시메타에 의해 측정될 수 있다. 여기에 사용된 “공”이라는 용어는 수은 포로시메타에 의해 측정될 수 있는 최소치인 3.7nm 이상의 공 직경을 갖는 공을 의미한다. 입상 무기 다공성 물질의 평균 공 직경은 특별히 제한되지 않는다. 그런, 약 20~2000nm, 특히 50~1500nm의 범위가 바람직하다.

입상 무기 다공성 물질의 표면적(S)는 하기식으로 나타낼 수 있다.

$$S = \frac{4V}{D}$$

(식중 V는 공 부피이고, S는 평균 공 직경이다)

상기식은 가정된 실린더형 공 모델에 따라 유도된 하기의 두 식으로 부터 유도될 수 있다.

$$S = \pi DL \quad \text{및} \quad V = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot L$$

(식중, S, V, 및 D는 상기에 정의한 바와 같고, L은 가정된 실린더형 공의 길이이다). 만일 S가 입상 무기 다공성 물질의 단위 중량, 즉 1g에 대해 결정된다면, 수득된 값은 물질의 비표면적을 나타낸다. 무기의 다공성 물질의 비표면적은 0.1~1000m<sup>2</sup>/g, 특히 0.4~500m<sup>2</sup>/g이 바람직하다.

본 발명의 복합 다공성 물질의 표면적은 상술한 무기 다공성 물질의 경우와 같은 방법으로 결정될 수 있다.

본 발명의 복합 다공성 물질에서, 복합 다공성 물질의 표면적은 복합 다공성 물질의 입상 무기 다공성 물질의 표면적 보다 커야만 한다. 따라서, 하기의 부등식의 성립된다.

$$W_c \cdot S_c > W_i \cdot S_i$$

식중, Wc 및 Wi는 각각 복합 다공성 물질 및 무기 다공성 물질의 중량(g)이고, Sc 및 Si는 복합 다공성 물질 및 무기 다공성 물질의 비표면적(m<sup>2</sup>/g)이다. 복합 다공성 물질이 상기의 부등식을 만족하지 못할 경우, 함유된 유기 수지의 양이 너무 적거나, 유기 수지의 미세 공극의 표면적이 너무 작게 된다. 상기의 부등식을 만족시킬 수 없는 복합 다공성 물질은 본 발명의 범주에 벗어나는 것이다.

본 발명의 복합 다공성 물질에 포함된 미세 공극을 갖는 유기 수지는 입상 무기 다공성 물질의 평균 공직경의 90% 이하, 바람직하게는 50% 이하의 평균 미세 공극 직경을 갖는다. 수지의 적당한 평균 미세 공극 직경은 최종 복합 물질의 용도 및 무기 다공성 물질의 평균 공직경에 따라 변화한다. 그러나, 일반적으로 바람직하게는 800nm 이하, 더욱 바람직하게는 100nm 이하이다. 평균 미세 공극 직경에는 최저 한계가 없다. 그러나 신속한 이온 교환 또는 작용기를 수지에 도입하기 위한 신속한 화학적 처리를 위해 직경이 10nm 이상인 것이 바람직하다.

유기 수지의 평균 미세 공극 직경은 수은 포로시메타를 사용하여 수득된 복합 다공성 물질의 공 직경 및 공부피 사이의 관계를 하기의 방법에 따라 결정된 미세 공극 부피비를 참고로 하여 나타낸 커브로부터 결정한다. 이런 커브를 “공직경 분포 커브”라고 한다. 유기 수지가 무기 다공성 물질의 모든 공을 완전히 채울때, 수득된 공 직경 분포는 언덕 모양의 커브를 나타낸다. 이 경우에, 복합 다공성 물질의 평균 공 직경은 유기수지의 평균 미세 공극 직경과 대응하다. 한편, 유기 수지가 무기 다공성 물질의 모든 공을 완전히 채우지 않을때, 수득된 공 직경 분포 커브는 2언덕으로 구성된 커브를 나타낸다. 언덕 중의 하나는 유기수지의 미세 공극이고, 다른 하나는 무기 다공성 물질의 잔류공이다. 미세 공극비를 미리 측정함으로써, 언덕이 미세 공극비에 해당하는 공부피, 즉 언덕이 수지의 미세 공극부피라는 것을 판단할 수 있다. 결과적으로, 언덕으로부터 수지의 평균 미세 공극 직경을 결정할 수 있다. 결과적으로, 언덕으로부터 수지의 평균 미세 공극 직경을 결정할 수 있다.

여기서 사용된 “미세 공극 부피비”라는 용어는 미세 공극을 포함한 유기 수지의 부피에 대한 유기 수지 내에 포함된 미세공극의 부피비를 의미한다. 미세 공극 부피비( $\gamma$ )는 하기식으로 표시된다.

$$\gamma = 1 - \frac{\frac{W_r}{\rho r}}{V_t \alpha}$$

(식중,  $W_r$ 은 유기 수지의 중량이고,  $\rho r$ 은 유기 수지의 실제 비중이며,  $V_t$ 는 무기 다공성 물질의 겉보기 부피이고,  $\alpha$ 는 무기 다공성 물질의 공부피이다).

상기의 관계는 유기 수지의 무기 다공성 물질의 모든 공을 완전히 채울때 유효하다. 유기 수지가 무기 다공성 물질의 모든 공을 완전히 채우기 않는 경우, 미세 공극 부피비는 하기식으로 표시된다.

$$\gamma = 1 - \frac{\frac{W_r}{\rho r}}{V_t \cdot \alpha \cdot f}$$

(식중,  $W_r$ ,  $\rho r$ ,  $V_t$  및  $\alpha$ 는 상기의 정의한 바와같고,  $f$ 는 무기 다공성 물질의 겉보기 부피( $V_t$ )에 대한 유기 수지의 겉보기 부피( $V_s$ )비이다).

$V_t$ 는  $\alpha$ 의 값은 수은 포로시메타에 의해 결정될 수 있다.  $\rho r$  및  $V_s$ 의 값은 복합 다공성 물질을 예를들면 염산으로 처리하여 실리카를 제거하거나 가열된 황산 용액으로 처리하여 알루미나를 제거함으로써 수득된 시료를 사용하여 수은 수포시메타에 의해 결정될 수 있다. 유기 수지의 미세 공극 부피비는 바람직하게는 0.05~0.95, 더 바람직하게는 0.20~0.95, 가장 바람직하게는 0.40~0.95의 범위이다.

무기 다공성 물질의 공에 포함된 유기 수지의 양( $\beta$ )은 하기식으로 표시된다.

$$\beta = 1 - \frac{W_i}{W_c}$$

(식중,  $W_i$ 는 무기 다공성 물질의 중량이고,  $W_c$ 는 복합 다공성 물질의 중량이다).  $\beta$ 는 바람직하게는 0.05~0.95, 더 바람직하게는 0.20~0.80의 범위이다.

$\beta$ 가 0.05 이하일때, 복합 다공성 물질에 함유된 유기 수지의 양이 너무 적어서 복합 다공성 물질의 분리 및 흡착능이 크게 감소한다.  $\beta$ 가 0.95 이상일때, 유기수지가 무기 다공성 입자의 공 이외의 존재 및/또는 미세공극 부피비가 너무 작아서 복합 다공성 물질의 분리 및 흡착 효율이 저하된다.  $W_i$  및  $W_c$ 의 값은 다음과 같이 측정된다. 복합 다공성 물질로부터, 같은 중량을 갖는 2건본을 제조한다. 1건본은 예를들어 800℃에서 30분간 가열하여 유기 수지를 제거하고, 중량을 측정하여  $W_i$  값을 얻는다. 다른 1건본은 처리하지 않고 중량을 측정하여  $W_c$ 값을 얻는다. 어떤 경우에는, 유기 수지가 무기 다공성 물질의 외부 표면에 존재한다. 여기서 사용된 “외부표면”이라는 용어는 미세 공극을 정의한 내부 표면을 제외한 무기 다공성 입자의 모든 표면을 의미한다. 즉, 외부 표면은 무기 다공성 물질의 외부 공간에 접하는 표면이다.

본 발명에서, 무기 다공성 물질의 외부 표면에 존재하는 수지의 양은 하기식으로 정의된 “외부수지 부피비( $\mu$ )”로 표현한다.

$$\mu = \frac{Y - X}{X}$$

(식중,  $X$ 는 무기 다공성 물질의 겉보기 부피이고,  $Y$ 는 복합 다공성 물질의 겉보기 부피이다).

각  $X$  및  $Y$ 는 수은 포로시메타를 사용하여 하기와 같은 방법으로 결정될 수 있다. 첫째, 시료를 지정된 내부 부피를 갖는 용기에 담는다. 둘째, 용기를 진공 펌프에 의해 탈기시키고, 무압 상태에서 용기에 수은을 도입한다. 셋째, 용기의 내부 부피에서 도입된 수은의 부피를 빼서 시료의 겉보기 부피를 계산한다. 시료가 무기 다공성 물질일때,  $X$ 가 수득된다. 한편, 시료가 복합 다공성 물질일때,  $Y$ 가 수득된다.

본 발명의 복합 다공성 물질에서, 외부 수지 부피비는 바람직하게는 0.1 이하, 더 바람직하게는 0.01 이하이다. 0.1 이상의 높은 외부 수지 부피비를 갖는 복합 다공성 물질을 액체 크로마토그래피용 패킹 물질로 사용할때, 무기 다공성 물질의 외부 표면에 존재하는 수지의 일부가 복합 다공성 물질 사이의 마찰에 의해 외부 표면으로부터 떨어져 나가고, 떨어진 수지가 여과를 방해하게 되므로 압력의 손실이 증가하게 된다. 또한, 떨어진 수지가 패킹 물질 사이에 남아 있게 되므로 패킹 물질의 분리 및 흡착능이 불안정하게 된다. 더우기, 무기 다공성 물질의 외부 표면에 존재하는 수지가 예를들면 펌프를 사용하여 복합 다공성 물질의 슬러리를 옮기는 동안 또는 믹서를 사용하여 복합 다공성 물질을 혼합하는 동안 떨어져 나갈 수가 있다.

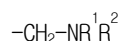
본 발명에서, 입상 무기 다공성 물질의 공에 함유된 미세 공극을 갖는 유기 수지의 매트릭스 수지는 수지의 성분 및 분자 구조와 같은 화학적 특성에 제한을 받지 않으며, 각종 수지로부터 선택될 수 있다. 상술한 매트릭스 수지는 다당류(예.덱스트란, 아가로즈 및 셀룰로즈), 폴리펩티드, 단백질 등과 같은 천연중합체, 및 폴리스티렌, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트리, 폴리비닐클로라이드, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 테레탈레이트, 6,6-나일론, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(2,6-크실레놀), 폴리테르술폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 아크릴로니트릴과 스티렌의 공중합체, 스티렌과 부타디엔의 공중합체, 비닐아세테이트와 비닐 클로라이드의 공중합체, 아크릴산과 스티렌의 공중합체, 페놀수지, 멜라민 수지, 에폭시수지, 알키드수지 등과 같은 합성 중합

체가 있다.

본 발명에서, 일반적으로 수지는 가교된 것이다. 선상 수지보다 가교된 수지가 바람직한 이유는 가교 수지의 경우, 수지의 미세 공극이 장기간 유기되며, 무기 다공성 물질의 공으로부터 수지의 분리가 수지의 고정된 기하학적 구조로 인해 방지되기 때문이다. 가교 수지의 적당한 가교 정도는 최종 복합 물질의 용도에 따라 달라지지만, 수지에 포함된 가교 단위의 양은 수지의 총량을 기준으로 일반적으로 90% 이하, 바람직하게는 0.1~80%, 더 바람직하게는 1~50%이다. 입상 무기 다공성 물질의 공에 함유된 미세 공극을 갖는 유기 수지의 매트릭스 수지는 작용기를 갖는 것이 바람직하다. 그러므로, 이온 교환수지, 킬레이트 리간드를 갖는 킬레이트 수지, 히드로퀴논기, 티올기 등을 갖는 레독스 수지를 입상 무기 다공성 물질과 함께 사용하여 본 발명의 복합 다공성 물질을 제조한다.

본 발명에 사용될 이온 교환 수지는 양이온 교환 수지, 음이온 교환수지 및 양이온 교환 및 음이온 교환능을 갖는 수지가 있다.

적당한 양이온 교환 수지로는 예를들면 술폰산기, 카르복실기, 인산기 등을 갖는 것이다. 이들 수지는 일반적으로 3차원 구조를 가지며, 비닐 벤젠 술폰산, 비닐 벤조산, 아크릴산, 메타크릴산 등과 같은 단량체로부터 중합될 수 있다. 적당한 음이온 교환수지로는 예를들면 일반식



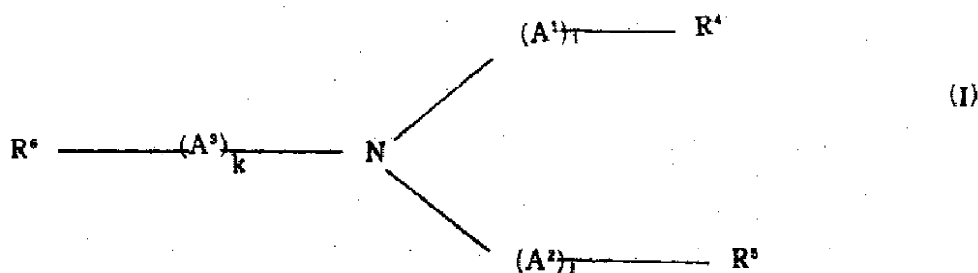
(식중,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 각각 1~5 탄소원자를 갖는 직쇄 알킬기를 나타낸다)로 표시되는 작용기를 그의 측쇄에 갖는 폴리스티렌 또는 폴리아크릴아미드와 같은 1차, 2차 또는 3차 아민을 갖는 수지 ; 일반식



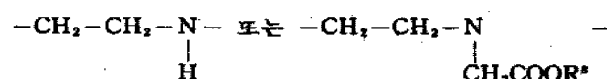
(식중,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 상기에 정의한 바와 같고,  $\text{R}^3$ 는 1~5 탄소원자를 갖는 직쇄 알킬기를 나타내고,  $\text{X}^-$ 는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{ClO}_4^-$ 와 같은 1가 무기 음이온 또는  $1/2\text{SO}_4^{4-}$  및  $1/3\text{PO}_4^{4-}$ 와 같은 다가 무기 양이온의 화학적 동등물을 나타낸다)로 표시되는 4차 암모늄기를 갖는 수지 ; 작용기로서 기본 질소 함유 복소환을 갖는 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등과 같은 단량체로부터 중합된 수지들이 있다. 적당한 복소환은 피리딘 및 이미다졸 뿐만 아니라, 피라졸, 티아졸, 트리아졸, 카르바졸, 벤즈이미다졸, 인돌 등이 있다.

본 발명에 사용되는 적당한 킬레이트 수지로는 예를들면 알콜, 페놀, 카르복실산, 알데히드, 아마이드, 에스테르, 옥시드, 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 티오에테르, 티오펜, 아릴포스핀 및 아릴 아르신과 같이 같거나 서로 다른 다수의 작용기를 함유한 킬레이트기를 갖는 것이 있다. 더우기, 적당한 킬레이트 수지의 특징으로는 폴리비닐 알콜과 같은 히드록실기를 갖는 중합체 ; 비닐 메틸 케톤 및 네타 크릴로일 아세톤과 같이 케톤성 카르보닐기를 갖는 중합체 ; 살리실산-포름 알데히드 수지와 같이 히드록실기 및 알데히드기를 갖는 중합체 ; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리이타콘산 및 티오펜 말레이트와 같이 카르복실기를 갖는 중합체 ; 이미노 디아세트기를 갖는 중합체 ; 아미노기, 옥심기 또는 아조기를 갖는 중합체 ; 티오알콜기 또는 티오펜기를 갖는 중합체 ; 티오 케톤기, 디티올레이트기, 티오아마이드기 또는 티오우레아기를 갖는 중합체 ; 1차, 2차 또는 3차 알킬 포스핀기 또는 알릴포스핀기를 갖는 중합체 ; 카테콜기를 갖는 중합체 등이 있다. 바람직한 킬레이트 수지는 그의 분자에 폴리아미노카르복실산, 각종 옥심, 옥신 또는 카테콜을 갖는 중합체이다.

적당한 폴리아미노 카르복실산의 예로는 하기 일반식(I)의 화합물이 있다.

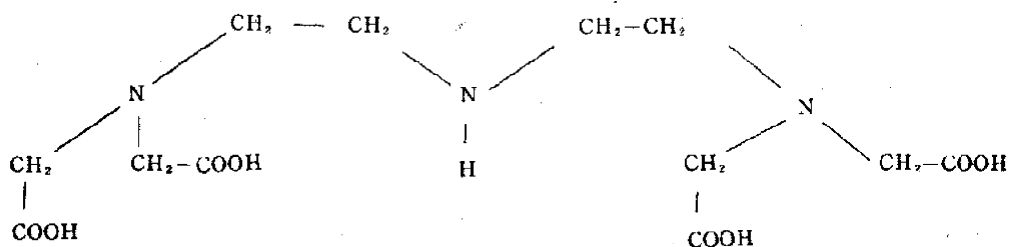


(상기식중,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^6$ 는 각각 수소원자 또는  $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$  이고,  $\text{R}^8$ 은 수소원자, 알킬리 금속 이온 또는 1~4 탄소원자를 갖는 탄화수소 잔기이며 ;  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  및  $\text{A}^3$ 는 각각

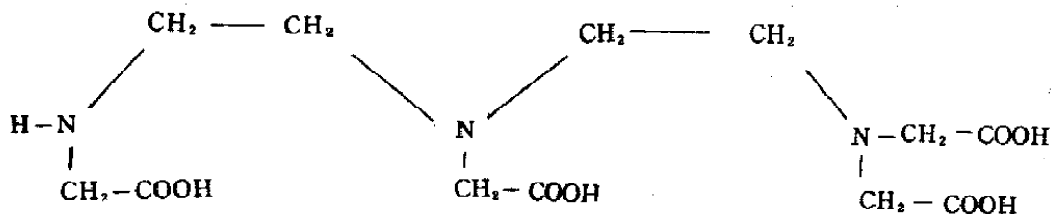


를 나타내고,  $i$ ,  $j$  및  $k$ 는 각각 0~3의 정수이며, 일반식(I)의 화합물은 분자내에 적어도 하나의  $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$ 을 함유한다).

폴리아미노 카르복실산으로는 특히 아미노디아세트산과 같이 하나의 질소 원자를 갖는 폴리아미노 카르복실산, N-메틸 이미노디아세트산, N-시클로헥실이미노디아세트산, N-페닐 이미노디아세트산 등과 같은 그의 유도체, 및 니트릴로 트리아세트산 ; 에틸렌 디아민 -N,N,N',N'-테트라아세트산과 같이 두개의 질소 원자를 갖는 폴리아미노카르복실산, 1,2-프로필렌 디아민-N,N,N',N'-테트라 아세트산 등과 같은 그의 유도체 ; 디에틸렌 트리아민-N,N,N',N',N"-펜타 아세트산, 일반식



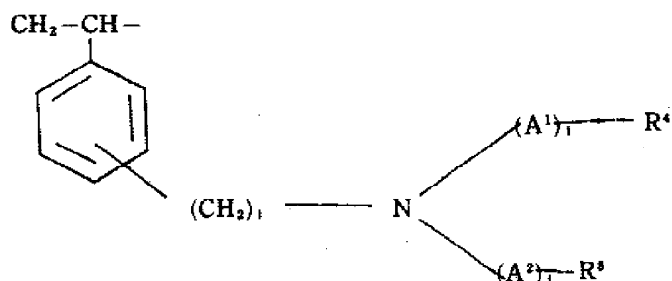
의 디에틸렌 트리아민-N,N,N',N''-테트라아세트산, 일반식



의 디에틸렌 트리아민-N,N,N',N''-테트라아세트산, 그의 유도체, 트리에틸렌 테트라아민-N,N,N',N'',N'',N''-헥사아세트산, 폴리에틸렌이민, 및 아세트산기가 도입된 폴리에틸렌 이민이 있다. 더우기, 적당한 폴리아미노 카르복실산의 특징으로는 N-히드록시에틸렌 디아민-N,N',N''-트리아세트산, 1,3-디아미노프로판, N,N,N',N''-테트라아세트산, 1,4-디아미노부탄-N,N,N',N''-테트라아세트산 등이 있다. 이들 중에서 더욱 바람직한 폴리아미노 카르복실산은 이미노 디아세트산, 에틸렌 디아민 테트라 아세트산, 디에틸렌트리아민-N,N,N',N''-테트라 아세트산, 디에틸렌 트리아민-N,N',N'',N''-테트라 아세트산 및 그의 유도체이다. 이들 킬레이트 화합물은 화합물의 어떤 위치에서 하나 이상의 수소 원자를 제거함으로써 생긴 라디칼의 형태로 킬레이트 수지내에 포함된다. 복합 다공성 물질에 포함될 킬레이트 기를 도입한 수지의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를들어, 각종 치환체가 도입된 스티렌과 디비닐 벤젠의 공중합체가 있다.

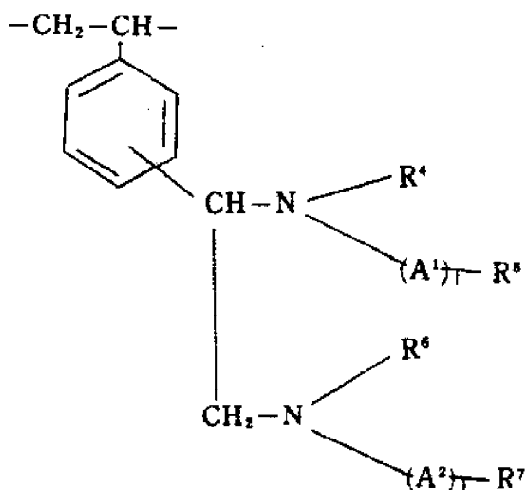
본 발명에서 사용된 킬레이트 수지는 하기 일반식(II) 및 (III)으로 표시되는 반복 단위를 갖는 전형적인 구조를 갖는다. 이들 킬레이트 수지는 예를들면 클로로메틸스티렌과 디비닐 벤젠의 공중합체를 이미노디카르복실산 에틸에스테르와 반응 시키는 방법[일반식(II)], (1,2-디브로모에틸) 스티렌 및 디비닐벤젠의 공중합체를 이미노 디아세트산과 반응시키는 방법[일반식(III)], 클로로메틸스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체를 디에틸렌트리아민과 반응시키고, 클로로아세트산과 반응시키는 방법[일반식(II)] 및 P-[디(아미노에틸)아미노에틸]스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체를 클로로아세트산과 반응시키는 방법[일반식(III)]에 의해 제조될 수 있다.

일반식(II)



(상기식중, A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>는 각각  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$  을 나타내고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 H-또는  $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$  을 나타내며, i 및 j는 각각 0~3의 정수를 나타내고, 1은 1~3의 정수를 나타내며, R<sup>8</sup>은 H, 알칼리금속이온 또는 1~4탄소원자를 갖는 탄화수소잔기를 나타내고, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>5</sup> 중의 적어도 하나는  $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$  이거나,  $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$  을 함유한다.)

일반식(III)

(상기식중, A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>는

각각  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{H}$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{COOR}^8$  을 나타내고, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -H 또는 -

$\text{CH}_2\text{COOR}^8$  을 나타내며, i 및 j는 각각 0~3의 정수를 나타내고, R<sup>8</sup>은 수소원자, 알칼리 금속 이온 또는 1~4 탄소원자를 갖는 탄화수소 잔기를 나타내며, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> 및 R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup> 중의 적어도 하나는  $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$  이거나,  $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$  을 함유한다.)

옥심을 함유하는 킬레이트 수지의 특징으로는 카르보닐 기를 갖는 중합체를 히드록시아민과 반응 시키는 방법에 의해 수득된 수지가 있다. 반응은 무기 다공성 물질의 공 내에서 수행될 수 있다.

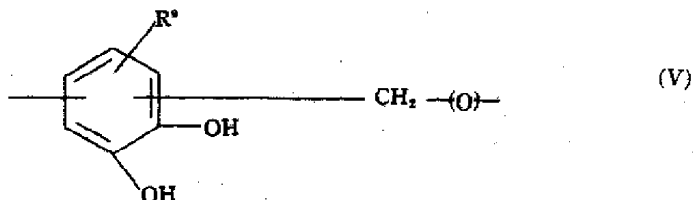
옥신 구조를 함유한 킬레이트 수지의 특징으로는 옥신과 포르말린의 부가적 축합반응에 의해 수득된 중합체가 있다. 그렇지 않으면, 옥신 구조를 함유한 킬레이트 수지는 포르말기 또는 히드록실기를 갖는 중합체를 옥신과 반응 시킴으로써 수득될 수 있다. 이 반응은 무기 다공성 물질의 공 내에서 수행될 수 있다.

카테콜기를 함유한 킬레이트 수지는 하기 일반식(IV)로 표시되는 기를 갖는 수지이다.



(식중, 벤젠 고리에 결합된 4원자중의 3은 어떤 치환체에 의해 치환될 수 있다)

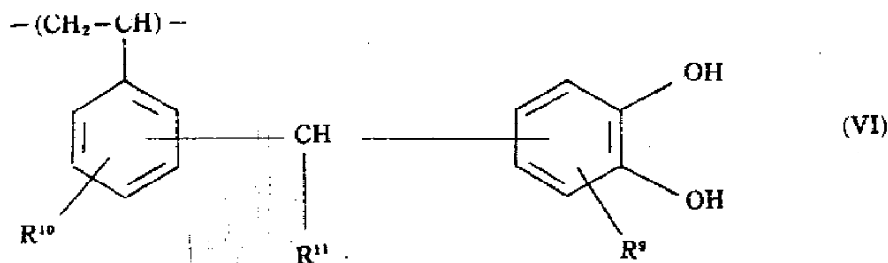
본 발명에 사용된 카테콜기를 함유한 중합체의 구조는 특별히 제한되지 않으며, 바람직한 예는 다음과 같다. 첫번째에는 하기 일반식(V)의 반복 단위를 갖는 중합체이다.



(식중, 괄호안의 0의 존재는 임의이며, R<sup>9</sup>은 1~8 탄소원자를 갖는 탄화수소 잔기를 나타낸다.)

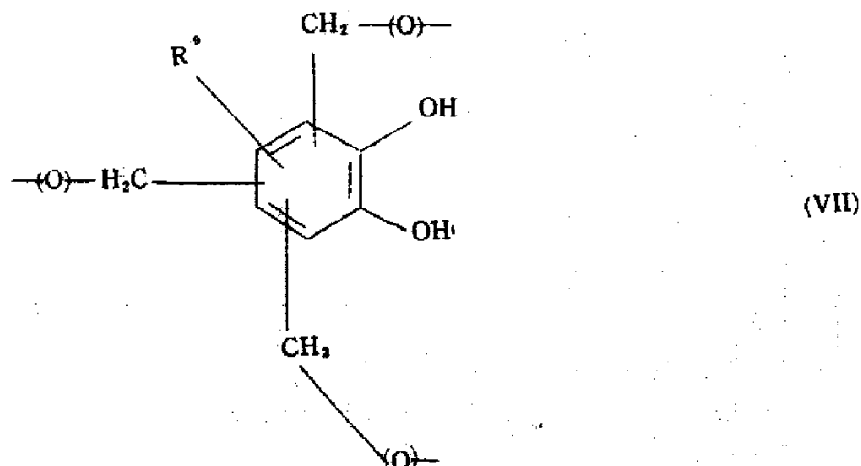
상술한 반복 단위를 갖는 중합체는 상술한 카테콜 또는 변형 카테콜을 포름알데히드와 중부가 축합반응 시킴으로써 제조될 수 있다. 더우기, 필요에 따라, 중부가 축합에서, 페놀, 레조르시놀 및 p-클로로페놀과 같은 히드록시벤젠, 아닐린, p-페닐렌디아민 및 o-페닐렌디아민과 같은 히드록시벤젠, 및 아니솔 및 디페닐에테르와 같은 페닐 에테르를 카테콜 또는 변형된 카테콜 및 포름알데히드에 가할 수 있다.

카테콜기를 함유한 중합체의 두번째 예는 하기 일반식(VI)로 표시되는 반복 단위를 갖는 중합체이다.



(상기식중,  $R^1$  및  $R^3$ 는 각각 수소원자 또는 1~8 탄소원자를 갖는 탄화 수소 잔기를 나타내고,  $R^2$ 는 수소원자, 히드록실기, 1~8 탄소원자를 갖는 탄화 수소 잔기 또는 카테콜기를 나타낸다.)

상술한 반복 단위를 갖는 중합체는 카테콜을 포르말기 또는 히드록실기를 갖는 스티렌 유도체의 3차원 가교 공중합체에 가함으로써 또는 카테콜을 탈수 축합함으로써 제조될 수 있다. 일반식(V)로 표시되는 반복 단위의 경우, 예를들면 일반식(VII)로 표시되는 3-작용성 반복단위는 1몰의 카테콜을 2몰 이상의 포르 알데히드와 반응시켜 3-차원 가교 중합체를 수득함으로써 형성된다.



가교 형태의 유기 수지는 2작용성 또는 다 작용성 단량체 일 수 있는 가교제를 사용하여 3차원 구조를 수득함으로써 제조될 수 있다. 가교제로는 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐크실렌, 디비닐에틸벤젠, 트리비닐벤젠, 디비닐디페닐, 디비닐디페닐메탄, 디비날벤질, 디비닐페닐에테르, 디비닐디페닐설파이드, 디비닐디페닐아민, 디비닐술폰, 디비닐케톤, 디비닐피리딘, 디알릴프탈레이트, 디알릴말레이트, 디알릴푸마레이트, 디알릴숙시네이트, 디알릴옥살레이트, 디알릴아디페이트, 디알릴세바케이트, 디알릴아민, 트리알릴아민, N,N'-에틸렌디아크릴아미드, N,N'-메틸렌 디아크릴아미드, N,N'-메틸렌디메타크릴아미드, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리알릴 시트레이트, 트리알릴 트림ellit레이트, 트리알릴 시아누레이트 등이 있다.

본 발명에 따라 입상 무기 다공성 물질을 중합할 수 있는 단량체 또는 다량체, 가교제 및 희석제와의 혼합물 및 중합체, 가교제 및 희석제와의 혼합물의 군에서 선택된 균일한 액체 혼합물과 접촉시켜 상기의 균일한 액체 혼합물을 입상 무기 다공성 물질의 공에 도입하고, 혼합물을 가열 또는 화학광선에 노출시켜 무기 다공성 물질 및 무기 다공성 물질의 공에 들어있는 희석제를 함유한 가교 중합체를 함유하는 중간 생성물을 제조하고, 이 중간 생성물로 부터 희석제를 제거함을 특징으로 하는 복합 다공성 물질의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 방법에서, 무기 다공성 물질을 균일한 액체 혼합물과 접촉시킨다. 균일한 액체 혼합물로는 중합할 수 있는 단량체 또는 다량체, 가교제 및 희석제의 혼합물, 또는 중합체, 가교제 및 희석제의 혼합물이 있다. 무기 다공성 물질과 균일 액체 혼합물의 접촉에 의해, 그의 공 내에 균일한 액체 혼합물을 갖는 무기 다공성 물질이 수득된다.

가교제와 함께 입상 무기 다공성 물질의 공에 도입되어 가교 수지를 형성하는 단량체로는 비닐기를 갖는 단량체가 바람직하게 사용될 수 있다. 단량체의 예로는 스티렌, 메틸스티렌, 디페닐에틸렌, 에틸스티렌, 디메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐페난트렌, 비닐메시틸렌, 3,4,6-트리메틸스티렌, 1-비닐-2-에틸아세틸렌, 부타디엔, 이소프렌 등과 같은 탄화수소 ; 클로로스티렌, 메톡시스티렌, 브로모스티렌, 시아노스티렌, 포르밀스티렌, 플루오르스티렌, 디클로로스티렌, N,N'-디메틸아미노스티렌, 니트로스티렌, 클로로메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 아미노스티렌 등과 같은 스티렌 유도체 ; 메틸비닐설파이드, 페닐비닐설파이드 등과 같은 비닐설파이드 유도체 ; 메타크릴로니트릴,  $\alpha$ -아세톡시아크릴로니트릴 등과 같은 아크릴로니트릴 및 아크릴로니트릴 유도체 ; 아크릴산 및 메타크릴산 ; 메틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 클로로메틸아크릴레이트, 에틸 아세톡시아크릴레이트 등과 같은 아크릴에스테르 ; 클로로헥실 메타크릴레이트, 디메틸아미노 에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 테트라하드로푸르푸릴메타크릴레이트, 히드록시 에틸메타크릴레이트 등과 같은 메타크릴에스테르 ; 디메틸말레이트 및 푸마레이트 ; 메틸비닐케톤, 이소프로페닐케톤 등과 같은 비닐 케톤 ; 염화비닐리덴, 브롬화 비닐리덴, 시안화비닐리덴 등과 같은 비닐리덴 화합물 ; 메타크릴아미드, N-부톡시 메틸아크릴아미드, N-페닐 아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸아크릴아미드 등과 같은 아크릴아미드 및 그의 유도체 ; 비닐 아세테이트, 비닐 부티



레이트, 비닐카프레이트 등과 같은 지방산의 유도체 ; 2-비닐피롤, N-비닐피롤, N-비닐피롤리돈, N-비닐숙신이미드, N-비닐프탈이미드, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌, 2-비닐이미다졸, 5-비닐이미다졸, 1-비닐-2-메틸이미다졸, 1-비닐-2-히드록시메틸이미다졸, 5-비닐피라졸, 3-메틸-5비닐 피라졸, 3-비닐 피라졸린, 비닐벤족사졸, 3-페닐-5비닐-2-이속사졸린, N-비닐옥사졸리돈, 2-비닐티아졸, 2-비닐-4-메틸티아졸, 2-비닐-4-페닐티아졸, 2-비닐-4,5-디메틸티아졸, 2-비닐본조티아졸, 1-비닐테트라졸, 2-비닐테트라졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-N,N-디메틸아미노-4-비닐피리딘, 2-비닐-4,6-디메틸트라아진, 2-비닐-4,6-디페닐트라아진, 이소프로페닐트리아진, 비닐퀴놀린 등과 같은 질소 함유 복소환 화합물 ; 및 비닐푸란, 2-비닐벤조푸란, 비닐 티오펜 등과 같은 기타 복소환 화합물이 있다. 물론, 다수의 이중 단량체를 사용하여 무기 다공성 물질의 공 내에 공중합체를 형성할 수 있다.

상술한 단량체 대신에 다량체 또는 중합체를 사용하여 가교제 및 희석제와 함께 균일한 액체 혼합물을 형성할 수 있다. 본 발명에 사용되는 다량체는 상술한 단량체 의결합에 의해 수득될 수 있으며, 워터스 어소시에이트사(Waters Associates co., U.S.A)제 상품명인 모델 2000 크로마토그래피 장치는 사용하는 겔 투과크로마토그래피 방법에 따라 분자량을 측정할 때 10,000 이하의 평균 분자량을 갖는다. 본 발명에 사용되는 중합체는 상술한 단량체의 결합에 의해 수득될 수 있으며, 중합체의 적당한 예는 상기에 이미 열거 되어 있다. 중합체는 상술한 방법에 따라 측정할 때 10,000 이상의 평균 분자량을 갖는다.

단량체, 다량체 또는 중합체를 희석제에 용해 또는 균일하게 분산시켜 균일한 액체 혼합물을 제조할 수 있다. 다량체 또는 중합체와 비교해서 단량체의 사용은 단량체가 희석제에 비교적 높은 용해도를 가지므로 균일한 액체 혼합물의 제조가 용이하기 때문에 바람직하다. 그러나, 단량체로부터 제조되었는지 다량체 또는 중합체로부터 제조되었는지 간에 균일한 액체 혼합물은 동등하게 연속 단계, 즉, 혼합물을 무기 다공성 물질의 공 내에 도입하고, 가열 또는 화학 광선에 노출하고, 희석제를 제거하는 단계에 도입되어 본 발명의 복합 다공성 물질을 제조할 수 있다.

단량체, 다량체 또는 중합체와 함께 사용되는 가교제의 예로는 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐크실렌, 디비닐나프탈렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐페난트렌, 트리비닐벤젠, 디비닐디페닐, 디비닐디페닐에탄, 디비닐디벤질, 디비닐페닐에테르, 디비닐디페닐설파이드, 디비닐디페닐아민, 디비닐설폰, 디비닐케톤, 디비닐푸란, 디비닐피리딘, 디비닐퀴놀린, 디(비닐피리디노에틸)에틸렌디아민, 디알릴프탈레이트, 디알릴말레이트, 디알릴푸마레이트, 디알릴숙시네이트, 디알릴카르보네이트, 디알릴옥살레이트, 디알릴아디페이트, 디알릴 세바케이트, 디알릴타르타레이트, 디알릴아민, 트리알릴아민, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴트리 카르브알릴레이트, 트리알릴 아코니테이트, 트리알릴 시트레이트, N,N'-에틸렌디아크릴 아미드, N,N'-메틸렌 디아크릴아미드, N,N'-메틸렌디메타크릴아미드, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 프로판 트리에타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라케타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리에틸프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라 아크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 1,3,5-트리아크릴로일 헥사 히드로-1,3,5-트리아진, 디알릴 멜라닌 포름알데히드, 아세트알데히드 1,3-디비닐 프로판 등이 있다.

희석제로는 단량체, 다량체 또는 중합체 및 가교제와 함께 균일한 액체 혼합물을 형성할 수 있는 것이 사용될 수 있다. 예를들어, 단량체, 다량체 또는 중합체가 친유성일 때, 유기 액체가 희석제로 유리하게 사용될 수 있다. 한편, 단량체, 다량체 또는 중합체가 친수성일 때, 물 또는 수용액이 희석제로 바람직하다. 이들은 단독 또는 혼합물로 사용된다.

이후에 설명하는 바와같이, 무기 다공성 물질의 공 내에 균일한 액체 혼합물을 도입한후, 균일한 액체 혼합물을 함유한 무기 다공성 물질을 가열 또는 화학 광선에 노출시켜 단량체, 다량체 또는 중합체의 중합 및/또는 가교반응을 수행한다. 일반적으로, 중합 및/또는 가교 반응을 수행하기 위해, 균일한 액체 혼합물을 함유한 무기 다공성 물질을 즉시 가열 또는 화학 광선에 노출 시키거나, 먼저 분산 매질에 분산 시키고 가열 또는 화학 광선에 노출 시킨다. 무기 다공성 물질을 분산 매질에 분산 시키지 않고 가열 또는 화학 광선에 노출을 수행하는 경우, 희석제의 종류는 단량체, 다량체 또는 중합체 및 가교제와 함께 균일한 액체 혼합물을 형성할 수 있는한 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 무기 다공성 물질을 분산 매질에 분산 시킨 후 가열 또는 화학 광선에 노출을 수행하는 경우 희석제는 분산 매질의 특성을 고려하여 선택되어야 한다. 즉, 분산 매질이 친수성일 때, 친유성 유기 액체가 희석제로 바람직하다. 분산 매질이 친유성일 때, 친수성 액체가 희석제로 바람직하다.

본 발명의 방법에서, 무기 다공성 물질의 공내에 함유된 유기 수지의 미세공극 특성은 희석제의 종류 및/또는 양에 따른다. 예를들어, 유기 수지의 미세 공극 직경은 형성될 가교 중합체에 대한 희석제의 친화도에 따른다. 즉, 친화도가 낮을수록 미세공극의 직경이 커진다. 더우기, 유기수지의 미세공극 부피는 사용될 희석제의 양에 따른다. 즉, 희석제의 양이 많을수록 미세공극의 부피가 커진다. 이후에 설명하는 바와 같이, 복합 다공성 물질의 유기 수지를 후-반응 시킴으로써 작용기를 도입할 수 있다. 예를들어, 술폰산기를 후-반응에 의해 복합 다공성 물질에 함유된 유기 수지인 스티렌-디비닐벤젠 공중합체에 도입하여 유기 수지가 이온 교환능을 갖도록 전환 시킬 수 있다. 작용기를 도입하는 경우, 사용되는 희석제의 양은 희석제를 함유한 균일한 액체 혼합물로 부터 형성된 유기 수지에 후-반응에 충분한 미세공극 부피를 갖도록 뿐만 아니라 최종 복합 다공성 물질의 유기 수지의 목적에 충분한 미세공극 부피를 갖도록 사용해야 한다.

본 발명에 사용되는 희석제의 특정 예로는 물 및 클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌, 데칸, 옥탄, 부탄올, 옥탄올, 디에틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 에틸 벤조에이트, 메틸 이소부틸케톤, 에틸 아세테이트, 디에틸옥살레이트, 에틸 카르보네이트, 니트로에탄 및 시클로헥사논과 같은 유기 액체가 있다.

제조된 균일 액체 혼합물을 무기 다공성 물질과 접촉시켜 무기 다공성 물질의 공 내에 혼합물을 도입한다. 입상 무기 다공성 물질의 공내에 균일한 액체 혼합물을 도입하기 위해 각종의 방법이 이용될 수 있다. 예를들어, 입상 무기 다공성 물질을 바람직하게는 부드럽게 휘저으면서 대기압하에 균일한 액체 혼합물과 단순히 접촉 시키는 방법, 입상 무기 다공성 물질을 진공하에 균일한 액체 혼합물과 접촉 시키는 방법 및 입상 무기 다공성 물질을 실릴화 등과 같은 표면 처리하고, 처리된 무기

다공성 물질을 균일한 액체 혼합물로 접촉 시키는 방법이 있다. 이들 중에서, 접촉을 진공하에 수행하는 방법 및 실릴화를 수행하는 방법은 무기 다공성 물질의 공내에 도입된 균일한 액체 혼합물의 양을 증가 시키는데 효과적이기 때문에 바람직하다. 상기의 방법 중에서, 실릴화를 수행하는 방법은 실릴화에 상술한 바와 같은 효과 뿐만 아니라, 단량체, 다량체 또는 중합체의 중합 및/또는 가교 반응을 후술하는 분산계에서 수행할 때 액체 혼합물이 무기 다공성 물질의 공으로 부터 분산 매질로 흐르는 것을 방지하는 효과가 있기 때문에 더욱 바람직하다.

무기 다공성 물질의 표면 처리는 실릴화에 의해 수행할 때, 사용되는 실릴화제는 도입될 균일한 액체 혼합물의 특성을 고려하여 선택된다. 예를들어, 균일한 액체 혼합물이 친유성일 때, 트리메틸 클로로실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐 트리클로로실란 등이 실릴화제로 바람직하다. 한편, 균일한 액체 혼합물이 친수성일 때,  $\gamma$ -글리시독시프로필 트리메톡시 실란,  $\gamma$ -(2-아미노에틸) 아미노프로필트리메톡시실란, 비닐 트리아세톡시 실란, 비닐트리메톡시실란 등이 실릴화제로 사용될 수 있다.

실릴화 방법에 대해서는 특별한 제한이 없으나, 실릴화제를 액체 또는 기체 상태에서 무기 다공성 물질과 접촉 시키는 것이 바람직하다. 이렇게 하면 무기 다공성 물질의 공 내의 완전한 내부벽 표면 실릴화제로 충분히 처리된다. 그러므로, 고체 실릴화제를 사용할 때는 유기 액체 또는 물에 용해 또는 분산 시킨 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 실릴화제는 무기 다공성 물질의 중량을 기준으로 0.1~20%, 바람직하게는 0.5~10%중량으로 사용될 수 있다. 실릴화 반응은 10~300°C, 바람직하게는 15~200°C에서 0.5~48시간, 바람직하게는 1~24시간 동안 수행될 수 있다.

바람직한 실릴화제로는 예를들어 디메틸 디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디페닐디클로로실란, 메틸 트리메톡시 실란, 디메틸 디메톡시 실란, 트리메틸메톡시 실란, 헥사메틸 디실라잔, N-트리메틸실릴 아세트아미드,  $\gamma$ -메르캅토 프로필트리메톡시 실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실) 에틸트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독 시프로필트리스 리메톡 시실란,  $\gamma$ -글리시독 시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡 시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡 시실란, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡 시실란,  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡 시실란, 실릴퍼옥사이드 등이 있다.

이렇게 수득된 그의 공 내에 균일한 액체 혼합물을 함유하는 입상 무기 다공성 물질은 종종 불리하게도 그의 외부표면에 균일한 액체 혼합물을 갖는 경향이 있다. 무기 다공성 물질의 외부 표면에 균일한 액체 혼합물이 남아 있는 것을 방지하기 위해, 입상 무기 다공성 물질과 접촉할 균일한 액체 혼합물의 양을 미리 입상무기 다공성 물질의 공부피와 같거나 적은 정도로 조절하고, 저속으로 교반하면서 도입하는 방법이 사용될 수 있다.

한편, 외부 표면에 존재한 균일한 액체 혼합물을 제거하여, 단량체, 다량체 또는 중합체의 중합 및/또는 가교 반응이 개시되기 전에 최종 복합 다공성 물질의 상술한 외부 수지 부피비를 가능한 적게 할 수 있다. 무기 다공성 물질의 외부 표면에 이미 존재하는 액체 혼합물은 예를들면 여과, 바람직하게는 여과에 필요한 시간을 줄일 수 있는 가압 여과 또는 원심 여과에 의해 제거될 수 있다. 또한 무기 다공성 물질의 외부 표면에 남있는 균일한 액체 혼합물은 액체 혼합물의 도입을 완결한 후, 입상 무기 다공성 물질을 액체 혼합물과 반응하지 않고 액체 혼합물에 용해 되지 않는 매질에 분산시키고, 강하게 교반하는 방법에 의해 제거될 수 있다. 이 경우에, 분산제를 함유한 분산 매질을 사용하는 것이 바람직하다. 분산제는 교반에 의해 입상 무기 다공성 물질의 외부 표면으로부터 떨어진 액체 혼합물을 분산 매질 내에서 안정하게 유지 시키는 효과를 가져서 떨어진 액체 혼합물이 다시 외부 표면에 부착되는 것을 방지하는 것이어야 한다.

분산제를 함유한 분산 매질을 사용하여 무기 다공성 물질의 외부 표면에 남아있는 균일한 액체 혼합물을 떨어뜨리는 상술한 방법에서, 분산 매질로 물을 사용할 때, 분산제는 아라비아 고무, 로진, 팍틴, 알기네이트, 트라가칸트 고무, 한천 메틸 셀룰로오즈, 녹말, 카르복시메틸 셀룰로오즈, 카라야 고무, 젤라틴 등과 같은 점액질 ; 소듐 폴리 아크릴레이트, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 카르보폴, 디아세토올레인 등과 같은 합성 중합체 ; 및 마그네슘, 알루미늄 실리케이트, 베르마겔, 수화 마그네슘 실리케이트, 산화비탄, 산화 아연, 탄산 칼슘, 활석, 황산 바륨, 인산 칼슘, 수산화 알루미늄, 실리카 산 무수물 등과 같은 무기 물질이다. 덧붙여, 필요에 따라 염화나트륨과 같은 염, pH 조절제 및 표면 활성제를 가하는 것이 바람직하다. 무기 다공성 물질의 외부 표면으로부터 균일한 액체 혼합물을 제거하기 위해 강하게 교반하는데 있어서, 교반 속도의 최저 한계는 입상 무기 다공성 물질의 외부 표면으로부터 액체 혼합물을 떨어뜨리는데 필요한 최저 속도이며, 최고 한계는 입상 무기 다공성 물질이 깨지지 않는 최대 속도이다. 바람직한 교반 속도는 1500rpm 이상이다. 적당한 속도, 바람직하게는 최고 한계에서 교반할 때, 떨어진 액체 혼합물은 입상 무기 다공성 물질의 직경보다 작은 직경을 갖는 입자로 작아질 수 있다. 떨어진 액체 혼합물의 입자 크기가 작을수록 떨어진 액체 혼합물을 여과 등에 의해 쉽게 제거할 수 있다. 또한, 분산매질에 가하는 분산제의 종류 선택 및 양 조절에 의해, 분산 매질내의 액체 혼합물은 입상 무기 다공성 물질 보다 작은 직경을 갖는 입자로 작아질 수 있다. 균일한 액체 혼합물의 이탈 후, 균일한 액체 혼합물을 여과에 의해 분리할 수 있다. 균일한 액체 혼합물의 분리는 강력한 교반 후 또는 후술하는 바와 같이 연속 가열 또는 화학 광선에 노출 시킨 후 즉시 수행할 수 있다.

무기 다공성 물질로부터 그의 외부 표면에 남아있는 액체 혼합물을 떨어뜨리는 또다른 방법에 따라, 그의 외부 표면에 액체 혼합물을 갖는 무기 다공성 물질을 유리 필터 등에 넣고, 액체 혼합물을 통해 액체 혼합물과 혼화할 수 없는 불활성 액체를 통과 시킴으로써 액체 혼합물을 세척한다. 사용된 불활성 액체의 종류는 사용될 액체 혼합물의 종류에 따라 변화될 수 있다. 예를들어, 액체혼합물이 친유성일 때, 불활성 액체로 물이 사용된다.

본 발명의 방법에서, 무기 다공성 물질의 공내에 도입된 균일한 액체 혼합물은 가열 또는 빛 또는 방사선과 같은 화학 광선에 노출된다.

균일한 액체 혼합물이 단량체 또는 다량체, 가교제 및 희석제의 혼합물일 때, 중합 및 가교 반응은 가열 또는 화학 광선에 노출 시킴으로써 수행된다. 이 경우 래디칼 중합 개시제 또는 이온 중합 개시제를 미리 균일 액체 혼합물에 가하거나 가하지 않을 수 있다. 그러나, 일반적으로 저온에서 중합을 수행하고 감출된 시간내에 중합을 완결하는 관점에서, 래디칼 중합 개시제 또는 이온 중합 개시제를 가하는 것이 바람직하다. 개시제 중에서 래디칼 중합 개시제가 바람직하다. 바람직한 래디칼 중합 개시제로는 예를들면 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드 등과 같은 아실퍼옥시드 ; 아조비스이소부티로니트릴 및 2,2'-아조비스(2,4-디메틸말레로니트릴)등과 같은 이조니트릴 ; 디-t-부틸퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 메틸에틸케톤 퍼옥시드 등과 같은 퍼옥시드 ; 및 쿠멘 히드로 퍼옥시드, t-히드로 퍼옥시드 등과 같은 히드로퍼옥시드가 있다. 사용될 개시제의 양은 반응 온도 및 단량체 또는 다량체의 양 및 종류에 따르며, 일반적으로는 단량체 또는 다량체의 중량에 대해 0.01~12% 범위이다. 중합체, 가교제 및 희석제의 혼합물을 균일한 액체 혼합물로 사용하고, 가열 또는 화학 광선에 노출시키는 경우, 중합 개시제의 첨가가 꼭 필요한 것은 아니다.

균일한 액체 혼합물의 중합 및/또는 가교 반응을 수행하기 위한 상술한 가열은 그 자체로 또는 적당한 분산 매질 중에서 40~150℃에서 2~100시간 동안 수행될 수 있다. 중합 및/또는 가교 반응을 그 자체로 수행하는 경우, 입상 무기 다공성 물질의 외부 표면에 형성된 수지로 인해 입상 무기 다공성 물질이 서로 부착하는 것을 막기 위해 중합 및/또는 가교 반응을 저속으로 교반하면서 수행하는 것이 바람직하다. 중합 및/또는 가교 반응을 적당한 분산 매질에서 수행하는 경우, 균일한 액체 혼합물에 사용된 희석제는 무기 다공성 물질의 공 내에 도입될 균일한 액체 반응 혼합물이 분산 매질에 도달하지 않도록 선택 되어야 한다. 균일한 액체 혼합물이 입상 무기 다공성 물질의 공으로부터 분산 매질로 흘러나오는 것을 막기 위해, 상술한 바와 같은 실릴화제로 표면 처리한 입상 무기 다공성 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

상술한 조건하에 제조된 복합 물질은 희석제를 함유한다. 희석제는 예를들면 복합 물질을 희석제를 용해할 수 있는 용매 중에 침지 시키고, 적당한 기간 동안 방치한 후, 여과하는 방법, 또는 복합 물질을 컬럼에 패킹하고 상술한 용매를 컬럼에 통과 시키는 방법에 의해, 무기 다공성 물질의 공 내에 있는 가교 중합체로부터 쉽게 제거될 수 있다. 유기 액체를 희석제로 사용할 때, 희석제의 제거는 메탄올 및 아세톤과 같은 수용성 용매를 사용하고 이 용매를 물로 세척해 냄으로써 쉽게 수행될 수 있다.

이렇게 수득된 복합 다공성 물질은 그 자체로 예를들면 이온 교환 수지, 크로마토그래피용 패킹 물질, 흡착제 등과 같은 실제적 용도에 사용 되거나, 무기 다공성 물질의 공 내의 수지에 작용기를 도입하기 위한 후-반응에 사용될 수 있다. 즉, 그 자체로 이온 교환 특성을 갖는 비닐 피리딘 또는 비닐 이미다졸과 같은 단량체에 의해 제조된 복합 다공성 물질은 어떤 후-반응을 수행하지 않고도 이온 교환능을 나타낸다. 한편, 스티렌과 같은 단량체를 사용함으로써 제조된 복합 다공성 물질은 이온 교환능을 나타내지 않는다. 그러므로, 수득된 복합 다공성 물질을 클로로술포산, 황산, 무수황산 등과 같은 작용기 도입체와 함께 후-반응 시켜 음이온 교환 수지-함유 복합 다공성 물질을 제조한다. 그렇지 않으면, 이온 교환능을 갖지 않는 복합 다공성 물질을 예를들면 클로로메틸 에테르로 처리하여 수지의 클로로메틸화를 수행하고, 2차 또는 3차 아민과 반응시켜 양이온 교환 수지-함유 복합 다공성 물질을 수득한다.

킬레이트 수지-함유 복합 물질은 무기 다공성 물질의 공 내에서 킬레이트 형성기를 갖는 단량체를 중합 또는 공중합 함으로써 수득될 수 있다. 구체적으로 설명하면, 킬레이트 형성기를 갖는 단량체, 가교제 및 희석제의 균일한 액체 혼합물을 입상 무기 다공성 물질의 공내에 도입하고, 가열 또는 화학 광선에 노출 시켜 단량체의 부가 중합, 중축합, 중부가, 부가축합 및 제거 중합과 같은 중합을 수행함으로써 킬레이트 수지 함유 복합 물질을 수득한다. 예를들어 포름아데히드 및 페놀성 아 또는 아미노기를 갖는 방향족 화합물을 함유한 균일한 액체 혼합물을 사용할 때, 부가 축합을 수행하면 킬레이트 수지-함유 복합 물질이 수득된다. 킬레이트 리간드를 갖는 단량체를 사용함으로써 제조한 복합 다공성 물질은 킬레이트 수지-함유 복합 다공성 물질로 유용하다. 킬레이트 리간드의 예로는 알콜, 페놀, 카르복실산, 알데히드, 아미드, 에스테르, 옥시드, 아민, 티오에테르, 티오페놀, 아릴 포스핀, 아릴 아르신 등이 있다. 한편, 폴리스피렌, 폴리비닐클로라이드, 페놀성 수지, 멜라민 수지 등과 같은 3차원 중합체, 셀룰로오스와 같은 다당류와 같은 수지는 어떤 킬레이트 리간드도 갖지 않는다. 그러므로, 킬레이트 리간드를 갖지 않는 상기와 같은 수지를 함유한 복합 다공성 물질을 이미 노디아세트산, 이미노디아세트산 에틸 에스테르, 디에틸렌트리아민, 클로로아세트산 등과 같은 작용기 도입체와 함께 후-반응 시켜 킬레이트 수지 함유 복합 다공성 물질을 제조한다.

이온 교환기 또는 킬레이트 리간드와 같은 작용기를 수지에 도입하여 이온 교환 수지 또는 킬레이트 수지를 형성하는데 있어서, 본 발명의 복합 다공성 물질이 수지 내에 미세공극을 갖기 때문에 작용기는 수지에 쉽게 도입될 수 있다.

설명한 바와같이, 본 발명에 따라, 무기 다공성 물질 및 그의 공 내에 미세공극을 갖는 유기 수지로 구성된 독특한 복합 구조를 가지며, 종래의 다공성 작용 수지와 비교해서 높은 흡착 및 분리능을 나타내면서 높은 기계적 강도 크기 안정성을 갖는 복합 다공성 물질이 제공된다.

또한, 본 발명에 따라, (1) 순서에 관계없이 (a) 컬럼을 고체 흡착제로 패킹하고, (b) 흡착제를 활성화제를 함유한 수용액으로 처리하여, 활성 흡착제의 컬럼을 수득하고 ; (2) 금속 원소를 함유한 수용액을 활성 흡착제의 컬럼에 통과시켜 금속 원소를 활성 흡착제에 흡착 시킴으로써, 금속 원소를 함유한 용액으로부터 금속 원소를 분리 하는데 있어서, 입상 무기 다공성 물질, 및 이 무기 다공성 물질의 공 내에 함유된 이온 교환 수지 또는 킬레이트 수지와 같은 미세공극의 유기 수지로 구성된 복합 다공성 물질을 고체 흡착제로 사용함을 특징으로 하는, 금속 원소를 함유한 용액으로부터 금속 원소의 분리 방법이 제공된다.

본 발명의 복합 다공성 물질이 액체 크로마토그래피 등의 흡착 공정을 위한 패킹 물질로 사용될 때, 전개제의 유속은 0.1cc/cm<sup>2</sup>. 분 이상이 바람직하다. 높은 전개제의 유속에서 압력 손실을 피하기 위

해, 유속은 1~500cc/cm. 분, 특히 10~50cc/m<sup>2</sup>. 분이 바람직하다.

본 발명에 따른 복합 다공성 물질은 작용성 수지와 비교할 수 있는 높은 분리 및 흡착능을 나타내면서, 통상의 작용성 수지 보다 월등한 기계적 강도를 나타낸다. 그러므로, 본 발명의 복합 다공성 물질은 예를들면 기체 크로마토그래피 및 액체 크로마토그래피용 패킹물질 ; 황화수소, 이산화황, 메르캅탄, 지방산 등과 같은 산성 기체, 암모니아, 아민 등과 같은 염기성 기체 및 기타 냄새나는 물질의 흡착제 ; 물에 용해된 중금속 이온, 표면 활성제, 유기 화합물, 착색 물질 및 중합체용 흡착제 ; 이온 교환기 ; 및 불용성 효소용 담체와 같은 넓은 범위의 용도로 사용된다. 복합 다공성 물질을 액체 크로마토그래피의 패킹 물질로 사용할 때, 회도류 원소, 톨루, 하프늄, 레늄, 우라늄, 금 등 및 그의 동위원소와 같은 각종 금속의 분리 및 정제가 효과적으로 수행될 수 있다.

#### [참고예]

50g의 염화칼륨, 32g의 염화칼슘 이수화물 및 2ml의 지한 염산을 120ml의 증류수에 용해 시킴으로써 수득된 용액을 120g의 스노우텍스-30(니산 가가꾸오오교 가부시끼가이샤(일본)제 상품명)에 가한다. 생성된 콜로이드 용액을 분무 건조기에 의해 과립화 하여 평균 입자 직경이 100 $\mu$ m인 구형 입자 106g을 수득한다. 이들 입자를 750℃에서 2시간 동안 소결 시킨다.

소결된 입자를 10배 부피의 1N 염산 수용액으로 80℃에서 1시간 동안 처리하고, 물로 철저히 세척한다. 이들을 여거하고 거조 시켜 33.5g의 다공성 실리카겔 입자를 수득한다. 입자의 평균 공 직경은 120nm이며, 그의 공 부피는 0.85ml/g이다. 이 입자는 0.65의 공 부피비 및 28.3m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는다. 원소분석에 의해, 수득된 다공성 실리카겔이 SiO<sub>2</sub> : 98.7%, KCl : 0.06% 및 CaCl<sub>2</sub> : 0.7%의 조성을 갖는다는 것이 발견된다.

#### [실시예 1]

참고예에서 수득된 10g의 다공성 실리카 입자를 300ml 비이커에 넣고, 6.4g의 4-비닐 피리딘, 3.6g의 디비닐벤젠(56%순도 ; 불순물로 44%의 비닐 에틸벤젠을 함유한 메타 및 파라 이성질체의 7 : 3 혼합물), 18g의 디옥틸 프탈레이트 및 0.1g의 아조비스이소 부틸로 니트릴을 입자에 가한다. 생성 현탁액을 실온에서 1시간 동안 휘젓고, 유리 필터에 여과한다. 수득된 단량체-함유 입자를 질소기체 대기하 100ml 플라스크에 넣고, 오일 욕에서 90℃로 10시간 교반 하면서 가열하여 단량체의 중합을 수행한다. 냉각 시킨 후, 생성된 입상 복합 물질을 수거하고, 에탄올로 철저히 세척하여 남아있는 유기 액체를 모두 제거한다. 충분히 건조된 시료를 사용하여 수는 포로시메타에 의해 공 직경 분포를 측정한 결과, 생성물의 평균 공 직경은 440nm인 것이 발견된다. 생성물의 공 부피, 비표면적 및 미세공극 부피비는 각각 0.43ml/g, 39m<sup>2</sup>/g 및 0.64이다. 더우기, 생성된 복합 물질의 겉보기 비중은 0.98이고, 그의 교환능은 1.40mg/g이다. 이 복합 물질은 0.06의  $\mu$  값을 나타낸다.

#### [실시예 2]

평균 공 직경 400nm, 공 부피 1.05ml/g, 비표면적 10.5m<sup>2</sup> 및 평균 입자 직경 80 $\mu$ m인 구형 다공성 실리카 입자 10g을 자석 교반기가 장치된 300ml 플라스크에 넣는다. 단량체로서 6.1g의 스티렌 및 2.2 g의 디비닐 벤젠(실시예 1에 사용된 것과 같은 종류) 및 0.1g의 벤조일 퍼옥시드를 함유한 균일한 액체 혼합물을 희석제인 12.5g의 에틸 벤젠과 함께(시험(1)) 및 희석제 없이 (시험(2)) 플라스크에 도입하고, 감압하 10℃에서 30분간 서서히 휘젓는다. 생성된 혼합물을 유리 필터에 여과하고, 물로 세척하여 단량체-함유 입자를 회수한다. 입자를 질소 대기하 85℃에서 20시간 동안 서서히 교반 하면서 가열하여 단량체의 중합을 수행한다.

반응 생성물을 아세톤으로 철저히 세척하여 남아있는 유기 액체를 제거한다. 생성물의 다공성은 충분히 건조된 각 시료를 사용하여 포로시 메타에 의해 측정한다(표 1 참고). 더우기, 5g의 철저히 건조된 복합 물질을 100ml의 반응 플라스크에 넣고, 30ml의 디클로로에탄을 플라스크에 가한 후, 40℃에서 2시간 동안 교반하고, 20g의 클로로술폰산을 적가한다. 반응을 40℃에서 2시간 동안 계속하고, 반응 혼합물을 빙수에 붓는다. 고체 생성물을 여거하고, 증기 증류 시켜 디클로로에탄을 제거한다. 수득된 반응 생성물을 철저히 건조 시키고, 포로시메타에 의한 다공성 측정 및 교환능(양이온) 측정을 수행한다(표 1 참고).

#### [표 1]

	복합 물질		술폰화 후의 측정		
	평균공직경 (nm)	공부피 (ml/g)	평균공직경 (nm)	공부피 (ml/g)	교환능 (meq/g)
시험 1	26	0.56	14	0.43	1.75
시험 2	-	-	-	-	0.17

주 : 라인(-)은 중요한 값이 수득되지 않은 것을 나타낸다.

시험 (1)에서 최종 복합 물질은 86.2m<sup>2</sup>/g의 비표면적, 0.61의 미세공극 부피비 및 0.05의  $\mu$  치를 갖는다.

#### [실시예 3]

800nm의 평균 공직경, 60 $\mu$ m의 평균 입자 직경, 0.85ml/g의 공 부피 및 4.3m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 구형 다공성 실리카 입자 280g을 교반기가 장치된 11용기에 넣는다. 용기를 진공 펌프에 의해 탈기 하고, 질소를 가하여 대기압으로 되돌린다. 65g의 클로로메틸 스티렌(92% 순도, m/p=6/4), 7g의 m-디 비닐 벤젠, 0.7g의 아조비스이소부틸로니트릴, 70g의 크실렌 및 70g의 n-부탄올을 혼합 함으로써 수득된 용액을 용기에 도입하고, 질소 대기하 실온에서 2시간 동안 서서히 휘젓는다. 혼합물을 90℃에서 18시간 동안 가열한다. 반응 생성물을 메탄올로 철저히 세척한다. 생성물에 1.5의 아세톤 및 50g

의 디메틸아민을 가하고, 반응을 50℃에서 5시간 동안 수행한다. 최종 반응 생성물을 물, 1N 염산 및 아세톤의 순서로 철저히 세척한다.

생성된 복합 물질의 교환능은 1.03meq/g이고,  $\mu$  값은 0.01이다.

더우기, 철저히 건조된 복합 물질의 공작경 분포는 포로시케타에 의해 측정한다. 그 결과, 생성물은 55nm의 평균 공작경, 0.46ml/g의 공부피, 33.5 $\text{m}^2$ /g의 비표면적 및 0.73의 미세공극 부피비를 갖는다.

수득된 복합 물질 및 시판되는 도웁스® MSA-1(다오케미칼사제 이온 교환 수지의 상품명)을 각각 따로 직경 10cm 이하의 실린더 형 컬럼에 패키징한다. 5kg/ $\text{cm}^2$ 의 압력을 상부로부터 가하여 높이의 변화를 검사한다. 도웁스® MSA-1의 높이는 8.9cm 감소하나, 복합 물질의 높이는 감소하지 않는다.

#### [실시예 4]

실시예 3의 방법에 따라 수득된 클로로메틸스티렌의 가교 중합체를 함유한 복합 물질 30g을 100ml의 n-부탄올에 용해시킨 22.0g의 에틸 이미노디아세테이트와 함께 100℃에서 20시간 동안 반응시킨다. 생성물을 메탄올로 철저히 세척하여 잔류 에틸 이미노디아세테이트를 제거하고, 80℃에서 5시간 동안 1N 염산과 반응시킨다. 혼합물을 여과하고, 수거된 입자를 물 및 1N 염산으로 차례대로 세척한다. 입자의 중량은 건조후 11.1g이다. 복합 물질의 음이온 교환능은 0.92meq/g이다. 이 생성물을 36nm의 평균 공작경, 0.32ml/g의 공 부피, 35.6 $\text{m}^2$ /g의 비표면적 및 0.01의  $\mu$  값을 갖는다.

#### [실시예 5]

80nm의 평균 공작경, 200 $\mu\text{m}$ ~300 $\mu\text{m}$ 의 최대 입자 직경, 1.0ml/g의 공 부피 및 50 $\text{m}^2$ /g의 비표면적을 갖는 다공성 유리 15g을 진한 질산으로 철저히 세척하고, 20g의 디클로로메틸실란에 붓는다. 혼합물을 질소 대기하 실온에서 15시간 동안 반응시킨다. 생성물을 여과하고, 무수 메탄올로 철저히 세척한 후, 감압하 건조시킨다.

한편, 20.0g의 스티렌, 5.0g의 디비닐 벤젠(실시예 1에 사용된 것과 동일), 0.22g의 아조비스이소부틸로니트릴 및 30g의 에틸 벤젠을 혼합하여 용액을 제조한다. 이 용액을 상기의 건조된 생성물과 혼합하고, 유리 필터에 여과한다. 수득된 물질을 500ml의 물에 분산 시키고, 1000rpm으로 1분 동안 강력하게 교반한 후, 90℃에서 15시간 동안 반응시킨다. 반응 생성물을 무수 메탄올로 철저히 세척하고, 감압하 건조시킨다. 10g의 생성물을 100ml의 3경 플라스크에 넣고, 30ml의 디클로로에탄을 가한다. 40℃에서 교반하면서 20g의 클로로술포산을 적가한다. 반응을 40℃에서 2시간 동안 계속하고, 반응 혼합물을 물에 부은 후 여과하고, 물로 세척하여 다공성 복합 물질을 수득한다. 이 생성물을 1.47meq/g의 양이온 교환능, 18nm의 평균 공작경, 0.40ml/g의 공 부피 및 88.9 $\text{m}^2$ /g의 비표면적을 갖는다. 생성물의 외부 수지 부피비는 측정 결과 0.05인 것이 발견된다.

#### [실시예 6]

100nm의 평균 공작경, 1.0ml/g의 공 부피 및 250 $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 15g의 다공성 실리카 입자(비표면적 16.0 $\text{m}^2$ /g)를 다공성 유리 대신에 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 실제로 같은 공정을 수행함으로써 양이온 교환 수지를 함유한 복합 물질을 수득한다. 이 복합 물질은 1.62meq/g의 교환 부피 및 0.01의  $\mu$  값을 갖는다.

복합 물질을 전자 현미경으로 검사 할 때, 외부 표면에 부착된 수지가 거의 없다. 이 복합 물질은 18nm의 평균 공작경, 0.41ml/g의 공 부피 및 91.1 $\text{m}^2$ /g의 비표면적을 갖는다.

#### [실시예 7]

50 $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경, 650nm의 평균 공작경 및 1.3ml/g의 공 부피를 갖는 구형 다공성 실리카 입자 100g을 전자석 교반기가 장치된 300ml 용기를 탈기시키고, 용기에 기체 질소를 채워 질소 대기로 만든다. 33g의 포르말스티렌, 3.0g의 디비닐 벤젠(95% 순도), 0.5g의 벤조일퍼옥사이드, 70g의 1,1,2-트리클로로에탄 및 45g의 테트라린의 혼합물을 용기에 가하고, 질소 대기하 30분간 서서히 교반하여 혼합물을 입자에 도입한다. 온도를 85℃로 상승시키고, 85℃에서 12시간 동안 서서히 교반하면서 중합을 수행한다. 반응 혼합물에 500ml의 메탄올을 가하고, 30분간 더 휘저은 후, 혼합물을 여과한다. 건조 후 수득된 복합 물질의 중량은 131g이다. 포로시케타에 의해 공 작경 분포를 측정한 결과, 이 보갑 물질은 42nm의 평균 공 작경, 0.68ml/g의 공 부피, 64.8 $\text{m}^2$ /g의 비 표면적 및 0.75의 미세공극 부피비를 갖는다. 적외선 스펙트럼(KBr 정제 사용)은 1,720 $\text{cm}^{-1}$ 에서 -CHO의 강한 흡수를 나타낸다.

#### [실시예 8]

실시예 7에 수득된 복합 물질 20g을 500ml의 플라스크의 100g의 디메틸 포름아미드 및 4g의 o-페닐렌 디아민을 함유한 용액에 가한다. 이산화 황 기체를 도입하면서 혼합물을 80℃까지 가열하고, 이 상태에서 5시간 동안 휘젓는다. 도입된 이산화 황 기체의 총량은 2.5g이다. 300ml의 메탄올을 가한 후, 혼합물을 여과하고 물로 세척하여 용매를 제거한다. 회수된 입자를 1N 염산에 적시고, 다시여과한 후, 메탄올로 세척한다. 건조 후 복합 물질 입자의 중량은 22.3g이다. 이 생성물은 1.47meq/g의 음이온 교환능, 41nm의 평균 공 작경, 0.59ml/g의 공 부피 및 56.7 $\text{m}^2$ /g의 비 표면적을 갖는다.

#### [실시예 9]

150nm의 평균 공 작경, 70%의 공 부피비, 28.3 $\text{m}^2$ /g의 비표면적 및 100~500 $\mu\text{m}$ 의 입자 직경을 갖는 다공성 실리카겔 100g을 11 플라스크에 넣는다. 150g의 20% 황산에 180g의 카테콜 및 포르말린(37% 호르말린 수용액)을 용해 시킴으로써 따로 수용액을 제조한다. 황산 수용액을 플라스크에 넣어 다공성 실리카겔을 용액에 적시고, 10mmHg 이하의 감압하에 30초간 탈기시킨다. 혼합물을 여과함으로써 수득된 젖은 실라카겔을 따로 준비된 31 3경 플라스크에 부착하고, 혼합물을 3,000rpm에서 1분

동안 강하게 교반한다. 혼합물을 100rpm에서 교반하면서 90℃까지 교반하고, 15시간 동안 교반하여 가열한다. 냉각 후, 생성물을 여과 수거하고, 세척에 사용된 물이 중성이 될 때까지 총분량의 물로 세척한다. 생성물을 80℃에서 12시간 동안 건조시켜 276g의 복합 다공성 물질을 수득한다. 이 복합 물질 및 그의 합성에 사용된 다공성 실리카겔의 적외선 흡수 스펙트럼(KBr 정제 사용)의 미분 스펙트럼은 각각  $1,140\sim 1,290\text{cm}^{-1}$  (강하고 넓음 ; C-O신장) 및  $1,360\text{cm}^{-1}$  (OH 각 변수)이므로, 카테콜이 복합 물질에 함유된다는 것을 알 수 있다. 이 생성물은 53nm의 평균 공 직경, 0.48ml/g공 부피 및  $36.2\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는다.

#### [실시에 10]

6g의 시판 아가로즈 및 94g의 물을 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 교반하여 균일한 용액을 제조한다. 20g의 1,3-디브로모프로판, 및 150nm의 평균 공 직경, 70%의공 부피비 및 100~500 $\mu\text{m}$ 의 입자 직경을 갖는 60g의 실리카겔을 용액에 가하여 혼합하고, 가열하면서 여과한다. 생성된 실리카겔을 플라스크에 넣고, 500ml의 1,2-디클로로에탄을 가한 후, 가열하고, 4000rpm에서 30초간 강하게 교반한 다음, 4시간 동안 가열한다. 반응 완결 후, 입자를 아세톤으로 철저히 세척하고, 0.01N 부식성 소다로 중화한다. 이 용액을 플라스크 내의 300ml의 물에 60g의 디에틸아미노에틸 클로라이드 염산염을 용해시킴으로써 수득된 용액에 가하고, 70℃에서 10시간 동안 교반하 가열한다. 생성물을 물로 철저히 세척하고 여과하여 68.3g의 복합 다공성 물질을 수득한다. 생성물은 10nm의 평균 공 직경, 0.82ml/g의 공 부피 및  $328\text{m}^2/\text{g}$ 의 비 표면적을 갖는다.

#### [실시에 11]

피렉스 유리(Pyrex glass)로 제조된 자켓이 장치되고 20mm의 내부 직경 및 1000mm의 높이를 갖는 컬럼을 음이온 교환 수지를 함유한 복합 다공성 물질로 900mm 높이까지 패킹한다.

본 실시예에 사용된 복합 물질은 다음과 같이 합성된다 : 600nm의 평균 공 직경, 1.05ml/g의 공 부피,  $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 의 비 표면적 및 500 $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 다공성 실리카겔 입자 1kg을 자석 교반기가 장치된 51 플라스크에 넣고, 진공 펌프에 의해 압력 감소 시킨다. 515g의 클로로메틸 스티렌, 85g의 디비닐 벤젠, 1.25kg의 메틸 벤조에이트 및 1.0kg의 n-헵탄을 함유한 균일한 용액을 플라스크에 도입하고, 10℃에서 30분간 감압하 교반한다. 생성물을 유리 필터에 여과하고, 101의 물에 용해시킨 500g의 인산 칼슘 용액에 분산시킨후, 2,000rpm에서 2분간 강하게 교반한다. 질소 대기하 85℃에서 20시간 동안 중합을 수행한다. 반응 생성물을 여과하고, 물 및 메타올로 철저히 세척하여 남아 있는 유기 액체를 제거한다. 500g의 충분히 건조된 복합 물질을 101 반응 플라스크에 넣고, 31의디클로로에탄을 가한 후, 40℃에서 2시간 동안 교반한다. 크리에틸아민의 20중량% 에탄올 용액을 적가하고, 아민화 하기 위해 40℃에서 5시간 동안 가열하여 복합 다공성 물질을 수득한다.

충분히 건조된 입자의 다공성을 포로시메타에 의해 측정 한 결과, 생성물은 43nm의 평균 공 직경, 0.64ml/g의 공 부피,  $59.5\text{m}^2/\text{g}$ 의 비 표면적 및 1.02meq/g의 교환능을 갖는다는 것이 발견된다.

이들 복합 입자로 패킹된 컬럼에 충분한량의 1N 염산을 공급하여 패킹 물질을 클로라이드 이온형으로 전환시킨다. 염산에 의해 pH 5로 조절된 100ppm의 크롬산을 함유한 용액 100l를 펌프에 의해 컬럼에 공급한다. 컬럼의 아랫 부분으로부터 흘러나온 용액을 분획화하여 500ml 분획을 수득하고, 형광 X-선 분석기에 의해 각 분획에 대한 글루산 농도를 측정한다. 그 결과, 각 분획의 크롬산 이온 농도는 0.5ppm 이하이며, 99.5% 이상의 제거비를 나타낸다. 10중량%의 NaCl 및 1중량%의  $\text{NaHCO}_3$ 를 함유한 충분한량의 수용액을 컬럼에 통과시켜 패킹 물질을 재생시킨다. 용액의 공복과 함께 수반되는 압력 손실을 흡착 및 재생의 공정을 10번 반복함으로써 측정할 때, 횡수에 따른 그의 변화는 매우 작다. 또한, 횡수에 따른 패킹 물질의 높이 변화는 매우 작아 컬럼이 안정하다는 것을 알 수 있다.(표 2 참고).

흡착 및 재생 공정을 10번 반복한 후, 주로 컬럼 하부의 컬럼 물질을 수거하고, 그 부분의 파괴 상태를 현미경으로 관찰한다. 0.3% 이하의 부분만이 파괴되는 것이 발견된다.

#### [표 2]

반복된 전개의 횟 수	용출 전개시의 압력 손실(kg/cm <sup>2</sup> )	패킹 물질의 높이(mm)
1	3.4	900
2	3.4	900
3	3.4	900
4	3.4	899
5	3.4	899
6	3.5	898
7	3.5	897
8	3.5	897
9	3.5	897
10	3.5	897

#### [ 비교예 1]

비교를 위해, 다음과 같이 합성된 음이온 교환 수지를 사용하여 실시예 11과 실제로 같은 실험을 수

행한다.

즉 교반기 및 온도계가 장치된 20l 4경 플라스크에 20kg의 물, 현탁제인 120kg의 소듐 폴리아크릴레이트, 240g의 염화나트륨, 1000g의 클로로메틸스티렌, 165g의 디비닐벤젠, 2.43kg의 메틸 벤조에이트 및 1.94kg의 n-헥산을 채운다. 혼합물을 충분히 교반하여 오일 방울을 분산시킨다. 생성된 현탁액을 85℃에서 20시간 동안 중합하고, 냉각시킨다. 수득된 수지를 필터가 장치된 수세탑에 옮기고, 물 및 301의 메탄올로 철저히 세척한다. 세척 후, 수지를 실시예 11의 복합 물질 입자의 경우에 실제로 같은 방법으로 디클로로에탄 중에서 40℃로 5시간 동안 트리메틸아민의 20중량% 에탄올 용액으로 아민화한다. 수득된 수지를 철저히 건조시키고, 포로시케타에 의해 다공성을 측정한다. 생성물을 58nm의 평균 공 직경, 0.72ml/g의 공 부피 및 3.74meq/g의 교환능을 갖는다.

복합 물질 입자 대신에 이 수지를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11과 실제로 이 같은 흡착 시험을 수행함으로써, 용출액 중의 크롬산 이온 농도가 0.5ppm 이하이며, 제거비가 99.5% 이상이라는 것을 알 수 있다.

용액의 공급에 따라 수반되는 압력 손실을 흡착 및 재생공정을 10번 반복함으로써 실시예 11과 같은 방법으로 측정한다. 표 3에 나타낸 바와 같이, 횟수에 따른 압력 손실의 변화는 매우 크며, 패킹 물질의 높이도 상당히 변화한다. 따라서, 공정을 안전하게 계속하는 것이 곤란하다.

흡착 및 재생공정을 10번 반복한 후, 주로 컬럼 하부의 패킹 물질을 수거하여, 그 부분의 파괴상태를 현미경으로 관찰한다. 그 결과, 4%의 부분이 파괴된 것을 알 수 있다.

[표 3]

반복된 전개의 횟 수	용출 전개시의 압력 손실(kg/cm <sup>2</sup> )	패킹 물질의 높이(mm)
1	3.6	894
2	4.7	873
3	5.9	857
4	6.2	850
5	8.5	847
6	6.9	840
7	7.4	837
8	7.7	832
9	8.3	829
10	8.5	825

[실시예 12]

참고예에서 수득된 10g의 다공성 실리카 입자(평균 공직경 120nm, 공 부피 0.85ml/g, 비표면적 28.3 m<sup>2</sup>/g)을 100ml 플라스크에 넣고, 플라스크 내의 압력을 진공 펌프에 의해 감소시킨다. 2.5g을 스티렌, 0.2g의 디비닐 벤젠 및 0.03g의 벤조일 퍼옥시드를 플라스크에 채워 이 용액을 입자에 흡착시킨다. 혼합물을 서서히 교반하면서 85℃까지 가열하고, 이 온도에서 10시간 동안 가열함으로써 중합시킨다. 생성물을 톨루엔 및 아세톤으로 철저히 세척하고, 진공하 50℃에서 건조시킨다. 수득된 복합 물질(A)의 중량은 13.8g이고, 그의 비 표면적은 10.4m<sup>2</sup>/g이다.

한편, 입자의 공을 2.5g의 스티렌, 0.2g의 디비닐 벤젠, 0.03g의 벤조일 퍼옥시드 및 5.5ml의 메틸 이소부틸 케톤의 혼합물로 채우는 것을 제외하고는 상술한 것과 같은 방법으로 복합 물질(B)을 수득한다. 59.2m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 복합 물질 14.2g을 수득한다.

40중량%의 플루오르산 수용액에 상술한 복합 물질을 교반하면서 밤새 침지시켜, 다공성 실리카를 복합 물질(A) 및 (B)에 용해시킨다. 광학 현미경(X150)으로 잔류 수지를 관찰한 결과, 복합 물질(A)로부터는 플레이트 형의 평평한 수지가 관찰되며, 복합 물질(B)로부터는 복합 물질(A)와 같은 크기의 구형 수지가 관찰된다. 복합 물질(A)는 비교용이며, 복합 물질(B)는 본 발명의 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

입상 무기 다공성 물질 및 이 무기 다공성 물질의 공 내에 함유된 미세공극을 갖는 유기 수지를 함유하며, 상기 무기 다공성 물질 보다 표면적이 큰 복합 다공성 물질.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 입상 무기 다공성 물질이 10μm~1mm의 평균 입자 직경을 갖는 복합 다공성 물질.

### 청구항 3

제1또는 2항에 있어서, 입상 무기 다공성 물질이 0.3~0.9의 공 부피비를 갖는 복합 다공성 물질.

### 청구항 4

제1 또는 2항에 있어서, 입상 무기 다공성 물질이 20nm~2000nm의 평균 공 직경을 갖는 복합 다공성 물질.

#### 청구항 5

제1 또는 2항에 있어서, 유기 수지가 0.40~0.95의 미세공극 부피비를 갖는 복합 다공성 물질.

#### 청구항 6

제1 또는 2항에 있어서, 유기 수지가 입상 무기 다공성 물질의 평균 공 직경의 90% 이하의 평균 미세공극 직경을 갖는 복합 다공성 물질.

#### 청구항 7

제1 또는 2항에 있어서, 유기 수지가 10nm~800nm의 평균 미세공극 직경을 갖는 복합 다공성 물질.

#### 청구항 8

제1 또는 2항에 있어서, 입상 무기 다공성 물질이 다공성 실리카 입자인 복합 다공성 물질.

#### 청구항 9

제1 또는 2항에 있어서, 유기 수지가 이온 교환 수지 또는 킬레이트 수지인 복합 다공성 물질.

#### 청구항 10

입상 무기 다공성 물질을 중합할 수 있는 단량체 또는 다량체, 가교제 및 희석제의 혼합물 및 중합체, 가교제 및 희석제의 혼합물의 군에서 선택된 균일한 액체 혼합물과 접촉시켜 균일한 액체 혼합물을 상기 입상 무기 다공성 물질의 공 내에 도입하고, 혼합물을 가열 또는 화학 광선에 노출시켜 무기 다공성 물질을 함유하는 중간 생성물을 제조한 후, 무기 다공성 물질의 공 내에 희석제를 함유한 가교 중합체를 가하고, 중간 생성물로부터 희석제를 제거함을 특징으로 하는, 복합 다공성 물질의 제조방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 균일한 액체 혼합물이 중합할 수 있는 단량체, 가교제 및 희석제의 혼합물인 방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 가교 중합체를 작용기 도입제와 반응시켜 가교 중합체에 작용기를 도입하는 방법.

#### 청구항 13

제10~12항 중 어느 한 항에 있어서, 균일한 액체 혼합물이 래디칼 개시제를 더 함유하는 방법.

#### 청구항 14

제10~12항 중 어느 한 항에 있어서, 입상 무기 다공성 물질이 다공성 실리카 입자인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 다공성 실리카 입자가 실리카졸을 함유한 용액으로부터 제조되는 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 다공성 실리카 입자가 실리카졸을 함유한 용액을 공기에 분무하여 액체 입자를 형성하고 이 액체 입자를 건조시킴으로써 제조되는 방법.