

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶

B01J 20/02

(11) 공개번호 특2001-0031653

(43) 공개일자 2001년04월 16일

(21) 출원번호	10-2000-7004706	(87) 국제공개번호	WO 99/22859
(22) 출원일자	2000년04월29일	(87) 국제공개일자	1999년05월 14일
번역문제출일자	2000년04월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 98/03944	(87) 국제공개번호	WO 99/22859
(86) 국제출원출원일자	1998년02월27일	(87) 국제공개일자	1999년05월 14일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드		
	국내특허 : 일본 대한민국 러시아		
(30) 우선권주장	8/960,528 1997년10월31일 미국(US)		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캠페니 스프레이그 로버트 월터 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3층 센터		
(72) 발명자	룬드퀴스트, 수잔, 에이치. 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427 화이트, 로이드, 알. 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427		
(74) 대리인	주성민, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 금속이온용 티타네이트 흡착제 및 그 제조방법 및 사용방법

요약

입도가 1 내지 500 마이크로미터이고, 실질적으로 구형인 단분산 티타네이트 흡착제 입자들을 이룬 수율의 70% 이상의 수율로 생성시키기 위하여, 주기율표(CAS판) 1A, 11A, 1B, 11B, 111B, 및 VIII족 금속 이온들에 대하여 활성이며, 셀룰로스 관능기가 결여된 유기 결합체의 임의 존재에서, 20 마이크로미터 이하의 입도를 가지는 티타네이트 흡착제를 포함하는 용액 또는 슬러리를 분무 건조시켜 티타네이트 입자들을 제공하는 단계를 포함하는, 용액으로부터 금속이온을 제거하는 방법. 수성 또는 유기 액체로부터 금속 이온을 선택적으로 제거하기 위하여, 이 입자는 컬럼내 또는 베드(bed)내에 자유롭게 움직이는 형태, 또는 부직웹, 섬유웹 또는 매트릭스 또는 캐스트 다공성 막에 묶여진 형태로 사용될 수 있다.

대표도

도1

색인어

티타네이트 흡착제, 분무건조, 방사능 폐기물, 실리코티타네이트, 소동 티타네이트

명세서

본 발명은 에너지국에서 부여되는 AR21-96MC-33089 계약에 의거한 정부지원으로 이루어졌다. 정부가 본 발명의 일정한 권리를 가진다.

기술분야

본 발명은 실질적으로 구형이고, 단분산(monodisperse) 흡착제 입자, 그를 위한 방법 및 이 입자를 유리형태, 칼럼 형태 또는 웹 또는 막에 묶여진 형태로 사용하여 용액으로부터 금속 이온, 특히 금속 이온의 방사능 형태를 추출하기 위하여 이용하는 방법에 관한 것이다. 본 방법 및 입자는 핵 폐기물의 구제에 특히 유용하다.

배경기술

티타네이트 입자를 제조하는 종래의 방법은 두가지 중요한 단점을 가지고 있다. 첫째, 건조된 입자의 분쇄가 사용불가능한 가루의 형성을 최소화하도록 조심스럽게 이루어져야 한다. 둘째, 분쇄로 다양한 크기 범위의 입자가 생기기 때문에, 체를 통하여 특정 크기를 분리하여야 한다. 이들 과정은 시간 소모적이고, 불가피하게

산물의 손실을 가져온다. 그 다음 방사능 폐기물 용액으로부터 금속을 제거하기 위하여 크기 분류된 티타네이트를 칼럼에 적재할 수 있다.

티타네이트, 안료, 및 음식 쓰레기를 포함하는 유용한 고체의 제조방법으로 고체 물질의 분무 건조법이 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 커크-오쓰머(Kirk-Othmer) [Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1993; Vol. 8, 475-519면, 특히 505-508면], 씨 스트루밀로 및 티 쿠드라(C. Strumillo and T. Kudra)의 논문 ["Drying: Principles, Applications and Design", Gordon and Breach, New York, 1986; 352-359면], 및 마스터스, 케이(Masters, K.)의 논문 [Spray Drying Handbook, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1985; 548-567면, 특히 549, 550, 및 565면] 참조.

결정성 소동 노나티타네이트는 W097/14652에 스트론튬의 이온 교환기로서 공개되어 있다. 소동 노나티타네이트를 큰 입자에 결합시키는 데 유용한 특정 결합제가 언급되어 있다. 분무 건조는 공개되어 있지 않다.

미국 특허 제4,138,336호 및 제5,128,291호에는 무기 결합제 존재에서의 다공성 티타니아의 분무건조가 개시되어 있다. 이온 교환기로서의 결정성 실리코티타네이트는 W094/19277호 및 태평양 북서 국립 실험실 간행물 PNL-8847, UC-510(1993년 10월호)에 개시되어 있다.

〈발명의요약〉

요약하면, 본 발명은,

셀룰로스 관능기를 결여한 유기 결합제의 임의 존재에서 바람직하게는 입도가 20 마이크로미터 이하인 티타네이트 입자를 함유하는 용액 또는 슬러리를 분무 건조시켜, 실질적으로 구형인 단분산 티타네이트 흡착제 입자들을 이룬 수율의 70% 이상의 수율로 생성시킴(평균 입도 1 내지 100 마이크로미터, 상기 티타네이트 흡착제는 주기율표(CAS판) IA, IIA, IB, IIB, IIIB, 및 VIII족 금속에 대한 활성을 가짐)으로써 티타네이트 입자들을 제공하는 단계, 및

상기 언급한 금속 이온, 특히 Sr, Cs, Am, Pu 및 U의 임의의 금속인 금속이온이 용액내에 평형화를 이룬 금속이온 함유 용액내로 분무 건조된 티타네이트 입자를 도입하고, 흡착 및(또는) 교환된 금속 이온들로부터 분리하는 단계를 포함하는 용액으로부터 금속이온을 제거하는 방법을 제공한다. 분무 건조된 입자는 유리형태, 또는 응집형태, 카트리지 형태, 또는 다공성 막, 매트릭스 또는 웹에 묶여진 형태로 존재할 수 있다. 이 입자는 바람직하게는 결정성 실리코티타네이트 및 소동 티타네이트 미립자 중 임의의 것이다. 바람직하게는 웹 또는 매트릭스가 다공성이다.

흡착제는 바람직하게는 올레핀 또는 아크릴레이트에서 선택되고, 더욱 바람직하게는 실리코티타네이트 및 금속 티타네이트로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 금속은 바람직하게는 주기율표(CAS판) IA 또는 IIA족에서 선택된다. 더욱 바람직하게는 흡착제가 결정성 실리코티타네이트(CST) 및 소동 티타네이트 입자들로 이루어진 군에서 선택된다. 용액 또는 슬러리내의 액체는 수성 또는 유기 액체일 수 있다.

추가적인 측면에서, 평균 입도가 1 내지 100 마이크로미터이고, 주기율표(CAS판) IA, IIA, IB, IIB, IIIB, 및 VIII족 금속에 대하여 흡착성을 가지는 입자이고 실질적으로 구형인 흡착제 입자가 공개된다. 바람직하게는 이 구형 입자는 결정성 실리코티타네이트 및 소동 노나티타네이트일 수 있다. 이 입자는 주기율표 IA, IIA, IB, IIB, IIIB, 및 VIII족 금속, 바람직하게는 Cs, Sr, Ag, Co, Cr, Au, Hg, U, Pu, Am, 더욱 바람직하게는 Sr, Cs, Am, Pu 및 U, 및 기타 초우란 이온을 수용액으로부터 선택적으로 제거하기 위한 칼럼 또는 베드(bed)내에 사용될 수 있다.

더욱 추가적인 측면에서, 올레핀 또는 아크릴레이트 중합체 결합제의 임의 존재에서 분무 건조된 구형의 흡착제 입자가 부직 섬유웹, 매트릭스 또는 막에 묶여있을 수 있다. 바람직하게는 다공성인 웹 또는 매트릭스 또는 막은, 입자가 로딩된 웹, 매트릭스 또는 막에 의해 또는 이들을 통하여 금속 이온 용액을 통과시킴으로써 수용액으로부터 금속이온을 선택적으로 제거하는 고체상 추출(solid phase extraction; SPE)절차에 사용될 수 있다.

또다른 추가적인 측면에서, 본 발명의 바람직한 실시예에서는 결정성 실리코티타네이트 또는 소동 티타네이트 미립자일 수 있는 구형의 단분산 입자를 함유하는 섬유성 부직 SPE 웹을 함유하는, 바람직한 실시태양에서는 플리티드(pleated) 또는 나선형으로 감긴 형태일 수 있는 카트리지와 같은 SPE 장치를 제공한다. 특히, 이 미립자는 카트리지 장치내에 포함된 폴리(m- 또는 p-테레프탈아미드)섬유를 바람직하게는 함유할 수 있는 SPE 웹내에 묶여 있을 수 있다. 바람직하게는 이 웹이 다공성이다.

또다른 실시태양에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 제조된 구형의, 단분산 흡착제 입자(이 입자는 바람직하게는 결정성 실리코티타네이트 또는 소동 티타네이트 미립자)를 함유하는 SPE 칼럼을 통하여 수용액을 통과시키는 것을 포함하는 수용액으로부터 특정 금속 이온을 제거하는 방법을 제공한다.

본 명세서에서,

“ 결정성 실리코티타네이트 ” 는 CST로 나타낼 수 있고;

“ 배수 시간 ” 은 쉬트(sheet)를 제조할 때 입자 및 섬유의 슬러리로부터 물을 제거하는데 필요한 시간을 의미하고;

“ 단분산 ” 이란 도1에 도시된 바와 같이, 평균이 1 내지 약 500 마이크로미터, 바람직하게는 1 내지 약 60 마이크로미터 범위인 모노형태의(monomodal) 입도 분포(즉, 분산된 위상에서 균일한 입도)를 의미하고;

“ 입자 ” 및 “ 미립자 ” 는 상호교환적으로 사용되고;

“ 크기 또는 입도 ” 는 구형 입자의 직경 또는 불규칙적인 형상의 입자의 가장 큰 차원을 의미하고;

“ 소동 티타네이트 ” 는 “ 소동 노나티타네이트 ” 를 포함하고;

“흡착제” 또는 “흡착”이란 흡수 및 흡착을 포함하는 의미이고 이온 교환을 포함하고;

“실질적 구형”이란 구형, 알모양(타원형의 단면을 가짐), 또는 도넛형의 날카로운 모서리가 없는 입자를 의미하고;

“웹”, “매트릭스” 및 “막”은 상호교환적으로 사용되고 각 용어는 서로를 포함한다.

전체적인 공정 수율은, 종래의 분쇄 및 체로 거른 입자를 사용했을 때의 약 60% 이하의 수율과 비교시, 분무 건조를 이용하면 70% 이상, 바람직하게는 80-90% 이상의 1 m 이상의 직경을 가지는 본원 발명의 입자를 생성한다. 바람직하게는 생성된 입자에는 마이크론 미만 크기의 입자가 없고 5 마이크론 미만의 입자는 15% 이하이다. 이 분무건조 공정은 마이크론 미만 크기의 산물 입자를 실질적으로 제거한다.

추가적으로, 자유로이 유동적인 구형 입자 또는 이들의 응집물은 컬럼내에서 점접(point contact)으로 채워져서, 예를 들어 동일한 입도의 불규칙적인 형상의 종래 입자와 비교시, 추출도중 더 작은 채널링(channeling) 및 더 낮은 압력강하를 가져올 것이다. 불규칙적인 형상의 종래 입자, 특히 크기가 5 마이크로미터 미만의 입자들은 조밀하게 채워질 수 있고 추출에의 이용시 높은 압력 강하를 가져올 수 있다. 불규칙적인 형상의 종래 입자의 크기가 50 마이크로미터 초과일 때는 액체가 통과하면서 채널링이 생길 수 있어서 분리의 악화를 가져온다.

분무 건조된 입자의 저압(손으로 눌러서 채우듯이) 충전 및 이어서 72시간 동안 약 130℃로의 가열은 역압(back-pressure)을 만들지 않고 우수한 분리 능력을 가지는 스폰지-유사(다공성) 형상의 입자를 생성한다.

나아가, 웹, 매트릭스 또는 막 중에 본 발명의 입자가 포함되면, 종래의 분쇄 공정에 의해 전형적으로 얻어지는 비구형, 불규칙적인 형태의 입자가 슈트 제품에 혼입된 것과 비교시, 3배 이상의 배수 시간의 감소를 가져온다는 잇점이 있다.

나아가, 종래의 분쇄 및 체로 거른 입자는 과도한 배수시간 또는 슈트 형성 공정의 조절 불능 때문에 많은 경우 종래의 입자로부터 슈트 제품이 적절한 양상으로 제조될 수 없었던 반면, 본 발명의 입자를 이용하면 슈트 제품을 제조할 수 있다. 분무건조된 입자로 형성된 슈트 제품은 종종 분쇄 및 분류된 종래 입자로 제조된 슈트 제품보다 더 낮은 흐름 저항성(flow resistance)을 가지고 따라서 사용에 더욱 유용하다.

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 전형적인 분무 건조된 입자의 단분산 입도 분포의 그래프이다.

〈바람직한 실시태양의 상세한 설명〉

바람직한 실시태양에서는, 본 발명에서 유용한 흡착제 입자가 결정성 실리코티타네이트(CST)(뉴욕주 타타운 시 UOP) 또는 소듐 노나티타네이트(뉴저지주, 모리스타운시, 열라이드시그널사)인 실질적으로 구형인 티타네이트 흡착제 입자를 포함한다. 이들 입자들은 금속 이온, 바람직하게는 스트론튬(Sr), 세슘(Cs), 아메리슘(Am), 플라토늄(Pu), 우라늄(U), 및 기타 그 방사능 형태로 존재할 수도 있는 초우란 원소를 흡착시키는데 유용할 수 있다.

불규칙한 형상의 입자를 포함하는 시판되는 CST 또는 소듐 티타네이트는 액체, 바람직하게는 물로 슬러리화하여, 셀룰로스 관능기를 결하고 올레핀 또는 아크릴레이트 중합체로부터 선택된 유기 결합제의 임의존재에서, 바람직하게는 스피닝 디스크 분무기(spinning disk atomizer)를 이용하여 분무 건조시킨다음 크기 분포가 약 1 내지 500 마이크로미터, 바람직하게는 약 1 내지 100 마이크로미터, 더욱 바람직하게 1 내지 60 마이크로미터, 가장 바람직하게는 5 내지 20 마이크로미터인 실질적으로 구형인 생성된 티타네이트 입자를 수집한다. 약 100 내지 500 마이크로미터 크기 범위내의 구형 입자가 산업적 분리에 유용할 수 있다.

본원의 흡착제 입자의 슬러리를 제공하는 과정에서 유기 결합제가 포함되고, 더욱 바람직하게는 이 결합제가 스티렌 부타디엔 공중합체, 비닐리덴 할라이드 에멀전, 아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트의 아크릴(공)중합체 및 아크릴성 콜로이드성 분산액에서 선택되는 것이다. 이 결합제는 소망하는 입자의 생산을 용이하게 할 수 있다. 스티렌 폴리부타디엔 공중합체(오하이오주 브렉스빌시 비. 에프. 굿리치사 제품, 상표명 “GOODRITE 1800x73”)와 같은 유기 결합제가 바람직하게 사용될 수 있다.

슬러리 중에 유기 결합제는 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%의 입자의 양으로 존재할 수 있다.

일부의 경우 마이크론 미만 크기의 입자를 감소 또는 유지시키기 위하여 이 슬러리를 초음파 분쇄할 수 있다. 분무 건조 기술을 적용하기 이전에 슬러리내 입자를 건조시키지 않는 것이 바람직하다. 또한, 슬러리가 분무 건조기 안으로 펌프질되면서 소망스럽게는 결합제를 함유하는 슬러리내 입자가 기계적으로 교반되고 또한 바람직하게는 초음파 분쇄될 수 있다.

슬러리의 분무 건조는 하기의 단계를 포함하는 공지 기술을 이용하여 달성될 수 있다;

- 1) 스피닝 디스크를 이용한 건조기내에 도입된 물질의 분무화 단계(atomization);
- 2) 예를 들어 고온 가스에 이 물질을 접촉시켜 습기를 제거하는 단계;
- 3) 소모된 건조제로부터 건조된 산물을 분리하는 단계.

장치의 부드러운 작동을 위하여, 이 슬러리는 바람직하게는 3 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 7.5 중량%의 고체함량을 가진다.

분무건조 후, 5 내지 20 마이크로미터의 가장 바람직한 평균 직경을 가지는 입자들이 자유-흐름상태에 있다. 이 입자들은 하기의 기재와 같이 배치 분포 계수(batch distribution coefficient) 또는 Kd에 대하여 검사함으로써 이온 교환 능력(참고. Brown, G.N., Carson, K.J., DesChane, J.R., Elovich, R.J., 및 P.K. Berry의 1996년 9월. Chemical and Radiation Stability of a Proprietary Cesium Ion Exchange

Material Manufactured from WWL Membrane and Superlig™ 644. PNNL-11328 워싱턴주 리치랜드시 태평양 북서 국립 실험실)에 대하여 평가할 수 있다.

배치 분포 계수(Kd)는 이 접촉중에 존재하는 특정 실험 조건하에서 고체상 이온 교환 물질이 용액으로부터 이온을 제거하는 전체적인 능력의 평형 측정이다. 이 배치(Kd)는 경쟁 이온의 복합 매트릭스의 존재내에서, 이온 교환 물질에 대한 이온의 선택성, 용량 및 친화성을 표시하는 척도이다. 대부분의 배치(Kd) 시험에서는 알려진 양의 이온 교환 물질을 특정 대상 이온을 함유하는 알려진 부피의 용액과 접촉상태에 둔다. 이 물질을 일정한 온도에서 평형을 이루기에 충분한 시간 동안 용액과 접촉시킨후 고체 이온 교환 물질 및 액체 상정액을 분리하여 분석한다.

본 명세서에서, 배치(Kd)값은 0.10 g의 입자를 20 mL의 TAN 매트릭스와 교반하면서 20시간 동안 접촉시키는 단일 공정으로 측정하였다(하기 조성 참조).

〈TAN* 폐기물 모조품 조성〉

종	몰랄(M)
Ba	6.39E-7
Ca	1.36E-2**
Cu	1.01E-6
Cr	8.11E-4
Fe	1.16E-6
Mg	3.87E-3**
Na	6.10E-6
Pb	3.13E-5
Zn	1.20E-7
Sr	3.42E-5**

* TAN은 테스트 에리아 노쓰(Test Area North; 아이다호주 아이다호폴시, INEEL 에너지 설비국)를 의미함

** 상기 표에서 Sr 및 Ca에 대한 농도값은 단지 Kd값의 측정을 위한 것이다. 타개곡선데이터(breakthrough curve data)를 위하여 Sr, Ca 및 Mg 이온의 농도를 각각 3.42E-6, 1.36E-3, 및 3.87E-4로 변경하였다(하기 실시예 27 참조). 다른 이온에 대한 농도는 용액내에서 일정하게 남아 있었다.

두 번째 방법에서는 0.02 g의 입자를 20 mL의 액체(용액 A)와 교반시키면서 24시간 동안 접촉시켜 배치(Kd)값을 측정하였다. 용액 A는 탈이온수내 55 ppm Sr이온을 포함하는 5 M 소듐 니트레이트와 혼합된 0.1 M 소듐 히드록시드를 함유한다.

Kd를 측정하는 방정식은 접촉 전 및 후의 아날라이트(analyte)의 농도를 측정하고 차이에 의해 이온 교환기상 아날라이트의 양을 계산하여 단순화될 수 있다.

$$Kd = \left(\frac{C1 - Cf}{Cf} \right) \left(\frac{V}{M * F} \right)$$

(상기 식에서, C1은 접촉 전 공급 용액내 목적 이온의 초기 양 또는 활성,

Cf는 접촉후 양 또는 활성,

V는 용액 부피,

M은 교환기 질량,

F는 습윤 이온 교환기의 중량으로 나눈 건조 이온 교환기의 중량(F-인자),

Kd(보통 단위가 mL/g)는 평형조건하에서 교환기(건조중량 기준)의 중량당 처리될 수 있는 이론적 용액 부피(mL)를 나타낸다.)

더욱 바람직하게는 배치(Kd) 측정을 완성하기 위해 필요한 실험 장치가 분석 지울, 항온 수조, F인자 측정을 위한 오븐, 가변 속도 교반 테이블, 20 mL 신틸레이션 바이알, 0.45 µm 여과 주사기, 적당한 이온 교환기 및 모조 용액을 포함한다. 입자는 모두 시험하기 전에 완전히 건조시켰다. 각각 약 0.10 g 또는 0.02 g의 각 물질을 20 mL의 TAN 매트릭스 또는 용액 A(각각)와 접촉시켰다. 시료 병을 25℃ 항온조에 넣고, 각각 20 시간 또는 24시간 동안 가볍게 교반하였다. 그 다음, 시료를 0.45 마이크로미터 여과 주사기로 여과하여 용액으로부터 레진(resin) 물질을 분리하고 생성된 액체를 ICP(inductively coupled plasma)에 의해 스트론튬 함량을 분석하였다.

본 발명의 입자는 바람직하게는 다공성인 다양한 섬유웹, 부직웹 또는 매트릭스에 매여질 수 있다. 웹 또는 매트릭스의 유형으로는 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 마이크로섬유웹, 매크로섬유웹 및 중합체 펄프 등이 있다.

1. 피브릴화 PTFE

본 발명의 PTFE 복합 쉬트 물질은 PTFE 에멀전과 함께 사용된 미립자 또는 미립자의 조합을 균일한 분산이 얻

어질 때까지 블렌딩하고 블렌딩 미립자의 약 1/2 부피까지 공정 윤활제를 첨가하여 제조한다. 블렌딩은 생성된 제품에서 소망하는 다공성 수준을 생성하기 위하여 입자의 흡착 용량을 초과하기에 충분한 공정 윤활제와 함께 수행한다. 바람직한 공정 윤활제의 양은 미국 특허 제5,071,610호에 기재된 바와 같이, 미립자를 포화시키는 데 필요한 양을 초과하는 3 내지 200 중량%의 범위내이다. 그 다음 PTFE 수성 분산액을 미립자 혼합물과 블렌딩하여 퍼티(putty)와 같은 또는 반죽과 같은 농도를 가지는 덩어리를 형성하였다. 소량의 물이 이 덩어리내에 분리되지 않고는 더이상 혼합될 수 없을 때 이 혼합물 고체의 흡착 용량이 초과되는 것임에 주의한다. 이 상태는 전 혼합과정을 통하여 유지되어야 한다. 퍼티와 같은 덩어리는 이어서 PTFE 입자의 초기 피브릴화를 야기하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 집중적인 혼합을 한다. 바람직하게는, 집중적인 혼합 온도가 90℃까지이고, 바람직하게는 0℃ 내지 90℃, 더욱 바람직하게는 20℃ 내지 60℃의 범위내이다. 특정 온도에서의 혼합을 최소화하는 것이 추출 매질 및 크로마토그래피 수송 특성을 얻는데 필수적이다.

혼합 시간은 PTFE 입자의 필요한 초기 피브릴화를 얻기 위하여 일반적으로 0.2 내지 2분이다. 초기 혼합은 PTFE 입자의 상당 부분의 부분 어긋난(disoriented) 피브릴화를 야기한다.

일반적으로 초기 피브릴화는 모든 성분들이 퍼티와 같은(반죽 같은) 농도에 충분히 혼합된 이후 60초 이내에 최적상태에 있을 것이다. 이 시점을 넘어서의 혼합은 열등한 추출 매질 및 크로마토그래피 특성을 갖는 복합 슈트를 생성할 것이다.

필요한 집중적인 혼합을 달성하기 위해 사용되는 장치는, 집중 혼합기 및 트윈 나사 분쇄 혼합기(twin screw compounding mixer) 뿐만 아니라, 종종 내부적 혼합기로 칭해지는 상용되는 집중적 혼합 장치, 반죽 혼합기(kneading mixer), 이중날 배치 혼합기(double-blade batch mixer) 등이 있다. 이 유형의 가장 유명한 혼합기는 시그마날(sigma-blade) 또는 시그마팔 혼합기이다. 일부 상용되는 이 유형의 혼합기는 반버리 혼합기(Banbury mixer), 무굴 혼합기(Mogul mixer), 씨. 더블유. 브라벤더 프렙 혼합기(C. W. Brabender prep mixer) 및 씨. 더블유. 브라벤더 시그마 블레이드 혼합기(C. W. Brabender sigma blade mixer)의 통상적인 명칭으로 판매되는 것들이다. 기타 적합한 집중적 혼합기계가 또한 사용될 수도 있다.

그다음, 부드러운 퍼티와 같은 덩어리를 125℃ 이하의, 바람직하게는 0℃ 내지 약 100℃, 더욱 바람직하게는 20℃ 내지 60℃의 온도에서 유지되는 캘린더링 롤의 갭 사이에서 캘린더링시키는 캘린더기에 이송하여 이 덩어리의 PTFE 입자의 추가적인 피브릴화를 야기하고, 소망하는 추출 매질을 생성하기 위하여 충분한 섬유화가 일어날 때까지 이 고체의 흡착 용량의 부근 이상의 수준에서 이 덩어리의 물 함량을 유지하면서 강화시킨다. 바람직하게는 캘린더링 롤이 강철과 같은 단단한 물질로 제조된다. 유용한 캘린더기는 회전가능하고 마주보는 캘린더링 롤의 한 쌍이 각각 가열될 수 있고, 그 중 하나는 둘 사이의 간격 또는 닙(nip)을 감소시키기 위하여 상대편과 조정될 수 있는 것인 한 쌍의 캘린더링 롤을 갖는다. 전형적으로, 이 간격은 덩어리의 초기 통과를 위하여 10 밀리미터로 설정되고 캘린더링 작동이 진행함에 따라, 적당한 강화가 이루어질 때까지 이 간격이 줄어들도록 조절한다. 초기 캘린더링 조작 말기에, 생성된 슈트를 포개고, 이어서 90° 회전하여 PTFE 입자의 2축 피브릴화를 달성한다. 일부 추출 및 크로마토그래피 응용에서는 캘린더 바이어싱(biasing), 즉 일방향 피브릴화 및 배향을 감소시키기 위하여 회전각을 더 작게 하는 것(예를 들어 20° 내지 90° 미만)이 바람직할 수도 있다. 과도한 캘린더링(일반적으로 2배 초과)은 다공성을 감소시키고 이에 따라 박막 크로마토그래피(TLC)에서 용매 위킹(wicking) 및 여과 모드에서 유출속도(flow-through rate)를 감소시킨다.

캘린더링 도중 덩어리의 윤활제 양은, 총부피의 30% 이상 및 바람직하게는 40 내지 70% 이상의 다공성 또는 공부피(void volume)를 생성하기 위하여, 충분한 피브릴화가 일어날 때까지 고체의 흡착 용량을 적어도 3중량% 이상 초과하는 수준으로 유지한다. 윤활제의 바람직한 양은 하기 실시예에서 기술하는 바와 같이 쿨터 포로미터(Coulter Porometer)를 이용하여 제품의 공극 크기를 측정함으로써 결정한다. 미국특허 제 5,071,610호에 개시된 바와 같이, 윤활제의 증가는 공극 크기의 증가를 가져오고 총 공극 부피를 증가시킨다.

캘린더링된 슈트는 복합 슈트 또는 그 내부의 어떤 구성성분의 손상도 야기하지 않으면서 급속한 건조를 촉진하는 조건에서 건조시킨다. 바람직하게는 건조는 200℃ 미만의 온도에서 수행된다. 바람직한 건조 수단은 강제 공기 오븐(forced air oven)의 사용이다. 바람직한 건조 온도는 20℃ 내지 약 70℃의 범위내이다. 가장 간편한 건조방법은 복합 슈트를 실온에서 24시간 이상 동안 현탁시키는 것을 포함한다. 건조시간은 특정 조성, 다른 것 보다 물을 보유하는 경향을 더 가지는 일부 미립자 물질에 의존적일 것이다.

생성된 복합 슈트는 바람직하게는 인스트론(Instron; Canton, MA) 브랜드 장력검사기와 같은 적합한 인장 검사기에 의해 측정할 때 인장 강도가 0.5 MPa 이상이다. 생성된 복합 슈트는 균일한 다공성을 가지고 총부피의 30% 이상의 공부피를 가진다.

본 발명의 PTFE 복합 슈트를 생성하는데 사용된 PTFE 수성 분산액은 미세한 PTFE 입자의 우유빛 백색의 수성 현탁액이다. 전형적으로, 이 PTFE 수성 분산액은 약 30 내지 약 70 중량%의 고체를 함유할 것이고, 이러한 고체의 주된 부분은 입도가 약 0.05 내지 0.5 마이크로미터인 PTFE 입자이다. 시판되는 PTFE 수성 분산액은 예를 들어, 계면활성 물질 및 안정화제와 같은 PTFE 입자의 지속적인 현탁을 촉진하는 기타 성분들을 함유할 수 있다.

이러한 PTFE 수성 분산액은 현재 듀폰 드네무르 케미칼사로부터 예를 들어, "TEFLON 30", "TEFLON 30B" 또는 "TEFLON 42" 란 상표명으로 시판되고 있다. 처음 두 제품은 대부분이 0.05 내지 0.5 마이크로미터 PTFE 입자인 고체를 약 59% 내지 약 61중량% 함유하고, 전형적으로 옥틸페놀 폴리옥시에틸렌 또는 노닐페놀 폴리옥시에틸렌인 비이온 습윤제를 약 5.5 내지 약 6.5 중량%(PTFE 레진의 중량기준) 함유한다. 상표명 TEFLON 42는 약 32 내지 35중량% 고체를 함유하고 습윤제는 함유하지 않으나 증발을 방지하기 위하여 유기 용매층을 갖는다. 바람직한 PTFE원은 ICI 아메리카스사(ICI Americas, Inc., 델라웨어주 윌밍톤주 소재)로부터 상표명 "FLUON" 으로 시판된다. 제품의 형성 이후에는 일반적으로 유기 용매 추출에 의해 잔류하는 계면활성제 또는 습윤제를 제거하는 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 실시 태양에서는, 섬유막(웹)이 바람직하게는 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 유리 섬유, 폴리비닐할라이드 또는 이들의 조합으로 이루어진 섬유 군에서 선택되는 부직포, 매크로섬유 또는 마이크로섬유를 포함할 수 있다. 이 섬유는 바람직하게는 중합체이다. (중합체의 조합이 사용되면, 2성분 섬유가 생성될 수 있다.) 폴리비닐할라이드가 사용되면, 이것은 바람직하게는 최대 75 (중량%) 및 더욱 바람직하게는 최대 65 (중량%)의 플루오린을 함유한다. 이러한 웹에 계면활성제를 첨가하는 것이 성분 섬유의

습윤성을 증가시키기 위해 바람직할 수 있다.

2. 매크로섬유

이 웹은 열가소성, 용융 압출된, 큰 직경 섬유로, 기계적으로 캘린더링되고, 에어-레이드(air-laid) 또는 스펠본드된(spunbonded) 섬유를 포함할 수 있다. 이 섬유는 평균 직경이 50 μm 내지 1,000 μm 의 일반적인 범위내이다.

큰 직경 섬유를 함유하는 이러한 부직웹은 이 기술분야에서 잘 알려진 스펠본드 공정에 의해 제조될 수 있다(미국 특허 제3,338,992호, 제3,509,009호 및 제3,528,129호 참조). 이들 참고문헌에 기술된 바와 같이, 포스트-섬유 스피닝 웹-강화 단계(즉, 캘린더링)이 자기-지지적 웹을 제조하는데 필요하다. 스펠본드된 웹은 예를 들어, AMOCO사(일리노이주 나피에르빌시 소재)에서 시판하고 있다.

또한, 큰 직경의 스테이플 섬유로 제조된 부직웹은 이 기술분야에서 잘 알려진 바와 같이 카딩(carding) 또는 에어-레이드 기계(뉴욕주 이스트 로체스터시 소재, Curlator사에서 제조된 상표명 "RANDO-WEBBER", 모델 12BS)상에서 형성될 수도 있다(예를 들어 미국 특허 제4,437,271호, 제4,893,439호, 제5,030,496호 및 제5,082,720호 참조).

결합제는 보통 에어-레이드 및 카딩 공정으로 제조되는 자기-지지적 웹을 제조하는데 사용되고, 스펠본드 공정에서 사용되는 때는 임의적이다. 이러한 결합제는 웹 형성 후 적용되는 레진 시스템의 형태 또는 에어 레이딩 공정 도중 웹내로 혼입되는 결합제 섬유의 형태를 취할 수 있다.

통상적인 결합제 섬유의 예로는 상표명 "KODEL 43UD" (테네시주 킹스포츠 소재, 이스트맨 케미칼 제품)로 시판되는 것과 같은 접착성-유일(adhesive-only) 유형의 섬유, 사이드-바이-사이드(side-by-side) 형태(예를 들어, 일본 오사카 소재 치소사(Chisso Corp.)의 상표명 "CHISSO ES FIBERS") 또는 덮개-핵(sheath-core) 형태(예를 들어, 일본 오사카 소재 우니타가사의 상표명 "MELTY FIBER TYPE 4080") 중 하나로 사용 가능한 이성분 섬유 등이 있다. 이 웹에 열 및(또는) 방사능의 적용은 결합제 시스템의 어떤 유형도 "경화"시키고 웹을 견고하게 한다.

일반적으로 말하면, 매크로섬유를 포함하는 부직웹은 상대적으로 큰 빈공간을 가진다. 따라서, 이러한 웹은 이 웹에 도입되는 소직경 미립자(반응성 지지물)의 포착 효율이 낮다. 그럼에도 불구하고, 미립자는 최소한 4 가지 수단에 의해 부직웹 내에 혼입될 수 있다. 첫째, 상대적으로 큰 미립자가 사용되면, 이는 웹에 직접적으로 첨가될 수 있고 이어서 웹이 캘린더링되어서 미립자를 웹내에 실질적으로 묶어두게 된다(전술한 PTFE웹과 같이). 둘째, 미립자는 부직웹에 가해지는 1차 결합제 시스템(전술함)내에 혼입될 수 있다. 이 결합제의 경화는 이 미립자를 웹에 점착적으로 부착시킨다. 셋째, 이차 결합제 시스템이 웹내에 도입될 수 있다. 일단 미립자가 웹에 첨가되면, 미립자를 웹내에 점착적으로 혼입시키기 위하여 2차 결합제를 경화시킨다(1차 시스템과 독립적으로). 넷째, 결합제 섬유가 에어-레이딩 또는 카딩 공정 도중에 웹내에 도입되었을 때는, 이러한 섬유를 그 연화 온도 이상으로 가열시킬 수 있다. 이것은 이 웹에 도입된 미립자를 점착적으로 포획한다. 비-PTFE 매크로섬유를 포함하는 이들 방법 중 결합제 시스템을 이용하는 것들이 일반적으로 미립자를 포획하는데 가장 효과적이다. 점 접촉 점착을 촉진하는 정도의 점착성이 바람직하다.

일단 미립자(반응성 지지체)가 첨가되면, 로딩된 웹은 예를 들어 캘린더링 공정에 의해 일반적으로 더욱 견고해진다. 이것은 미립자를 웹 구조내에 더욱 묶어두게 한다.

더 큰 직경의 섬유(즉, 평균 직경이 50 마이크로미터 내지 1,000 마이크로미터인 섬유)를 함유하는 웹은 상대적으로 큰 평균 공부피를 가지기 때문에 상대적으로 흐름 속도가 빠르다.

3. 마이크로섬유

섬유웹이 부직 마이크로섬유를 포함할 때, 이 마이크로섬유는 활성 미립자가 그안에 분산되어 있는 열가소성, 용융-취입 중합체 물질을 제공한다. 예를 들어 미국 특허 제 4,933,229호에 기재된 바와 같이, 바람직한 중합체 물질로는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀을 포함하고, 바람직하게는 계면활성제를 더 함유한다. 또는, 계면활성제가 웹 형성 직후 취입 마이크로섬유(BMF)웹 내에 가해질 수도 있다. 폴리아미드가 또한 사용될 수도 있다. 미국 특허 제3,971,373호에 기재된 바와 같이, 미립자가 BMF 웹내에 혼입될 수도 있다.

본 발명의 마이크로섬유웹의 평균 섬유 직경은 50 마이크로미터 이하, 바람직하게는 2 마이크로미터 내지 25 마이크로미터, 및 가장 바람직하게는 3 마이크로미터 내지 10 마이크로미터이다. 이러한 웹의 공부피는 0.1 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 마이크로미터 내지 5 마이크로미터이기 때문에, 이들 웹의 통과 흐름은 상기한 매크로섬유웹의 통과 흐름만큼 빠르지 않다.

4. 캐스트 다공성 막(Cast Porous Membrane)

용액-캐스트 다공성 막이 이 기술분야에서 공지인 방법에 의해 제공될 수 있다. 이러한 중합체 다공성 막은 예를 들어, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐 클로리드 및 폴리비닐 아세테이트 섬유일 수 있다.

5. 섬유필프

본원은 또한 활성 입자를 기계적으로 포획하고 있는 다수의 섬유 및 바람직하게는 중합체 탄화수소 결합제(결합제에 대한 입자의 중량비가 13:1 이상이고, 효과적인 평균 입자 직경에 대한 비캘린더링 슈트의 평균 두께 비가 125:1 이상)를 함유하는 다공성 섬유필프, 바람직하게는 중합체 필프를 함유하는 고체상 추출 슈트(solid phase extraction sheet)를 제공한다.

일반적으로, 본 발명의 SPE 슈트의 다공성 중합체 필프를 제조하는 섬유는 임의의 필프가능한 섬유일 수 있다(즉, 다공성 필프로 만들 수 있는 임의의 섬유). 바람직한 섬유는 방사성 및(또는) 다양한 pH, 특히 매우 높은 pH(예를 들어, pH=14) 및 매우 낮은 pH(예를 들어, pH=1)에 대하여 안정한 것들이다. 예로는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는(이에 국한되지는 않음) 필프를 형성할 수 있는 폴리올레핀 섬유 및 폴리아미드 섬유 등이 있다. 방사능 및 부식성이 매우 높은 액체에 대한 안정성으로 인하여, 특히 바람직한 섬유는 방향

족 폴리아미드 섬유 및 아라미드 섬유이다. 유용한 방향족 폴리아미드 섬유의 예로는 나이론 군의 섬유가 있다. 또한 폴리아크릴릭 니트릴, 셀룰로스 및 유리가 사용될 수 있다. 펄프의 조합도 사용될 수 있다.

유용한 아라미드 섬유의 예는 듀폰사(델라웨어주 월링턴시 소재)의 상표명 "KEVLAR"으로 판매되고 있는 것들이다. 이러한 섬유("KEVLAR")펄프는 펄프를 이루는 섬유의 길이에 따라 3 등급으로 판매되고 있다. 펄프를 만들기 위하여 선택된 섬유의 유형과는 무관하게, 생성된 SPE 슈트내 섬유의 상대적인 양(건조시)은 약 12.5% 내지 약 30(중량)%, 바람직하게는 약 15% 내지 25(중량)%이다.

본원의 SPE 슈트 내에서 유용한 결합제는 pH 범위에 걸쳐, 특히 높은 pH에서 안정하고, 펄프의 섬유 또는 여기에 포획된 입자의 어느 것과도 상호작용(즉, 화학 반응)을 하지 않는 물질들이다. 중합체 탄화수소 물질, 원래 라텍스의 형태가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 유용한 결합제의 흔한 예로는 천연 고무, 네오프렌, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴레이트 수지 및 폴리비닐 아세테이트 등이 있으나 이에 국한되지 않는다. 바람직한 결합제는 네오프렌 및 스티렌-부타디엔 공중합체이다. 사용된 결합제의 유형과 무관하게, 생성된 SPE 슈트(건조시)내 결합제의 상대적인 양은 약 3% 내지 7%, 바람직하게는 약 5%이다. 바람직한 양은 가능한 한 큰 입자 로딩을 허락하면서도 약 7% 양의 결합제를 포함하는 슈트에서와 거의 같은 물리적 통합성을 슈트에 제공하는 것으로 밝혀졌다. 계면활성제를 섬유성 펄프에, 바람직하게는 복합체의 약 0.25중량% 이하의 소량으로 첨가하는 것이 소망스러울 수도 있다.

일부의 경우, 분무 건조 공정으로부터의 입자내에 또는 입자 상에 존재하는 결합제로 충분하여 SPE 슈트를 제조하는데 추가의 결합제가 필요하지 않았다.

SPE 슈트의 용량 및 효율성은 그안에 포함된 입자의 양에 의존적이기 때문에 많은 입자의 로딩이 소망스럽다. 본 발명의 주어진 SPE 슈트내 입자의 상대적인 양은 바람직하게는 65(중량)% 이상, 더욱 바람직하게는 약 70(중량)% 이상, 그리고 가장 바람직하게는 약 75(중량)% 이상이다. 추가적으로, 생성된 SPE 슈트내 입자의 중량 백분율은 결합제의 중량 백분율 보다 13배 이상, 바람직하게는 결합제의 중량 백분율 보다 14배 이상, 더욱 바람직하게는 결합제의 중량 백분율 보다 15배 이상 더 많다.

본 발명의 SPE 슈트 내에 사용된 입자의 유형 또는 양과 무관하게, 입자들은 다공성 펄프의 섬유내에 기계적으로 포획 또는 엉켜있다. 즉, 이 입자들은 섬유와 공유적으로 결합하고 있지 않다.

하기의 실시예에 의해 본 발명의 목적 및 장점들이 더욱 설명될 것이다. 이 실시예에 반영된 미립자 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타의 조건 및 사소한 것들이 본 발명을 부당하게 제한하는데 이용되지 않아야 한다.

실시예

〈실시예 1〉

스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73"라는 상품명으로 시판됨)과 결합한 결정성 실리코티타네이트(CST)

상기 물질을 하기와 같이 제조하였다. 비이온계 계면활성제(유니온 카비드사(Danbury, CT) 제조 "TERGITOL TMN-06"이란 상품명으로 시판됨) 0.80 g 을 에어믹서(air mixer)로 탈이온수 2743 g 중에 분산시켰다. 여기에 분쇄한 결정성 실리코티타네이트(UOP사(Tarrytown, NJ)로부터 "IONSIV IE 910"이란 상품명으로 시판됨; 150 g, 11.7% 고체) 1282.8 g을 섞어주면서 첨가하였다. 여기에 스티렌 부타디엔 에멀전(B.F.Goodrich사(Brecksville, OH)로부터 "GOODRITE 1800x73"이란 상품명으로 시판됨; 39% 고체, 58.5 g) 150.9 g을 교반하면서 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 에어믹서를 이용하여 1시간 동안 혼합하였다. 그 다음 초음파 발생기(브란슨 울트라소닉사(Danbury, CT)로부터의 소니케이션 모듈(모델 WF-316)을 구비한 "BRANSON SONIFIER E MODULE" (모델 EMW50-16)이란 상품명으로 시판됨)를 이용하여 175 mL/min의 흐름 속도로 슬러리를 초음파 분해하였다. 그다음 이 물질을 35 mL/min의 속도로 분무 건조기(상표명 "NIRO ATOMIZER" 일련번호 #2402 모델 68, 주문번호 093-1413-00, Niro Atomizer Inc.(콜롬비아, MD))에 공급하였다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 196°C

출구 온도 : 74.5 °C

슬러리 공급 속도 : 35 mL/분, 2.1 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 400 KPa (58 psig)

싸이클론 마그나헬릭(Cyclone Magnahelic) 압력 :

$$0.47 \text{ in H}_2\text{O} (1.19 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2)$$

분무 건조후 130°C 및 709 Torr(28 인치 머큐리 진공)에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 CST/스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800 x 73")을 스캐닝 전자 현미경(LEO Electromicroscopy Inc., Thornwood, NY; 캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 약간의 응집체를 가지는 형태면에서 거의 구형인 것이 형성되었다. 입도 분석기(호리바 인스트루먼트사(Irvine, CA)로부터 "HORIBA" 모델 LA-900 상품명으로 시판됨)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 29.78 마이크로미터이었고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 0% 이었다. 결합된 CST의 수율은 72% 이었다.

〈실시예 2〉

스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73")과 결합한 CST

상기 물질을 비이온계 계면활성제("TERGITOL TMN-06") 0.80 g 을 에어믹서로 탈이온수 1481 g 중에 분산시켜 제조하였다. 여기에 분쇄한 결정성 실리코티타네이트 ("IONSIV IE 910"; 150 g, 13.0% 고체) 1159 g을 섞어주면서 첨가하였다. 여기에 스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73"; 39% 고체, 58.5 g)

150.1 g을 교반하면서 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 에어믹서를 이용하여 1시간 동안 혼합하였다. 슬러리를 35 mL/min의 속도로 분무 건조기(" NIRO ATOMIZER" 일련번호 #2402)를 이용하여 분무 건조시켰다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 197℃

출구 온도 : 81.1 ℃

슬러리 공급 속도 : 35 mL/분, 2.1 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 400 KPa (58 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.47 in H₂O ($1.19 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 CST/스티렌 부타디엔 에멀전(" GOODRITE 1800 x 73")을 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 약간의 큰 응집체를 가지는 형태면에서 구형인 것이 형성되었다. 입도 분석기(" HORIBA" 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 86.8 마이크로미터였고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 4.3% 이었다. 결합된 CST의 수율은 79% 이었다.

<실시예 3>

CST

결정성 실리코티타네이트 분말(" IONSIV IE 910") 317 g을 볼밀(ball mill)에서 탈이온수 600 mL로 지르코니아 매질을 이용하여 4시간 동안 분쇄하고, 이어서 탈이온수 5740 mL로 5% 고체로 감소시켰다. 이 혼합물을 에어믹서를 이용하여 1시간 동안 혼합하였다. 슬러리를 35 mL/min의 속도로 분무 건조기(" NIRO ATOMIZER" 일련번호 #2402)를 이용하여 분무 건조시켰다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 200℃

출구 온도 : 67.1 ℃

슬러리 공급 속도 : 35 mL/분, 2.1 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 400 KPa (58 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.47 in H₂O ($1.19 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 입도 분석기(" HORIBA" 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 15 마이크로미터였고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 5.5% 이었다. CST의 수율은 93% 이었다.

<실시예 4>

CST(비교)

공급사로부터 얻어진 상태로의 결정성 실리코티타네이트(" IONSIV IE 910")는 평균 입도가 0.394 마이크로미터(입도 분석기 " HORIBA" LA-900으로 측정시)이고 5마이크로미터 미만의 입자는 81%이었다. 스캐닝 전자 현미경(SEM)으로 측정한 입자는 우세적으로 형태가 불규칙적이었고 입자 및 응집체로 구성되어 있었다.

<실시예 5>

스티렌 부타디엔 에멀전(" GOODRITE 1800x73")과 결합한 소듐 티타네이트

상기 입자는 비이온계 계면활성제(" TERGITOL TMN-06") 0.80 g 을 에어믹서로 탈이온수 2743 g 중에 분산시켜 제조하였다. 여기에 소듐 노타티타네이트 (AlliedSignal, Morristown, NJ; 150g, 9.9% 고체) 1468.9 g을 섞어주면서 첨가하였다. 여기에 스티렌 부타디엔 에멀전(" GOODRITE 1800x73" ; 39% 고체, 58.5 g) 150.1 g을 교반하면서 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 에어믹서를 이용하여 1시간 동안 혼합하였다. 이어서 슬러리를 175 mL/min의 흐름 속도로 소니파이어(" BRANSON SONIFIER")를 이용하여 초음파 분쇄시켰다. 그 다음 이 물질을 40 mL/min의 속도로 분무 건조기(" NIRO ATOMIZER" 일련번호 #2402)에 공급하였다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 196℃

출구 온도 : 68.5 ℃

슬러리 공급 속도 : 40 mL/분, 2.4 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 380 KPa (55.1 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.47 in H₂O ($1.19 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(" GOODRITE 1800 x 73")을 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 약간의 응집체를 가지는, 형태면에서 거의 구형인 것이 형성되었다. 입도 분석기(" HORIBA" 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 41.2 마이크로미터였고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 14% 이었다. 결합된 소듐 티타네이트의 수율은 84% 이었다.

<실시예 6>

소동 티타네이트

AlliedSignal사로부터 구입한 소동 노나티타네이트의 슬러리를 저전단(low shear) 에어믹서로 12시간 동안 혼합하였다. 그 다음 이 물질을 40 mL/min의 속도로 분무 건조기("NIRO ATOMIZER" 일련번호 #2402)에 공급하였다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 200℃

출구 온도 : 73.5 ℃

슬러리 공급 속도 : 40 mL/분, 2.4 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 400 KPa (58 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.47 in H₂O (1.19×10^{-3} kg/cm²)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 소동 노나티타네이트를 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 형태면에서 구형인 것이 관찰되었다. 입도 분석기("HORIBA" 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 11.8 마이크로미터이었고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 8% 이었다. 결합된 소동 티타네이트의 수율은 91% 이었다.

〈실시예 7〉

소동 티타네이트(비교)

공급사로부터 얻어진 상태로의 소동 노나티타네이트(AlliedSignal, Morristown, NJ)는 평균 입도가 3.0 마이크로미터(입도 분석기 "HORIBA" LA-900으로 측정시)이고 가장 큰 직경이 5마이크로미터 미만인 입자는 70%이었다. 스캐닝 전자 현미경으로 측정한 입자는 우세적으로 형태가 불규칙적이었고 입자 및 응집체로 구성되어 있었다.

〈실시예 8〉

열 반응성 아크릴 공중합체 라텍스("HYCAR 26138" 이란 상표명으로 시판됨)와 결합한 소동 티타네이트

상기 입자는 비이온계 계면활성제("TERGITOL TMN-06") 1.21 g 을 에어믹서로 소동 노나티타네이트 슬러리 2985 g 중에 첨가하여 제조하였다(200 g, 6.7% 용액). 여기에 반응성 아크릴 공중합체 라텍스(B.F. Goodrich, Cleveland, Ohio로부터의 "HYCAR 26138" 이란 상표명으로 시판됨; 78 g, 50 % 고체) 156 g을 섞어주면서 첨가하였다. 이 혼합물을 분무 건조될때까지 혼합하였다. 슬러리를 45 mL/min의 속도에서 분무 건조기("NIRO ATOMIZER" 일련번호 #2402)를 이용하여 분무건조시켰다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 200℃

출구 온도 : 72.6 ℃

슬러리 공급 속도 : 45 mL/분, 2.7 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 380 KPa (55 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.43 in H₂O (1.09×10^{-3} kg/cm²)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 소동 노나티타네이트/반응성 아크릴 공중합체 라텍스("HYCAR 26138")을 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 일부는 입자간 결합하고 주로 응집되어 있는 결무늬의 구형(textured sphere)인 것이 형성되었다. 입도 분석기("HORIBA" 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 38.7 마이크로미터이었고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 0.5% 이었다. 결합된 소동 티타네이트의 수율은 72% 이었다.

〈실시예 9〉

비닐리덴 클로리드 에멀전("PERMAX 801" 상품명으로 시판됨)과 결합한 소동 티타네이트

상기 입자는 비이온계 계면활성제("TERGITOL TMN-06") 1.4 g 을 에어믹서로 소동 노나티타네이트 슬러리 (200 g, 6.7% 용액) 2985 g 중에 첨가하여 제조하였다. 여기에 비닐리덴 클로리드 에멀전(B.F. Goodrich, Cleveland, OH로부터의 "PERMAX 801" 이란 상표명으로 시판됨; 78 g, 57.5 % 고체) 135 g을 섞어주면서 첨가하였다. 이 혼합물을 분무 건조될때까지 혼합하였다. 슬러리를 45 mL/min의 속도에서 분무기("NIRO ATOMIZER" 일련번호 #2402)를 이용하여 분무건조시켰다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 200℃

출구 온도 : 72.2 ℃

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 400 KPa (58 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.47 in H₂O (1.19×10^{-3} kg/cm²)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 소동 티타네이트/비닐리덴 클로리드 에멀전("PERMAX 801")을 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 일부 입자가 서로 결합하고 있는 매끈한 구형의 응집체인 것이 형성되었다. 입도 분석기("HORIBA" 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 48.3 마이크로미터이었고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 0% 이었다. 결합된 소동 티타네이트의 수율은 72% 이었다.

〈실시에 10〉

수인성 아크릴 수지(“ MAINCOTE HG-540 ”)과 결합한 소듐 티타네이트

상기 입자는 비이온계 계면활성제(“ TERGITOL TMN-06 ”) 1.2 g 을 에어믹서로 소듐 노나티타네이트 슬러리(223 g, 6.7% 용액) 3333 g 중에 첨가하여 제조하였다. 여기에 수인성 아크릴 수지(롬앤하스사(Rohm and Haas, Philadelphia, PA)로부터의 “ MAINCOTE HG-540 ”라는 상표명으로 시판됨; 78 g, 41 % 고체) 190.24 g을 섞어주면서 첨가하였다. 이 혼합물을 분무 건조될때까지 혼합하였다. 슬러리를 45 mL/min의 속도에서 분무 건조기(“ NIRO ATOMIZER ” 일련번호 #2402)를 이용하여 분무건조시켰다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 200℃

출구 온도 : 71.5 °C

슬러리 공급 속도 :45 mL/분, 2.7 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 390 KPa (57 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.47 in H₂O ($1.19 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 소듐 노나티타네이트/수인성 아크릴 수지(“ MAINCOTE HG-540 ”)를 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 구형 사이의 결합이 없고 약간 응집되어 있는 결무늬의 구형(textured sphere)인 것이 형성되었다. 입도 분석기(“ HORIBA ” 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 36.7 마이크로미터이었고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 0% 이었다. 결합된 소듐 티타네이트의 수율은 85% 이었다.

〈실시에 11〉

아크릴 에멀전과 결합된 소듐 티타네이트(“ RHOPLEX MULTILLOBE 200 ”)

상기 입자는 비이온계 계면활성제(“ TERGITOL TMN-06 ”) 1.2 g을 에어믹서로 소듐 노나티타네이트 슬러리 3333 g 중에 첨가하여 제조하였다(224 g, 6.7% 용액). 여기에 아크릴 에멀전(롬앤하스사(Rohm and Haas, Philadelphia, PA)로부터의 “ RHOPLEX MULTILLOBE 200 ” ; 78 g, 53.5% 고체) 145.8 g을 섞어주면서 첨가하였다. 이 혼합물을 분무 건조될때까지 혼합하였다. 슬러리를 45 mL/min의 속도에서 분무 건조기(“ NIRO ATOMIZER ” 일련번호 #2402)를 이용하여 분무건조시켰다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 200℃

출구 온도 : 75.1 °C

슬러리 공급 속도 :45 mL/분, 2.7 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 390 KPa (57 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.43 in H₂O ($1.09 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 소듐 노나티타네이트/아크릴 에멀전(“ RHOPLEX MULTILLOBE 200 ”)을 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 구형 사이의 결합이 있고 거의 응집되어 있는 결무늬의 구형(textured sphere)인 것이 형성되었다. 입도 분석기(“ HORIBA ” 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 34.3 마이크로미터이었고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 1% 이었다. 결합된 소듐 티타네이트의 수율은 81% 이었다.

〈실시에 12〉

스티렌 부타디엔 에멀전(“ GOODRITE 1800x73 ”)과 결합한 소듐 티타네이트

상기 입자는 비이온계 계면활성제(“ TERGITOL TMN-06 ”) 1.92 g 을 에어믹서로 소듐 티타네이트 슬러리(278 g, 4.4% 용액) 6312 g 중에 첨가하여 제조하였다. 여기에 스티렌 부타디엔 에멀전(“ GOODRITE 1800x73 ” ; 108.7 g, 39% 고체) 278.5 g을 섞어주면서 첨가하였다. 이 혼합물을 분무 건조될때까지 혼합하였다. 슬러리를 45 mL/min의 속도에서 분무 건조기(“ NIRO ATOMIZER ” 일련번호 #2402)를 이용하여 분무건조시켰다. 분무 건조 조건은 하기와 같다.

입구 공기 온도 : 200℃

출구 온도 : 71.0 °C

슬러리 공급 속도 :45 mL/분, 2.7 L/시간

스피닝 디스크 에어 모터 압력 : 390 KPa (57 psig)

싸이클론 마그나헬릭 압력 : 0.47 in H₂O ($1.19 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$)

분무 건조후 130℃ 및 709 Torr에서 24시간 동안 입자를 진공 오븐에서 건조시켜 모든 습기를 제거하였다. 회수된 건조 소듐 노나티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(“ GOODRITE 1800x73 ”)을 스캐닝 전자 현미경(캠브리지 모델 S240)으로 관찰하면 약간 응집되어 있고 형태면에서 구형인 것이 형성되었다. 입도 분석기(“ HORIBA ” 모델 LA-900)로 입자를 측정하면, 평균 입도가 약 27.3 마이크로미터이었고, 5 마이크로미터 미만의 입자는 1.3% 이었다. 결합된 소듐 티타네이트의 수율은 90% 이었다.

실시에 13(비교)

실시에 4에서 기술한 바와 같이, CST입자(비치리된 입자)로부터 입자 충전된 다공성 웹을 제조하였다. 4 L 블렌더(상표명 "WARING BLENDOR")에 온수 2000 ml, 비이온 분산제(롬앤하스사로부터의 상표명 "TAMOL 850") 0.25 g을 첨가하고, 저속으로 30초 동안 혼합하였다. 이어서 이 블렌더에 아라미드 펄프(듀폰(Wilmington, DE), 상표명 "KEVLAR 1F306"; 83.5% 고체, 건조 중량 12 g)를 첨가하고 다시 30초 동안 혼합하였다. 이어서 이 혼합물에 실시에 4로부터의 CST 입자(26.6% 고체, 건조중량 45 g) 169.2 g을 첨가하고, 다시 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73") 7.69 g을 첨가하고(39% 고체, 건조 중량 3g), 다시 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 25% 명반(수중 황산 알루미늄) 20 g을 추가적인 분동안 저속으로 혼합하면서 첨가하고, 이어서 여기에 아크릴아미드 개질된 양이온 공중합체(날코화학사(Nalco Chemical Co., Chicago, IL)로부터의 상표명 "NALCO 7530" 1% 용액) 1.2 g을 연속적으로 혼합하면서 4초 동안 첨가하였다. 이 혼합물을 공극 크기 0.171 mm(80 메쉬)의 413 cm²의 다공성 스크린을 바닥에 구비한 쉬트 주형(Williams Apparatus Co., Watertown, NY)에 붓고 배수되도록 두었다(배수시간은 135초였다). 생성된 젖은 쉬트를 약 551 KPa의 공기 압축기(Air Hydraulics Inc., Jackson, MI)에서 5분 동안 압축시켜 추가의 물을 제거하였다. 마지막으로 다공성 웹을 100℃에서 90분 동안 핸드쉬트 건조기(Williams Apparatus Co.)상에서 건조시켰다. 인장 강도는 10% 부하 범위에서 227 Kg 부하 셀을 구비한 전자 장력 검사기(트윙 알버트 인스트루먼트사(Thwing Albert Instrument Company, Philadelphia, PA)의 상표명 "THWING ALBERT MODEL QC11-XS")를 이용하여 측정하였다. 인장 강도는 브레이크 없이 133% 인장을 갖는 6130 KPa이었다.

실시에 14

입자 충전된 다공성 웹을 실시에 1로부터의 CST/스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73")입자를 이용하여 실시에 13에서 기술한 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 40초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정된 결과 브레이크 없이 134% 인장을 갖는 797 psig (5495 KPa)이었다.

실시에 15

입자 충전된 다공성 웹을 실시에 2로부터의 CST입자를 이용하여 실시에 13에서 기술한 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 135초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정된 결과 브레이크 없이 95% 인장을 갖는 697 psig (4805 KPa)이었다. 바람직하게는 웹의 배수시간을 최적화하기 위하여 이 CST 입자를 결합제와 혼합시킨다(실시에 14 참조).

실시에 16

입자 충전된 다공성 웹을 실시에 2로부터의 CST/스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73")입자를 이용하여 제조하였다. 4 L 블렌더("WARING BLENDOR")에 온수 2000 ml 및 비이온 분산제 0.25 g("TAMOL 850")을 첨가하고 저속에서 30초 동안 혼합하였다. 이 블렌더에 아라미드 펄프("KEVLAR 1F306"; 83.5% 고체, 건조중량 12 g) 14.35 g을 첨가하고 다시 30초 동안 혼합하였다. 이 혼합물에 실시에2로부터의 CST/스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73")입자(100% 고체) 45 g을 첨가하고 다시 30초 동안 혼합하였다. 입자내 또는 입자상의 결합제 이외의 추가의 결합제는 사용하지 않았다. 이 혼합물을 공극 크기 0.171 mm(80 메쉬)의 413 cm²의 다공성 스크린을 바닥에 구비한 쉬트 주형(Williams Apparatus Co.)에 붓고 배수되도록 두었다(배수시간은 25초였다). 생성된 젖은 쉬트를 약 551 KPa의 공기 압축기(Air Hydraulics)에서 5분 동안 압축시켜 추가의 물을 제거하였다. 마지막으로 다공성 웹을 100℃에서 90분 동안 핸드쉬트 건조기(Williams Apparatus Co.)상에서 건조하였다. 인장 강도는 전자 장력 검사기("THWING ALBERT MODEL QC11-XS")를 이용하여 측정시 129 psig (889 KPa)이었다.

실시에 17(비교)

입자 충전된 다공성 웹을 실시에7에 기술된 소동 티타네이트입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 720초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정된 결과 브레이크 없이 159% 인장을 갖는 1283 psig (8845 KPa)이었다.

실시에 18

입자 충전된 다공성 웹을 실시에6에 기술된 소동 티타네이트 입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 20초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정된 결과 110 psig (758 KPa)이었다.

실시에 19

입자 충전된 다공성 웹을 실시에5에 기술된 소동 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73")입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 35초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정된 결과 브레이크 없이 136% 인장을 갖는 910 psig (6427 KPa)이었다.

실시에 20

입자 충전된 다공성 웹을 실시에 5에 기술된 소동 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73")입자를 이용하여 제조하였다. 4 L 블렌더("WARING BLENDOR")에 온수 2000 ml 및 비이온 분산제 0.25 g("TAMOL 850")을 첨가하고 저속에서 30초 동안 혼합하였다. 이 블렌더에 아라미드 펄프("KEVLAR 1F306") (83.5% 고체, 건조중량 12 g) 14.35 g을 첨가하고 다시 30초 동안 혼합하였다. 이 혼합물에 소동 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전("GOODRITE 1800x73")입자(100% 고체) 45 g을 첨가하고 다시 30초 동안 혼합하였다. 입자내 또는 입자상의 결합제 이외의 추가의 결합제는 사용하지 않았다. 이 혼합물을 공극크기 0.171 mm(80 메쉬)의 413 cm²의 다공성 스크린을 바닥에 구비한 쉬트 주형(Williams Apparatus Co.)에 붓고 배수되도록 두었다(배수시간은 15초였다). 생성된 젖은 쉬트를 약 551 KPa의 공기 압축기(Air Hydraulics)에서 5분 동안 압축시켜 추가의 물을 제거하였다. 마지막으로 다공성 웹을 100℃에서 90분 동안

핸드쉬트 건조기(Williams Apparatus Co.)상에서 건조하였다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(~ THWING ALBERT MODEL QC11-XS)를 이용하여 측정시 59 psig (406 KPa)이었다.

실시에 21

입자 충전된 다공성 웹을 실시에 5에 기술된 소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73) 입자를 이용하여 제조하였다. 4 L 블렌더(~ WARING BLENDOR)에 온수 2000 ml 및 비이온 분산제 0.25 g(~ TAMOL 850)을 첨가하고 저속에서 30초 동안 혼합하였다. 이 블렌더에 아라미드 펄프(~ KEVLAR 1F306)(83.5% 고체, 건조중량 12 g) 14.35 g을 첨가하고 다시 30초 동안 혼합하였다. 이 혼합물에 소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73) 입자(100% 고체) 45 g을 첨가하고 다시 60초 동안 혼합하였다. 입자내 또는 입자상의 결합제 이외의 추가의 결합제는 사용하지 않았다. 여기에 25% 명반(응집제로서 유용한 수중 황산 암모늄) 20 g을 첨가하고 30초 동안 혼합하였다. 이 혼합물을 공극 크기 0.171 mm(80 메쉬)의 413 cm²의 다공성 스크린을 바닥에 구비한 쉬트 주형(Williams Apparatus Co.)에 붓고 배수되도록 두었다(배수시간은 40초였다). 생성된 젖은 쉬트를 약 551 KPa의 공기 압축기(Air Hydraulics)에서 5분 동안 압축시켜 추가의 물을 제거하였다. 마지막으로 다공성 웹을 100℃에서 90분 동안 핸드쉬트 건조기(Williams Apparatus Co.)상에서 건조하였다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(~ THWING ALBERT MODEL QC11-XS)를 이용하여 측정시 브레이크 없이 153% 인장을 갖는 220 psig (1516 KPa)이었다.

실시에 22

입자 충전된 다공성 웹을 실시에8에 기술된 소듐 티타네이트/반응성 아크릴 공중합 라텍스(~ HYCAR 26138) 입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 180초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정한 결과 브레이크 없이 98% 인장을 갖는 592 psig (4081 KPa)이었다.

실시에 23

입자 충전된 다공성 웹을 실시에9에 기술된 소듐 티타네이트/비닐리덴 클로리드 에멀전(~ PERMAX 801) 입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 40초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정한 결과 브레이크 없이 103% 인장을 갖는 504 psig (3475 KPa)이었다.

실시에 24

입자 충전된 다공성 웹을 실시에10에 기술된 소듐 티타네이트/수인성 아크릴 수지(~ MAINCOTE HG-54D) 입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 180초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정한 결과 브레이크 없이 83% 인장을 갖는 797 psig (5500 KPa)이었다.

실시에 25

입자 충전된 다공성 웹을 실시에11에 기술된 소듐 티타네이트/아크릴 에멀전(~ RHOPLEX MULTILLOBE 200) 입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 90초이었다. 인장 강도는 전자 장력 검사기(THWING ALBERT MODEL QC11-XS)로 측정한 결과 브레이크 없이 99% 인장을 갖는 890 psig (6136 KPa)이었다.

실시에 26

입자 충전된 다공성 웹을 실시에12에 기술된 소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73) 입자로부터 실시에13에 기술된 바와 같이 제조하였다. 배수 시간은 35초이었다.

실시에 27

한쪽 말단이 고무 마개로 닫힌 3.1 cm 직경의 8.3 cm 길이의 튜브안에, 실시에 12로부터의 진공건조시키지 않은 소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73) 입자 약 50 g을 두었다. 수동 가압기를 이용하여 이 입자를 가능한 한 많이 압축시키고 이어서 진공 오븐에 두고, 130℃ 709 Torr에서 72 시간 동안 건조시켰다. 이 물질을 냉각시키고 오븐으로 부터 제거할 때, 이 물질은 원통형을 띠고 서로 달라붙어서 스폰지와 같은 덩어리를 형성하였다. 이어서 이 튜브를 분리용 칼럼으로 사용되는 원통형 건조 입자를 포함하는 칼럼으로서 사용하였다. 이 원통형 건조 입자를 0.1 M NaOH/5M NaNO₃로 30 mL/min의 유속으로 30분 동안 예비조정하였다. 10분 동안 30 mL의 탈이온수를 칼럼을 통하여 유출시켰다. 이어서 TAN 매트릭스를 4시간 동안 30 mL/min으로 통과시켰다. 이 칼럼은 TAN 매트릭스로부터 Ca, Mg 및 Sr 이온을 제거하는데 매우 효과적이다(압력은 약 7 KPa). 용리액중에는 검출가능한 Ca, Sr 또는 Mg 이온이 없었다. 작은 평균 입도(27 마이크로미터)가 채널링이 없고 분리능이 우수한 낮은 역압을 가져온다는 것은 예기치 못했던 것이다.

실시에 28

하기의 2개의 상이한 용액을 이용하여 Kd측정을 함으로써 용량 데이터를 구했다.

- 1) TAN 매트릭스: 3 ppm Sr, 545 ppm Ca, 195 ppm Mg
 - 2) 0.1 molar 수산화 나트륨 및 5 molar 소듐 니트레이트 중 55 ppm Sr용액.
- 데이터는 하기와 같다.

[표 1]

TAN 매트릭스(2.5 ppm Sr)

입자 Id	실시예	용량 (g Sr/g 입자)	K _d (mL/g 입자)
CST IE 910(비교)	4	0.000436	43200
CST/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~)	1	0.000454	45400
CST/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~)	2	0.000445	44500
소듐 티타네이트(비교)	7	0.000380	1600
소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~)	5	0.000359	725

표1 및 표2에서와 같이 TAN 매트릭스를 이용하여 측정한 용량은, 분무 건조된 입자의 용량이 K_d 측정에 의해 평가되는 바와 같이 출발 물질에서 의미있게 벗어나지 않음을 보여준다.

[표 2]

TAN 매트릭스(4 ppm Sr)를 가지고 용량 및 K_d 측정

입자 Id	실시예	용량 (g Sr/g 입자)	K _d (mL/g 입자)
CST IE 910(비교)	4	0.000766	7710
CST/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~)	2	0.000775	7750
소듐 티타네이트(비교)	7	0.000657	963
소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~)	5	0.000641	859
소듐 티타네이트/반응성 아크릴 공중합 라텍스(~ HYCAR36138~)	8	0.000590	563
소듐 티타네이트/비닐리덴 클로리드 에멀전(~ PERMAX 801~)	9	0.000493	328
소듐 티타네이트/수인성 아크릴 수지(~ MAINCOTE HG-54D~)	10	0.000620	689
소듐 티타네이트/아크릴 에멀전(~ RHOPLEX MULTILLOBE 200~)	11	0.000625	738

[표 3]

0.1 M NaOH/5 M NaNO₃ (54 ppm Sr)를 가지고 용량 및 K_d 측정

입자 Id	실시예	용량 (gSr/g입자)	K _d (mL/g입자)	% 보유률(결합제를 가지는 K _d /결합제 없는 K _d)
CST IE 910(비교)	4	0.0199	600	
CST/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~)	2	0.00856	191	31.8
소듐 티타네이트(비교)	7	0.0363	2256	
소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~)	5	0.00972	220	10
소듐 티타네이트/반응성 아크릴 공중합 라텍스(~ HYCAR36138~)	8	0.0158	412	18
소듐 티타네이트/비닐리덴 클로리드 에멀전(~ PERMAX 801~)	9	0.01746	487	22
소듐 티타네이트/수인성 아크릴 수지(~ MAINCOTE HG-54D~)	10	0.0205	638	28
소듐 티타네이트/아크릴 에멀전(~ RHOPLEX MULTILLOBE 200~)	11	0.0125	306	13.6
소듐티타네이트/결합제 없음*	비교		16,000	

소듐 티타네이트/셀룰로즈 아세테이트*	비교		<300	<1.8
소듐 티타네이트/가공된 셀룰로즈 아세테이트*	비교		1600	9.5

* 비교 표본은 W097/14652에서 제조된 바와 같다(실시에 21).

[표 4]

0.1 M NaOH/5 M NaNO₃ (57 ppm Sr)를 가지고 용량 및 K_d 측정

입자 Id	실시에	용량 (gSr/g입자)	K _d (mL/g입자)	% 보유률(분무건조된 K _d / 분 무건조되지 않은 K _d)
소듐 티타네이트(비교)	7	0.0357	2820	-
소듐 티타네이트(분무건조/ 결합제 없음)	6	0.0432	4380	155

표 3 및 표 4의 데이터는 본 발명에 따른 결합제를 가지는 소듐 티타네이트 입자는 비교의 W097/14562에 개시된 셀룰로즈 아세테이트를 가지는 입자를 프로세싱한 후의 소듐 티타네이트 보다 더 높은 스트론튬에 대한 흡착력을 보유하는 것을 보여준다(W097/14652는 1.8 내지 9.5 사이의 % 보유력 및 다공성을 증가시키기 위한 다단계 공정을 개시한다). 표4의 데이터는 또한 분무 건조시키지 않은 소듐 티타네이트와 비교시 결합제를 갖지 않는 분무 건조된 물질(실시에 6)의 흡착력이 증가함을 보여준다.

실시에 29

습윤 및 건조 인장강도를 측정하였다. 습윤 인장력은 두가지 방법으로 평가하였다. 첫번째 평가는 탈이온수에 시료를 7일 동안 담구고 물에서 시료를 제거한 후 시험하기 전에 표면이 마르도록 불롯팅하는 것을 포함한다. 두번째 습윤 인장력 평가는 시료를 NCAW(neutralized current acid waste; 한포드사(Hanford, Washington), 조성은 하기 참조)에서 7일 동안 담구는 것을 포함한다. NCAW로부터 시료를 제거하고 탈이온수로 두번 세척하고, 시험전에 불롯팅으로 표면을 건조시킨다. 인장 강도는 10% 부하 범위에서 227 Kg 로드 셀(load cell)을 구비한 전자 인장 검사기("THWING ALBERT MODEL QC11-XS")를 이용하여 측정하였다.

[표 5]

건조 대 습윤 인장 강도

		건조 인장 강도	습윤 인장력(탈이온 수에 1주일 담금)	습윤 인장력(NCAW 폐 기물에 1주일 담금)
입자 Id	실시에	인장 강도(KPa)	인장 강도(KPa)	인장 강도(KPa)
소듐 티타네이트(비교)	17	8845	3373	2153
소듐 티타네이트/스티렌 부 타디엔 에멀전 (~ GOODRITE1800X73~)	19	6274	3192	2904
소듐 티타네이트/스티렌 부 타디엔 에멀전 (~ GOODRITE1800X73~)	20	406	209	190
소듐 티타네이트/스티렌 부 타디엔 에멀전 (~ GOODRITE1800X73~)	21	1516	N/A	N/A

기대되는 바와 같이, 습윤 인장 강도는 건조 인장 강도보다 낮았다. 습윤 인장 강도는 탈이온 시료 및 NCAW 시료 양쪽 모두 매우 유사하였다. 가장 상당한 차이는 두 습윤 인장 강도 사이에서 64%의 차이를 가지는 소듐 티타네이트 비교물에 대한 것이었다. 소듐 티타네이트/스티렌 부타디엔 에멀전(~ GOODRITE 1800x73~) 시료에 대한 차이는 모두 91%이었다. NCAW에서 보유된 강도 정도라도 이 물질이 유용한 SPE 디스크 또는 카트리지로써 기능하는데 충분하다는 것에 주목하는 것이 중요하다.

[표 6]

NCAW 폐기물 모조품 조성

종	몰랄농도(M)
Na	5.00
K	0.12
Rb	5.00E-5

Al	0.43
SO ₄	0.15
OH(총)	3.40
OH(유리)	1.68
CO ₃	0.23
NO ₂	0.43
NO ₃	1.67
F	0.089
PO ₄	0.025
Cs	0.00051

NCAW(Neutralized current acid waste) 모조품은 한포드(워싱턴)탱크 폐기물의 대표적인 것으로 간주된다. 실제 탱크에서 Cs의 농도는 세슘 니트레이트로서 $1.0\text{E}-2$ 내지 $1.0\text{E}-5$ M의 범위내이다.

이 기술분야의 당업자에게는 본 발명의 범주 및 의도에서 벗어나지 않고 본 발명의 다양한 개조 및 변경이 명백해질 것이고, 따라서 본 발명은 본문에 개시된 예시적인 구현예에 부당하게 제한되지 않음을 이해해야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 입도가 1 내지 500 마이크로미터이고, 주기율표(CAS판) IA, IIA, IB, IIB, IIIB, 및 VII족 금속 이온들에 대하여 활성이며, 실질적으로 구형인 단분산 티타네이트 흡착제 입자들을 이론 수율의 70% 이상의 수율로 생성시키기 위하여, 셀룰로스 관능기가 결합된 유기 결합제의 임의 존재하에 티타네이트 입자들을 포함하는 용액 또는 슬러리를 분무 건조시켜 티타네이트 입자들을 제공하는 단계, 및

b) 상기한 바와 같은 금속이온들을 함유하는 용액내로 상기 분무 건조된 티타네이트 입자를 도입하고, 이 용액으로 평형화시킨 후, 흡착 및(또는) 교환 금속 이온들로부터 분리하는 단계를 포함하는, 용액으로부터 금속이온들을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 티타네이트 흡착제가 결정성 실리코티타네이트 및 알칼리 금속 티타네이트로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 티타네이트가 소듐 티타네이트인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 용액 또는 슬러리가 상기 결합제를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 결합제가 올레핀 중합체 및 아크릴레이트 (공)중합체로 이루어진 군에서 선택되는 유기 결합제인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 결합제가 스티렌 부타디엔 공중합체인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 결합제가 비닐리덴 할라이드 에멀전, 아크릴레이트 공중합체, 아크릴 콜로이드성 분산액 및 스티렌 아크릴 용액으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 티타네이트 흡착제 입자가 느슨한 형태 또는 응집형태인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 티타네이트 입자가 다공성 매트릭스, 막 또는 웹에 혼입된 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 분무건조가

- 상기 티타네이트를 분무하는 단계,
- 상기 분무된 티타네이트로부터 습기를 제거하는 단계 및
- 건조 티타네이트를 분리하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 용액 및 슬러리가 수성 및 유기 액체 중 적어도 하나를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 구형 입자의 평균 크기가 1 내지 100 마이크로미터인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 입자가 칼럼내에 있는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 분무 건조된 입자가 다공성 성형 제품에 압축되어 있는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 분무 건조된 티타네이트의 수율이 이론 수율의 80% 이상인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 금속이 Sr, Cs, Am, Pu 및 U으로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 17

평균 입도가 1 내지 100 마이크로미터이고 실질적으로 구형인 단분산 티타네이트 입자가 그 내부에 혼입되어 있는 부직웹, 매트릭스 또는 막을 포함하는 복합 제품.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 입자의 평균 크기가 5 내지 20 마이크로미터인 복합 제품.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 입자의 평균 크기가 1 내지 60 마이크로미터인 복합 제품.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 입자가 결합제를 더 포함하는 복합 제품.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 웹, 매트릭스 또는 막이 SPE 카트리지내에 혼입된 것인 복합 제품.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 결합제가 올레핀 또는 아크릴레이트 단량체의 중합체인 복합 제품.

청구항 23

제17항에 있어서, 상기 티타네이트 입자가 결정성 실리코티타네이트 및 알칼리 금속 티타네이트로 이루어진 군에서 선택된 것인 복합 제품.

청구항 24

제17항에 있어서, 상기 웹, 매트릭스, 또는 막이 섬유웹, 섬유펄프, 캐스트 막(cast membrane), 또는 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌인 복합 제품.

청구항 25

제17항에 있어서, 금속이온이 주기율표 IA, IIA, IB, IIB, IIIB, 및 VIII족에서 선택되는 것인 금속이온 함유 용액내에 존재하는 복합 제품.

도면

도면 1



