

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
B01J 8/20
B01J 8/18

(11) 공개번호 10-2004-0111082
(43) 공개일자 2004년12월31일

(21) 출원번호 10-2004-0044660
(22) 출원일자 2004년06월16일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00173285 2003년06월18일 일본(JP)

(71) 출원인 아사히 가라스 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 치요다구 유라쿠초 1-12-1

(72) 발명자 야마다겐지
일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 하자와초 1150반찌 아사히가라스 가부시키키가이샤 나이

다떼마쓰신
일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 하자와초 1150반찌 아사히가라스 가부시키키가이샤 나이

야마다가즈히코
일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 하자와초 1150반찌 아사히가라스 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 무기질 구상체의 제조방법 및 제조장치

요약

실질적으로 균일한 입자 직경을 갖는 무기질 구상체를 양호한 생산성으로 안정되게 얻기 위한 제조방법 및 제조장치를 제공한다.

유로 속을 유속 0.001 2m/s, 그리고 층류 상태로 흐르는 유기 액체 중에, 다공성막을 통해 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 압출하여 W/O 형 에멀전을 형성한 후, 그 W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 고형화하는 것을 특징으로 하는 무기질 구상체의 제조방법이다. 특히 상기 유로의 최상류에 위치하는 부분과 최하류에 위치하는 부분 사이의 유기 액체의 압력 손실이 10 5000Pa 인 것이 바람직하다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 예 1, 예 2 에서 사용한 유화장치의 각 부재를 나타내는 도면이다.

도 2 는 예 2 에서 사용한 유화장치의 단면도를 나타내는 도면이다.

도 3 은 예 1, 예 2 에서 사용한 다공성막(2)의 주사형 전자현미경 사진이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명*

A, B : 아크릴 수지로 만든 판(1)에 형성된 노즐

C : 아크릴 수지로 만든 판(4)에 형성된 노즐

X : n-데칸 유로

Z : 수성 액상체 유로

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무기질 구상체의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 액체 크로마토그래피용 충전재, 화장품용 필러, 촉매담체 등에 유용한, 실질적으로 균일한 입자 직경을 갖는 무기질 구상체의 제조방법 및 제조장치에 관한 것이다.

종래, 입자 직경이 균일한 무기질 구상체를 얻는 방법으로서 여러 가지 방법이 제안되어 있다. 일본 특허공보 제2106958호에는, 마이크로 다공막체를 통하여 수성 액체를 유기 용매 중에 압입하여 W/O 형 에멀전을 제작하고, 그 W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물 수용액의 액적으로부터 무기질 구상체를 얻는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에서는, 에멀전의 입자 직경을 좁은 분포로 할 수 있지만, 유기 용매의 흐름이 제어되어 있지 않음으로 인한 에멀전 입자 직경 분포가 발생하기 때문에, 무기질 구상체의 입자 직경 균일성이라는 점에서는 불충분하였다. 또, 유리질 마이크로 다공막체는 내알칼리성이 부족하기 때문에, 수성 액체로서 알칼리 금속의 규산염을 함유하는 수용액을 사용한 경우 세공이 커진다는 등 내구성에 문제가 있어, 입자 직경이 균일한 W/O 형 에멀전을 연속하여 안정되게 얻을 수는 없었다.

최근 USP 6,576,023호에, 변형된 형상의 미소 구멍을 통하여, 가압된 무기 화합물 수용액을 유기 액체 중에 압출하여 균질한 에멀전을 제조하는 방법과 그를 위한 장치가 제안되어 있다. 최근에는 다시 입자 직경이 균일한 무기질 구상체를 장기간에 걸쳐 효율적이고 대량으로 안정되게 제조할 수 있는 방법 및 장치의 개발이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 고도로 균일화된 입자 직경을 갖는 무기질 구상체를 양호한 생산성으로 연속하여 안정되게 얻을 수 있는 제조방법을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은, 유로 속을 유속 0.001 ~ 2m/s, 그리고 층류 상태로 흐르는 유기 액체 중에, 다공성막을 통해 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 압출하여 W/O 형 에멀전을 형성한 후, 그 W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 고형화하는 것을 특징으로 하는 무기질 구상체의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은, 유로 속을 유속 0.001 ~ 2m/s, 그리고 층류 상태로 흐르는 유기 액체 중에 다공성막을 통해 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체가 압출되어 W/O 형 에멀전이 형성되고, 그 W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체가 고형화되어 무기질 구상체가 형성되도록 구성되는 무기질 구상체의 제조장치로서, 상기 유로의 최상류에 위치하는 부분과 최하류에 위치하는 부분 사이의 상기 유기 액체의 압력 손실이 10 ~ 5000Pa 인 무기질 구상체의 제조장치를 제공한다.

(발명의 실시 형태)

본 발명에서는, 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 종류로 흐르는 유기 액체 중에 다공성막을 통하여 압출함으로써, 유기 액체가 분산매(연속상)가 되어 이 속에 상기 무기 화합물을 함유하는 수용액의 액적이 분산상이 된 에멀전, 즉 W/O 형 에멀전을 형성한 후, 그 W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 고형화하여 무기질 구상체를 제조한다.

먼저, 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체로는, 고형화에 의해 침전물을 형성할 수 있는 것이라면 모두 적용 가능하며, 무기 화합물의 수용액뿐만 아니라 실리카 졸, 알루미늄 졸 등의 콜로이드 용액을 채용할 수 있다. 무기 화합물의 수용액으로는, 구체적으로는 알칼리 금속의 규산염, 알루미늄산염, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 구리의 황산염, 염산염 및 질산염, 철, 코발트 또는 니켈의 황산염, 염산염 및 질산염의 수용액을 들 수 있다.

본 발명에서는, 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체로서 규산 알칼리 또는 실리카를 함유하는 수성 액상체를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 수용성 실리카가 용해된 수용액, 유기 규소 화합물을 가수분해하여 얻어진 실리카 졸 및 시판되는 실리카 졸 등의 고체 실리카가 분산된 수성 분산액(콜로이드상 실리카)이나 규산칼륨 또는 규산나트륨의 수용액이 바람직하게 사용된다. 특히, 입수 용이성, 경제적 이유에 의해 규산나트륨을 함유하는 수용액을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 나트륨과 규산의 비율은 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (몰비)로 2.0 ~ 3.8 이 바람직하고, 나아가서는 2.0 ~ 3.5 가 바람직하다. 또, 수성 액상체 중의 규산 알칼리 또는 실리카의 농도는 SiO_2 농도로서 5 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 나아가서는 5 ~ 25 질량% 가 바람직하다.

다음에, 유기 액체로는 탄소수 9 ~ 12 의 포화 탄화수소를 사용하는 것이 바람직하며, 조작성, 화기에 대한 안전성, 고형화된 입자와 유기 액체와의 분리성, 무기질 구상체 입자의 형상 특성, 물에 대한 유기 액체의 용해성 등을 종합적으로 고려하여 선정된다. 탄소수가 9 ~ 12 인 포화 탄화수소는 단독으로 사용해도 되고, 그 중 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 또, 탄소수가 9 ~ 12 인 포화 탄화수소는 그 화학적 안정성이 양호하다면 직쇄상 탄화수소이어도 되고 측쇄를 갖는 탄화수소이어도 된다.

탄소수 9 ~ 12 의 포화 탄화수소의 인화점으로는 20 ~ 80°C 인 것이 바람직하다. 인화점이 20°C 미만인 포화 탄화수소를 유기 액체로 한 경우, 인화점이 너무 낮기 때문에 방화상, 작업환경상의 대책이 필요하다. 또, 인화점이 80°C 를 초과하는 것은 휘발성이 낮기 때문에, 얻어지는 무기질 구상체에 부착되는 탄화수소의 양이 많아질 우려가 있다.

본 발명에서는, 에멀전을 고형화한 후의 무기질 구상체와 유기 액체는 통상 고액 분리된다. 분리 후의 무기질 구상체에 부착 또는 흡착되어 있는 유기 액체는 건조조작 등에 의해 기화, 분리하는 것이 바람직하다. 기화에 의해 분리하기 쉽다는 면에서 유기 액체는 비점이 200°C 이하인 것이 바람직하고, 이들 조건을 만족하는 것으로는 C_9H_{20} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 및 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.

본 발명에서는 W/O 형 에멀전을 형성할 때 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 때의 계면활성제로는, 음이온계 계면활성제 또는 양이온계 계면활성제도 사용할 수 있지만, 친수성, 친유성의 조정이 용이하다는 점에서 비이온계 계면활성제가 바람직하다. 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 알킬에테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 등이 바람직하다.

계면활성제의 사용량은 계면활성제의 종류, 계면활성제의 친수성 또는 소수성의 정도를 나타내는 지표인 HLB(Hydrophile-Lipophile Balance), 목적으로 하는 무기질 구상체의 입자 직경 등의 조건에 따라 다르지만, 상기 유기 액체 중에 500 ~ 50000ppm, 바람직하게는 1000 ~ 30000ppm 함유시키는 것이 바람직하다. 500ppm 미만이면 유화되는 수용액의 액적이 커져 에멀전이 불안정해질 우려가 있다. 또, 50000ppm 을 초과하면 제품인 무기질 구상체 입자에 부착되는 계면활성제의 양이 많아져 바람직하지 않다.

본 발명에서는, 유기 액체의 유속을 0.001 ~ 2m/s 로 함으로써 입자 직경 분포가 좁은 에멀전 액적이 형성되어, 얻어지는 무기질 구상체의 입자 직경 분포도 좁게 할 수 있다. 유기 액체의 유속이 0.01 ~ 1m/s 인 경우는 더욱 바람직하다.

유로 속을 흐르는 유기 액체의 레이놀즈수는 2100 이하인 것이 바람직하다. 여기에서, 유로의 단면이 원형인 경우의 레이놀즈수는 식 1 로 계산되며, 유로의 내경 D 는 유로 단면에서의 최소 직경을 사용한다. 여기에서 D(유로의 내경 : m), u(평균 유속 : m/s), ρ (유체 밀도 : kg/m^3), μ (유체 점도 : $\text{Pa} \cdot \text{s}$)이다.

$$\text{레이놀즈수}(-) = D \cdot u \cdot \rho / \mu \quad \cdots \text{식 1}$$

또, 유로의 단면이 원형이 아닌 경우의 레이놀즈수는 식 2 로 계산된다. 여기에서, r 은 유로 동수 반경(hydraulic radi

$us)(m) = \text{유로의 단면적}(m^2) / \text{유로 단면의 유체에 접하는 둘레 길이}(m)$ 이며, u , ρ , μ 은 식 1 과 동일하다.

레이놀즈수(-) = $4 \times r \cdot u \cdot \rho / \mu$ · · · 식 2

레이놀즈수가 2100 이하인 경우, 유기 액체의 흐름은 층류 상태이기 때문에 유기 액체의 흐름은 안정되게 된다. 그 결과, 미소 구멍을 통하여 공급되는 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체가 항상 일정한 입자 직경을 갖는 W/O 형 에멀전이 되기 때문에, 실질적으로 입자 직경이 균일한 무기질 구상체가 제조되기 쉽다. 반대로, 레이놀즈수가 2100 을 초과하는 경우, 유기 액체의 흐름이 난류가 되어 종래와 동일하게 입자 직경이 제각각인 W/O 형 에멀전이 되며, 그 결과 무기질 구상체의 입자 직경도 제각각이 된다. 유기 액체의 흐름을 보다 더 안정시키기 위하여 유기 액체의 흐름의 레이놀즈수가 1500 이하인 것이 바람직하다. 또, 700 이하인 경우에는 유기 액체의 흐름이 더욱 안정되기 때문에 바람직하다. 또, 이 유기 액체의 유로 형상에 관해서는 특별히 한정되지 않는다.

이하, 본 발명의 실시형태에 관하여 도면을 사용하여 설명한다. 도면 중 부호 1, 3, 4 는 아크릴 수지로 만든 판, 2 는 다공성막이다. 도 2 에 있어서 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체는 노즐(C)로부터 도입되어, 다공성막(2)을 통하여 다공성막(2)의 표면에서 거의 일정한 선압으로 노즐(A)로부터 도입되어 노즐(B)로 배출되도록 층류 상태로 흐르는 유기 액체 속에 압입된다.

본 발명에 있어서, 다공성막(2)의 구멍 직경은 0.01 ~ 20 μ m 인 것이 바람직하고, 특히 구멍 직경이 0.1 ~ 10 μ m 이면 입자 직경이 균일한 무기질 구상체를 얻기 쉬워져 바람직하다.

또, 다공성막(2)의 다공도는 10 ~ 90% 인 것이 바람직하다. 다공성막(2)의 다공도가 10% 미만이면 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 압출할 때의 압력이 너무 높아질 우려가 있고, 한편 다공도가 90% 를 초과하는 경우 강도가 부족해질 우려가 있기 때문에 모두 바람직하지 않다.

여기에서, 다공성막(2)의 막두께가 1 ~ 2000 μ m 인 것이 바람직하다. 다공성막(2)의 막두께가 1 μ m 미만이면 강도가 부족해질 우려가 있고, 한편 막두께가 2000 μ m 를 초과하면 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 압출할 때의 압력이 너무 높아질 우려가 있기 때문에 모두 바람직하지 않다.

또, 다공성막(2)으로서 $D_{90} / D_{10} = 2 \sim 10$ 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서, D_{10} 및 D_{90} 은 다공성막(2) 세공의 짧은 직경을 기준으로 한 누적 세공 분포 곡선에서, 그 적산량이 짧은 직경 길이가 작은 것부터 누적하여 10% 및 90% 를 차지할 때의 세공 직경을 나타낸다. 특히 바람직하게는 $D_{90} / D_{10} = 2 \sim 5$ 의 범위로 한다. D_{90} / D_{10} 가 10 을 초과하면 얻어지는 에멀전의 입자 직경 분포가 너무 넓어질 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

그리고, 다공성막(2)으로 JIS-K3832(ASTM F316-86)에 규정되는 버블 포인트가 0.001 ~ 1MPa 인 것을 사용하면, 수성 액상체의 압입량을 적절한 범위로 조절할 수 있기 때문에 바람직하다. 버블 포인트가 0.001MPa 미만이면 다공성막(2)의 강도가 부족할 우려가 있고, 한편 1MPa 를 초과하면 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 압출할 때의 압력이 너무 높아질 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서, 다공성막(2)의 재질은 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체 및 유기 액체에 대한 내성을 고려하여 결정된다. 바람직하게는 수지 재질 또는 금속 재질인 것이 사용되는데, 특히 불소 수지를 주체로 하는 막이나 금속 분말 또는 금속 섬유의 소결체를 주체로 하는 막인 것이 바람직하다.

불소 수지의 종류는 특별히 한정되지 않으며, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PFA(퍼플루오로알콕시알칸), ETFE(에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머), FEP(테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 코폴리머), PVdF(폴리비닐리덴플루오라이드), ECTFE(에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 코폴리머) 등의 수지를 주체로 하는 막을 바람직하게 사용할 수 있다. 금속 분말 또는 금속 섬유의 소결체를 주체로 하는 막으로는, 균일한 크기의 구상 금속 분말을 소결하여 형성한 다공성막이나 은 멤브레인 필터 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 상기 이외에도 셀룰로스 혼합 에스테르, 폴리카보네이트 등을 주체로 하는 다공성막이나 유리질 다공성막 등이 적합하게 사용된다. 상기 셀룰로스 혼합 에스테르로는 셀룰로스 아세테이트를 사용하는 것이 바람직하다.

다공성막(2)은 친유기 액체성, 또는 발수성을 갖는 것이 바람직하고, 필요에 따라 표면 처리가 실시된다. 이것은, 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체가 다공성막을 통과한 후 다공성막으로부터의 액분리를 재촉하기 위한 것으로, 다공성막(2)이 친수성인 경우, 다공성막(2)을 통과한 후 수성 액상체가 다공성막(2)을 따라 흐르게 되어, 에멀전의 입자 직경이 불균일해지기 쉽기 때문에 바람직하지 않다. 특히, 다공성막(2)으로서 금속 재질인 것이나 셀룰로스 혼합 에스테르, 폴리카보네이트 등을 주체로 하는 것, 유리질인 것을 사용하는 경우에는 소수성 수지 또는 실란 커플링제를 용제에 용해한 발수처리제를 사용하여 발수 처리하는 것이 바람직하다. 또, 이 발수 처리는 다공성막(2) 중 적어도 유기 액체와 접촉하는 부분에 대하여 실시하는 것이 바람직하다.

이 때, 소수성 수지로는 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이는 발수 처리시에 다공성막(2)의 구멍이 폐쇄된 경우라 해도 가열 처리에 의해 구멍을 관통시키기 때문이다. 또, 소수성 수지로서 용제 가용형 불소 수지를 사용하면, 내구성의 관점에서 바람직하다. 발수 처리에는 임의의 방법을 사용할 수 있지만, 발수 처리제를 딥 코팅하면 얇고 균일하게 발수 처리할 수 있기 때문에 바람직하다.

다공성막(2)의 형상은 시트형 또는 중공사(中空絲)상인 것이 바람직하다. 시트형 다공성막을 사용하는 경우는, 예를 들어 도 2 에 나타낸 바와 같이 단면이 직사각형인 n-데칸 유로(X)의 한 변에 다공성막(2)을 설치하여 다공성막(2)을 통과해 수성 액상체를 압출함으로써 W/O 형 에멀전을 형성할 수 있다. 중공사형 다공성막을 사용하는 경우에는, 유기 액체가 다공성막의 내측 또는 외측 중 어느 한 쪽을 흘러도 되지만, 다공성막의 내측에 유기 액체를 흐르게 하고 다공성막의 외측에서 내측으로 수성 액상체를 통과시켜 W/O 형 에멀전을 형성하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 중공사상의 다공성막은 복수 개를 묶은 중공사 모듈로서 사용하는 것이 생산성의 관점에서 특히 바람직하다.

또, 다공성막(2)으로부터 압입되는 수성 액상체는 계면장력에 기인하여 다공성막(2)의 출구에서 그 구멍 직경보다도 크게 성장한다. 그 후, 액적은 유기 액체의 흐름에 의해 분리되어 유기 액체 중에서 W/O 형 에멀전의 액적이 된다. 유기 액체의 흐름이 층류 상태인 것에 의해 액적은 항상 일정한 조건으로 분리되어 거의 균일한 액적이 된다.

이 때, 유기 액체의 유로 내에서 압력 손실이 발생하면, 수성 액상체와 유기 액체 사이에서 압력차가 발생하여 에멀전 액적 직경에 분포가 발생한다. 그 때문에, 얻어지는 무기질 구상체의 입자 직경이 제각각이 되기 쉽다. 예를 들어 유기 액체의 유로 내에서의 압력 손실이 큰 경우, 유기 액체의 흐름 상류에 위치하는 부분에서는 수성 액상체와 유기 액체의 압력차가 상대적으로 작기 때문에 유기 액체에 대한 수성 액상체의 압입량이 제한되어 작은 직경의 에멀전이 생성되기 쉽다. 이에 반하여, 하류에 위치하는 부분에서는 수성 액상체와 유기 액체의 압력차가 상대적으로 크기 때문에 수성 액상체의 압입량이 증대하여 직경이 큰 에멀전이 생성되기 쉽고, 결과적으로 입자 직경 분포가 넓은 무기질 구상체를 얻기 쉬워진다.

본 발명에 있어서, 유기 액체 유로의 최상류에 위치하는 부분과 최하류에 위치하는 부분 사이의 유기 액체의 압력 손실을 10 5000Pa 로 하면, 다공성막(2)의 각 부분으로부터의 수성 액상체의 압입량이 안정화되어 입자 직경이 균일한 무기질 구상체가 얻어지기 쉬워 바람직하다. 입자 직경의 균일화라는 관점에서 압력 손실은 2000Pa 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000Pa 이하이다. 또, 압력 손실이 10Pa 미만이면 유기 액체의 유속이 느리기 때문에, 유기 액체의 흐름에 의해 에멀전 액적이 분리되는 효과를 얻기 어렵고, 목적으로 하는 입자 직경을 벗어나는 에멀전 입자가 생성되기 쉬워지므로 바람직하지 않다.

여기에서, 유기 액체 유로에서의 유기 액체의 압력 손실(Pa)은, 예를 들어 일본 화공편람 개정 5판에 기재되는 층류에서의 압력 손실식을 사용하여 산출할 수 있다. 단면의 형상이 원형인 경우 식 3 으로 계산된다. 여기에서 L 은 유로 길이(m)이고, D, u, μ 는 식 1 과 동일하다.

$$\text{압력 손실} = 32 \mu L u / D^2 \cdots \text{식 3}$$

또, 유로가 직사각형인 경우는 식 4 로 산출된다. 여기에서 $X = 16/3 - 1024/\pi^5 \times (b/a) \times \{\tanh(\pi a/2b) + 1/243 \times \tanh(3\pi a/2b) + \cdots\}$, a(유로 단면의 긴 변 길이: m), b(짧은 변 길이: m)이고, L, u, μ 는 식 3 과 동일하다.

$$\text{압력 손실} = 32 \mu L u / (b^2 X/2) \cdots \text{식 4}$$

본 발명에서는, 도 2 에 나타낸 바와 같이 유기 액체 유로에서 유기 액체의 최상류에 위치하는 부분과 최하류에 위치하는 부분 간의 거리를 L 이라 한다. L 은 10 2000mm 으로 하는 것이 바람직하다. 10mm 미만이면 충분한 생산성이 얻어지지 않을 우려가 있고, 한편 2000mm 을 초과하는 경우, 압력 손실을 10 5000Pa 로 유지하기 위해서는 유기 액체의 유속을 느리게 할 필요가 있기 때문에 유기 액체의 흐름에 의해 에멀전 액적이 분리되는 효과를 잘 얻을 수 없게 되어, 목적으로 하는 크기를 벗어나는 에멀전 입자가 생성되기 쉬워지므로 바람직하지 않다.

본 발명의 무기질 구상체의 제조장치는, 도 2 에 나타낸 바와 같이 다공성막(2)이 수평면에 대하여 평행해지도록 설치해도 된다. 그러나, 유기 액체의 밀도가 수성 액상체의 밀도보다 작은 경우에는, 유기 액체의 유로가 수평면에 대하여 30° 이상인 각도를 갖도록 설치하고, 또한 유기 액체를 하방에서 상방으로 흘러보내면 입자 직경이 균일한 무기질 구형체를 얻기 쉬워져 바람직하다. 특히 다공성막(2)이 수평면에 대하여 수직이 되도록 설치하는 것이 바람직하다. 한편, 유기 액체의 밀도가 수성 액상체의 밀도보다 큰 경우에는, 이들 장치를 사용하여 유기 액체를 상방에서 하방으로 흘러 보내면 상기한 바와 같은 입자직경의 균일화 효과가 얻어지기 쉬워져 바람직하다.

다공성막(2)이 수평면에 대하여 30° 이상의 각도를 갖도록 설치한 경우, 높이 방향의 소정 수평면에서는 수성 액상체 측 및 유기 액체 측 각각에서 액 깊이에 기인하는 압력이 인가된다. 특정 수평면에서 수성 액상체, 유기 액체의 액 깊이가 거의 동등하다고 가정하면, 수성 액상체와 유기 액체와의 밀도차에 기인하여 (수성 액상체 밀도 - 유기 액체 밀도) ×

액 깊이에 상당하는 압력이 가해진다. 그 때문에, 유기 액체의 밀도가 수성 액상체의 밀도보다 작은 경우는 유기 액체를 하방에서 상방으로, 반대의 경우는 상방에서 하방으로 흘러 보내면 유기 액체의 유로를 수평면에 대하여 평행하게 형성한 경우와 비교하여 전체 유로에서의 수성 액상체측과 유기 액체측의 압력차의 변화를 상대적으로 좁게 할 수 있다. 그 결과, 다공성막(2)의 각 부분으로부터의 수성 액상체의 공급량을 안정화시켜 에멀전 액적 직경을 균일화할 수 있기 때문에, 얻어지는 무기질 구상체의 입자 직경의 균일화에 효과를 발휘한다.

또, 생성되는 W/O 형 에멀전의 액적 직경은 상기에서 정한 다공성막의 물성 및 설치 조건에 영향을 받는 동시에 수성 액상체의 흐름 방향의 선속(단위: $\text{mm}/(\text{sec} \cdot \text{mm}^2)$)에 대한 유기 액체의 흐름 방향의 선속(단위: mm/sec)의 비에 의해서도 영향을 받는다. 도 2 에서, 수성 액상체의 흐름 방향의 선속은 다공성막(2)의 표면에서 측정하면 된다. 다공성막(2)의 구멍 직경에 따라서도 다르지만, 이 선속의 비는 100 ~ 500000 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 200000 이하로 한다. 선속의 비가 500000 을 초과하는 경우는 유기 액체를 과잉 소비할 우려가 있기 때문에 경제적 관점에서 바람직하지 않다. 또, 100 미만이면 유기 액체에 의해 액적이 분리되는 효과를 얻기 어려우며, 에멀전 입자가 불균일해질 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 고형화하여 무기질 구상체로 하는 방법으로는, 침전제를 가하여 무기 화합물을 침전시키는 방법을 사용할 수 있다. 침전제로는, 알칼리 금속의 할로겐화물 또는 탄산염, 무기산, 유기산, 무기산의 암모늄염, 유기산의 암모늄염 및 알칼리 토금속의 할로겐화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 수용액을 들 수 있다. 구체적으로는 탄산수소 암모늄, 황산 암모늄, 염화 칼륨, 탄산수소 칼륨 등의 수용액을 들 수 있으나, 이것에 한정되는 것은 아니다.

무기화합물을 함유하는 수성 액상체 중의 무기 화합물이 규산 알칼리 또는 실리카인 경우는, W/O 형 에멀전을 겔화함으로써 구형인 수용액의 분산 액적은 이 형상을 유지한 상태로 겔화되어 구형 실리카 히드로 겔이 얻어진다. 겔화에는 에멀전 중에 겔화제를 도입하는 것이 바람직하다. 겔화제로는 무기산이나 유기산 등의 산이 사용되며, 특히 무기산인 황산, 염산, 질산, 탄산 등이 바람직하다. 조작의 용이성 등의 관점에서 가장 간편하고 바람직한 것은 탄산가스를 사용하는 방법이다. 탄산가스는 100% 농도의 순탄산가스를 도입해도 되고, 공기나 불활성 가스로 희석한 탄산가스를 도입해도 된다. 겔화에 필요한 시간은 통상 4 ~ 30min 가 바람직하고, 겔화시의 온도는 5 ~ 30°C 가 바람직하다.

겔화 종료 후는 반응계를 정지하고 유기 액체의 상과 실리카 히드로 겔을 함유하는 수성 상으로 2 상 분리시켜 실리카 겔을 분리하는 것이 바람직하다. 유기 액체로서 포화 탄화수소를 사용한 경우에는 상층에 유기 액체의 상이, 하부에 실리카 히드로 겔을 함유하는 수성 액상체상이 분리되므로, 양자를 공지된 수단에 의해 분리한다. 그 때, 분리장치를 사용하여 분리하는 것이 바람직하다.

실리카 히드로 겔의 물 슬러리는, 원하는 바에 따라 황산 등의 산을 첨가하고 pH 를 1 ~ 5 정도로 조정하여 겔화를 완결시키고, 다음에 60 ~ 150°C, 바람직하게는 80 ~ 120°C 의 온도로 수증기 증류하여 해당 물 슬러리 중에 잔류하고 있는 약간의 포화 탄화수소를 유출시켜 제거하고, 다시 pH 7 ~ 9 정도의 적당한 pH 로 가온하여 실리카 히드로 겔을 숙성시킨다.

필요에 따라 상기 숙성 처리를 한 후 물 슬러리를 여과하여 실리카 히드로 겔을 얻고, 이것을 100 ~ 150°C 정도의 온도에서 1 ~ 30 h 정도 건조시킴으로써 실리카 다공질 구상체 입자가 얻어진다.

또, 수성 액상체로서 규산 알칼리 수용액을 사용하고 겔화제로서 산을 사용한 경우 알칼리 금속염(예를 들어 겔화제가 탄산이면 탄산나트륨 등)을 부생성시키므로, 이 염이 실리카 다공질 구상체에 혼입되는 것을 방지하기 위해, 여과했을 때 의 실리카 히드로 겔(웨트 케이크)은 충분히 물로 세정하는 것이 바람직하다. 경우에 따라서는 물로 세정한 후의 웨트 케이크에 다시 물을 첨가하여 슬러리로 하고 다시 여과, 물 세정을 반복해도 된다. 이 때 원하는 바에 따라 해당 슬러리의 pH 를 1 ~ 5 정도로 조정하여 다시 숙성시키는 조작을 해도 된다.

(실시에)

[예 1]

(1)(용액의 조제)

SiO_2 농도 24.4 질량%, Na_2O 농도 8.14 질량%($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 몰비=3.09, 밀도 $1320\text{kg}/\text{m}^3$ 의 규산나트륨 수용액을 조제하였다. 유기 용제는 n-데칸($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, 밀도 $730\text{kg}/\text{m}^3$)을 사용하고, 미리 계면활성제로서 소르비탄 모노올레핀산 에스테르를 10000ppm 용해한 것을 준비하였다.

(2)(유화장치 제작)

두께 2mm, 한 변 50mm 인 정사각형의 아크릴 수지로 만든 판(1)에 대하여 폭 500 μ m, 두께 500 μ m, 길이 3cm 의 홈으로 이루어지는 n-데칸 유로(X)를 도 1 에 나타낸 바와 같이 형성하고, 다시 n-데칸 유로(X)의 양단에 내경 500 μ m 의 관통구멍을 형성하고, 각각에 대하여 외경 510 μ m 의 도시하지 않는 시린지용 바늘을 접속하여 에폭시계 접착제에 의해 고정하여 노즐 A, B 로 하고, 노즐 A 로부터 액의 공급이, 또한 노즐 B 로부터 액의 배출이 가능해지게 하였다. 또, 한 장의 두께 2mm, 한 변 50mm 인 정사각형의 아크릴 수지로 만든 판(3)의 중심부에, 10mm $\times$ 30mm 의 관통구멍으로 이루어지는 수성 액상체 유로(Z)를 도 1 에 나타낸 바와 같이 형성하였다. 그리고, 또 한 장의 두께 2mm, 한 변 50mm 인 정사각형의 아크릴 수지로 만든 판(4)의 중심부에, 도 1 에 나타낸 바와 같이 내경 500 μ m 의 관통공을 형성하고, 외경 510 μ m 의 도시하지 않는 시린지용 바늘을 접속하여 에폭시계 접착제에 의해 고정하여 노즐 C 로 하였다.

또, 다공성막(2)으로는 도 3 에 나타내는 주사형 전자현미경 사진과 같이 피브릴을 통하여 결정이 3 차원적으로 결합되어 있는 형상을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌으로 만든 멤브레인 필터(어드벤처도요사 제조, 상품명: T050A04 7A)를 사용하였다. 그 멤브레인 필터는 구멍 직경 0.50 μ m, 다공도 78%, 막두께 75 μ m 이었다. 또, 도 3 에 나타내는 주사형 전자현미경 사진의 화상해석에 의해 다공성막(2)의 상대 누적 세공 분포를 구하였더니, $D_{90}/D_{10}=3.1$ 이었다. 그리고, JIS-K3832(ASTM F316-86)에 규정되는 이소프로필알코올의 버블 포인트는 6.3×10^{-2} MPa 이상이었다.

아크릴 수지로 만든 판(1), 다공성막(2), 아크릴 수지로 만든 판(3) 및 아크릴 수지로 만든 판(4)을 순서대로 적층하고, 시판되는 클램프로 네 변을 균등한 힘으로 조여 고정하였다. 제작된 장치는 미리 물을 공급함으로써 액이 누설되지 않는 것을 확인하였다.

(3)(유화)

(2)에서 제작한 유화장치를 수평면과 수직으로 두어 사용하고, 노즐 A 로부터 (1)에서 제조한 계면활성제를 용해한 n-데칸을 공급하여 하방에서 상방으로 흘러 보내고, 노즐 C 로부터 (1)에서 제조한 규산나트륨 수용액을 공급함으로써, 규산나트륨 수용액이 계면활성제를 용해한 n-데칸 중에 분산되는 W/O 형 에멀전을 연속적으로 제조하여 노즐 B 로부터 그 에멀전을 빼내었다. 이 때, 계면활성제를 용해한 n-데칸의 공급량은 50ml/h 이었다. 실험은 상온에서 행하고 운전시간은 1 시간이었다.

이 때, n-데칸의 흐름의 레이놀즈수는, 유로의 동수 반경: 125 μ m, 선속: 56mm/s, 점도: 8.0×10^{-4} Pa $\cdot$ s 로 계산하였더니 약 25 이며, 층류 상태이었다. 다공성막(2)에 있어서 n-데칸의 흐름의 최상류에 위치하는 부분과 최하류에 위치하는 부분 간의 거리=유로 길이 L=30mm 이고, n-데칸 유로(X)는 직사각형이기 때문에, L 에서의 압력 손실을 식 4 로 계산하였더니 152Pa 이고, 또한 n-데칸의 액 깊이에 기인하는 214Pa 의 압력차가 더해져 함께 366Pa 의 압력차가 발생되었다고 계산된다. 한편, 규산나트륨 수용액측에서는 흐름에 기인하는 압력 손실은 흐름이 느리기 때문에 무시해도 되며, 액 깊이에 기인하는 388Pa 의 압력차만 발생된 것으로 계산된다. 따라서, L 에서는 규산나트륨 수용액을 n-데칸측에 압입할 때의 압력차의 변화는 22Pa 인 것으로 계산된다.

또, 규산나트륨 수용액의 공급량은 0.03ml/h 이고, 다공성막(2)의 표면에서의 흐름 방향의 선속은 다공성막(2)의 단위면적 환산으로 0.00056mm/(s $\cdot$ mm²)이었다.

그리고, 다공성막(2)에서 공급되는 규산나트륨 수용액의 다공성막(2)의 표면에서의 흐름 방향의 선속에 대한 n-데칸의 흐름 방향의 선속 비는 100000 이었다. 고속도 카메라로 유화 모습을 확인하였더니, 규산나트륨 수용액은 다공성막(2)의 출구에서 액적화되어 있고, 또 에멀전 입자는 약 1.5 μ m 의 실질적으로 균일한 입자 직경을 가지고 있었다.

(4)(겔화)

(1)에서 조제한 계면활성제를 용해한 n-데칸을 50ml 의 메스실린더에 넣고 이 용액 속에 탄산가스를 100ml/min 의 공급속도로 넣었다. (3)에서 제작한 W/O 형 에멀전을 연속적으로 그 메스실린더에 공급함으로써 예비 겔화하였다. 생성된 실리카 히드로 겔을 n-데칸으로부터 비중차로 2 상 분리하여 실리카 히드로 겔의 물 슬러리를 얻었다. 이어서, 얻어진 실리카 히드로 겔의 물 슬러리에 0.1 규정의 황산 수용액을 가하여 25 $^{\circ}$ C 에서 pH 9 로 조정한 후, 80 $^{\circ}$ C 에서 1 시간 숙성시켰다. 그 후, 실온까지 방랭하고 다시 20 질량% 의 황산 수용액을 첨가하고 pH 2 로 조정하여 3 시간 정치시켰다. 이어서 여과, 물 세정하고 120 $^{\circ}$ C 에서 20 시간 건조시켜 실리카 다공질 구상체를 얻었다.

(5)(형상 확인)

얻어진 실리카 다공질 구상체는 주사형 전자현미경 사진으로부터 거의 진구상인 것이 확인되었다. 또, 입자의 합계수가 1000 개 이상이 되도록 복수 장의 사진을 사용하여 사진 내에 확인할 수 있는 전체 수를 측정한 결과를 사용하여 입자 직경 분포를 실측하였다. 개수 평균 입자 직경은 1.1 μ m 이고, 표준편차는 0.35 μ m 이었다. 이 때 입자 직경 분포의 표준편차를 개수 평균 입자 직경으로 나눈 값은 0.32 이며, 실질적으로 균일한 입자 직경의 실리카 다공질 구상체였

다.

[예 2]

유화장치를 도 2 와 같이 수평으로 설치하여 유화한 것 이외에는 예 1 과 동일하게 하여 실리카 다공질 구상체를 제조하였다. 유로 길이(L)에서의 n-데칸의 압력차는 예 1 에서 계산한 흐름에 기인하는 152Pa 의 압력 손실만 발생되었다.

얻어진 실리카 다공질 구상체는 주사형 전자현미경 사진으로부터 거의 진구상인 것이 확인되어, 개수 평균 입자 직경은 $1.1\mu\text{m}$ 이고, 표준편차는 $0.47\mu\text{m}$ 이었다. 이 때의 입자 직경 분포의 표준편차를 개수 평균 입자 직경으로 나눈 값은 0.43 이며, 실질적으로 균일한 입자 직경의 실리카 다공질 구상체였다.

[예 3(비교예)]

유화장치로서 토쿠슈키카공업사 제조 분산·유화교반기(상품명: T.K. 필믹스, FM-56-50)를 사용하여 그 유화장치의 용기에 예 1 에서 조제한 n-데칸을 40ml, 규산나트륨 수용액을 10ml 도입하고, 주속 30m/s 로 3 분간 운전하여 W/O 형 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전 입자는 약 $0.8\mu\text{m}$ 의 거의 균일한 입자 직경을 가지고 있었다.

예 1 과 동일하게 하여 겔화 및 형상 확인을 하였더니, 얻어진 실리카 다공질 구상체는 주사형 전자현미경 사진으로부터 거의 진구상인 것이 확인되어, 개수 평균 입자 직경은 $0.51\mu\text{m}$ 이고, 표준편차는 $0.43\mu\text{m}$ 이었다. 이 때의 입자 직경 분포의 표준편차를 개수 평균 입자 직경으로 나눈 값은 0.84 이며, 예 1, 예 2 에서 얻어진 실리카 다공질 구상체와 비교하여 넓은 입자 직경 분포를 가지고 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 실질적으로 입자 직경이 균일한 무기질 구상체를 양호한 생산성으로 안정되게 얻는 것이 가능해진다. 특히, 주사형 전자현미경 사진으로부터 측정한 개수 평균 입자 직경이 $0.05 \sim 20\mu\text{m}$ 이고, 입자 직경 분포의 표준편차를 개수 평균 입자 직경으로 나눈 값이 0.50 이하로 고도로 입자 직경이 균일화된 미소 입자 직경의 무기질 구상체를 얻을 수 있어, 목표로 하는 입자 직경을 크게 벗어나는 큰 입자의 부생성을 방지할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유로 속을 유속 $0.001 \sim 2\text{m/s}$, 그리고 층류 상태로 흐르는 유기 액체 중에, 다공성막을 통해 무기 화합물을 함유하는 수성 액체를 압출하여 W/O 형 에멀전을 형성한 후, 그 W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물을 함유하는 수성 액상체를 고형화하는 것을 특징으로 하는 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 다공성막의 구멍 직경이 $0.01 \sim 20\mu\text{m}$ 이고, 다공도가 10 ~ 90% 이며, 막두께가 1 ~ $2000\mu\text{m}$ 인 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 다공성막으로서 $D_{90}/D_{10} = 2 \sim 10$ 인 것을 사용하는 무기질 구상체의 제조방법으로서, 여기에서, D_{10} 및 D_{90} 은 다공성막 세공의 짧은 직경을 기준으로 한 누적 세공분포 곡선에서, 그 적산량이 짧은 직경 길이가 작은 것부터 누적하여 10% 및 90% 를 차지할 때의 세공 직경을 나타내는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성막으로서 JIS-K3832(ASTM F316-86)에 규정되는 버블 포인트가 $0.001 \sim 1\text{MPa}$ 인 것을 사용하는 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성막이 불소 수지를 주체로 하는 것인 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성막이 금속 분말 또는 금속 섬유의 소결체를 주체로 하는 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 다공성막은 표면이 발수 처리된 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성막의 형상이 시트 형상 또는 중공사상인 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유로의 최상류에 위치하는 부분과 최하류에 위치하는 부분 사이의 상기 유기 액체의 압력 손실이 10 5000Pa 인 무기질 구상체의 제조방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성막이 수평면에 대하여 30 ° 이상의 각도를 갖도록 설치되고, 상기 유기 액체를 상기 다공성막을 따라 하방에서 상방으로 흘려보내는 무기질 구상체의 제조방법.

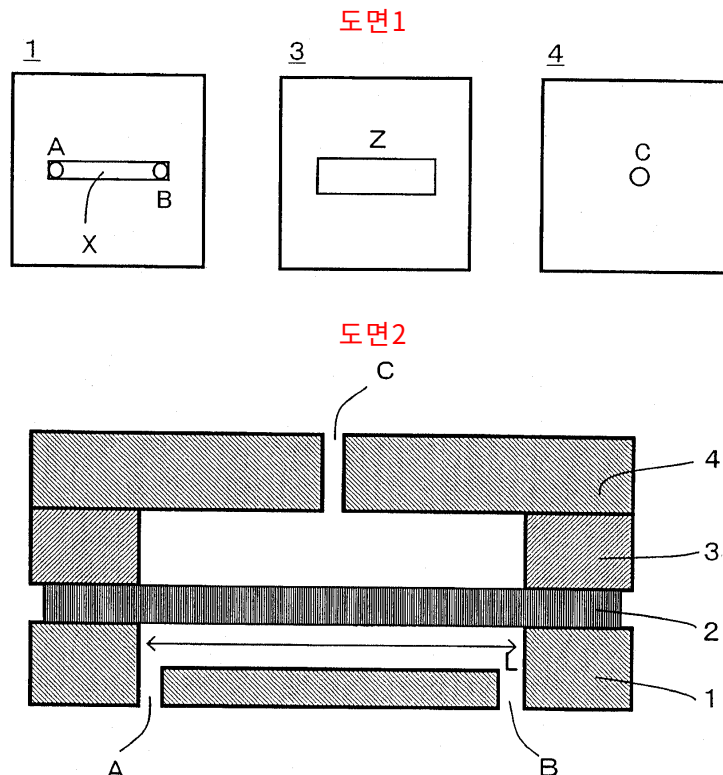
청구항 11.

유로 속을 유속 0.001 2m/s, 그리고 층류 상태로 흐르는 유기 액체 중에, 다공성막을 통해 무기 화합물을 함유하는 수성 액체가 압출되어 W/O 형 에멀전이 형성되고, 그 W/O 형 에멀전 중의 무기 화합물을 함유하는 수성 액체가 고형화되어 무기질 구상체가 형성되도록 구성되는 무기질 구상체의 제조장치로서, 상기 유로의 최상류에 위치하는 부분과 최하류에 위치하는 부분 사이의 상기 유기 액체의 압력 손실이 10 5000Pa 인 무기질 구상체의 제조장치.

청구항 12.

제 10 항에 있어서, 상기 다공성막이 수평면에 대하여 30 ° 이상의 각도를 갖도록 설치되고, 상기 유기 액체가 상기 다공성막을 따라 하방에서 상방으로 흐르는 무기질 구상체의 제조장치.

도면



도면3

