

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C01B 33/26

(45) 공고일자 1995년06월30일
(11) 공고번호 특1995-0007159

(21) 출원번호	특1988-0003663	(65) 공개번호	특1988-0011019
(22) 출원일자	1988년03월31일	(43) 공개일자	1988년10월25일
(30) 우선권주장	소62-76395 1987년03월31일 일본(JP) 소63-67223 1988년03월23일 일본(JP)		
(71) 출원인	미즈자와 카가쿠 코오교오 가부시기가이샤 나까자와 타다히사 일본국 도오쿄오도 주오꾸 니혼바시 무로마찌 4쥬오메 1-21		
(72) 발명자	나까자와 타다히사 일본국 도오쿄오도 메구루꾸 나까레 1쥬오메 12-5 오가와 마사히데 일본국 니이가타켄 시바타시 미도리쥬 2쥬오메 2-7 아베 끼요시 일본국 니이가타켄 시바타시 모도리쥬 1쥬오메 11-19 스즈끼 가즈히고 일본국 니이가타켄 오오야자 미까이찌 49반지 스즈끼 준 일본국 니이가타켄 칸바리꾼 나가쥬마치 와까마쥬쥬 9-19		
(74) 대리인	유영대, 나영환		

심사관 : 임창수 (책자공보 제4030호)

(54) 24면체상 규산질 입자 및 그 제법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

24면체상 규산질 입자 및 그 제법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 의한 활성 아날사임(analcime) 입자(시료 No. 1-4)의 X선 회절도.

제2도는 원료 아날사임형 제올라이트(시료 No. 1-0)인 X선 회절도.

제3도는 원료 아날사임형 제올라이트를 철저하게 산 처리한 것(시료 No. 1-7)의 X선 회절도.

제4도는 원료 아날사임(1), 활성 아날사임((2)-(5)) 및 비정질 실리카 입자의 적외선 스펙트럼 그래프이며, 도면 중의 A는 615cm⁻¹, B는 900cm⁻¹, C는 950cm⁻¹ 및 D는 1000 내지 1130cm⁻¹의 흡수 피크.

제5도, 제6도, 제7도 및 제8도는 각기 시료 No. 1-4, 시료 No. 1-0, 시료 No. 1-7, 시료 No. 4-1 입자의 전자현미경 사진(배율 10,000배).

제9도는 실시예6에서 사용한 실험 장치도이며, ① 스테인레스 극판, ② 리드선, ③ 전류계, ④ 교류 전압계를 나타낸다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규의 입자 형상을 갖는 비정질 실리카, 활성 아날사임 및 그 제조법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 아날사임형 제올라이트로부터의 활성 아날사임 또는 비정질 실리카에 제법에 관한 것이다.

합성 아날사임(analcime)은 이미 공지된 물질이며, 이것은 실리카, 가성 알칼리 및 수산화알루미늄 또는 알루미늄염을 아날사임의 조성에 알맞은 비유로 수열(水熱) 반응시키므로써 얻어지는 것으로 알려져 있다.

또, 상기 합성 아날사임의 내립도(內粒度) 분포가 샤프(Sharp)한 것은 화장품용의 전료(填料), 도료용의 전료, 필름의 점착 방지제, 액체 크로마토용 담체, 액정용 스페이서 등의 용도에 유용하다는 것도 알려져 있다.(예를들면, 특개소 60-186413호 공보).

그러나, 합성 아날사임은 현저하게 불활성한 무기 입자이며, 예를들어 BET 비표면적은 5㎡/g이하이고, 또 90% RH 및 250℃의 분위기 중 48시간의 조건에서 측정된 흡습량도 거의 0이거나 또는 0에 가깝다.

수지류, 고무류, 종이, 기름, 세제, 화장료 등의 각종 제품에 대한 충전제 내지 전제(填劑)의 사용 목적은 매우 다양하지만 대부분 경우, 충전제 내지 전제의 입자는 최소한 약간의 표면 활성을 지니는 것이 요구되고 있다.

예를들어 수지나 고무의 경우에 배합제의 이행(immigration) 방지나 종이의 경우의 잉크 흡수 등이 다.

본 발명자 등은 합성 아날사임을 다음에 상세히 기술하는 일정한 조건하에서 산처리하면, 신규의 특성을 갖는 활성 아날사임이 얻어지는 일 및 합성 아날사임을 철저히 산처리하면, 아날사임에 특유한 24면체 형상을 유지한 비정질 실리카가 얻어진다는 것을 발견했다. 즉, 본 발명의 목적은 활성 아날사임 및 그 제법을 제공하는데 있다.

본 발명의 목적은 특정한 입자 형상, 및 입도를 가지며 또한 낮은 pH와 고체산으로서의 특성을 갖는 활성 아날사임 및 그 제법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 열적으로 안정되어 있으며 또한 전기 점성 향상 작용에도 뛰어난 활성 아날사임 및 그 제법을 제공하는데 있다.

따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 1차 입경이 미세하며, 또한 신규 입자형상의 비정질 실리카 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 수지에 대한 분산성이나 수지와 친숙성이 양호하며, 여러가지 가공시에도 수지와 입자와의 사이의 보이드(void)의 형성이 방지되는 비정질 실리카를 제공하는데 있다.

본 발명에 의하면, 아날사임에 특유한 X선 회절상을 가지며, 또한 각각의 입자가 24면체 내지는 모통이가 둥글게 된 24면체 형상을 갖는 제올라이트 입자를 합성하는 공정과, 이 제올라이트 산처리하여 이 제올라이트 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O의 최소한 일부를 제거하는 공정으로 이루어지는 24면체 내지 모통이가 둥글게 된 24면체의 형상을 갖는 규산질 입자의 제조법이 제공된다.

본 발명의 한가지 양태에 의하면, 3성분 기준으로 SiO₂ 60 내지 95중량%, Al₂O₃ 0.3 내지 20중량%와 Na₂O 0.02내지 11중량%의 화학 조성 ; 아날사임에 특유한 X-선 회절상 ; 및 90% RH 및 25℃의 분위기 중 24시간의 조건으로 측정하여 5내지 30중량%의 흡습량을 가지며 또한 각각의 입자가 24면체 내지는 모통이가 둥글게 된 24면체의 입자 형상과 전자 현미경법으로 측정하여 0.1 내지 50μm의 1차 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 활성 아날사임이 제공된다. 이 활성 아날사임은 제올라이트 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분의 합계 몰수단 0.1 내지 1.2몰 당량의 산을 사용하여 아날사임의 결정 구조가 잔류하는 조건하에 산처리하므로써 얻어진다.

본 발명의 다른 양태에 의하면, X-선 회절학적으로 제올라이트의 산 처리에 의해 얻어진 실질상 비정질 실리카이며, 각각의 입자가 24면체 내지는 모통이가 둥글게 된 24면체의 형상을 하고 있으며 또한 1차 입경이 0.1 내지 50μm의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 비정질 실리카가 제공된다. 상기 비정질 실리카는 산처리를, 제올라이트를 비정질화하는데 충분한 양의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분이 제거되도록, 즉 제올라이트 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O 분당 1.5당량 이상의 산을 사용하여 실시하므로써 얻어진다.

[아날사임형 제올라이트의 제조]

본 발명의 활성 아날사임 또는 비정질 실리카를 제조할 경우, 먼저 아날사임에 특유한 X-선 회절상을 가지며 또한 각각의 입자가 전체적으로 명확한 24면체 내지는 모통이가 둥글게 된 24면체 형상을 갖는 제올라이트 입자를 제조한다.

이와 같은 형상의 아날사임형 제올라이트는 그 자체가 공지된 것이지만 종래의 합성법으로는 아날사임형 제올라이트만을 모두 상기와 같은 형상으로 분산성 좋게 합성되지는 않았었다.

본 발명에 있어서는 규산나트륨 또는 활성 규산겔, 알루미늄나트륨 및 수산화나트륨을, 하기 조건을 만족하도록 혼합하여 알루미늄규산알칼리의 겔을 생성시키고, 이 겔을 균질화한 다음 80℃ 내지 200℃의 온도로 상압 또는 수열 조건하에서 결정화시키므로써 아날사임형 제올라이트를 합성한다.

성 분	물 비	바람직한 물비
Na ₂ O/SiO ₂	0.5-5.0	0.7-3.0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3-50	5-20
H ₂ O/Na ₂ O	20-500	50-200

생성되는 제올라이트를 수세시키고, 다시 소정의 입도에서 분급 조작을 한후, 하기의 산처리 공정을 한다.

본 발명은 상기와 같은 합성된 아날사임형 제올라이트를 사용하여 활성 아날사임을 제조하는 것이지만, 이 아날사임형 제올라이트의 대표적인 화학조성은 다음과 같다.

[아날사임형 제올라이트의 화학조성]

SiO₂ 49 내지 59중량%, Al₂O₃ 21 내지 25중량%, Na₂O 12 내지 14중량%, H₂O(작열감량) 7 내지 10중량%.

[산처리 공정]

본 발명의 제1의 양태에 의하여, 상술한 제올라이트 입자를 산처리하여 활성 아날사임으로 한다.

이 경우, 산처리는 생성물의 결정 유지율이 1 내지 75%, 특히 5 내지 50%가 되도록 하는 것이 좋다. 그러기 위해서는 원료 제올라이트 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분의 합계 몰수당 0.1 내지 1.2 몰당량, 특히 0.3 내지 1.0몰당량의 산을 사용하여 처리를 하는 것이 좋다.

사용하는 산은 무기산이든 유기산이든 별다른 제한없이 사용되지만, 경제적으로는 염산, 황산, 질산, 인산 등의 광산(鑛酸)을 사용하는 것이 좋다. 이들 산은 산 수용액의 모양으로 제올라이트의 중합 내지 알루미늄분의 용출에 사용하는 것이 좋다.

산처리는 결정 제올라이트를 수성 슬러리로 하고, 이 슬러리에 산을 첨가해서 실시하는 것이 좋다. 산의 첨가에 따라 pH는 산성쪽으로 이행하여 일정한 pH값이 되지만 이 pH값이 4이하 특히 2이하가 되도록 산처리를 하는 것이 좋다.

산처리의 다른 조건으로서, 온도는 20 내지 100℃의 범위가 바람직하며, 또 제올라이트 입자의 슬러리 중농도는 5 내지 30중량%의 범위가 적당하다.

상기 산처리는 1단 내지 다단으로 실시되지만, 본 발명에서 이것을 1단으로도 할 수 있는 것이 현저한 특징이다.

본 발명에서 사용하는 산처리 할 아날사임형 제올라이트는 상술한 화학 조성에서 명백한 바와 같이, 산처리에 의해 제거해야 할 나트륨분 및 알루미늄분, 특히 알루미늄분의 함유량이 매우 적다. 이 결과로서 본 발명에 의하면 1단의 산처리에 의해 활성 아날사임을 얻을 수 있다. 반응 시간은 0.5 내지 5시간의 범위가 적당하다.

얻어지는 활성 아날사임 입자는 이것을 수세, 건조하고 또는 다시 필요에 따라 분쇄 분급(分級)을 하며, 다시 필요에 따라 소성하여 최종 제품으로 한다. 이 입자의 표면에는 금속비누, 수지산비누, 각종수지 내지 왁스류, 실란계 내지 티탄계 커플링제(coupling agent), 실리카코팅 등으로 원하는 대로 실시할 수 있다.

본 발명의 다른 양태에 의하면, 상기 아날사임형 제올라이트를 철저하게 산처리하여 비정질 실리카로 한다. 비정질 실리카를 제조하기 위해서는 제올라이트 중에 포함되는 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분을 비정질화가 발생하기에 충분한 양만큼 산처리에 의해 제거할 필요가 있으며, 그러기 위해서는 제올라이트 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분 몰수당 최소한 1.3몰 당량, 바람직하게는 1.5몰 당량 이상의 산을 사용하여 처리하는 것이 좋다. 사용하는 산의 양이 많은 것과 관련하여, 산처리의 도달 pH는 1이하, 특히 0.5 이하로 한다.

다음 산처리 조건은 활성 아날사임 제조의 경우와 같아도 되지만, Al₂O₃ 분 및 Na₂O분의 제거를 촉진하기 위해, 50 내지 100℃의 습도 조건을 이용하는 것이 좋다.

이 경우 상온에서 0.5 내지 2시간 정도 유사한 다음, 70 내지 100℃의 온도로 가온하여 0.5 내지 3.0시간 정도 유지해 두는 것이 적합하다. 이 산처리도 1단 내지 다단으로 할 수 있음은 당연하다. 또, 생성되는 비정질 실리카 입자에는 상술한 후처리를 당연히 할 수 있다.

일반적으로 A형 제올라이트 등에서 비정질 실리카를 제조할 경우에는 다단의 산처리가 필요해진다. 즉 제올라이트 중의 나트륨분을 1단계의 산처리에 의해 제거한 다음, 이 산처리물을 건조 내지 소성하고, 2단 이후의 산처리 의해 알루미늄분을 용출 제거하는 것이다. 이와 같이 다단의 산처리가 필요해지는 것은 A형 제올라이트 등에 있어서는 산처리에 의해 제거하기 어려운 알루미늄분이 다량의 함유되어 있고, 또 입자가 붕괴하기 쉽기 때문이다.

그리고, 본 발명에서 사용하는 산처리 할 아날사임형 제올라이트는 상술한 화학 조성물에서 명백한 바와 같이, 산처리에 의해 제거해야 할 나트륨분 및 알루미늄분, 특히 알루미늄분의 함유량이 매우 적다. 이 결과로서, 본 발명에 의하면 1단의 산처리에 의해 상기 제올라이트의 비정질화에서 충분한 양의 나트륨분 및 알루미늄분을 제거할 수 있게 되는 것으로 생각된다.

또, 본 발명의 산처리시에는 원료 제올라이트의 건조 내지 소성 처리도 특별히 필요하지는 않다. 즉, 원료 제올라이트의 입자 형상이 산처리에 의해 붕괴되는 것을 방지하기 위해, 통상 건조 내지 소성 처리를 하는 것이 필요해지지만, 본 발명에서 사용하는 제올라이트 입자는 24면체 형상이라고 하는 완전한 원에 가까운 형상을 가지고 있으므로 강도가 충분한 만족할 수 있는 것이며, 이 결과로서 건조 내지 소성 처리를 하지 않아도 이러한 입자 형상이 충분히 유지되는 것으로 생각된다.

[활성 아날사임]

본 발명에 있어서는 각각의 입자가 24면체 내지는 모퉁이가 둥글게 된 24면체 형상을 갖는 아날사임형의 제올라이트를 사용하고, 그 결정이 유지되는 범위내에서 이 제올라이트 입자를 산처리하여 나트륨분 및 알루미늄분의 일부를 제거하는 것이 현저한 특징이며, 이것에 의해 적절한 표면 활성을

갖는 활성 아날사임을 얻을 수 있다.

본 발명의 활성 아날사임은 3성분 기준으로 하기 조성(중량기준)을 갖는다.

	일반 범위	적절한 범위
SiO ₂	60-95%	75-90%
Al ₂ O ₃	0.3-20%	1-15%
Na ₂ O	0.02-12%	0.5-5%

상기 활성 아날사임은 아날사임 그 자체에 비해 Al₂O₃ 분 및 Na₂O의 함유량이 적으며, 그것에 수반해서 SiO₂ 함유량이 증대하고 있다. 이 조성은 후술하는 결정형, 적외 흡수 스펙트럼, 흡수량, 비표면적 또는 그 밖의 물성과 밀접한 관련이 있다.

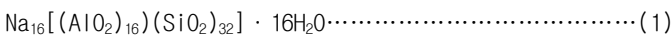
상기 활성 아날사임은 아날사임 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분의 일부가 제거되어 있지만, 아직 아날사임에 특유한 X-선 회절상을 갖는다. 첨부 도면 제1도는 활성 아날사임의 X-선 회절상이며, 제2도는 원료 아날사임 X-선 회절상 및 제3도는 원료 아날사임을 철저히 산처리하여 얻어진 비정질 실리카의 X-선 회절상이다. 이들 도면에서 활성 아날사임은 피크 높이가 감소되고 있다고는 하지만, 아날사임에 특유한 X-선 회절상을 나타내는 것을 알 수 있다.

본 발명의 활성 아날사임은 후술하는 방법으로 측정하여 1.0 내지 75%, 특히 5 내지 50%의 결정 유지율을 나타낸다. 이 결정화도가 상기 범위보다도 낮은 경우에는 아날사임형 제올라이트의 특유한 특징이 상실되며, 한편 결정 유지율이 상기 범위보다도 높은 경우에는 소기의 표면 활성이 얻어지지 않는다.

표면 활성의 정도는 흡수량 또는 BET 비표면적으로 표시된다. 본 발명의 활성 아날사임은 90% RH 및 25°C의 분위기 24시간의 조건에서 측정하여 5 내지 30%, 특히 7 내지 20%의 흡수량을 가지며, 또한 입경에 의해서도 다르지만, 일반적으로 50 내지 500m²/g, 특히 150 내지 400m²/g의 BET비표면적으로 갖는다.

아날사임의 흡수량이 1% 이하이며, 또 그 BET 비표면적이 2m²/g이하이므로 본 발명의 활성 아날사임은 큰 표면 활성을 갖는 것이 명백하다.

아날사임은 전형적으로 식



로 표시되는 화학 구조를 가지며, 결정계는 입방정(立方晶)이며 격자(格子) 경수(a)는 13.72 Å이고, 세공 직경은 2.6 Å으로 제올라이트 중에서도 가장 작다.

상술한 사실에서, 본 발명의 활성 아날사임은 다음의 미세 구조를 갖는 것으로 생각된다. 즉, 각각의 활성 아날사임 입자는 아날사임형 결정 구조의 알루미늄규산나트륨으로 이루어진 핵코어와, 이 핵 주위에 존재하며 치밀한 비정질의 실리카 또는 실리카-알루미나로 이루어진 껍질(Shell)과의 구조를 가지고 있다. 이 때문에 활성 아날사임 입자는 그 표면에 수분을 흡착하는 표면 활성을 가지며 또한 내부에 함유하는 Na₂O분을 서방(徐放)하는 특성을 갖는 것으로 생각된다.

사실, 본 발명의 활성 아날사임은 상술한 양의 Na₂O분을 함유에도 불구하고, 그 수성 분산액은 중성 내지 약산성이며, 1% 수성 현탁액은 4 내지 8, 특히 5 내지 7의 pH를 나타낸다. 또, 상기 활성 아날사임은 고체산으로서의 특성을 가지며, 산 강도 함수가 pKa 4.8의 산량이 0.2 내지 1.0m-mol/g, 특히 0.3 내지 0.8m-mol/g의 범위에 있다.

첨부도면 제6도는 본 발명의 활성 아날사임 입자의 전자 현미경 사진(배율 10,000배)이며, 제5도는 비교를 위해 도시한 아날사임형 제올라이트 입자의 전자 현미경 사진(배율 10,000배)이다.

이들 전자 현미경 사진에서 본 발명의 활성 아날사임 입자는 아날사임형 제올라이트 입자와 같이, 전체적인 형상이 완전한 구에 가까운 24면체 내지는 모퉁이가 둥글게 된 24면체로 되어 있는 것을 알 수 있다.

본 발명의 활성 아날사임은 각 입자의 각각이 상기와 같이 명확한 입자 형상을 가지고 있으면서, 그 일시적 입경이 0.1 내지 50μm, 특히 0.3 내지 30μm이 비교적 작은 입경으로 유지되고 있는 것도 특징의 하나이다.

1차 입경이 상기 범위보다도 작을 경우에는 2차 응집 경향이 생기므로 바람직하지 못하며, 또 입경이 상기 범위보다도 클 경우에는 수지 충전제나 각종 배합제로서의 용도는 적합하지 않게 된다.

제4도는 원료 아날사임 및 이 아날사임을 여러가지 산의 양으로 산처리한 것의 적외 흡수 스펙트럼(IR)을 나타낸다. 이 IR에서 원료 아날사임은 파수(波數) 약 950cm⁻¹에 Si(Al)O의 신축 진동에 의거한 피크(C)를 갖지만, 산처리에서는 이 피크가 파수 1000 내지 1130cm⁻¹에 시프트로서 있는 것을 알 수 있다. 또 원료 아날사임은 파수 약 610cm⁻¹로 아날사임 결정에 의거한 특성 피크를 갖지만, 산처리의 정도와 함께 이 피크가 작아진다는 것이 명백해진다.

본 발명의 활성 아날사임은 그 입자 형상이 완전한 원에 가까운 24면체 내지는 모퉁이가 둥글게 된 24면체 형상을 가지고 있으므로 구상 입자로서의 특성, 즉 분입체로서의 양호한 유동성, 큰 밀도, 및 수지 등에 대해 뛰어난 분산성을 갖는다.

또 본 발명의 활성 아날사임에 있어서, 본질적으로 그 입자 향상이 완전한 원이 아니라 다면체인 것은 이 입자와 다른 물질과의 계면적 특성에 커다란 영향을 미친다.

예를 들면, 본 발명의 입자를 수지에 배합하여 성형했을 경우 수지와 입자표면이 서로 맞물리기 때문에, 이 필름을 연신 조작 등에 이용했을 경우에도 보이드 등의 형성이 적어져, 피시아이(fishey e)가 거의 없는 투명성 등이 뛰어난 필름을 부여하게 된다.

또한, 본 발명의 활성 아날사임이 상술한 바와 같은 명확한 입자 형상을 갖는 것을 각각의 입자가 응집하기 어려우며, 샤프한 입도 분포를 갖는 것이 가능해진다.

이 활성 아날사임은 용도에 따라 1차 입격이 매우 균제(均齊)하여 분포가 샤프한 상태에서도 사용할 수 있고, 또 1차 입격이 넓은 범위에 걸친 분포를 갖는 상태에서도 사용할 수 있다. 전자의 경우, 이 입자의 0.85 이하, 특히 0.5 이하의 1차 입격의 표준 편차(σ)를 가질 수 있다.

본 발명의 활성 아날사임은 상술한 입자 형상, 입도 특성, 표면 활성, 적당한 pH를 가지므로 여러가지 제품에 대한 충전제, 전제 그 밖의 배합제로서 사용할 수 있다.

예를 들면 본 발명의 활성 아날사임은 여러 가지 수지, 예를 들면 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 결정성 프로필렌-에틸렌공중합체, 이온가교올레핀 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐공중합체 등의 올레핀계 수지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 열가소성 폴리에스테르 ; 6-나일론, 6,6-나일론 등의 폴리아미드 ; 염화비닐수지, 염화비닐리덴수지 등의 함유수지 ; 폴리카본에이트 ; 폴리설폰류 ; 폴리아세탈 등의 열가소성 수지에 배합하여 형성되는 수지 성형품, 예를 들면 2축 연신 필름 등에 슬립성 내지 점착 방지성을 부여하는 목적을 사용할 수 있다.

이 경우, 배합량은 용도에 따라 다르지만 수지당 0.01 내지 5% 특히 0.05 내지 1%로 배합하는 것이 좋다.

또 성형용 열경화형 수지나 피복 형성용 도료에 대한 충전제 내지 보강제, 나아가서는 세라믹스 기재(基材)로서의 용도에 제공할 수도 있다.

또한, 이 구상 입자는 통상의 제올라이트와는 전적으로 달라, 중성 내지 약산성의 pH를 나타내며, 또한 Na^+ Al^{+3} 등의 누출이 없으므로 파우더 화운데이션(powder foundation), 액상(페이스트) 화운데이션, 베이비파우더, 크림 등의 여러가지 화장료 기재(基劑), 의약, 농약, 향료, 방향제 등을 담지시키기 위한 담체로서 유용하며 또한 각종 크로마토그래피용 담체로서의 용도에도 공급할 수 있다.

본 발명의 활성 아날사임은 후술하는 방법으로 측정하여 0.1mA이하의 교류 전기 전도를 나타내며, 이 전류가 장시간의 통전에 걸쳐서 지속된다고 하는 특성이 나타난다.

아날사임 그 자체, 또는 아날사임을 철저히 산처리하여 비정질화한 것은 모두 상기 범위보다도 높은 교류 전기 전도를 나타내고 종래의 전기 점성 유체에 사용되고 있는 실리카 또는 실리카 알루미늄 나겔에서는 전기 전도도의 지속성이 부족하기 때문에 본 발명의 활성 아날사임의 미세 구조와 밀접하게 관련되어 있는 것으로 생각된다. 본 발명의 활성 아날사임은 오르가노폴리실록산 등의 기름에 대해 10 내지 70중량%로 배합하여 전기 점성 유체로서 사용할 수 있다.

[비정질 실리카]

본 발명의 다른 양태에 있어서는 각각의 입자가 24면체 내지는 모통이가 동글게 된 24면체 형상을 갖는 아날사임형의 제올라이트를 사용하며, 이 제올라이트 입자를 산처리하고 나트륨분 및 알루미늄나분을 제거하여 비정질 실리카 입자를 얻는 것이 현저한 특징이다.

즉, 이와 같은 아날사임형 제올라이트 입자를 사용하여 제조된 본 발명의 비정질 실리카는 이 제올라이트 입자와 마찬가지로 전체적으로 명확한 입자 형상을 가지며 또한, 일시적인 입경도 매우 미세한 범위에 있다.

첨부도면 제7도는 본 발명의 비정질 실리카 입자의 전자 현미경 사진(배율 10,000배)이며, 제5도는 비교를 위해 나타난 아날사임형 제올라이트 입자의 전자 현미경 사진(배율 10,000배)이다.

이들 전자 현미경 사진에서 본 발명의 비정질 실리카 입자는 아날사임형 제올라이트 입자와 같이, 전체적인 형상이 완전한 구에 가까운 24면체 내지는 모통이가 동글게 된 24면체로 되어 있는 것을 알 수 있다.

또 제3도는 비정질 실리카계 입자의 X-선 회절상($\text{Cu}-\alpha$), 제2도는 아날사임형 제올라이트 입자의 X-선 회절상이다. 또 제4도의 적외선 흡수 스펙트럼에서도 명백한 바와 같이, 철저히 산처리한 것은 도면 중의 (6)에서 볼 수 있는 파수 약 900cm^{-1} (B)에서 비정질 실리카에 의거한 특성 피크를 갖는다. 본 발명의 제품은 아날사임형 제올라이트 입자와 같은 입자 구조를 갖지만, X-선 회절학적으로나 적외선 흡수 스펙트럼(IR)적으로 비정질인 점에서 전혀 다른 것이 명백하다.

본 발명의 비정질 실리카는 각각의 입자가 상기와 같이 명확한 입자 형상을 가지고 있으면서 그 일시적인 입경이 0.1 내지 $50\mu\text{m}$, 특히 $30\mu\text{m}$ 의 비교적 작은 입경으로 유지되고 있는 것도 특징의 하나이다.

1차 입경이 상기 범위보다도 작은 경우에는 2차 응집 경향이 발생하므로 바람직하지 못하며, 또 입경이 상기 범위보다도 클 경우에는 수지 충전제로서의 용도에는 적합하지 않게 된다.

본 발명의 비정질 실리카는 그 제조 조건에 따라서 다르지만 일반적으로 하기 중량 조성을 갖는다.

중량조성

SiO_2

84-99.95

Al ₂ O ₃	0-4%
Na ₂ O	0-0.02%
작열감량	15% 이하

이 비정질 실리카는 그 입자 형상이 완전한 원에 가까운 24면체 내지는 모통이가 동글게 된 24면체 형상을 가지고 있으므로 구상 입자로서의 특성, 즉 분립체로서 양호한, 유동성, 큰 체적 밀도 및 수 지 등에 대해 뛰어난 분산성을 갖는다.

또 본 발명의 비정질 실리카에 있어서, 그 입자 형상이 완전한 원이 아니고 본질적으로 다면체인 것은 이 입자와 다른 물질과의 계면적 특성에 커다란 영향을 미친다.

예를 들면, 본 발명의 입자를 수지에 배합해서 성형했을 경우, 수지와 입자 표면이 서로 맞물리기 때문에, 이 필름을 연신 조작 등에 이용했을 경우에도 보이드 등의 형성이 적어져서 투명성 등이 뛰어난 필름을 부여하게 된다.

또한, 본 발명의 비정질 실리카가 상술한 바와 같은 명확한 입자 형상을 갖는 것은 각각의 입자가 응집하기 어려우며, 샤프한 입도 분포를 가질 수 있게 된다.

이 비정질 실리카는 용도에 따라 1차 입경이 매우 균제하고 분포가 샤프한 상태에서도 사용할 수 있고, 또 1차 입경이 넓은 범위에 걸친 분포를 갖는 상태에서도 사용할 수 있다. 전자의 경우, 이 입자는 0.85 이하, 특히 0.5 이하의 1차 입경의 표준편차를 가질 수 있다.

본 발명의 비정질 실리카는 일반적으로 200 내지 600^{m²}/g, 특히 300 내지 500^{m²}/g의 비표면적을 갖는다. 또, 상기 비정질 실리카는 활성 아날사임에 비해 흡습량이 작아 그 값은 3 내지 10%, 특히 4 내지 8%의 범위 내에 있다.

상기 비정질 실리카는 상기 활성 아날사임과 같은 용도에 사용된다.

[참고예 1]

시판되는 시약인 워터 글래스(water-glass)(3호 규산소다 SiO₂ 27중량%, Na₂O 9.0중량%), 알루미늄나트륨(Al₂O₃ 22.5중량%, Na₂O 15.5중량%), 가성소다를 사용하여 각기 10Kg의 묽은 규산소다액과 묽은 알루미늄나트륨액을 조제했다.

다음에 내용적 약 18ℓ의 스테인레스제 용기 중에서 묽은 규산소다액 5kg와 묽은 알루미늄나트륨액 9kg을 교반하에 천천히 혼합하여, 전체가 균일한 하기 조성몰비(I, II)의 알루미늄규산알칼리겔을 조제했다.

	I	II
Na ₂ O/SiO ₂	1.0	1.0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10	50
H ₂ O/Na ₂ O	70	80

이어서, 상기 알루미늄규산알칼리겔을 내용적 10ℓ의 스테인레스제 소형 압력 용기에 넣고 서서히 승온시켜서 160℃의 온도로 5시간에 걸쳐 결정화를 했다.

이어서 흡인 여과에 의해 모액과 고형분을 분리하고, 충분히 수세하여 얻어진 아날사임형 제올라이트 케이크를 110℃로 24시간 건조하여 얻어진 아날사임을 본 발명의 원료(시료 1-0-I, 1-0-II)로 했다. 시료 1-0-I의 X선 회절도를 제2도 이 입자의 전자 현미경 사진을 제5도, 그리고 분말성상을 제2표에 나타냈다.

[참고예 2]

원료 규산분으로서 스메크로타이트족 점토 광물인 일본국 니가다켄 주조 산산성 배기도를 산처리하여 얻은 미립자의 규산겔을 사용할 기회는 참고예 1과 같이해서 입경 약 3 μ m이고 모통이가 동글게 된 24면체 형상의 아날사임형 제올라이트를 합성했다(시료 2-0).

상기 시료 2.0의 분말성상을 제3표에 나타냈다.

[참고예 3]

시약인 메타규산나트륨(Na₂SiO₂ · 9H₂O), 알루미늄 나트륨을 사용하여 참고예1과 같이해서 하기 조성의 알루미늄규산알칼리겔을 만들고, 하기와 같이해서 이병 약 25-30 μ m의 건조 아날사임형 제올라이트 입자(시료 No. 3-0)을 얻었고, 그 분말성상을 제4표에 나타냈다.

Na ₂ O/SiO ₂	1.3
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6.0
H ₂ O/Na ₂ O	70

[참고예 4]

시판용 워터 글래스 희석액(SiO₂ 10중량%, Na₂O 3.2중량%) 5kg과 시판용 알루미늄나트륨에 가성 소다액을 첨가하여 조제한 희석액(Al₂O₃ 3.0중량%, Na₂O 3.7중량%) 5kg을 내용적 18ℓ의 스테인레스제 용

기속에서 교반하에 천천히 혼합하여, 전체가 균일한 알루미늄규산알칼리겔을 조제했다.

$SiO_2/Na_2O=1.50$ (몰비)

$SiO_2/Al_2O_3=7.0$ (몰비)

$H_2O/Na_2O=90$ (몰비)

이어서, 상기 알루미늄규산알칼리겔을 내용적 10ℓ의 스테인레스제 소형 압력용기에 넣고, 하기 참고예 1과 같이하여 아날사임형 제올라이트형 합성(시료 No. 4-0)이고 그 분말성상을 제5표에 나타냈다.

[실시에 1]

참고예 1에서 얻어진 시료 1-0-I 및 1-0-II분말 각 80g을 각기 1ℓ의 비커에 넣고, 순수한 물 400ml을 첨가하여 자기 교반기로 충분히 분산시킨 다음 순수한 물로 희석한 10% 특급 염산을 시료 1-0-I 분말 중의 Al_2O_3 , Na_2O 분에 대해 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2몰 당량, 및 시료 1-0-I 분말 중의 Al_2O_3 , Na_2O 분에 대해 1.4몰 당량이 되도록 실온에서 각각 천천히 주입·첨가하고 주입·첨가후 30분간 교반한다. 이어서 수조 중에서 천천히 승온하여 92-95℃에서 5시간 처리한다.

다음에 흡인 여과에 의해 모액과 고형분을 분리하고, 모액의 10배량의 순수한 물로 충분히 수세한 다음 110℃의 전기 향온 건조기로 24시간 건조시켜, 소형 에토마이저(atomizer)(샘플·밀)로 분쇄하고 각 몰수로 산처리된 활성 아날사임 입자를 얻었다.

시료 1-0-I을 산처리해서 얻어진 활성 아날사임을 각기 시료 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6으로 하고, 시료 1-0-II를 산처리한 것을 시료 1-7로 한다.

이어서 얻어진 활성 아날사임의 용출성을 평가하기 위해 시료 1-0 및 1-2, 1-4, 1-6의 각 시료 2g을 각기 500ml의 비커에 넣고, 순수한 물 300ml을 첨가한 다음 80℃의 가온하에 5시간 교반 처리하여 용액 중으로의 용출 Al, Na를 원자 흡광법으로 정량하고, 그 결과를 표 1에 나타냈다. 그 결과 활성 아날사임의 Na, Al의 용출량이 매우 적다는 것을 알 수 있다.

[표 1]

시료 No.	1-0	1-2	1-4	1-6
산처리 조건(몰수)	0	0.4	0.8	1.2
Al(ppm)	145	2.0	0.10	0.02
Na(ppm)	336	2.2	0.11	0.01

또한, 시료 No. 1-0, 1-2, 1-3, 1-4, 1-6 및 1-7의 시료에 관한 적외선 흡수 스펙트럼(IR)을 측정하여 첨부하는 도면 제4도에 각각 (1),(2),(3),(4),(5) 및 (6)으로 나타냈다.

그리고, 본 발명에서의 각 항목의 측정은 다음 방법에 따랐다.

[측정법]

(1) 충전밀도

JIS K·6220·6·8에 준해서 측정했다.

(2) 비표면적

카르로엘바사 제품 Sorptomatic Series 1800을 사용하여, BET법에 의해 측정했다.

(3) 흡유량(吸油量)

JIS K5101·19에 준해서 측정했다.

(4) 백색도

JIS P-8123에 준해서 측정했다.

(5) pH

JIS K-5101·24A에 준해서 측정한 5% 서스펜진의 pH 값.

(6) 전자 현미경에 의한 입경

시료 미분말의 적량을 금속 시표판상에 놓고, 충분히 분산시켜 금속 피복 장치(히다치사 제품 E-101형 이온 스퍼터(sputter))로 금속 피복하여 촬영 시료로 한다. 이어서 상법에 의해 주사형 전자 현미경(히다치사 제품 S-570)으로 시야를 바꾸어 수매의 전자 현미경 사진상을 얻는다. 시야의 중의 구상 입자상 중에서 대표적인 입자를 선정하고, 스케일을 사용해서 구상 입자상의 직경을 측정하여, 1차 입자경으로서 표시했다.

(7) X선 회절

시료는 미리 200메쉬의 타일러(Taylor) 표준체를 통과시킨 것을 80℃에서 5시간 전기 저항을 건조기로 건조시킨 다음, 데시케이터 중에서 방출·냉각하고 X선 회절 장치를 사용하여 측정하였다.

[장치]

리카쿠덴키(주) 제품 X-선 회절 장치.

고니오미터 PMG-S2

레이트미터 ECP-D2

[측정조건]

타겟 Cu

필터 Ni

전압 35kV

전류 20mA

카운트풀스케일 4×10^3 C/S

시정수(時定數) 1초

차트속도 1cm/분

스캐닝(scanning)속도 1° /분

회절각 1°

슬릿폭 0.15mm

측정범위 $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$

(8) 화학조성

강열 감량(1g-loss), 2산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화나트륨(Na_2O)의 분석은 JIS M8852에 준거하여 측정했다. 단, 산화알루미늄, 산화나트륨이 미량일 경우는 원자 흡광법도 병용했다.

(9) 흡습량

시료 약 1g을 이미 중량을 측정한 40×40 mm의 칭량병에 넣어 $150^\circ C$ 의 전기항온 건조기로 3시간 건조시킨 다음, 데세케이터 속에서 방출·냉각한다. 이어서 시료의 양의 무게를 정확히 달고, 미리 황산으로 관계습도 90%로 조절한 데세케이터 속에 넣고 24시간 후의 중량 증가를 측정하여 흡습량으로 했다.

(10) 평균 입경

200ml 비커에 시료 1g을 측정하여 넣고, 이것에 탈이온수 150ml을 첨가하여 교반하에서, 초음파로 2분간 분산시킨다. 이 분산액을 콜터카운터(TAII형) 아파쳐튜브 50μ 을 사용하여 측정한다. 누적 분포도에서 평균 입자경으로 구한다.

(11) 산강도

측정은 n-부틸아민적정법에 따랐다.

시료 약 0.5g을 50ml의 공전(共栓)이 달린 3각 플라스크에 넣고, $150^\circ C$ 로 3시간 건조시켜, 중량을 정확하게 구해 둔다. 거기에 증류에 의해 탈수한 특급 벤젠 용액을 약 10ml 첨가하고, 다음에 나타낸 히메트 지시약을 적하하여 산성색을 띠게 했다.

하메트지시약	Ho	산성색	염기성색
메틸레드	4.8	적색	황색

A : 고체산량(mmol/g)

$A = F \times V \times 20 \times W$ F : N/20n-부틸아민의 팩터

V : 적정량(ml)

W : 시료의 중량(g)

그리고, 적정의 종점은 「표준색표」 일본규격협회편(JIS Z-8721 준거)의 색상에 의거하여 정했다.

(12) 결정 유지율

아날사임 결정물의 산처리물인 활성 아날사임의 X선 회절선에 있어서의 먼지수(211), (400) 및 (332)의 3강선의 피크 강도(mm)의 합계치(P_A)로부터 하기식에 의해 결정 유지율(P)을 사출한다.

$$P = P_A / P_{原} \times 100(\%)$$

P_0 : 미처리 아날사임 결정의 3강선 피크 강도의 합계치

(13) 적외선 흡수 스펙트럼(IR)

일본 분코(分光)고교 가부시기가시야 제품의 A 302형의 적외선 흡수 스펙트럼을 사용했다.

상기 측정에서 얻어진 활성 아날사임의 각종 성상을 제2표에 나타냈다.

[실시예 2]

참고예 2에서 얻어진 시료 2-0 분말을 사용하여 실시예 1-1과 같이 0.4-1.2몰까지 산처리한 후, 활성아날사임 입자를 얻었다(시료 2-1,2-2,2-3). 똑같이 하여 그 성상을 제3표에 나타냈다.

[실시예 3]

참고예 3에서 얻어진 시료 3-0분말을 사용하여 실시예 1과 같이 0.4-1.2몰까지 산처리하여 활성 아날사임 입자를 얻었다(시료 3-1,3-2,3-3). 표 4에 그 분말성상을 나타냈다.

[실시예 4]

참고예 4에서 얻어진 시료 3-0분말을 사용하여 실시예 1과 같이 0.4몰당량까지 산처리하고, 모통이 가 등글게 된 24면체의 형상을 한 비정질 실리카를 얻어(시료 4-1) 그 결과를 제5표에 나타냈다. 그리고, 시료 4-1의 전자 현미경 사진을 제8도에 나타냈다.

[실시예 5]

실시예 4에서 얻어진 비정질 실리카 입자(시료 4-1) 50g을 500ml의 비커에 놓고, 순수한 물 300ml을 첨가하여 교반기로 충분히 분산시킨 다음, 시약 특급 염산(36%)을 80ml 첨가하고 서서히 가열하여 60에서 5시간 처리했다.

가열 처리후 기우려 따라서 수세하고, 다시 상기 산처리를 2회 반복한 다음, 상법에 의해 여과, 수세, 건조시켜 미량 분석의 시료로 했다(시료 4-2). 상기 미량분석의 결과를 제6표에 나타낸다.

[제6표]

	시료	4-2
	Ig-loss	7.41중량%
화	SiO ₂	92.56중량%
하	Al	7.6ppm
조	Na	3.1ppm
성	Fe	2.4ppm
물	Mg	2.0ppm
	Ca	1.8ppm

[실시예6]

실시예 1에서 얻어진 시료 1-4의 활성 아날사임을 사용하여 파우더 화운데이션을 만들었다.

성분(A)	부
운모	38부
활석	12부
2산화티탄	18부
착색안료	4부
활성 아날사임	14부
성분(B)	
스쿠알렌	5.0부
라놀린	4.0부
미리스틴산이소프로필	3.0부
계면 활성제	1.0부
향 7로	적당량

성분(A)의 운모, 활석, 2산화티탄, 착색 안료, 활성 아날사임을 해당 부수 칭량 후 스테인레스제 용기에 넣고 충분히 혼합하고 나서, 아도마이저로 분쇄했다. 이어서 헨셀믹서로 충분히 혼합하고, 이 안에 성분(B)의 가열 혼합물을 첨가해서 충분히 혼합하여 제품으로 했다.

얻어진 화운데이션과 활성 아날사임을 포함하지 않는 화운데이션을 20세-50세까지 무작위로 20명에게 의뢰하여 비교 테스트를 한 결과, 일반적으로 활성 아날사임을 사용한 것은 잘 펴고 부드러우며 특히 끝마무리가 깨끗한 것을 알 수 있었다. 또한, 통기성도 양호하다는 평가였다.

[실시예 7]

용융유량(melt flow rate) 1.0g/10분의 폴리프로필렌 수지 100중량부에 2.6-디-t-부틸-p-크레졸 0.10중량부, 스테아린산칼슘 0.05 중량부 및 표 7에 나타낸 시료 0.2부 첨가하여, 각기 슈퍼믹서로 혼합후, 230℃에서 펠레타이즈(pelletize) 했다. 그 밖에 무기 첨가제로서 합성 실리카(Syloid® 244), 탄/칼(에스칼론 #1500)을 첨가한 것 및 실로이드 무기물을 첨가하지 않은 것도 역시 펠레타이즈했다.

다음에 상기 펠렛을 압축기를 사용하여 시트상 필름으로 하고 세로, 가로 6배로 연신하여 25 μ m의 연신필름을 얻었다.

이들 2축 연신 필름에 대해 다음의 측정법으로 투명성, 블로킹성, 피시아이(fish eye)성에 대해 측정하고 그 결과를 표 7에 나타냈다.

(1) 투명성

ASTM · D · 1003에 준거

(2) 블로킹성

필름 2매를 겹쳐 20kg의 하중을 걸어서 40℃의 오븐에서 24시간 방치후, 2매를 벗기는데 필요한 힘을 측정하여 블로킹성으로 했다.

(3) 피시아이

광학 현미경에 의해 400cm²중의 0.1mm 이상의 갯수를 측정하여 구했다.

[실시예 8]

실시예 3에서 얻어진 시료 3-3의 활성 아날사임 입자에 탄소수가 18인 n-파라민을 반응시켜 얻어진 시료에 대해, 고속 액체 크로마토그래피용 충전제로서 사용되는 시판용의 동일 계의 컬럼을 사용하여 비교 평가했다.

먼저 SUB 316 스테인레스제의 내경 7.8mm, 길이 30cm의 컬럼을 컬럼 충전 장치에 세트하고, 충전제 시료를 n-헥산으로 슬러리상으로 한 다음, 400kg/cm²의 압력으로 시료를 컬럼에 증가시켰다. 이어서 실리카계의 충전제를 충전시킨 상기와 동일한 재질, 치수로 이루어진 시판용 컬럼을 표준으로 본 발명의 활성 아날사임을 충전시킨 컬럼에 대해 다음의 실험을 했다.

장치 : 워터즈(Waters) 600A 고속 액체 크로마토그래피(측정조건)

컬럼온도 : 35℃

컬럼압력 : 180psi

이동상 : 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran ; THF)

이동상의 유속 : 1.0ml/분

검출기 : RI(시차 굴절률 검출기)

상기 조건으로, THF 용매에 0.1%의 폴리스티렌을 용해시킨 시료를 마이크론린지로 각각의 컬럼에 주입한 결과, 거의 동등한 크로마토그래피가 얻어졌다.

[실시예 9]

실시예 1 및 2에서 얻어진 시료 No. 1-4, 1-5, 및 2-2의 활성 아날사임 미립자를 각기 분산시킨 유기 매질 슬러리의 점성 특성을 다음 방법으로 조사했다.

용기 내에 단면적 1cm²의 스테인레스제 전극판이 15mm의 간극으로 고정된 5×5×5cm의 수지제 용기(첨부도면 제6도)를 사용하여 상기 활성 아날사임 입자를 실리콘유(신에츠 가가쿠고교(주) 제품 KF-96)에 균질하게 분산시킨 실리콘유 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 상기 용기의 전극판 상한까지 넣은 후, 이어서 40℃의 가온하에 자기 교반기로 교반하면서 2000V의 교류 전압을 극판간에 하전하고, 그때 슬러리 중에 흐르는 전류값과 다음에 나타나는 육안 관찰에 의한 슬러리의 고화도를 평가했다.

또한, 상기 하전 전압을 30분마다 반복 개폐하여, 그때의 슬러리의 유동 고화의 복원성을 경시적으로 평가했다. 평가 결과를 제8표에 나타낸다. 그리고, 본 발명에 의한 활성 아날사임 입자의 점성 특성을 명확하게 하기 위해 제8표에 나타낸 입자를 비교예로서 똑같이 평가했다.

그리고, 고화도는 육안으로 다음과 같이 평가했다.

○ 충분히 고화해서 전극간에서 슬러리가 흐르지 않음.

△ 고화가 약해 전극간에서 슬러리가 흐름.

× 전혀 고화하지 않는다.

[표 2]

시료번호		1-0-I	1-0-II	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
산처리조건(물수)		0	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
충전밀도(g/ml)		1.08	0.01	1.12	1.11	1.16	1.14	1.12	1.06	1.06
비표면적(m ² /g)		1.2	0	68	106	175	274	332	410	390
흡유량(ml/100g)		28	28	26	25	26	26	27	27	
백색도(한티반사)(%)		95	95	95	95	95	95	95	95	
pH(25℃)		9.2	9.2	6.8	6.1	5.5	5.5	5.3	5.4	5.1
전자현미경에 의한 입경(mm)		6-7	6.5	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
결정유지율(%)		100	100	63.8	42.3	23.7	13.9	6.9	2.5	0
흡습량(%) RH90%×24hrs		0.1	0	6.1	7.3	9.6	13.6	17.8	20.1	6.1
평균입경(D ₅₀)(μ)		7.4	7.6	7.4	7.2	7.2	7.1	7.3	7.2	7.2
산강도(meq/g)		0.004		0.296	0.341	0.584	0.704	0.779	0.716	
화학조성(110℃ 건조물 기준)wt%	Ig-loss	7.43	7.51	6.26	8.34	7.98	8.07	8.16	7.10	7.30
	SiO ₂	56.18	56.21	63.41	67.41	73.11	81.10	85.22	92.00	92.48
	Al ₂ O ₃	23.26	23.28	19.97	15.97	12.56	7.47	4.78	0.84	0.19
	Na ₂ O	13.08	13.01	9.24	7.71	5.92	3.20	1.01	1.02	0.00

[표 3]

시료번호		2-0	2-1	2-2	2-3	2-4
산처리조건(물수)		0	0.4	0.8	1.2	1.4
충전밀도(g/ml)		0.84	0.82	0.82	0.83	0.86
비표면적(m ² /g)		1.7	120	286	431	411
흡유량(ml/100g)		34	37	34	35	
백색도(한티반사)(%)		94	94	94	94	
pH(25℃)		9.3	6.3	5.5	5.4	4.7
전자현미경에 의한 입경(mm)		3	3	3	3	3
결정유지율(%)		100	39.1	14.1	1.9	0
흡습량(%) RH90%×24hrs		0	8.5	14.7	19.8	9.3
평균입경(D ₅₀)(μ)		3.6	3.4	3.5	3.4	3.5
산강도(meq/g)		0.003	0.372	0.801	0.740	
화학조성(110℃ 건조물 기준)wt%	Ig-loss	8.18	8.38	8.20	8.01	7.36
	SiO ₂	55.14	70.22	82.22	91.32	92.50
	Al ₂ O ₃	23.12	14.32	6.45	0.66	0.13
	Na ₂ O	13.53	6.76	2.96	0.02	0.00

[표 4]

시료번호		3-0	3-1	3-2	3-3
산처리조건(물수)		0	0.4	0.8	1.2
충전밀도(g/ml)		1.21	1.20	1.25	1.26
비표면적(m ² /g)		0	79	179	290
흡유량(ml/100g)		18	18	17	18
백색도(한터반사)(%)		93	94	94	94
pH(25°C)		9.2	5.5	5.2	4.8
전자현미경에 의한 입경(mm)		25-30	25-30	25-30	25-30
결정유지율(%)		100	55.3	18.6	2.1
흡습량(%) RH90%×24hrs		0	6.9	13.0	17.1
평균입경(D ₅₀)(μ)		32	33	32	32
산강도(meq/g)		0.002	0.203	0.681	0.543
	Ig-loss	8.34	7.91	8.27	8.00
화확조성(110°C	SiO ₂	55.16	66.87	80.05	90.42
건조물 기준)wt%	Al ₂ O ₃	23.04	17.12	7.90	1.28
	Na ₂ O	13.20	7.88	3.66	0.06

[표 5]

시료번호		4-0	4-1
산처리조건(물수)		0	1.4
충전밀도(g/ml)		0.89	0.93
비표면적(m ² /g)		0	405
흡유량(ml/100g)			
백색도(한터반사)(%)			
pH(25°C)		9.4	5.0
전자현미경에 의한 입경(mm)		5	5
결정유지율(%)		100	0
흡습량(%) RH90%×24hrs		0	5.2
평균입경(D ₅₀)(μ)		6.4	6.3
산강도(meq/g)			
	Ig-loss	8.60	7.90
화확조성(110°C	SiO ₂	54.17	92.00
건조물 기준)wt%	Al ₂ O ₃	23.97	0.11
	Na ₂ O	13.24	0.000

[표 6]

번호	시료		첨가량 (중량부)	투명성 (%)	블로킹시에 (kg/10cm ²)	피시아이개 /400cm ²
	시료 No.	처리 조건				
1		미처리	0.20	3.3	0.24	6
2	시료 No. 2-1	400°C×1hr소성	0.20	3.5	0.20	4
3		표면처리*	0.20	2.8	0.22	5
4	시료 No. 2-2	미처리	0.20	3.5	0.20	6
5		400°C×1hr소성	0.20	3.1	0.17	3
6		표면처리*	0.20	2.8	0.22	7
7	합성 실리카		0.20	3.5	0.25	20
8	CaCO ₃		0.20	7.2	0.60	54
9	무첨가			2.0	4.0	-

* 시료 30g을 직경 10cm의 시계접시에 얇게 펴고 소형 분무기로 실란커플링제(일본 유니카사 제품 A-1100을 에탄올로 5배로 희석) 2%를 스파텔로 휘저어 섞으면서 분무한다. 이어서 150°C 전기 항온 건조기로 3시간 처리하여 시료로 했다.

[표 7]

	시료	첨가량 (wt%)	전류량 (mA)	고화도 (겔화도)	지속성 (일)	비고
실 예	1 시료 No.1-4	40	0.01>	0	10<	
	2 시료 No.1-8	''	''	0	''	
	3 시료 No.2-2	''	''	0	''	
	4 시료 No.1-5*1	''	''	0	''	
	5 시료 No.1-5*2	''	''	0	''	
실 예	1 시료 No.1-0	''	5<	0	5반>	전류 지나 치제호름
	2 Na 제올라이트 A	''	''	0	''	''
	3 Na 제올라이트 X	''	''	0	''	''
	4 시료 No.1-7	''	0.001>	×	''	''
	5 실리카겔 분말	30	1	△	1	

*1, *는 실리콘유 슬러지중의 실리콘유에 대해 분산제엠졸 20(요코하마가가쿠사 제품)을 각기 10%, 20% 첨가한 것.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아날사임에 특유한 X-선 회절상을 가지며 또한 각각의 입자가 24면체 내지는 모통이가 둥글게 된 24면체 형상을 갖는 제올라이트 입자를 합성하는 공정과, 이 제올라이트를 산처리하여 이 제올라이트 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O의 최소한 일부를 제거하는 공정으로 이루어진 24면체 내지 모통이가 둥글게 된 24면체의 형상을 갖는 규산질 입자의 제조법.

청구항 2

제1항에 있어서, 아날사임형 제올라이트 SiO₄ 49 내지 59중량%, Al₂O₃ 21 내지 25중량%, Na₂O 12 내지 14중량% 및 H₂O 7 내지 10중량%의 산화물 기준의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 규산질 입자의 제조법.

청구항 3

제1항에 있어서, 산이 염산 또는 황산인 것을 특징으로 하는 규산질 입자의 제조법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제올라이트를 수성 슬러리로 하고, 이것에 산을 첨가하여 산처리를 하는 것을 특징으로 하는 규산질 입자의 제조법.

청구항 5

제1항에 있어서, 산처리를 20 내지 100℃의 온도에서 하는 것을 특징으로 하는 규산질 입자의 제조법.

청구항 6

제1항에 있어서, 산처리를, 제올라이트를 비정질화하는데, 충분한 양의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분이 제거되도록 하고, 또한, 규산질 입자가 비정질 실리카임을 특징으로 하는 규산질 입자의 제조법.

청구항 7

제6항에 있어서, 제올라이트를 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O 분당 1.5몰 당량 이상의 산을 사용하여 산처리를 하는 것을 특징으로 하는 규산질 입자의 제조법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제올라이트 중의 Al₂O₃ 분 및 Na₂O분의 합계 몰수당 0.1 내지 1.2몰당량의 산을 사용하여 아날사임의 결정 구조가 잔류하는 조건하에서 산처리를 하며 또한 규산질 입자가 활성 아날사임인 것을 특징으로 하는 규산질 입자의 제조법.

청구항 9

3성분 기준으로 SiO₂ 60 내지 95중량%, Al₂O₃ 0.3 내지 20중량% 및 Na₂O 0.02 내지 11중량%의 화학 조성, 아날사임에 특유한 X-선 회절상, 및 90% RH와 25℃의 분위기 중 24시간의 조건으로 측정하여 5 내지 30중량%의 흡습량을 가지며 또한 각각의 입자가 24면체 내지는 모통이가 둥글게 된 24면체의 입자 형상과 전자 현미경법으로 측정하여 0.1 내지 50μm의 1차 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 활성 아날사임.

청구항 10

제9항에 있어서, 50 내지 500m²/g의 BET의 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 활성 아날사임.

청구항 11

제9항에 있어서, 1% 고형분의 수성 분산체로 했을때, 고체산으로서의 특성을 갖는 것을 특징으로 하

는 활성 아날사임.

청구항 12

제9항에 있어서, 산강도 함수가 +4.8까지의 산량이 0.2 내지 1.0m-mol/g인 것을 특징으로 하는 활성 아날사임.

청구항 13

제9항에 있어서, 파수 1000 내지 1130cm⁻¹에 Si(Al)O의 신축 진동에 의거한 시프트 피크를 갖는 적외 흡수 스펙트럼을 갖는 것을 특징으로 하는 활성 아날사임.

청구항 14

제9항에 있어서, 0.5이하의 1차 입경의 표준편차(σ)를 갖는 것을 특징으로 하는 활성 아날사임.

청구항 15

제올라이트의 산처리에 의해 얻어진 X-선 회절학적으로 실질상 비정질의 실리카로서, 각각의 입자가 24면체 내지는 모통이가 동글게 된 24면체의 형상을 하고 있으며 또한 1차 입경이 0.1 내지 50 μ m의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 비정질 실리카.

청구항 16

제15항에 있어서, 파수 900cm⁻¹에 비정질 실리카에 특유한 적외 흡수 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 비정질 실리카.

청구항 17

제15항에 있어서, 0.5이하의 1차 입경의 표준편차(σ)를 갖는 것을 특징으로 하는 비정질 실리카.

청구항 18

제9항 기재의 활성 아날사임으로 이루어진 것을 특징으로 하는 무기 충전제.

청구항 19

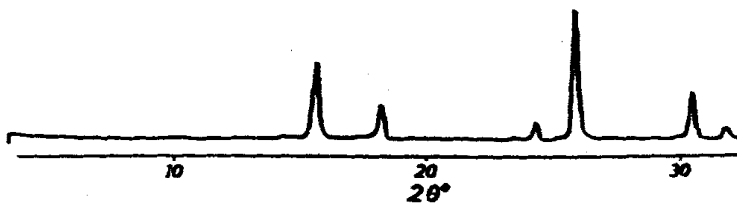
제15항 기재의 비정질 실리카로 이루어진 것을 특징으로 하는 무기 충전제.

청구항 20

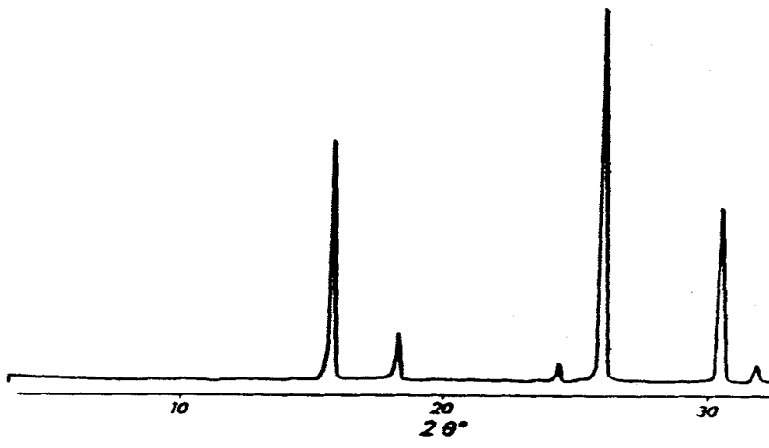
제9항 기재의 활성 아날사임을 함유하는 것을 특징으로 하는 전기 점성 유체.

도면

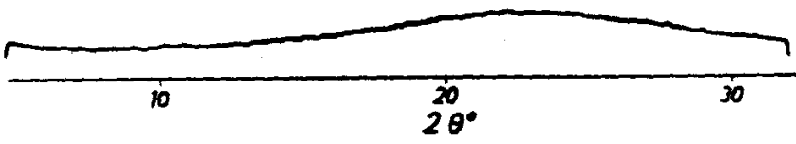
도면1



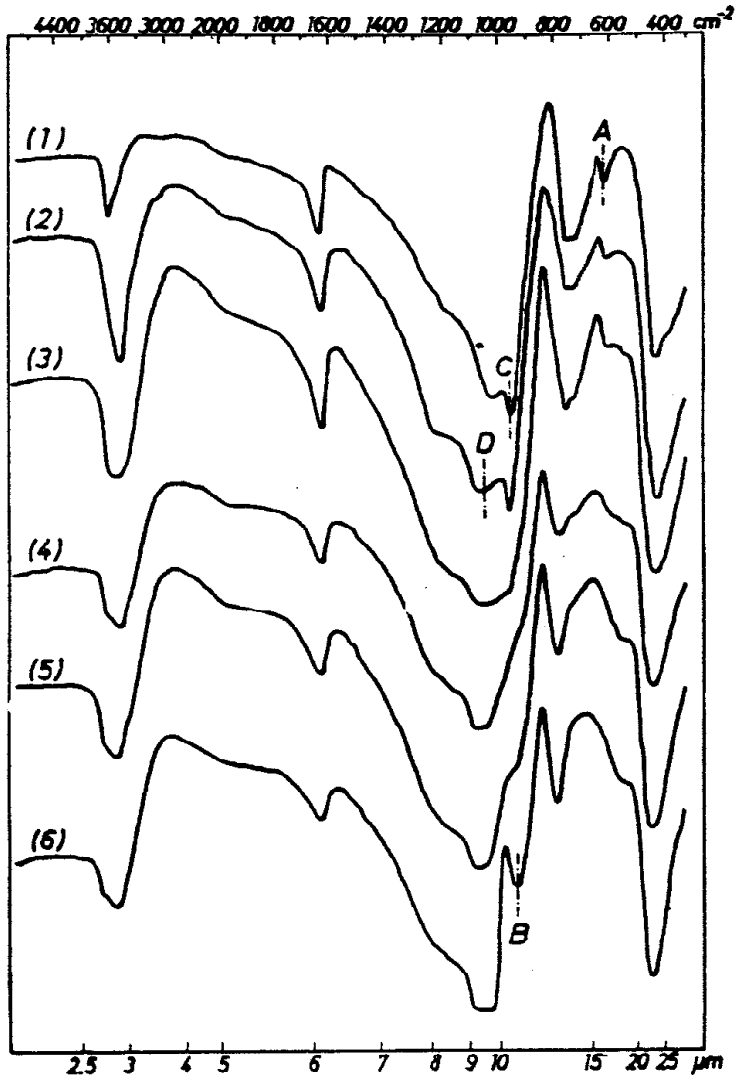
도면2



도면3



도면4



도면5



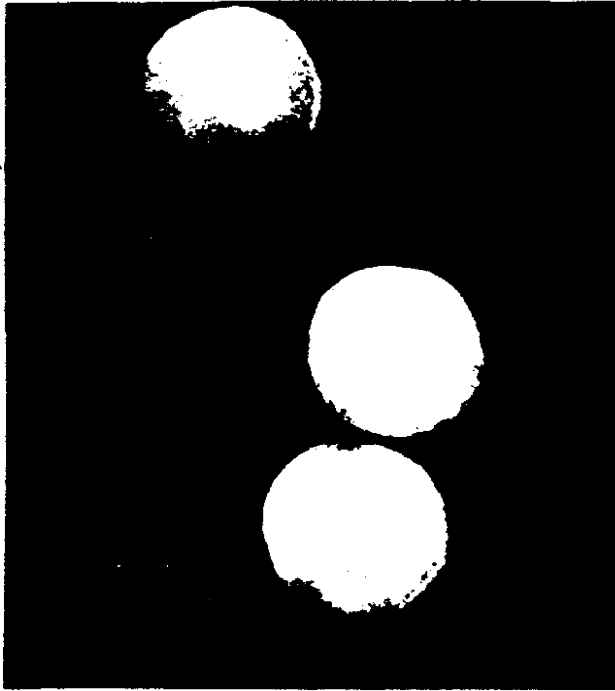
도면6



도면7



도면8



도면9

