

명세서

기술분야

본 발명은 초임계 건조 단계, 가열 처리 또는 화학적 표면처리를 할 필요가 없는 에어로겔, 크세로겔 등을 포함하는 저밀도 겔 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

용어 "겔"은 히드로겔 및 알코겔을 포함하는 습윤 겔, 및 에어로겔 및 크세로겔을 포함하는 습윤 겔로부터 건조된 겔을 포함한다. 용어 "에어로겔"은 미국 특허 제2,188,007호에서 S.S Kistler에 의해 만들어졌으며, 일반적으로 초임계 온도/압력 조건하에서 건조된 겔을 의미할 때 이용된다. 용어 "크세로겔"은 일반적으로 용매의 증발에 의하여 건조된 겔을 의미할 때 사용된다. 겔 조성물은 추가로 다른 성분, 예를 들면 불투명화제 또는 착색제를 포함할 수 있는 겔을 포함하는 조성물을 의미한다.

겔 조성물은 열 및 음향 차단; 촉매 지지체 및 담체; 필터 및 분자체; 유동 조절제; 강화제; 증점제 및 전자공학; 흡착제; 무광제; 입자 첨가제; 막; 여과기; 조사 검출제; 도료; 및 유전체 및 본원에 기재된 및(또는) 당업자에게 공지된 기타 용도를 포함하는 다양한 넓은 용도에 이용된다. 많은 용도에 사용하기 위해서는 저 붕(棒) 밀도 및(또는) 고 표면적, 및(또는) 고 구조물을 갖는 겔 조성물이 더욱 이롭다. 겔 조성물의 붕 밀도는 겔 조성물의 다공성과 관련있으며, 저 붕 밀도의 겔 조성물은 일반적으로 큰 다공성을 갖는다.

겔 조성물은 일반적으로 겔 전구체 및 적절한 용매를 배합하여 졸을 만들고, 졸에서 겔화를 개시하여 고체 겔 구조 및 액체 용매를 포함하는 "습윤" 겔을 형성한다. 그 후, 액체 용매는 제거되어 건조 겔 조성물이 형성된다.

초임계 건조 단계를 이용하여 제조된 에어로겔은 일반적으로 초임계 건조의 사용없이 제조된 앞서 공지된 겔 조성물에 비해 더 낮은 붕 밀도를 가지며, 따라서 많은 용도의 경우에 선택된 겔이 되었다. 그러나, 에어로겔의 제조에 필요한 초임계 건조 단계는 비교적 비용이 많이 들고 복잡한 가공 장비 및 조건의 사용이 요구되어 불리하였다.

초임계 건조를 이용하는 접근법 이외에, 겔을 제조하기 위한 적어도 여러 다른 접근법이 제안되었다.

알렉산더 등의 미국 특허 제2,765,242호에는 표면을 에스테르화 시키기 위하여 고온의 물에서 숙성(aging)시킨 후 비등점보다 현저히 높은 온도의 알콜로 열처리하여 겔을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그 후, 미분이 수득될 때 까지 겔 과립을 밀링(milling)한다. 알렉산더 등의 특허에 개시된 접근법의 단점은 고압 에스테르화 단계의 비용이다.

국제공개 W094/25149호에는 화학적 표면 개질에 의한 크세로겔의 제조 방법이 개시되어 있다. 개시된 화학적 표면 개질제는 식 R_xMX_y (식중, R은 CH_3 , C_2H_5 등과 같은 유기기이고; X는 할로겐이며, M은 Si 또는 Al임)을 갖는다. W094/25149에 개시된 접근법의 잠재적인 단점에는 고비용의 시약 및 반응 부산물의 폐기와 관련된 잠재적인 문제점이 포함된다.

미국 특허 제5,270,027호에는 알칸올아민을 사용하여 실리카 크세로겔을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 개시된 방법은 총 공극 부피가 2 내지 3 cc/g인 크세로겔을 제조한다. 각 과립의 당량 밀도는 0.29 내지 0.37 g/cc이다. 미국 특허 제5,270,027호에 개시된 접근법의 잠재적인 단점에는 공정의 부분으로서 개시된 복잡한 단계, 특히 가열처리 단계가 포함되며, 상기 방법은 특정한 용도에 충분한 낮은 밀도를 갖는 에어로겔 제조에 대해서는 개시하지 않았다.

<발명의 요약>

본 발명은 초임계 건조, 가열 처리 또는 화학적 표면 개질을 할 필요없이 이로온 낮은 붕 밀도를 갖는 겔 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 건조동안 겔의 수축을 최소화하기에 충분한 건조 조건하에서 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법을 제공한다.

첫번째 관점에서, 본 발명은 건조 동안 겔의 수축을 최소화하기에 충분한 300 psia 미만의 압력에서 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는 건조된 겔 조성물의 붕 밀도 및(또는) 탭 밀도 (tap density) (붕 밀도)는 반응용액에서의 겔 고체의 이론 밀도 (이론 밀도)의 115% 이하이다 [(붕 밀도/이론 밀도) \leq 115%].

또 다른 관점에서, 본 발명은 300 psia 미만의 압력에서 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하여 0.27 g/cm³ 이하의 붕 밀도를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법을 제공한다.

추가 관점에서, 본 발명은 300 psia 이하의 압력에서 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하여 0.2 g/cm³ 이하의 탭 밀도를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법을 제공한다.

추가 관점에서, 본 발명은 건조동안 건조제의 화학적 성질이 겔의 수축을 최소화하는 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 이점은 주위 온도 및(또는) 주위 압력에서 상기 방법이 수행될 수 있다는 것이다.

본 발명 방법의 특징 및 이점은 하기에 더욱 자세하게 설명된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 겔 조성물 제조를 위한 본 발명 방법의 실시 양태의 개략도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 한 관점에 따르면, 건조 동안 겔의 수축을 최소화하기에 충분한 건조 조건 하에서 300 psia 이하의 압력, 바람직하게는 100 psia 이하의 압력, 더욱 바람직하게는 30 psia 이하의 압력, 가장 바람직하게는 16 psia 이하의 압력으로 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법이 제공된다. 건조된 조성물의 붕 밀도 및(또는) 탭 밀도는 하기 나타낸 것처럼 반응용액에서의 겔 고체의 이론 밀도의 115% 이하, 바람직하게는 110% 이하, 더욱 바람직하게는 105% 이하이다[(붕 밀도 또는 탭 밀도/이론 밀도) ≤ 115%, 바람직하게는 ≤ 110%, 더욱 바람직하게는 ≤ 105%].

붕 밀도, 탭 밀도 및 이론 밀도는 하기 나타낸 방법으로 결정될 수 있다.

본 발명의 바람직한 생성물은 붕 밀도 0.27 g/cc 이하, 바람직하게는 0.22 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 g/cc 이하, 탭 밀도 0.2 g/cc 이하, 바람직하게는 0.15 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 g/cc 이하를 갖는다.

또 다른 관점에서, 본 발명은 300 psia 이하의 압력, 바람직하게는 100 psia 이하의 압력, 더욱 바람직하게는 30 psia 이하의 압력, 가장 바람직하게는 16 psia 이하의 압력에서 붕 밀도 0.27 g/cc 이하, 바람직하게는 0.22 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 g/cc 이하를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하기에 충분한 건조 조건 하에서 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법이 제공된다.

추가적인 관점에서, 본 발명은 탭 밀도 0.2 g/cc 이하, 바람직하게는 0.15 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 g/cc 이하를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하기에 충분한 건조 조건 하에서 300 psia 이하의 압력, 바람직하게는 100 psia 이하의 압력, 더욱 바람직하게는 30 psia 이하의 압력, 가장 바람직하게는 16 psia 이하의 압력으로 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법이 제공된다.

본 발명 방법은 겔 및 겔 조성물을 취급하기 위한 통상적인 실험실 및 산업적 규모의 혼합 용기 및 장비를 이용하여 수행될 수 있다. 본 발명 방법을 수행하는데 이용되는 특정 장비의 선택은 당업계의 보통의 숙련자의 기술에 있다고 생각되고 따라서 하기에 상세히 설명되지 않는다.

본원에 나타낸 설명 및 실시예로부터 당업계의 보통의 숙련자에 의해 이해될 수 있는 것처럼, 본 발명 방법은 연속식 또는 배치식 공정으로 수행될 수 있다.

본 발명 방법에 적절한 건조제의 화학적 성질에는 동결점에서의 액상 밀도 대 고상 밀도 비($\rho_{\text{액체}}/\rho_{\text{고체}}$ 비), 동결/용융점에서의 증기압, 부피당 증발열, 용융점, 분자량 및 수 용해성이 포함된다. 본 발명 방법에 사용하기 적합한 건조제는 동결점에서의 $\rho_{\text{액체}}/\rho_{\text{고체}}$ 비가 0.95-1.05, 바람직하게는 0.97-1.03이고, 동결/용융점에서의 증기압은 1 Torr 이상, 바람직하게는 10 Torr 이상, 더욱 바람직하게는 25 Torr 이상이다. 바람직하게는, 본 발명 방법에 사용하기 위한 건조제는 추가로 하나 이상의 하기 성질, 즉

200 cal/cc 이하, 바람직하게는 125 cal/cc 이하, 더욱 바람직하게는 100 cal/cc 이하의 부피당 증발열 ($\Delta H(\text{cal/cc}) \leq 200$, 바람직하게는 ≤ 125 , 더욱 바람직하게는 ≤ 100),

건조가 수행되는 온도의 15 °C 내, 바람직하게는 5 °C 내의 용융점,

300 이하, 바람직하게는 100 이하의 분자량, 및(또는)

수 용해성(즉, 물이 건조제에 가용성/상용성이다)을 갖는다.

본 발명 방법의 추가적인 실시 양태는, 건조제가 동결점에서의 $\rho_{\text{액체}}/\rho_{\text{고체}}$ 비 0.95-1.05, 바람직하게는 0.97-1.03, 동결/용융점에서의 증기압 1 Torr 이상, 바람직하게는 10 Torr 이상, 더욱 바람직하게는 25 Torr 이상인, 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함한다. 바람직한 실시 양태에서, 건조제는 추가로 하나 이상의 하기 성질, 즉

200 cal/cc 이하, 바람직하게는 125 cal/cc 이하, 더욱 바람직하게는 100 cal/cc 이하의 부피당 증발열 ($\Delta H(\text{cal/cc}) \leq 200$, 바람직하게는 ≤ 125 , 더욱 바람직하게는 ≤ 100),

건조가 수행되는 온도의 15 °C 내, 바람직하게는 5 °C 내의 용융점,

300 이하, 바람직하게는 100 이하의 분자량, 및(또는)

수 용해성(즉, 물이 건조제에 가용성/상용성이다)을 갖는다.

건조제의 동결/용융점에서의 증기압은 겔 고체가 건조되는 속도와 관련된다. 승화(건조) 속도는 고-증기 계면에서의 증기압에 직접 비례한다. 증기압이 낮으면, 건조 속도는 동결 속도 이하에서 계면 온도를 유지하는데 불충분하다. 본 발명 방법에서의 사용을 위한 바람직한 건조제는 동결/용융점에서의 증기압 1 Torr 이상, 바람직하게는 10 Torr 이상, 더욱 바람직하게는 25 Torr 이상을 갖는다.

액체를 제거하기 위해 "습윤" 겔에 공급되어야 하는 에너지의 총량은 건조제의 부피당 증발열 성질에 직접 비례한다. 본 발명 방법에서 증기는 승화될 수 있지만, 공정 경로가 액체에서 고체로, 고체에서 증기

일 지라도 실질적인 에너지는 액체에서 증기로의 상전이다. 본 발명 방법에 사용하기 위한 바람직한 건조제는 200 cal/cc 이하, 바람직하게는 125 cal/cc 이하, 더욱 바람직하게는 100 cal/cc 이하의 부피당 증발열 성질을 갖는다.

건조제의 용융점은 본 발명 방법의 건조 단계가 수행되는 온도 조건에 영향을 준다. 바람직하게는 건조 동안의 온도 조건은 건조제의 동결/용융점의 15 °C 내, 바람직하게는 5 °C 내이다. 가공을 용이하게 하기 위해, 본 발명 방법이 주위 온도 근처에서 수행되는 것이 바람직하고, 따라서 건조제의 동결/용융점은 주위 온도의 15 °C 내, 바람직하게는 5 °C 내이다.

건조제의 분자량은 일반적으로 건조제의 동결/용융점에 영향을 준다. 건조제가 금속 산화물 및 유기-금속 산화물의 공극에 있는 경우, 용매의 분자량이 지수적으로 증가하면서 동결점은 감소한다. 따라서, 본 발명 방법에 사용하기 위한 바람직한 건조제는 분자량 300 이하, 바람직하게는 분자량 100 이하이다.

본 발명 방법에 사용하기 적합한 건조제의 예를 하기 표에 나타내었다. 본 발명 방법에 사용하기 위한 바람직한 건조제는, 다른 건조제와 비교시 용융/동결점에서의 높은 증기압으로 인해서 t-부탄올(동결점에서의 $\rho_{\text{액체}}/\rho_{\text{고체}}$ 비 1.00)이다.

건조제	용융점에서의 V.P.(torr)	용융점 (°C)	$\Delta H(\text{cal/mol})$	MW	$\Delta H(\text{cal/cm}^3)$	건조제 중 용해도 (g H ₂ O/100 g)
t-부탄올	44	25.5	9330	74.1	99.3	∞
CCl ₄	8	-23	7170	153.8	73.8	∞
포름산	18	8	5240	46.0	139.6	∞
1,4 디옥산	17	12	8690	88.1	101.9	∞
염화 t-부틸	25	-25	6550	92.6	59.6	매우 낮음
시클로헥산	40	7	7160	84.1	66.3	매우 낮음
p-크실렌	4	13	8500	122.2	59.9	매우 낮음
아세트산	9	17	5660	60.1	98.8	∞

V.P.=증기압, ΔH =증발열, $\Delta H(\text{cal/cm}^3)$ =부피당 증발열, MW=분자량

습윤 겔을 건조하는 통상적인 방법은 액-증기 계면을 발생시키는 증발에 의해 액체 용매를 제거하는 것이다. 증발을 위한 구동력은 액-증기 계면에서의 용매의 증기압보다 시료위의 기상에서의 용매의 더 낮은 증기압이다. 이 구동력은 온도를 증가시키거나 진공 또는 운반 기체를 사용하여 기상 증기압을 낮춤으로써 획득될 수 있다. 액체의 표면 장력의 결과로서, 계면은 커브 형태이고 건조되는 물질의 수축을 초래할 수 있는 공극 벽에서 모세관 압력을 발생시킨다. 계면이 발생시키는 이 모세관 압력의 크기는 공극 크기에 반비례한다. 겔 및 미분(1-100 nm)의 공극 크기의 경우, 이 모세관 압력은 수 천 기압을 초과할 수 있다. 용매 증발 동안, 이 시료는 물질의 강도가 모세관 압력에 저항하기 충분할 때 까지 계속해서 수축한다. 이 수축으로 인해, 건조된 겔 조성물은 수축의 없는 경우의 건조된 겔 조성물 보다 더 높은 벌크 밀도를 가지므로, 겔 조성물이 특정 용도에 불리하게 된다.

초임계 건조 단계를 이용하여 제조된 에어로겔은 일반적으로 초임계 건조의 사용없이 제조된 앞서 공지된 겔 조성물에 비해 더 낮은 붕 밀도 및 더 높은 표면적을 가지며, 따라서 많은 용도의 경우에 선택된 겔이 되었다. 초임계 건조에서, 공극 유체의 온도는 임계 온도 및 압력을 초과할 때 까지 가압하에서 증가된다. 이 경우, 액-증기 계면이 발생하지 않으며 따라서 수축을 피한다. 그러나, 에어로겔의 제조에 필요한 초임계 건조 단계는 비교적 비용이 많이 들고 복잡한 가공 장비 및 조건의 사용이 요구되어 불리할 수 있다.

겔 조성물의 제조의 또 다른 가능한 접근법은 습윤 겔로부터 액체 용매를 동결 건조하는 것이다. 동결 건조에서, 고체를 함유하는 액체가 먼저 동결된다. 시료에 대한 압력을 낮추어서 승화에 의해 동결된 액체를 제거한다. 동결 건조의 경우, 유일하게 고-증기 계면 만이 존재하고 수축은 일반적으로 무시할 수 있다. 그러나, 탄력성이 있는 물질, 작은 공극 크기를 갖는 물질 또는 미분을 건조하는 경우, 동결 건조의 이용은 일반적으로 수축 및 물질 변형을 초래한다. 공극 내의 유체의 동결점은 벌크 액체의 동결점 보다 더 낮다. 따라서, 시료가 냉각될 때, 먼저 시료 외부에서 동결이 발생한다. 액체는 공극에서 인출되어 계속해서 동결되며, 시료에 용매 증발에 유사한 압축력을 발휘한다. 시료가 이 압축력에 저항할 정도로 충분히 강하지만 하면 수축은 정지된다.

본 발명 방법은 상기 설명된 방법 및 건조 방법과 상이하다. 본 발명에 따라, 건조 전에, 겔 줄내의 액체는 본원에서 설명된 성질을 갖는 건조제를 포함한다. 그 후, 건조제의 성질과 관련하여 겔 조성물 고체의 수축을 최소화하는 조건하에서 "습윤" 겔이 건조되어 겔 조성물이 생성된다. 습윤 겔 조성물이 건조제 이외에 다른 용매를 포함하는 경우, 습윤 겔내의 액체는 상기 설명된 성질을 갖는 건조제로 대체된다.

겔의 건조는 다양한 공정 경로를 이용하여 달성될 수 있다. 일반적으로, 본 발명 방법에서 건조는 건조제의 동결점 위의 온도에서 개시되는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔 조성물은 대략적으로 건조제의 동결점 이상의 온도에 있는 건조기에 위치된다. 그 후, 진공을 이루거나 시료에 운반 기체를 유동시켜, 급속한 건조를 개시할 수 있다. 바람직하게는, 건조 조건은 증기-액 계면이 건조제의 동결점 이하로 급속히 냉각되도록 유지된다. 이것은 겔 고체내의 동결된 "크러스트"의 형성을 초래하며, 이는 액-고 및 고-증기 계면이 있거나 액-증기 계면은 적거나 없다는 것을 의미한다. 건조는 연속적인 증기 제거에 의해 계속된다. 계면

온도가 액체의 동결점 이하로 유지되는 동안에도 건조기의 온도는 증가될 수 있다. 계면 온도(고체는 완전히 포화되어 있다고 가정하면)는 시료로의 에너지 전달 속도 및 시료로부터 증기의 물질 전달과 관련이 있다. 평형에서, 계면 온도는 소위 습구 온도이고, 하기 식으로 부터 계산된다.

$$h(T_{\text{건조기}} - T_{\text{습구}}) = DHk_g(P_{\text{건조기}} - P_{\text{계면}}) = DHk_g(P_{\text{건조기}} - F(T_{\text{계면}}))$$

식중,

h =열 전달 계수

$T_{\text{건조기}}$ =건조기 온도

DH =증발 잠열

k_g =물질 전달 계수

$P_{\text{건조기}}$ =건조기에서 용매의 분압

$P_{\text{계면}}$ =계면 온도 $T_{\text{습구}}$ 에서의 용매의 증기압

본 발명 방법에서, 계면에서의 습구 온도는 바람직하게는 건조기 온도(습윤 겔이 건조되는 주위의 온도)보다 더 낮다. 분압 구동력이 증가하면서, 건조기와 습구 온도 간의 온도차는 증가한다. 건조 속도 및 증발열의 조합은 계면 온도를 동결점으로 낮추기에 충분해야 한다. 건조의 나중 단계에서, 고체 내의 열 및 물질 전달 저항성이 증가되면 건조기 온도가 더 높아지기 때문에, 여전히 동결점에 있는 계면 온도와 함께 건조기 온도가 증가될 수 있다.

본 발명 방법을 이용하여 실리카, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 다른 금속 산화물 및(또는) 유기-금속 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 겔 조성물을 제조할 수 있다. 겔 조성물은 추가로 탄소성 물질, 철 산화물, Al_2O_3 , $FeTiO_3$, ZrO_2 을 포함하는 충전물질 및(또는) 당업계에 공지된 다른 충전 물질을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 탄소성 물질은 카본 블랙, 활성 탄소, 흑연, 카본 블랙과 금속 산화물(예를 들면, 실리카)을 포함하는 복합재, 및 그러한 탄소성 충전 물질을 포함하는 블렌드를 포함한다. 바람직한 카본 블랙은 질소 표면적(N_2SA) 10 m_2/g 이상, 바람직하게는 15 내지 500 m_2/g 이다.

실리카를 포함하는 겔 조성물을 제조하기 위한 본 발명 방법의 실시 양태의 개략도를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것처럼, 본 발명 방법의 실시 양태의 공정 단계는 겔 전구체를 포함하는 용액의 초기 겔화 후 수행될 수 있다.

겔 전구체는 하기와 같이 당업계에 공지된 산화물, 중합체 및 미립자 겔 성분을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

금속 산화물 겔 성분	겔 전구체로서의 형태
SiO_2	알콕시드, 규산염 조성물, 콜로이드, 열분해, 규소 할로겐화물
TiO_2	알콕시드, 콜로이드, 열분해, 티탄산염 조성물, 티타늄 할로겐화물
Al_2O_3	알콕시드, 콜로이드, 알루미늄산염 조성물, 염, 열분해, 알루미늄 할로겐화물
ZrO_2	알콕시드, 콜로이드, 지르콘산염 조성물, 염, 열분해, 지르코늄 할로겐화물
금속 산화물 복합재	상기 전구체의 배합물
유기-금속 산화물	상기 전구체의 유기-금속 형태

금속 산화물 복합재는 금속 및(또는) 유기-금속 산화물의 배합물을 포함하는 복합 물질을 가리킨다. 유기-금속 산화물이라는 용어는 금속 산화물, 및 추가적으로 다른 화학 기를 포함할 수 있는 유기 물질(즉, CH_x 기를 포함하는 물질)을 포함하는 조성물을 가리킨다.

특정 겔 전구체의 선택은 소망되는 유형의 조성물을 기준으로 한다. 특정 용도를 위한 바람직한 겔 성분은 바람직한 전구체 또는 형태인 규산나트륨과 함께 SiO_2 이다.

초기 겔은 원액으로부터 제조할 수 있다. 원액은 겔 전구체와 용매를 함유할 수 있다. 각 성분의 양은 최종 겔 조성물에서 요구되는 밀도와 구조에 따라 달라진다. 적합한 용매는 특정 겔 전구체에 따라 달라진다. 규산나트륨 전구체의 경우 바람직한 용매는 물이다. 원액은 겔 전구체와 용매를 혼합함으로써 제조할 수 있다.

유리하게는 최종 겔 조성물에서 저밀도를 성취하기 위하여 충분히 작은 중량%의 고체를 함유하여 본 발명의 공정을 수행한 후 최종 겔 조성물에서 요구되는 밀도를 성취할 수 있는 용액을, 최종 겔 조성물에서 저고체 농도가 유지되게 하는 방식으로 졸-겔 가공 기술을 사용하여 가공함으로써 초기 겔화 단계를 수행할 수 있다. 특히 초기 겔화 단계는 겔 전구체, 또는 겔 전구체와 추가의 고체, 예를 들어 불투명체를 함유하는 용액에서, 최종 겔 조성물에서 원하는 고체 농도를 성취할 수 있는 초기 고체 농도에서 겔화를 개시함으로써 수행할 수 있다.

당 업계의 숙련자가 알고 있듯이 예를 들어 겔 전구체 및 불투명제 고체를 함유할 수 있는 용액의 고체 농도는 최종 조성물에서 요구되는 밀도를 성취할 만큼 충분하다. 본 발명의 조성물의 바람직한 제조 방법에서 용액의 고체 농도는 최종 조성물에서 바람직한 저 봉 밀도를 얻기 위하여 10% 이하, 바람직하게는 8% 이하이다.

겔 조성물을 제조하는 통상의 방법, 예를 들어 통상의 졸-겔 가공 기술을 사용하여 겔 성분을 함유하는 용액을 제조하고, 초기 겔화를 수행할 수 있다. 특히 본원의 실시예에 공개된 방법으로 겔 전구체를 함유하는 용액을 제조하고 초기 겔화를 수행할 수 있다. 금속 알콕시드, 콜로이드성 현탁액, 및 이들의 배합물 등의 여러 용액을 사용하여 여러 겔화 메커니즘으로 초기 겔화 단계에 도달할 수 있다. 가공 조건, 예를 들어 시간, 온도, pH, 및 공극 유체를 변화시킴으로써 본 조성물의 미세구조를 변경시킬 수 있다.

겔화의 개시는 산 또는 염기를 첨가하여 원액의 pH를 조작하고; 주위 조건을 조절하여 원액의 온도 및 압력을 조작하고; 겔화 촉매, 예를 들어 산 또는 염기를 사용하는 등의 당 업계의 공지된 방식으로 수행할 수 있다.

도 1에 나타낸 바와 같이 pH 조작 및 겔화 촉매 (예를 들어 황산 (H_2SO_4))를 사용하여 겔화한 후, 겔을 세척하여 잔류 염을 제거할 수 있다. 예를 들어 규산나트륨 겔 전구체 및 H_2SO_4 촉매의 경우, 겔화 후에 겔을 물로 세척하여 황산나트륨 (Na_2SO_4)을 제거할 수 있다. 세척 단계는 원하는 양의 염이 제거될 때까지, 예를 들어 액상 중 나트륨 농도가 100 ppm 미만인 시점까지 반복할 수 있다.

세척후 얻은 겔을 물에서 숙성시켜 최종 겔 조성물에서 요구되는 물성을 성취할 수 있다.

도 1에 개략적으로 나타낸 바와 같이 세척 및(또는) 숙성 후 겔에 남아있는 용액을 건조제를 함유하는 용액으로 교환할 수 있다. 교환 단계는 원할 경우 수회 반복할 수 있다. 바람직하게는 교환 단계(들)을 완료한 후 겔 중 출발 용액 (예를 들어 물)을 건조제를 함유하는 용액으로 실질적으로 완전히 대체하였다. 특히 건조제 및 겔 고체를 함유하는 습윤 겔은 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 더 바람직하게는 1 중량% 미만의 물을 함유하는 것이 바람직하다.

건조제 용액은 건조제를 함유하며 용매를 더 함유할 수 있다. 적합한 중간체 및 용매로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-펜탄, n-헥산, 및 n-헵탄이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 건조제 용액은 90 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상의 건조제를 함유할 수 있으며 나머지는 용매 또는 용매의 배합물이다. 본 발명의 방법의 바람직한 실시 형태에 따르면 건조제 용액은 100 중량%의 건조제를 함유한다.

건조제 교환 후, 얻은 겔 조성물을 건조시킨다. 건조 단계는 습윤 겔의 고체 부분의 수축을 최소화하기에 충분한 방식으로 수행한다.

건조 단계를 수행하는 한 가지 적절한 방법은 진공 하, 약 0 psi 내지 건조제의 증기압의 압력 하에, 건조제의 동결/용융점에서 겔 조성물을 건조시키는 것이다.

다른 적절한 방법은 대규모의 제조 공정에서 유리할 수 있는 유동화 베드를 사용하여 겔을 건조시키는 것이다. 일반적으로 유동화 베드 건조는 습윤 겔 조성물을 유동화 베드 반응기에 두고 겔 조성물에 대하여 불활성인 건조 기체를 이 겔 조성물에 통과시킴으로써 행할 수 있다. 유동화를 유지하는 데 필요한 유동화 속도, 기체 스트림 속도는 습윤 겔의 물성 및 부피에 따라 달라지지만 유동화를 유지하기에 충분해야 한다. 기체의 온도는 대략 주위 온도, 예를 들어 16 내지 25°C일 수 있다.

겔 조성물은 건조 후 당 업계의 공지된 방식으로 더 가공시킬 수 있다. 예를 들어 겔 조성물을 밀링 또는 분쇄시켜 겔 조성물을 함유하는 분말을 제조하거나, 겔 조성물을 건조제의 비등점 이상으로 가열하여 잔류 건조제를 제거할 수 있다.

상기에서 논의된 단계 및(또는) 도 1에 개략적으로 나타낸 단계 외에도, 추가의 세척, 건조 및(또는) 숙성 단계가 특정 겔 조성물의 제조가 필요할 경우 본 발명의 방법에 포함될 수 있다. 특히 본 발명의 방법은

건조제로 교환하기 전에 습윤 겔을 세척하는 단계;

건조제 교환 후, 그리고 건조 이전에 습윤 겔을 숙성시키는 단계; 및

습윤 겔 중 유체를 다른 용매로 교환(대체)한 후 유체를 건조제 용액으로 교환하는 단계

중 하나 이상의 단계를 포함할 수 있다. 또한 특정 숙성 단계를 승온 및(또는) 승압에서 수행할 수 있다.

일반적으로 세척 또는 교환 단계는 겔 내의 용액을 다른 용액으로 교환하는 것을 포함한다. 일반적으로 숙성 단계는 특정 온도 및 압력 조건에서 겔 내에 존재하는 용액과 함께, 또는 이 용액 없이 겔을 유지하는 것을 포함한다.

최종 겔 조성물에 요구되는 특성에 따라 건조 전 가열 (또는 열수) 숙성 등의 임의 단계가 본 발명의 방법에 포함될 수 있다.

본 발명의 방법은 또한 넓은 범위의 표면적, 예를 들어 40 내지 1000 m^2/g 을 갖는 겔 조성물을 제조하는데 사용하는 것이 유리할 수 있는데, 특정 표면적을 선택하는 것은 겔 조성물의 의도된 용도에 따라 달라진다. 특히 소망하는 경우 유리하게는 본 발명의 방법으로 BET 표면적이 200 m^2/g 이상, 바람직하게는 400 m^2/g 이상, 더 바람직하게는 500 m^2/g 이상인 겔 조성물을 제조할 수 있다. BET 표면적은 ASTM 시험 방법 D1993을 사용하여 측정할 수 있다.

유리하게는 본 발명의 방법을 사용하여 다공도가 0.86 이상, 바람직하게는 0.91 이상, 더 바람직하게는

0.93 이상인 겔 조성물도 제조할 수 있다. 다공도는 하기의 방법으로 측정할 수 있다.

또한 본 발명의 방법을 사용하여 공극 부피가 3 cc/g 이상, 바람직하게는 4.5 cc/g 이상, 더 바람직하게는 8 cc/g 이상인 겔 조성물을 제조할 수 있다. 공극 부피는 붕 밀도의 역수이며 하기의 방법으로 측정할 수 있다.

또한 본 발명의 방법을 사용하여 친수성 겔 조성물을 제조할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 겔 조성물을 열 및 음향 차단; 촉매 지지체 및 담체; 필터 및 분자체; 유동 조절제; 강화제; 증점제 및 전자공학; 흡착제; 무광제; 입자 첨가제; 막; 여과기; 조사 검출제; 도료; 및 유전체 및 하기에 나타내고(내거나) 당 업계의 숙련자에게 공지된 다른 용도 등의 용도에 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 방법의 특징 및 이점과, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 겔 조성물을 하기 실시예에 더 기술한다.

하기 분석 방법을 사용하여 겔 조성물의 특성을 측정할 수 있으며 이 방법을 하기 실시예에 사용하였다.

<다공도 및 붕 밀도>

겔 조성물의 다공도는 조성물의 붕 밀도를 결정하고 다공도를 하기 방법으로 계산함으로써 측정할 수 있다.

붕 밀도(겔 단일 조각의 밀도)를 결정하기 위해서는 겔을 캐스팅하여 원통형 몰드에서 성형시켰다. 총 겔 부피는 건조 겔의 치수를 물리적으로 측정함으로써 결정하였다. 붕 밀도는 건조 겔을 측정하고 기하학적 부피로 나눔으로써 결정하였다. 붕 유사한 기하학이 유지되지 않았던 경우 또는 상기 방법을 입증할 때 수는 대체법을 이용하였다. 당업계의 통상적인 기술자들에 의해 이해될 바와 같이, 수는 대체 기술은 겔 중의 모든 공극을 완전히 충전시킬 수 없기 때문에, 실제 밀도 계산보다 약간 낮게 결과한다.

수는 대체법에 의해 측정된 겔 조성물의 붕 밀도는 하기와 같이 수행하였다. 깨끗한 비어 있는 유리 셀을 수은으로 특이 높이까지 충전시키고 셀을 측정한다. 이어서, 수은을 제거하고 셀을 다시 측정한다. 이후, 중량이 공지되어 있는 건조 겔 시료를 유리 셀 내에 배치시키고 수은을 이전과 동일한 특이 높이까지 셀에 첨가한다. 수은 및 시료를 함유하는 셀의 중량을 측정한다. 이어서, 두 경우의 수은 중량을 수은 밀도를 기준으로 하는 부피로 전환시킨다. 비어 있는 셀을 충전시키는 수은 부피와 시료를 함유하는 세포를 충전시키는 수은 부피의 차이는 시료 중량을 제한 후에 대체된 부피로서 공지된다. 수은이 시료를 습윤시키지 않기 때문에, 상기 부피는 총 시료 부피와 동일하다. 이어서, 밀도는 시료 중량을 대체된 부피로 나눔으로써 결정된다.

다공도는 미립자 재료 내 및 그 주변 둘다의 시료 부피의 분획, 즉 공극으로서 정의되며, 하기 등식으로 결정될 수 있다:

$$\text{다공도} = 1 - [(\text{다공질 형태의 붕 밀도 측정치}) / (\text{고체 형태의 재료 밀도})]$$

$$(\text{실리카 겔의 경우: } \epsilon = 1 - \rho_{\text{겔}} / \rho_{\text{SiO}_2})$$

재료의 고체 질량 밀도는 재료의 조성물을 참조하여 결정한다. 실리카 겔 조성물의 경우, 불투명화제 없이도 재료의 고체 질량의 밀도는 2.2 g/cc(220 kg/m³)인 실리카 고체 질량의 밀도인 것으로 추정된다. 불투명화제를 포함하는 겔 조성물의 경우, 재료의 고체 질량의 밀도는 각 성분의 밀도의 평균 측정치인 것으로 추정된다. 예를 들면, 실리카 겔 전구체 및 카본 블랙 불투명화제를 포함하는 겔 조성물의 경우, 재료의 고체 질량의 밀도는 실리카의 고체 질량의 밀도(2.2 g/cc) 및 카본 블랙의 고체 질량의 밀도(1.8 g/cc)의 평균 측정치인 것으로 추정된다.

<공극 부피>

겔 시료의 공극 부피는 실리카 겔의 경우 하기 등식을 이용하는 상기 절차로 측정할 때 붕 밀도로부터 계산할 수 있다:

$$\text{붕 밀도} = [1 / (\text{공극 부피} + 1/\rho_{\text{SiO}_2})]$$

<탭 밀도>

겔 시료의 탭 밀도는 하기 절차로 결정하였다. 분석하는 재료 1.0 g을 140 °C 오븐에서 4 내지 6시간 동안 배치시켜 물리적 결합수를 제거하였다. 건조시킨 재료를 가볍게 분쇄시켜 미분을 수득하였다. 이어서, 분말 약 0.1 내지 1.0 g을 측정하였고 100 cc 들이 등급된 측정 실리더로 부어 넣었다. 실리더를 도처에서 가볍게 200배 태핑시켜 재료를 효율적으로 포장하였다. 재료에 의해 채워진 부피를 기록하였다. 탭 밀도는 재료 중량을 채워진 부피로 나눔으로써 수득하였다.

<이론 밀도의 측정>

이론 밀도는 건조 동안 시료가 수축되지 않을 경우 얻어지는 건조 시료의 밀도를 의미한다. 이론 밀도는 용액 중 고체의 함량(중량%의 시료), 시료의 고상 밀도 및 용액 중 액체의 액상 밀도로 계산한다. 습윤 겔의 경우 이론 밀도는 하기 식

$$\text{이론 밀도} = \text{Wt\%}_{\text{고체}} / [\text{Wt\%}_{\text{고체}} / \rho_{\text{고체}} + (100 - \text{Wt\%}_{\text{고체}}) / \rho_{\text{건조제}}]$$

상기 식 중,

Wt%_{고체}는 용액 중 겔 고체의 중량%이고;

$\rho_{\text{고체}}$ 는 겔의 고상 밀도이고;

ρ 건조제는 건조제의 액상 밀도이다.

<카본 블랙 분석>

실시에에서 사용한 카본 블랙의 질소 표면적(N_2SA)(m^2/g 단위로 나타냄)은 ASTM 시험 절차 D3037 방법 A에 따라 결정하였다.

실시에에서 사용한 카본 블랙의 디부틸 프탈레이트 흡수치(DBP)($ml/100 g$ 단위로 나타냄)은 ASTM D2414에서 설명된 절차에 따라 결정하였다.

<카본 블랙 특성>

하기 실시에에서 사용된 카본 블랙 CB-A는 N_2SA 가 $24 m^2/g$ 이며 DBP가 $132 ml/100 g$ 인 Cabot Corporation (미국 매사추세츠주 보스턴 소재)에 의해 제조된 카본 블랙이다.

개질된 CB-A 카본 블랙은 하기 절차를 이용하여 제조한다.

CB-A 20 g을 물 21 g 중의 슬파닐산 10.1 g 및 진한 질산 6.23 g의 용액에 첨가한다. 물 10 g 중의 $NaNO_2$ 4.87 g의 용액을 신속하게 교반되는 혼합물에 첨가한다. 4-술포벤젠디아조늄 수산화물 내부염이 반응계에서 형성되며, 이를 카본 블랙과 반응시킨다. 15분 후, 분산액을 $125^\circ C$ 오븐에서 건조시킨다.

생성된 카본 블랙 생성물을 "개질된 CB-A"로 명명하며 4- $C_6H_4SO_3$ 기가 부착된 카본 블랙이다.

<BET 표면적>

겔 조성물의 BET 표면적은 ASTM 시험 절차 D1993을 이용하여 결정할 수 있다.

<나트륨 분석>

하기 실시에에서 기술한 습윤 겔의 나트륨 함량의 분석은 Orion Research(미국 매사추세츠주 보스턴 소재)에 의해 제조된 모델 710A 나트륨 이온 특이 전극을 이용하여 수행하였다.

<잔류수 함량>

습윤 겔의 잔류수 함량은 Hewlett Packard, Inc. (미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재)가 제조한 Hewlett Packard 모델 5890 기체 크로마토그래피를 사용하여 기체 크로마토그래피하여 측정하였다.

본 발명의 방법의 특징 및 이점을 하기 실시에로 더 예시한다.

<실시에 1 내지 26>

실시에 1 내지 26은 본 발명의 방법 및 비교적인 방법을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법을 예시한다. 본 발명의 방법을 예시하는 실시에는 "실시에 #"로 나타내고, 다른 방법을 예시하는 비교예는 "비교예 #"로 나타내었다.

달리 나타내지 않는 한 본 방법은 미국 뉴 멕시코주 알부퀴크에서의 주위 온도 약 $20^\circ C$, 및 주위 압력 약 12.2 psia에서 행하였다.

각 방법에 사용되는 건조제는 하기 군으로부터 선택하였으며 그의 특성은 하기한 바와 같다.

건조제	용융점 에서의V. P. (torr)	용융점 ($^\circ C$)	ΔH (cal/mol)	MW	ΔH (cal/cm ³)	건조제 중 용해도($H_2Og/100$ g)
에탄올	<0.0000 1	-115	9260	46	158.8	∞
이소프로판올	<0.001	-90	9520	60.1	125.0	∞
t-부탄올	44	25.5	9330	74.1	99.3	∞
아세톤	<0.02	-95	6960	58.1	94.6	∞
물	<5	0	9717	18	539	∞

V.P.=증기압; ΔH =증발열; $\Delta H cal/cm^3$ =부피 당 증발열; MW=분자량

세가지 상이한 기술을 사용하여 습윤 겔을 건조시켰다. 사용된 첫번째 건조 기술은 습윤 겔을 $25^\circ C$ 의 진공 챔버에 두고 진공도를 약 10 torr로 감소시켜 건조시키는 진공 건조법이었다.

사용된 두번째 건조 기술은 습윤 겔을 $140^\circ C$ 로 유지한 오븐에 두는 오븐 건조법이었다.

사용된 세번째 건조 기술은 유동화 베드 건조법이었다. 습윤 겔을 약 250 μm 의 평균 크기로 분쇄시켜 직경이 10 cm인 유동화 베드 건조기에 두었다. 초기 온도가 16 내지 $20^\circ C$ 인 건조 질소 기체를 400 ft³/hr(11.33 m³/hr)의 건조 유속으로 습윤 겔 과립에 통과시켰다. 겔이 건조해지면, 겔 입자를 수집하여 본원에 기재된 기술로 분석하였다.

<실시에 1>

본 실시에에는 실리카 및 카본 블랙을 포함하는 겔 조성물을 제조하는 본 발명의 방법을 예시한다. 사용되는 카본 블랙은 상기의 특성을 가지는 개질된 CB-A이었다.

실리카 원액은 구매 가능한 규산나트륨 (PQ 코포레이션 제품, 몰비가 3.3:1인 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)과 탈이온수를, 규산나트륨에 대한 물의 부피비가 광산으로 중화시킬 경우의 실리카의 중량%가 5%가 되도록 하는 비로 혼합시켜 제조하였다. 농축 황산 (J.T. Baker 98%)을 물로 희석시킴으로써 2M H_2SO_4 로 구성된 별도의 용액을 제조하였다. 이어서 규산나트륨 원액의 분액을 적절한 양의 교반 2M 산에 서서히 첨가하여, 생성된 실리카 졸의 pH가 약 1.3 내지 2.0이 되게 하였다. 이 시점에서 카본 블랙 CB-A를 졸에 첨가하여 전체 고체 함량 (실리카 + 카본)이 5%에서 유지되게 하였으며 카본 블랙의 함량은 총 고체에 대한 %로 15%였다. 규산염의 첨가 속도는 1 ml/분에서 일정하게 유지하였으며 산 용액은 덮개가 덮힌 비이커에서 15°C에서 유지하였다.

겔화는 졸의 pH가 5.0에 도달할 때까지 규산나트륨 용액을 계속 첨가함으로써 행하였다. 이 시점에서 졸을 2 내지 5분 동안 격렬하게 교반하고 이어서 원통형 관에서 주조하였다. 겔화는 5 내지 15분 후에 일어났으며 관 건조를 방지하기 위하여 밀봉하였다. 겔을 주형에서 50°C에서 1 내지 2시간 동안 숙성되게 한 후 떼어내어 탈이온수를 포함하는 밀봉된 관에 두고 실온으로 유지하였다. 신선수를 총 20시간 동안 매 5시간마다 첨가하고 이 시간에 황산나트륨염이 겔로부터 충분히 제거되었는지를 상기 전극을 사용하여 측정하였다. 이어서 탈이온수에서 80°C에서 1시간 동안 겔을 숙성시켰다.

겔을 오븐에서 꺼내어 탈이온수로 수회 행구고 t-부탄올을 포함하는 밀봉된 관에 두고 50°C에서 6시간 동안 공극 유체가 교환되게 하였다. 겔의 잔류수 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 이것을 반복하였다.

이어서 겔을 챔버에 두고 진공 건조시켰다. 생성된 물질의 벌크 밀도는 0.10 g/cm^3 이었다.

이 결과는 본 발명의 방법을 이용하여 벌크 밀도가 0.27 g/cm^3 미만인 겔 조성물을 제조할 수 있다는 것을 나타낸다.

<비교 실시예 2>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 5 부피%에 도달할 때까지 t-부탄올로 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 이어서 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.35 g/cm^3 이었다.

상기 결과는 습윤 겔에서의 증가된 물 함량이 벌크 밀도가 0.27 g/cm^3 미만인 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법의 효능도가 감소할 것임을 제시한다.

<비교 실시예 3>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 에탄올을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복하였다. 이어서 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.34 g/cm^3 이었다.

상기 결과는 바람직한 범위 외의 특성을 갖는 건조제를 사용하는 경우 보다 높은 벌크 밀도 겔 조성물을 얻을 수 있음을 제시한다.

<비교 실시예 4>

단계 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 아세톤을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복하였다. 이어서 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.35 g/cm^3 이었다.

상기 결과는 바람직한 범위 외의 특성을 갖는 건조제를 사용하는 경우 보다 높은 벌크 밀도 겔 조성물을 얻을 수 있음을 제시한다.

<비교 실시예 5>

단계 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 이소프로필 알코올을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복하였다. 이어서 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.32 g/cm^3 이었다.

상기 결과는 바람직한 범위 외의 특성을 갖는 건조제를 사용하는 경우 보다 높은 벌크 밀도 겔 조성물을 얻을 수 있음을 제시한다.

<비교 실시예 6>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. t-부탄올로의 교환 후에 겔을 전형적인 오븐내에 140 °C에서 방치하여 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.33 g/cm^3 이었다.

상기 결과는 t-부탄올 건조제에 의한 오븐 건조가 진공 건조보다 높은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하였음을 제시한다.

<비교 실시예 7>

실시에 6으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 에탄올을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복한 후 겔을 전형적인 오븐내에 140 °C에서 방치하여 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.31 g/cm^3 이었다.

상기 결과는 에탄올 건조제에 의한 오븐 건조가 진공 건조보다 낮은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하였음

을 제시한다.

<비교 실시예 8>

실시에 6으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 아세톤을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복한 후 겔을 전형적인 오븐내에 140 °C에서 방치하여 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.29 g/cm³이었다.

상기 결과는 아세톤 건조제에 의한 오븐 건조가 진공 건조보다 낮은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하였음을 제시한다.

<비교 실시예 9>

실시에 6으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 이소프로필 알코올을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복한 후 겔을 전형적인 오븐내에 140 °C에서 방치하여 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.30 g/cm³이었다.

상기 결과는 이소프로필 알코올 건조제에 의한 오븐 건조가 진공 건조보다 낮은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하였음을 제시한다.

<실시예 10>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 본 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨 및 황산을 배합하여 고체 함량을 5 %에 유지시켰으나, 카본 블랙을 상기 시료에 첨가하지는 않았다. 물을 t-부탄올로 대체한 후 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.09 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 11>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 본 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨 및 황산을 배합하여 고체 함량을 8 %로 조절하였다. 카본 블랙을 상기 시료에 첨가하지는 않았다. 물을 t-부탄올로 대체한 후 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.11 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 12>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 본 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨 및 황산을 배합하여 고체 함량을 10 %로 조절하였다. 카본 블랙을 상기 시료에 첨가하지는 않았다. 물을 t-부탄올로 대체한 후 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.13 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 13>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 본 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨 및 황산을 배합하여 고체 함량을 12 %로 조절하였다. 카본 블랙을 상기 시료에 첨가하지는 않았다. 물을 t-부탄올로 대체한 후 겔을 챔버에 놓고 진공 건조시켰다. 얻어진 물질의 벌크 밀도는 0.15 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 벌크 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 14>

실시에 1로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 물을 t-부탄올로 대체한 후 겔을 유동층 챔버에 놓고 습윤 물질을 통해 건조 질소를 통과시킴으로써 건조하였다. 유입 질소의 온도를 16 내지 25 °C에 유지시켰다. 사용된 질소 유속은 초기 습윤 물질 50 g에 대하여 100 SCFH이었다. 챔버로부터 제거한 후 시료를 대류 오븐에 140 °C에서 1 내지 2시간 동안 방치하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.065 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 15>

실시에 14로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 유입 질소의 온도를 30 °C에 고정하였다. 사용된 질소 유속은 초기 습윤 물질 50 g에 대하여 100 SCFH이었다. 챔버로부터 제거한 후 시료를 대류 오븐에 140 °C에서 1 내지 2시간 동안 방치하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.05 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 16>

실시에 14로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 유입 질소의 온도를 40 °C에 고정

하였다. 사용된 질소 유속은 초기 습윤 물질 50 g에 대하여 100 SCFH이었다. 챔버로부터 제거한 후 시료를 대류 오븐에 140 °C에서 1 내지 2시간 동안 방치하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.085 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시에 17>

실시에 14로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 유입 질소의 온도를 50 °C에 고정하였다. 사용된 질소 유속은 초기 습윤 물질 50 g에 대하여 100 SCFH이었다. 챔버로부터 제거한 후 시료를 대류 오븐에 140 °C에서 1 내지 2시간 동안 방치하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.09 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시에 18>

실시에 14로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 유입 질소의 온도를 60 °C에 고정하였다. 사용된 질소 유속은 초기 습윤 물질 50 g에 대하여 100 SCFH이었다. 챔버로부터 제거한 후 시료를 대류 오븐에 140 °C에서 1 내지 2시간 동안 방치하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.10 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시에 19>

실시에 14로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 유입 질소의 온도를 3 내지 5분 동안 20 °C에 고정된 후 2-3 °C/분으로 증가시켰다. 사용된 질소 유속은 초기 습윤 물질 50 g에 대하여 100 SCFH이었다. 챔버로부터 제거한 후 시료를 대류 오븐에 140 °C에서 1 내지 2시간 동안 방치하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.05 g/cm³이었다.

상기 결과는 낮은 밀도의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<비교 실시예 20>

실시에 10으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 에탄올을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복한 후 유동층 챔버에 놓고 습윤 물질을 통해 건조 질소를 통과시킴으로써 건조시켰다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.252 g/cc이었다.

상기 결과는 바람직한 범위 외의 특성을 갖는 건조제를 사용하는 경우 보다 높은 탭 밀도 겔 조성물을 얻을 수 있었음을 제시한다.

<비교 실시예 21>

실시에 10으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 아세톤을 t-부탄올 대신에 사용하여 물을 세척하여 겔을 유리시켰다. 겔의 잔류하는 물 함량이 약 0.5 부피%에 도달할 때까지 상기 방법을 반복한 후 유동층 챔버에 놓고 습윤 물질을 통해 건조 질소를 통과시킴으로써 건조시켰다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.324 g/cc이었다.

상기 결과는 바람직한 범위 외의 특성을 갖는 건조제를 사용하는 경우 보다 높은 탭 밀도 겔 조성물을 얻을 수 있었음을 제시한다.

<비교 실시예 22>

실시에 10으로부터의 단계를 필수적으로 반복하여 겔 고체 및 물을 포함하는 습윤 겔을 제조하였다. 이어서 습윤 겔을 유동층 챔버에 방치시킴으로써 직접 건조시키고 습윤 물질을 통해 건조 질소를 통과시킴으로써 건조시켰다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.663 g/cc이었다.

상기 결과는 바람직한 범위 외의 특성을 갖는 건조제를 사용하는 경우 보다 높은 벌크 밀도 겔 조성물을 얻을 수 있었음을 제시한다.

<실시에 23>

실시에 10으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 본 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨 및 황산을 배합하고 고체 함량을 5 %에 유지시켰다. 또한, 상기 물질의 함성을 조절하여 졸 22 를 형성한 후 최종적으로 겔로 전환시켰다. 이어서 상기 물질을 합리적인 세척 및 용매 교환 시간 동안 크기를 감소시켰다. 물을 t-부탄올로 대체한 후 겔의 일부를 유동층 챔버에 놓고 습윤 물질을 통해 건조 질소를 통과시킴으로써 건조하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.07 g/cm³이고, 표면적은 826 m²/g이었다.

상기 결과는 낮은 밀도 및 큰 표면적의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시에 24>

실시에 10으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 반복하였다. 상기 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨

및 황산을 배합하였고, 얻어진 고체 함량은 실리카 기재 상에서 8 %이었다. 카본 블랙을 상기 조성물에 포함시키지 않고 겔을 18시간 동안 60 °C에서 숙성시켰다. 모든 기타 단계를 실시예 14와 동일하게 유지하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.09 g/cm³이었고 표면적은 655 m²/g이었다.

상기 결과는 낮은 밀도 및 큰 표면적의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 25>

실시예 10으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 반복하였다. 상기 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨 및 황산을 배합하였고, 얻어진 고체 함량은 실리카 기재 상에서 10 %이었다. 카본 블랙을 상기 조성물에 포함시키지 않고 겔을 18시간 동안 60 °C에서 숙성시켰다. 모든 기타 단계를 실시예 14와 동일하게 유지하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.12 g/cm³이었고 표면적은 655 m²/g이었다.

상기 결과는 낮은 밀도 및 큰 표면적의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 26>

실시예 10으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 반복하였다. 상기 실시예에서 적절한 양의 나트륨은 실리카 기재 상에서 12 %이었다. 카본 블랙을 상기 조성물에 포함시키지 않고 겔을 18시간 동안 60 °C에서 숙성시켰다. 모든 기타 단계를 실시예 14와 동일하게 유지하였다. 얻어진 물질의 탭 밀도는 0.15 g/cm³이었고 표면적은 765 m²/g이었다.

상기 결과는 낮은 밀도 및 큰 표면적의 겔 조성물을 제조하는데 본 발명의 방법을 유동층 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

<실시예 27>

실시예 10으로부터의 단계를 약간을 제외하고는 필수적으로 반복하였다. 본 실시예에서 적절한 양의 규산나트륨 및 황산을 배합하고 고체 함량을 5 %에 유지시켰다. 또한, 상기 물질의 합성을 조절하여 졸 22 μ를 형성한 후 최종적으로 겔로 전환시켰다. 이어서 상기 물질을 합리적인 세척 및 용매 교환 시간 동안 크기를 감소시켰다. 물을 t-부탄올로 대체한 후 겔을 -14 °C에서 1 내지 2일 동안 방치하여 겔을 동결시켰다. 동결된 겔 입자의 일부를 유동층 챔버에 놓고 습윤 물질을 통해 건조 질소를 통과시킴으로써 건조하였다.

얻어진 물질의 탭 밀도는 0.147 g/cm³이었다.

상기 결과는 본 발명의 방법을 동결 건조와 함께 유리하게 이용할 수 있음을 제시한다.

상기 실시예 각각의 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

[표 1]

실시예	비교실시예	겔 조성물 % = 중량%	건조제	건조 기술	벌크 밀도 g/cc	탭 밀도 g/cc
1	-	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	진공	0.10	NM
-	2	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올*	진공	0.35	NM
-	3	5 % (SiO ₂ +CB)	에탄올	진공	0.34	NM
-	4	5 % (SiO ₂ +CB)	아세톤	진공	0.35	NM
-	5	5 % (SiO ₂ +CB)	이소-프로판올	진공	0.32	NM
-	6	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	오븐	0.33	NM
-	7	5 % (SiO ₂ +CB)	에탄올	오븐	0.31	NM
-	8	5 % (SiO ₂ +CB)	아세톤	오븐	0.29	NM
-	9	5 % (SiO ₂ +CB)	이소-프로판올	오븐	0.30	NM
10	-	5 % SiO ₂	t-부탄올	진공	0.09	NM
11	-	8 % SiO ₂	t-부탄올	진공	0.11	NM
12	-	10 % SiO ₂	t-부탄올	진공	0.13	NM
13	-	12 % SiO ₂	t-부탄올	진공	0.15	NM
14	-	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	유동층	NM	0.065
15	-	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	유동층	NM	0.05
16	-	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	유동층	NM	0.085
17	-	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	유동층	NM	0.09
18	-	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	유동층	NM	0.10
19	-	5 % (SiO ₂ +CB)	t-부탄올	유동층	NM	0.05

-	20	5 % SiO ₂	에탄올	유동층	NM	0.252
-	21	5 % SiO ₂	아세톤	유동층	NM	0.324
-	22	5 % SiO ₂	물	유동층	NM	0.663
23	-	5 % SiO ₂	t-부탄올	유동층	NM	0.07
24	-	8 % SiO ₂	t-부탄올	유동층	NM	0.09
25	-	10 % SiO ₂	t-부탄올	유동층	NM	0.12
26	-	12 % SiO ₂	t-부탄올	유동층	NM	0.15
27	-	5 % SiO ₂	t-부탄올**	유동층	NM	0.147
* -물 함량 5 중량%, ** -동결, NM = 측정되지 않음, CB = 카본 블랙 15 중량%						

상기 결과는 각 실시예의 상세한 설명에 논의하였다.

본원에 기재된 본 발명의 형태는 단지 예시하려는 것이고 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아님을 명백히 이해하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

건조하는 동안 겔의 수축을 최소화하기에 충분한 조건하에서 300 psia 이하의 압력으로 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 건조된 겔 조성물의 붕 밀도가 습윤 겔에서의 겔 고체의 이론 밀도의 115% 이하인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 건조 조건이 0.27 g/cc 이하의 붕 밀도를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하기에 충분한 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 건조 조건이 0.2 g/cc 미만의 탭 밀도를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하기에 충분한 것인 방법.

청구항 5

겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조하여 건조제의 동결점에서 $\rho_{\text{액체}}/\rho_{\text{고체}}$ 비가 0.95 내지 1.05 인 건조제를 제거하는 것을 포함하는 겔 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 건조제의 동결/용융점에서의 증기압이 1 Torr 이상인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 건조가 300 psia 이하의 압력에서 수행되는 것인 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 건조 조건이 0.27 g/cc 이하의 붕 밀도를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하기에 충분한 것인 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 건조 조건이 0.2 g/cc 미만의 탭 밀도를 갖는 건조된 겔 조성물을 제조하기에 충분한 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 건조된 겔 조성물이 소수성인 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 건조된 겔 조성물이 소수성인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 건조제가 t-부탄올인 방법.

청구항 13

제5항에 있어서, 건조제가 t-부탄올인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 겔 조성물이 실리카를 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 겔 조성물이 카본 블랙을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제5항에 있어서, 상기 겔 조성물이 실리카를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 겔 조성물이 카본 블랙을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제1항의 방법에 의하여 제조된 산물.

도면

도면1

