

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C01B 33/193

(45) 공고일자 1997년04월 14일
(11) 공고번호 특1997-0005188
(24) 등록일자 1997년04월 14일

(21) 출원번호	특1994-0019314	(65) 공개번호	특1995-0005745
(22) 출원일자	1994년08월05일	(43) 공개일자	1995년03월20일
(30) 우선권주장	P43 26 576.6 1993년08월07일 독익(DE) P44 23 493.7 1994년07월05일 독익(DE)		
(73) 특허권자	데구사 아크티에게젤샤프트 볼프강 메르크; 볼프강 베버 독일연방공화국 60311 프랑크푸르트(마인) 바이스프라우엔슈트라세 9		
(72) 발명자	하인쯔 예슈 독일연방공화국 데-53117 본 쾰른슈트라세 367 로베르트 쿨만 독일연방공화국 데-50374 에르프트슈타트 파울-켈러-슈트라세 24 마티아스 노이윌러 독일연방공화국 데-63594 하셀로트 린덴슈트라세 18 카린 웃토 독일연방공화국 데-63450 하나우 코르니셀리우스슈트라세 4 아 랄프 라우쉬 독일연방공화국 데-52372 크로이짜우 인 덴 벤덴 18		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 임창수 (책자공보 제4939호)

(54) 침강 실리카의 제조방법

요약

내용없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

침강 실리카의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도 내지 제5도는 각각 실시예 1 내지 5에서의 침강 동안의 점도 곡선이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 침강 실리카의 제조방법에 관한 것이다.

합성적으로 제조된 실리카는 치아 관리 용품의 구성 성분으로서 오랫동안 중요한 역할을 하였다. 특히 치약에 사용하도록 된 실리카를 제조하기 위한 일련의 제조방법이 공지되어 있다. 이들 방법은 모두 경제적으로 및 생태학적으로 불만족스럽게 하는 가공 단점이 있다.

이와 같은, 한 가지 방법의 유형에 있어서, 다량의 전해질이 사용되며, 이는 최종 생성물의 필요한 순도를 수득하기 위해 계속적으로 다시 세척하여야 한다. 이는 유출물에 상당한 염이 함유되도록 한다(참조 : DE-AS 24 46 038).

기타의 방법은 특정한 초기 침강 혼합물을 제조하기 위해 추가적인 부분 단계를 포함하거나 몇몇의 분리 단계와 함께 추가적인 열수 반응 단계를 포함한다(참조 : EP-B 제0 317 378호).

표면적인 200m²/g이상인 강화 침강 실리카를 제조하는 방법은 DE-B 제14 67 019호에 공지되어 있다. 이 침강 실리카는 치약에 사용하기에 적합하지 않다.

공지된 방법의 추가의 단점은 정지 인터발(숙성 단계)의 도입이 필요함으로 인한 또는 희석 반응 성분의 사용에 의한 침전 동안의 낮은 공시 수율(space-time yield)이다. 이러한 방법으로 침강 완료시 단지 약 SiO₂ 40 내지 60g/l⁰의 교체 함량이 통상적으로 수득된다(EP-B 제0 317 378호).

본 발명에 이르러 전해질을 가하지 않고서도 동시에 높은 공시 수율로 단일 침강 단계로 침강 실리카를 제조할 수 있다는 놀라운 사실이 밝혀졌다.

본 발명은 알칼리 규산염(SiO_2 : 알칼리 산화물의 중량 모듈러스 = 2.5 내지 3.9 : 1)과 광산을 물유리를 첨가하여 pH값을 7.0 내지 9.9 또는 10.0 내지 10.7로 조정한 초기량의 물에 동시에 가하며, 첨가하는 동안 pH값을 7.0 내지 9.9 또는 10.0 내지 10.7로 일정하게 유지시키고(여기서, 초기 침강온도는 50 내지 90°C로 유지시키며 침강시간의 25%가 경과하면 점도 증가가 일어난다), pH를 6이하, 바람직하게는 3.5로 조정하고, 일단 실리카 함량이 120g/ℓ 또는 150g/ℓ 초과, 바람직하게는 160g/ℓ 내지 240g/ℓ 에 도달하면, 고체를 여과하여 분리하고, 세척한 다음, 건조시켜 분쇄함을 특징으로 하여, BET표면적이 10 내지 130m²/g이고 CTAB표면적이 10 내지 70m²/g이며 평균 입자 직경이 5 내지 20 ℓ 이고 10% 글리세롤 분산액 중에서의 Cu마모치가 4 내지 50mg이며 CMC용액(20% 분산액)중에서의 증점 거동이 300 내지 3500mPa.s인 침강 실리카의 제조방법을 제공한다.

여과를 위해 챔버 프레스, 벨트 필터 또는 막 필터 프레스를 사용할 수 있다.

건조를 위해 순환 공기 건조기, 뷔트너(Buttner)건조기, 유동 건조기 또는 이와 유사한 건조기를 사용할 수 있다.

액화 필터 케이크는 분무 건조가 속에서 건조시킬 수 있다.

필터 케이크는 액화없이 밀 건조(mill drying)시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 방법의 잇점은 침강 현탁액 중의 약간의 물 보유 및 이에 따른 건조를 위한 에너지의 적은 사용으로 침강 실리카(따라서 치약에 사용시 최종 페이스트)의 마모 특성을 광범위하게 조정할 수 있다는 것이다. 마모의 정도는 침강 현탁액의 고체 함량을 변화시킴으로써 의도대로 조정할 수 있으며, 여기서 예를 들면, 온도, pH값 또는 반응물의 첨가 속도와 같은 수반되는 침강 파라미터는 증점 거동 및 조절물에 있어서 추가의 변화를 허용한다. 고체 함량의 변화에도 불구하고, 이들은 본 침강 방법에서 대체로 매우 높은 수준이다($\geq 120\text{g}/\ell$, 바람직하게는 $\geq 160\text{g}/\ell$ 내지 $240\text{g}/\ell$).

본 발명에 따르는 방법을 사용하여 제조한 침강 실리카는 치약 제형에 있어서 마모 또는 증점 성분으로서 사용할 수 있다. 또한 연마 또는 분쇄제로서도 사용할 수 있다. 본 발명에 따라 제조한 침강 실리카는 바람직하게는 치약에 연마용 실리카로서 사용될 수 있다.

실시예

수득된 침강 실리카에 관한 물리적, 화학적 및 적용 데이터는 표 1에 나타난 있다.

실시예 1

물 12.8ℓ 를 간접적으로 가열되는 30 ℓ 들이 침강 용기속으로 도입하고, 교반하면서 85°C로 가열한다. pH는 소량의 물유리 용액(중량 모듈러스 3.4 : 1=26.8% SiO_2 및 7.85% Na_2O ; 밀도 1, 352g/ℓ)을 가하여 이의 온도를 유지시키면서 8.5로 초기 조정한다. 이어서, 240분 동안 물유리(위에서 언급한 바와 같은 조성) 56.6mℓ /min와 pH를 8.5로 일정하게 유지시키기에 충분한 양의 (50%)황산을 동시에 가하여 침강을 수행한다. 이어서, 이 현탁액을 (50%)황산을 사용하여 pH3.5로 산성화 시킨다. 현탁액의 실리카 함량은 171g/ℓ 이다. 침강 동안의 점도 곡선은 표1에 나타나 있다.

수득된 실리카를 진공 필터를 사용하여 현탁액으로부터 분리시키고, 필터 케이크를 물로 세척한 다음, 105 내지 100°C에서 건조시키고, 실험실 핀 밀 안에서 분쇄시킨다.

실시예 2

물유리 용액을 사용하여 물의 pH를 10.7로 조정하고, 물유리 및 황산을 동시에 가하는 동안 pH를 유지시키는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방법을 사용한다. 현탁액의 실리카 함량은 173g/ℓ 이다. 침강 동안의 점도 곡선을 표 2에 나타냈다.

실시예 3

실시예 2에서와 동일한 방법을 사용한다. 유일한 차이점은 물유리 및 황산의 양을 증가시켜 사용함으로써 현탁액의 실리카 함량이 210g/ℓ 로 증가한다는 점이다. 침강 동안의 점도 곡선은 표 3에 나타나 있다.

실시예 4

물유리 56.6mℓ /min 및 충분한 (50%)황산을 가하여 pH를 7로 유지시키는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방법을 사용한다. 침강시간은 126분이다. 계속하여 pH3.5로 산성화시킨 후에, 실리카 함량은 125g/ℓ 인 것으로 나타났다. 침강 동안의 점도 곡선은 표 4에 나타나 있다.

실시예 5

실시예 1에서와 동일한 방법을 사용하며, 여기서 중량비가 2.5(20.44% SiO_2 및 8.18% Na_2O , $d=1.3012\text{g}/\text{m}^3$)인 물유리를 사용하고, 물유리-공급 속도를 107.3mℓ/min로 높이고 H_2SO_4 공급 속도를 26.33mℓ/min으로 상승시킴으로써 현탁액중의 실리카 함량은 160g/ℓ 가 된다. 침강 동안의 점도 곡선은 표 5에 나타나 있다.

[표 1]

실시예		1	2	3	4	5
CTAB 표면적	m ² /g	32	45	22	55	25
BET 표면적	m ² /g	37	130	115	65	32
C. C. 평균 입자 크기	μm	12.8	11.7	13.8	12.5	14.1
Cu 마모율	mg	17	9	42	16	50
CMC 점증	mPa.s	900	2100	440	3200	420
수분 105℃에서 2시간	%	3.5	3.8	4.0	3.2	3.9
전도도	μS/cm	70	40	80	110	100
강열 감량	%	3.0	4.6	4.7	3.2	2.8
총 침강 시간 G	min	240	240	240	126	240
점도 증가점 V	min	24	30	23	9	27
V대G의 백분율	%	10	12.5	9.6	7	11.3

이 목적을 위해 사용된 방법은 다음과 같다 :

- 질소 비표면적(BET)의 측정엔 스트리흘라인(Stahlein)의 AREA-미터 장치를 사용하여 브루나우어-에메트-텔러에 따라 수행한다. 측정은 DIN ISO 5794/1, 부록D에 따라 수행된다. 원래의 방법은 문헌[참조 : Journal of the American Chemical Society, 60(1983), page 309]에 최초로 기술되었다. 조절 온도는 160℃에서 1시간 동안이다.

- CATB표면적은 pH9에서의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 흡수에 의해 측정한다[참조 : Jay, Janzen Kraus in Rubber Chemistry and Technology 44(1971), 1287].

- 입자 분포는 쿨터 일렉트로닉스(Coulter Electronics)사의 TA II 쿨터 카운터(Coulter Counter)모델을 사용하여 측정한다. 100m²모세관을 사용한다.

- 마모 특성은 10% 글리세롤 분산액(패들 교반기를 사용하여 1,500rpm에서 12분 동안 실리카 17g이 분산되어 있는 무수 글리세롤 157 g)중에서의 Cu마모방법을 사용하여 측정한다. 마모도는 위에 기술한 분산액 중에서 Cu시트(구리 전해질)상에 나일론 브러시를 50, 000회 전후로 움직여 측정한다. Cu마모도는 중량 차이에 의해 측정한다[참조 : Pfrengle, Fette, Seifen, Anstrichmitte 63(1961) 445-451 and Reng, Dany parfmerie and Kosmetik 59(1978), 37-45].

- 증점 가동은 카복시메틸 셀룰로오즈 용액(PEG 4400 50g, 87% 글리세롤 1kg, AKU CMC L2 855 25g, 물 925g)중에서 205에서 측정한다. 적어도 1일 이상, 2주 미만된 시험 용액을 실리카와 합하고, 분산시킨 다음, 점도를 측정한다(브롬필드 RVT, 스피들5, 10rpm, 1분 후의 값). 25℃의 온도에서 유지되는 혼합물을 0.5시간 및 24시간 직후에 측정한다. 후자가 실제 측정법이다.

- 수분 함량(2h, 105℃, DIN ISO 7877 파트 2), 전도율(4%), 강열감량(100℃에서 2h, DIN 55 921와 유사)도 측정한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

알칼리 규산염(SiO₂ : 알칼리 산화물의 중량 모듈러스= 2.5 내지 3.9 : 1)과 광산을, 물유리를 첨가하여 pH값을 7.0 내지 9.9 또는 10.0 내지 10.7로 조정한 초기량의 물에 동시에 첨가하고[첨가하는 동안 pH 값을 7.0 내지 9.9 또는 10.0 내지 10.7로 일정하게 유지시킨다(여기서, 초기 침강온도는 50 내지 90℃로 유지시키며, 침강시간의 25%가 경과하면 점도가 증가한다)], pH를 6이하로 조정한 다음, 일단 실리카 함량이 120g/l 또는 150g/l 를 초과하면, 고체를 여과하여 분리하고, 세척한 다음, 건조시켜 분쇄함을 특징으로 하여, BET표면적이 10 내지 130m²/g이고 CTAB표면적이 10 내지 70m²/g이며 평균 입자 직경이 5 내지 20μm이고 10% 글리세롤 분산액중에서의 Cu마모치가 4 내지 50mg이며 CMC용액(20% 분산액)중에서의 증점 거동이 300 내지 3500mPa.s인 침강 실리카를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 챔버 프레스 또는 막 필터 프레스를 사용하여 여과하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 순환 공기 건조기, 뷔트너 건조기, 유동 건조기 또는 이와 유사한 건조기를 사용하여 건조시키는 방법.

청구항 4

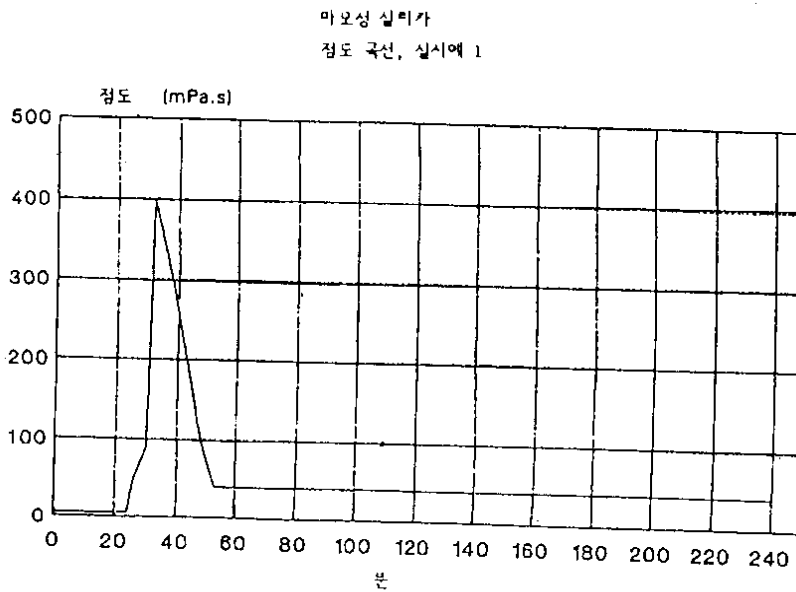
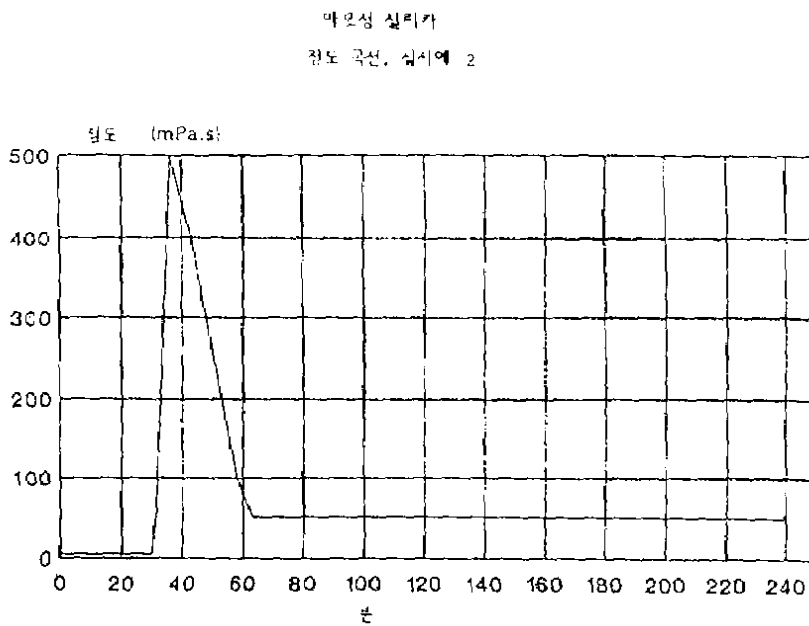
제1항에 있어서, 액화 필터 케이크가 분무 건조기 속에서 건조되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 액화 필터 케이크가 밀(mill drying) 건조되는 방법.

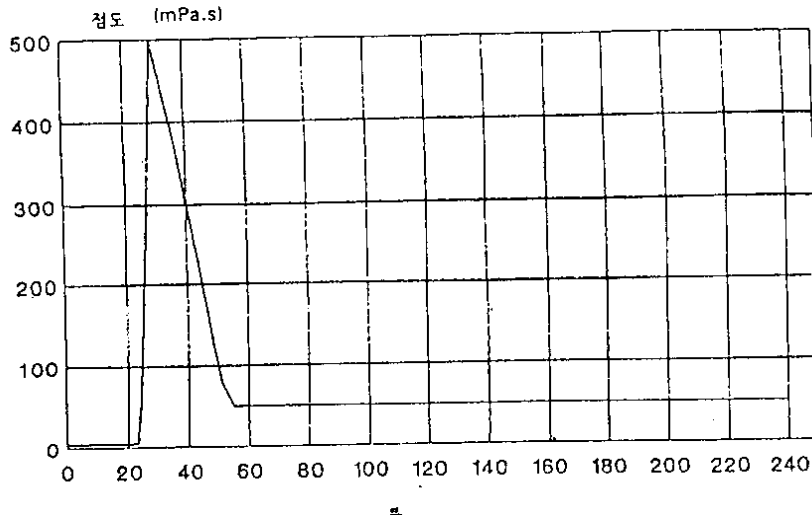
청구항 6

제1항에 있어서, pH가 3.5로 조정되며, 실리카 함량이 160 내지 240g/ℓ에 도달하는 방법.

도면**도면1****도면2**

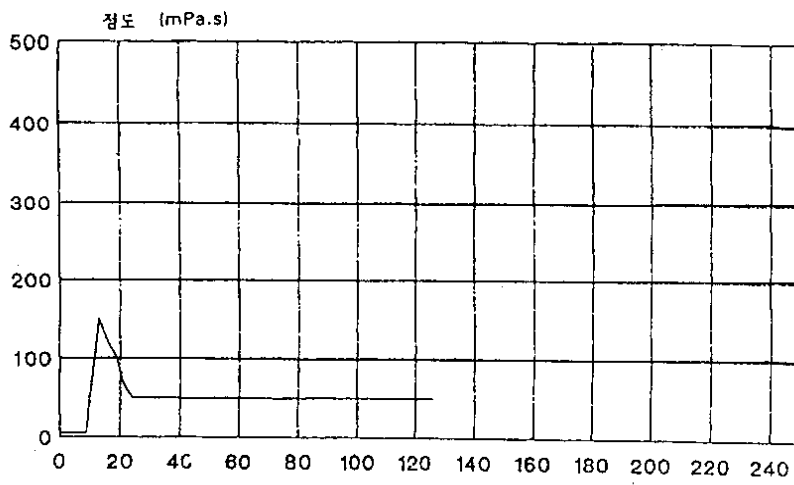
도면3

마모성 실험기
점도 곡선, 실시예 3



도면4

마모성 실험기
점도 곡선, 실시예 4



도면5

마모성 실리카
점도 곡선, 실시예 5

