



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월11일
(11) 등록번호 10-1274219
(24) 등록일자 2013년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) C08F 12/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0132219
(22) 출원일자 2012년11월21일
심사청구일자 2012년11월21일
(56) 선행기술조사문헌
- J. Porous Mater. (2012) 19:913-919
- Langmuir (2010) 26(8), 5456-5461

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
김지웅
인천광역시 부평구 산곡1동 현대아파트 108동 1201호
장희동
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 507동 1302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법**

(57) 요약

소듐 실리케이트를 이용한 마이크로 미터 사이즈의 실리카 중공체 합성 방법이 개시된다.

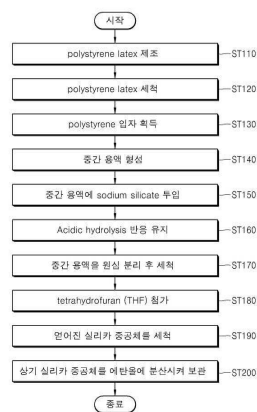
상기 방법은, (A) 폴리스티렌 라텍스로부터 폴리스티렌 유기 주형을 제조하는 단계; (B) 상기 유기 주형을 세척하는 단계; (C) 물 베이스 매질로 매질을 교환하고, 세척된 상기 유기 주형과 소듐 실리케이트를 투입한 다음, 산 가수 분해 반응시키는 단계; 및 (D) 상기 물 베이스 매질에 포함된 실리카로 코팅된 유기 주형을 물 세척하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이때, 유기 주형의 크기 조절은 유기 주형 제조시에 포함되는 AIBN의 투입량을 제어함으로써 이루어진다.

여기에서, 상기 (B) 상기 유기 주형을 세척하는 단계는, 물(H₂O)을 사용하여 수행되는 단계인 것이 바람직하다.

선택적으로, (E) 테트라하이드로퓨란(THF)을 이용하여 상기 유기 주형을 제거하는 단계; 및 (F) 상기 유기 주형이 제거된 실리카 중공체를 세척하는 단계;를 더 포함할 수도 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장한권

대전광역시 서구 만년동 초원아파트 101동 1013호

이진우

경기도 성남시 중원구 상대원동 513-14 시콕스타워
913호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2006-003

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006.01.01 ~ 2015.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 스티렌 모노머, MTC, AIBN, PVP, 에탄올 및 물을 혼합하여 분산 중합 반응시켜 폴리스티렌 라텍스를 제조한 후 상기 폴리스티렌 라텍스로부터 폴리스티렌 유기 주형을 제조하는 단계;

(B) 상기 유기 주형을 세척하는 단계;

(C) 물 베이스 매질로 매질을 교환하고, 세척된 상기 유기 주형과 소듐 실리케이트를 투입한 다음, 산 가수분해 반응시키는 단계; 및

(D) 상기 물 베이스 매질에 포함된 실리카로 코팅된 유기 주형을 물 세척하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는,

소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 분산 중합 반응은,

상기 스티렌 모노머, MTC, AIBN, PVP, 에탄올, 및 물(H₂O)을 반응기 안에 넣어 반응 용액을 형성하는 단계;

아르곤(Ar) 가스를 이용하여 상기 반응기 내의 탈산소화를 진행하는 단계;

상기 반응 용액의 온도를 70 ~ 80 °C로 올리는 단계; 및

상기 반응 용액의 온도가 70 ~ 80 °C에 도달한 후에 교반하면서 반응을 진행하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 상기 유기 주형을 세척하는 단계는,

물(H₂O)을 사용하여 수행되는 단계인 것을 특징으로 하는,

소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 AIBN의 투입량은,

상기 스티렌 모노머의 투입량 10 g 기준 0.1 g ~ 0.5 g인 것을 특징으로 하는,

소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 AIBN의 투입량은,
 상기 스티렌 모노머의 투입량 10 g 기준 0.1 g ~ 0.2 g인 것을 특징으로 하는,
 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 AIBN의 투입량은,
 상기 스티렌 모노머의 투입량 10 g 기준 0.2 g ~ 0.5 g인 것을 특징으로 하는,
 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 (E) 테트라하이드로퓨란(THF)을 이용하여 상기 유기 주형을 제거하는 단계; 및
 (F) 상기 유기 주형이 제거된 실리카 중공체를 세척하는 단계;
 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
 상기 (F) 상기 유기 주형이 제거된 실리카 중공체를 세척하는 단계는,
 상기 실리카 중공체를 물(H₂O)로 세척하는 단계인 것을 특징으로 하는,
 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서,
 상기 반응 용액의 온도는 70 ℃인 것을 특징으로 하는,
 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법.

명세서
기술분야

[0001] 본 발명은 실리카 중공체의 합성 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 소듐 실리케이트를 이용하여 실리카 중공체를 합성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 중공체는, 내부가 비어있기 때문에, 밀도는 낮고, 비표면적은 커며, 공극률이 높을 뿐만 아니라, 중공체의 표면을 다른 물질이 통과할 수 있는 성질이 있기 때문에 주목받고 있다.

[0003] 그 중에서도 실리카(SiO₂)가 코팅된 실리카 중공체의 경우, 태양 전지, 촉매, 센서, 리튬-이온 배터리, 약물 전달체, 광 반사재 또는 단열재 등의 용도로 주목받고 있다.

[0004] 상기 실리카가 코팅된 중공체는, 먼저, 단분산 유기 주형을 형성하고, 실리카 유래 원료 물질로서, 대개 TEOS(Tetraethyl orthosilicate), 규산(silicic acid) 또는 소듐 실리케이트(sodium silicate, 규산 소다 또는 규산 나트륨)를 사용하여, 상기 단분산 유기 주형의 겉면(표면)에 이들 원료 물질로부터 형성되는 실리카를 코팅하고, 이후 단분산 유기 주형의 표면을 덮고 있는 실리카만 남기고 내부의 유기 주형은 녹여서 제거하는 방법으로 제조하고 있다.

[0005] 여기서, 기존에 사용하고 있었던 실리카 중공체 형성 방법에 대해서 설명하기로 한다.

[0006] 먼저, TEOS의 경우, 오일(oil) 베이스 매질을 이용하여, 상술한 바와 같이, 단분산 유기 주형을 형성하고, 이 단분산 유기 주형의 겉면에 실리카를 유기 주형을 제거함으로써 실리카 중공체를 형성하고 있었다.

[0007] 이 경우, TEOS는 오일 베이스 매질을 이용한 유기 주형에만 사용할 수 있다는 단점이 있었지만, 용이하게 실리카 중공체를 합성할 수 있다는 장점이 있었다.

[0008] 따라서, 오일 베이스 매질을 통해서 형성된 유기 주형을 사용하는 경우 TEOS만 사용하여 실리카 중공체를 제조하고 있었다.

[0009] 이때, 오일 베이스 매질을 이용한 단분산 유기 주형의 경우, 크기가 수 마이크로 미터 이상의 단분산 유기 주형을 비교적 쉽게 만들 수 있다는 장점이 있었다.

[0010] 반면, 소듐 실리케이트를 실리카 중공체의 형성 원료로 사용할 경우에는, 단분산 유기 주형과 소듐 실리케이트의 분리를 막기 위해서, 물(water) 베이스 매질을 이용하여 형성한 유기 주형을 사용하고 있었다.

[0011] 이 경우, 물 베이스 매질에서의 반응 특성상 나노 미터 크기의 단분산 유기 주형의 형성은 비교적 용이하였으나, 수 마이크로 미터 이상의 크기를 갖는 단분산 유기 주형의 형성은 곤란하였다.

[0012] 즉, 소듐 실리케이트를 실리카 중공체의 형성 원료로 사용하는 경우, 마이크로 미터 단위의 크기를 갖는 실리카 중공체 입자의 제조는 매우 어려웠다.

[0013] 여기에서, 실리카 중공체 입자의 크기가 중요한 이유는, 실리카 중공체 입자를 반사용 단열재로 사용하는 경우, 입자의 크기가 수 마이크로 미터 이상인 것이 유리하기 때문이다.

[0014] 그 이유는, 반사형 단열재로서의 실리카 중공체의 경우 이 중공체의 크기(사이즈)가 반사도에 지대한 영향을 미는데, 실리카 중공체의 크기가 나노 미터 크기인 경우에 비해서 마이크로 미터 스케일인 경우에 실리카 중공체의 반사도가 더 뛰어나기 때문에, 마이크로 미터 스케일의 실리카 중공체의 단열재로서의 성능 또한 더욱 우수하기 때문이다.

[0015] 따라서, 단열재의 성능을 고려하였을 때, 나노 미터 스케일이 아니라 수십 나노 미터 사이즈로부터, 바람직하게는 수(십) 마이크로 미터 이상 스케일까지의 실리카 중공체를 합성할 필요가 있었다.

- [0016] 이와 관련하여, 수 마이크로 미터 이상의 단분산 실리카 중공체를 합성하기 위해서는, 크기가 수 마이크로 미터 이상의 단분산 유기 주형이 필요한 것은 당연하다.
- [0017] 그러나, 물 베이스 매질을 사용하는 경우, 크기가 수 마이크로 미터 이상의 단분산 유기 주형을 제조하기 어려웠기 때문에, 소듐 실리케이트를 사용하면서도 크기가 수 마이크로 미터 이상의 실리카 중공체를 합성하는 것 또한 곤란하였다.
- [0018] 하지만, TEOS를 이용하면 크기가 수 마이크로 미터의 실리카 중공체를 비교적 쉽게 형성할 수는 있으나, 상기 TEOS가 매우 고가의 물질이기 때문에 경제적으로 저렴한 방식에 의해서 단분산 실리카 중공체를 제조할 필요가 있었다.
- [0019] 여기에서, 상기 실리카 유래 원료 물질 중에, 경제성을 고려하였을 때, 소듐 실리케이트가 가장 저렴한 원료 물질 후보이기 때문에, 실리카 중공체의 합성시에 소듐 실리케이트를 사용하는 방식이 가장 바람직하다.
- [0020] 이 경우, 상술한 바와 같이, 소듐 실리케이트를 실리카 유래 원료 물질로 사용하는 경우, 물 베이스 매질을 이용하여 형성한 단분산 유기 주형을 사용하여야 하였으므로, 원하는 수 내지 수십 마이크로 미터 사이즈의 단분산 유기 주형을 얻기 곤란하였다.
- [0021] 본 발명에 관련된 종래 기술로는, 대한민국 등록특허 제10-0741147호(2007.07.19. 공고)가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 따라서, 본 발명은 경제성이 뛰어난 소듐 실리케이트를 이용하면서도 입자 크기가, 수십 나노 미터 크기로부터, 바람직하게는, 수(십) 마이크로 미터 크기의 실리카 중공체 입자를 합성하는 것을 목적으로 하고 있다.
- [0023] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법은, (A) 폴리스티렌 라텍스로부터 폴리스티렌 유기 주형을 제조하는 단계; (B) 상기 유기 주형을 세척하는 단계; (C) 물 베이스 매질로 매질을 교환하고, 세척된 상기 유기 주형과 소듐 실리케이트를 투입한 다음, 산 가수 분해 반응시키는 단계; 및 (D) 상기 물 베이스 매질에 포함된 실리카로 코팅된 유기 주형을 물 세척하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 여기에서, 상기 (A) 폴리스티렌 라텍스로부터 폴리스티렌 유기 주형을 제조하는 단계는, 분산 중합 반응에 의해서 스티렌 모노머로부터 폴리스티렌 라텍스를 제조하는 단계;인 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 상기 분산 중합 반응은, 스티렌 모노머(styrene monomer), MTC, AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile), PVP(Polyvinylpyrrolidone), 에탄올, 및 물(H₂O)을 반응기에 넣어 반응 용액을 형성하는 단계; 아르곤(Ar) 가스를 이용하여 상기 반응기 내의 탈산소화를 진행하는 단계; 상기 반응 용액의 온도를 70 ~ 80 °C로 올리는 단계; 및 상기 반응 용액의 온도가 70 ~ 80 °C에 도달한 후에 교반하면서 반응을 진행하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 반응 용액의 온도는 70 °C인 것이 특히 바람직하다.
- [0027] 여기에서, 상기 (B) 상기 유기 주형을 세척하는 단계는, 물(H₂O)을 사용하여 수행되는 단계일 수 있다.

- [0028] 이때, 상기 AIBN의 투입량은, 원하는 유기 주형의 크기를 고려하여 그 투입량을 결정하며, 스티렌 모노머의 투입량 10 g을 기준으로 하였을 때, 대략 0.1 g ~ 0.5 g 범위의 투입량이면 원하는 수(십) 마이크로 미터 사이즈의 유기 주형을 얻을 수 있으며, 필요에 따라서, 상기 AIBN의 투입량은 스티렌 모노머의 투입량 10 g을 기준으로 하여 0.1 g ~ 0.2 g의 범위, 또는 0.2 g ~ 0.5 g의 범위로 할 수도 있다.
- [0029] 본 발명의 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법은, (E) 테트라하이드로퓨란(THF)을 이용하여 상기 유기 주형을 제거하는 단계; 및 (F) 상기 유기 주형이 제거된 실리카 중공체를 세척하는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 여기에서, 상기 (F) 상기 유기 주형이 제거된 실리카 중공체를 세척하는 단계는, 상기 실리카 중공체를 물(H₂O)로 세척하는 단계인 것이 특히 바람직하다.
- [0031] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.
- [0032] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다.
- [0033] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0034] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하며, 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 명세서의 명확성을 위하여 과장되어 기술되어 있을 수 있음을 알아야 한다.

발명의 효과

- [0035] 이상과 같은 본 발명의 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법에 따르면, 기존의 값비싼 TEOS를 사용하지 않고 저렴한 소듐 실리케이트를 이용하면서도 입자 크기가, 바람직하게는, 수 마이크로 미터 크기인 실리카 중공체 입자를 제공할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 본 발명의 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법의 순서를 나타낸, 개략 순서도이다.
 도 2의 (a) 및 (b)는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 분산 중합 반응을 행한 경우에서의 실리카 코팅 폴리스티렌 입자와 최종적으로 얻은 실리카 중공체 입자의 SEM 및 TEM 사진이다.
 도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, AIBN 투입량을 변화시켰을 때의 실리카 중공체 입자의 크기 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다.
 도 4는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 얻은 수 마이크로 미터 사이즈의 실리카 중공체 입자와, 이에 대비되는 상용 실리카 중공체 입자로 시판되는 Insuladd®, 및 종래 기술의 TEOS를 사용하여 얻은 실리카 중공체 입자에 대한 광 반사 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.
- [0038] 먼저, 종래 기술과 비교하여, 본 발명에 도달하게 된 개념에 대해서 설명하기로 한다.

- [0039] 상술한 바와 같이, 실리카 중공체 입자를 반사용 단열재로 사용하는 경우, 실리카 중공체 입자를 수 마이크로 미터 사이즈 이상으로 형성하는 것이 가장 바람직한데, 기존의 TEOS를 사용한 경우에는, 오일 베이스 매질을 사용하여 수 마이크로 미터 사이즈의 실리카 중공체 입자를 형성하기는 용이하였으나, TEOS가 고가의 물질이기 때문에 경제적인 측면에서 불리하였다.
- [0040] 한편, 경제적인 측면에서 유리한 소듐 실리케이트를 사용한 경우, 물 베이스 매질을 사용하여 나노 미터 사이즈의 실리카 중공체 입자를 형성하는 것은 용이하였으나, 반대로 수 마이크로 미터 이상의 사이즈로 형성하는 것은 곤란하였다.
- [0041] 따라서, 본 발명자들은 경제적으로 유리한 소듐 실리케이트를 사용하여 실리카 중공체 입자를 형성하면서도, 실리카 중공체 입자의 크기를 수 마이크로 미터 이상의 사이즈로 형성할 수 있는 방법을 강구하던 차에, 먼저 TEOS를 사용하는 경우에서와 같이 오일 베이스 매질을 사용하여 수 마이크로 미터 사이즈의 단분산 유기 주형을 얻고, 이 단분산 유기 주형을 물로 세척한 다음, 물 베이스 매질을 이용하여, 상기 유기 주형에 소듐 실리케이트로부터 유래하는 실리카를 코팅하고, 상기 유기 주형을 제거하는 과정을 거치면, 소정의 수 마이크로 미터 사이즈의 실리카 중공체 입자를 얻을 수 있을 것이라는 결론에 도달하였다.
- [0042] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 본 발명의 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법의 순서를 나타낸, 개략 순서도이다.
- [0043] 도 1을 참조하면, 본 발명의 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법은, 단분산 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex) 제조 단계(ST110), 단분산 폴리스티렌 라텍스 세척 단계(ST120), 폴리스티렌 입자 획득 단계(ST130), 중간 용액 형성 단계(ST140), 중간 용액에 소듐 실리케이트(sodium silicate) 투입 단계(ST150), 산 가수 분해(acidic hydrolysis) 반응 유지 단계(ST160), 중간 용액을 원심 분리 후 세척하는 단계(ST170), 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran) 첨가 단계(ST180), 얻어진 실리카 중공체를 세척하는 단계(ST190), 및 실리카 중공체를 에탄올에 분산시켜 보관하는 단계(ST200)로 이루어진다.
- [0044] 단분산 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex) 제조
- [0045] 단분산 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex) 제조 단계(ST110)에서는, 스티렌 모노머(styrene monomer)로부터 분산 중합 반응(dispersion polymerization)을 통해 폴리스티렌 라텍스를 제조하였다.
- [0046] 단분산 폴리스티렌 라텍스를 제조하기 위해서, 반응기 내에 스티렌 모노머(styrene monomer), MTC(2-(methacryloyl)ethyltrimethylammonium chloride), AIBN(2,2'-Azobutyronitrile), PVP(Polyvinylpyrrolidone), 에탄올, 및 물(H₂O)을 투입하여 혼합하였다.
- [0047] 이때, 이들을 투입하는 방법으로는 동시 투입이 가장 바람직하나, 순차적으로 투입하는 방법이라도 무방하다.
- [0048] 이후, 불활성 가스, 바람직하게는 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 반응기 내부의 탈산소화를 진행한다.
- [0049] 이어서, 반응기 내부를 70 ℃로 승온한 다음 100 RPM에서 24 시간 동안 교반하면서 반응을 진행하고, 최종적으로 단분산 폴리스티렌 라텍스를 얻었다.
- [0050] 이때, 반응기 내부의 온도는 70 ~ 80 ℃를 유지하는 것이 바람직하고, 70 ℃로 유지하는 것이 가장 바람직하며, 교반 속도는 50 ~ 200 RPM이 바람직하고, 100 RPM이 가장 바람직하며, 교반 시간은 20 ~ 30 시간이 바람직하고, 24 시간이 가장 바람직하다.
- [0051] 이들 조건을 벗어나는 경우에, 원하는 단분산 폴리스티렌 라텍스를 얻기 곤란하다.
- [0052] 여기서, 본 단분산 폴리스티렌 라텍스 제조 단계에서는, 원하는 사이즈의 단분산 유기 주형을 형성하기 위해서 오일 베이스 매질을 사용하고 있다는 점에 주목하여야 한다.
- [0053] 아울러, 본 단계에서는, 단분산 유기 주형의 크기(사이즈)와 관련하여 개시제인 AIBN의 투입량을 0.1 g, 0.2 g, 및 0.5 g으로 각각 달리하여 투입함으로써, AIBN의 투입량이 유기 주형 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하였

다.

- [0054] 그 결과에 대해서는, 도 4를 참조하여 실시예의 기재에서 후술한다.
- [0055] 단분산 폴리스티렌 라텍스 세척
- [0056] 단분산 폴리스티렌 라텍스 세척 단계(ST120)는, 상기 단분산 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex) 제조 단계(ST110)에서 수득한 단분산 폴리스티렌 라텍스를 세척하는 단계이다.
- [0057] 본 단계에서는, 상기 단분산 폴리스티렌 라텍스를 물(H₂O)을 사용하여서 세척하였다.
- [0058] 다르게는, 상기 단분산 폴리스티렌 라텍스로부터 오일(oil) 베이스 매질을 제거할 수 있는 세척 방법이라면 물(H₂O) 세척을 포함하여 어떠한 세척 방법을 이용하여도 무방하다.
- [0059] 본 발명에서는 상기 단분산 폴리스티렌 라텍스 30 ml를, 먼저, 원심 분리한 다음, 증류수로 3 회 세척하였다.
- [0060] 본 발명에서 단분산 폴리스티렌 라텍스의 세척 횟수는 중요하지 않으며, 재차 강조하지만, 물을 이용하여 상기 폴리스티렌 라텍스를 충분히 세척하였다는 점이 중요하다.
- [0061] 폴리스티렌 입자 획득
- [0062] 폴리스티렌 입자 획득 단계(ST130)는, 상기 단분산 폴리스티렌 라텍스 세척 단계(ST120)에서 물로 세척하여 얻은 입자를 단순히 획득하는 단계이다.
- [0063] 중간 용액 형성
- [0064] 중간 용액 형성 단계(ST140)는, 물 베이스 매질로 매질을 교환하여 중간 용액을 형성하는 단계이며, 상기 물 베이스 매질로서 물(H₂O), 바람직하게는 증류수에 상기 폴리스티렌 입자 획득 단계(ST130)에서 획득된 폴리스티렌 입자 30 ml를 유기 주형으로서 추가하고, 이들을 3 구 플라스크 내에 투입하는 단계이다.
- [0065] 이때, 물 베이스 매질로서 사용한 물(H₂O)의 양은 30 ml이었다.
- [0066] 여기에서, 상기 중간 용액은 물 베이스 매질에 폴리스티렌 입자를 분산시킨 용액을 말하며, 상기 폴리스티렌 입자는, 상술한 바와 같이, 단분산 폴리스티렌 라텍스를 물(H₂O)로 세척하여 얻은 폴리스티렌 입자를 말한다는 것에 주의하여야 한다.
- [0067] 이하, 중간 용액은 물 베이스 매질을 말하는 것으로 이해하여야 하며, 그 반대도 마찬가지이다.
- [0068] 중간 용액에 소듐 실리케이트(sodium silicate) 투입
- [0069] 중간 용액에 소듐 실리케이트(sodium silicate) 투입 단계(ST150)는, 상기 중간 용액 형성 단계(ST140)에서 형성한 중간 용액을, 80 °C로 승온한 다음, 0.1 M의 소듐 실리케이트(Na₂SiO₃)를 첨가하는 단계이다.
- [0070] 이때, 소듐 실리케이트를 첨가한 이후, 교반하는 것이 바람직하다.
- [0071] 이때의 교반 시간은, 5 분 정도 유지하는 것이 가장 바람직하다.
- [0072] 산 가수 분해(acidic hydrolysis) 반응 유지
- [0073] 산 가수 분해(acidic hydrolysis) 반응 유지 단계(ST160)는, 상기 중간 용액에 소듐 실리케이트(sodium silicate) 투입 단계(ST150) 이후에, 교반 중인 반응기 내에 0.2 M의 HCl 용액을 주입한 다음 산 가수 분해 반응을 유지 진행하는 단계이다.
- [0074] 이때, 교반 속도는 100 RPM, 교반 시간은 3 시간 정도였다.

- [0075] 이때, 산 가수 분해 반응을 안정적으로 유지하기 위해서는, 교반 속도는 50 ~ 200 RPM이 바람직하고, 100 RPM이 가장 바람직하며, 교반 시간은 3 ~ 5 시간이 바람직하고, 4 시간이 가장 바람직하다.
- [0076] 이들 조건을 벗어나는 경우에, 안정적인 산 가수 분해 반응 범위에서 벗어날 우려가 있다.
- [0077] 중간 용액을 원심 분리 후 세척
- [0078] 중간 용액을 원심 분리 후 세척하는 단계(ST170)는, 산 가수 분해 반응이 종료된 중간 용액을, 8000 RPM에서 15 분간 원심 분리하고, 이어서 물(H₂O), 바람직하게는 증류수를 사용하여 2 회 세척하는 단계이다.
- [0079] 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran) 첨가
- [0080] 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran) 첨가 단계(ST180)는, 상기 중간 용액을 원심 분리 후 세척하는 단계(ST170)에서 얻은 실리카가 코팅된 유기 주형을 테트라하이드로퓨란(THF; 99.5%, 삼천 화학 제품)에 침지하고, 24 시간 유지하는 단계이다.
- [0081] 이때, 침지 시간은 10 ~ 30 시간 정도가 바람직하나, 24 시간 정도가 가장 바람직하다.
- [0082] 상기 침지 시간을 벗어나는 경우, 실리카 중공체 내의 유기 주형인 폴리스티렌이 충분히 제거되지 않거나, 침지 시간만 쓸데없이 길어질 우려가 있다.
- [0083] 얻어진 실리카 중공체를 세척
- [0084] 얻어진 실리카 중공체를 세척하는 단계(ST190)는, 상기 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran) 첨가 단계(ST180)에서 얻은 실리카 중공체를 8000 RPM, 15 분간 원심 분리한 다음 물(H₂O), 바람직하게는 증류수로 3 회 정도 물 세척하는 단계이다.
- [0085] 이때, 원심 분리 속도는 6000 ~ 10,000 RPM의 범위가 바람직하나 8000 RPM이 가장 바람직하며, 원심 분리 시간은 10 ~ 30 분 정도가 바람직하나, 15 분 정도가 가장 바람직하다.
- [0086] 실리카 중공체를 에탄올에 분산시켜 보관
- [0087] 실리카 중공체를 에탄올에 분산시켜 보관하는 단계(ST200)는, 상기 얻어진 실리카 중공체를 세척하는 단계(ST190)에서 얻은 실리카 중공체를 에탄올에 분산시켜서 보관하는 단계이다.
- [0088] 실리카 중공체를 에탄올에 분산시켜서 보관하는 이유는, 실리카 중공체를 에탄올에 분산시킨 경우에, 그 형체를 가장 잘 유지하기 때문이다.
- [0089] 이상의 단계(ST110 ~ ST200)를 통하여 제조되는 실리카 중공체는, 수(십) 마이크로 미터 사이즈를 나타내고 있으며, 따라서 이렇게 하여 얻은 실리카 중공체를 사용한 경우, 종래의 나노 미터 사이즈의 실리카 중공체에 비해서 우수한 광 반사도를 나타내게 된다.
- [0090] 본 발명에 따라서 얻은 실리카 중공체의 광 반사도 특성에 대해서는 도 4를 참조하여 후술한다.
- [0091] 실시예
- [0092] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0093] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0094] 실험 시료

[0095] 본 발명에 따른, 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법에서 사용되는 각종 시료는 다음과 같다.

[0096] 먼저, 반응 용액을 형성하기 위한 시료로서는 다음의 두 가지가 있다.

[0097] 1. 스티렌 모노머(99.5 %, 삼천 화학 제품)

[0098] 2. 2-(methacryloyl)ethyltrimethylammonium chloride (MTC; 72 %, Alfa Aesar 제품)

[0099] 다음으로, 중합 반응의 개시제로는 AIBN을 사용하였다.

[0100] 3. AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile)(98 %, Junsei 제품)

[0101] 또한, 안정제로는 PVP를 사용하였다.

[0102] 4. PVP(Polyvinylpyrrolidone)(mw = 30,000, Cica Reagent 제품)

[0103] 마지막으로, 기타 시료로서 다음의 두 가지가 더 필요하다.

[0104] 5. 에탄올

[0105] 6. H₂O.

[0106] 상기 각 시료의 첨가량은 다음 표와 같다.

[0107] [표]

| [0108] 시료 | 첨가량 |
|-------------------------|-------------|
| [0109] ----- | ----- |
| [0110] 스티렌 모노머 | 10 g |
| [0111] MTC | 0.39 g |
| [0112] AIBN | 0.1 ~ 0.5 g |
| [0113] PVP | 1.5 g |
| [0114] 에탄올 | 90 g |
| [0115] H ₂ O | 5 g |

[0116] 이들 시료를 모두 상기 반응기 안에 투입하여 반응 용액을 형성한 다음, 불활성 가스, 바람직하게는 아르곤(Ar) 가스를 사용하여 30 분간 상기 반응기 내부의 산소를 제거한 다음, 반응기 내의 반응 용액의 온도를 70 °C로 올렸다.

- [0117] 이들 시료를 반응기 내에 투입할 때는 투입의 순서는 의미가 없으나, 동시에 투입하는 것이 바람직하며, 순차적으로 투입하여도 무방하다.
- [0118] 여기에서, 반응기는 4 구 플라스크(four-necked flask)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0119] 또한, 상기 투입된 각종 물질의 첨가량은 실험의 규모에 따라서 상이할 수도 있다는 점은 감안하여야 한다.
- [0120] 반응기 내의 탈산소화 시간 등에 대해서도 마찬가지이다.
- [0121] 다만, 반응기 내의 반응 온도는 70 °C ~ 80 °C로 유지하는 것이 바람직하며, 70 °C로 유지하는 것이 가장 바람직하다.
- [0122] 그리고 나서, 반응 용액의 온도가 70 °C에 도달한 후에, 100 RPM으로 교반하면서 24 h 동안 분산 중합 반응을 유지하고, 최종적으로 폴리스티렌 라텍스를 수득하였다.
- [0123] 분산 중합 반응의 교반 및 유지 시간 등에 대해서는 이미 상술한 바가 있으므로 여기에서는 생략한다.
- [0124] 이때, 다른 첨가물에 대해서는 그 양을 일정하게 유지하고, 유기 주형으로서의 폴리스티렌 라텍스의 크기에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 개시제인 AIBN의 투입량을, 각각, 0.1, 0.2, 0.5 g으로 조절하였다.
- [0125] 다만, 본 단계에서는, 기존의 TEOS를 실리카 유래 원료 물질로서 이용하는 실리카 중공체 입자 제조 방법에서와 동일하게 오일 베이스 매질을 사용하였음에 주목하여야 한다.
- [0126] 기타, 중공체 실리카 입자를 형성하는 방법에 대해서는 이미 상술한 바가 있으므로 더 이상의 설명은 생략하고, 이하, 본 발명에 따라 얻은 중공체 실리카 입자의 각종 특성에 대해서 설명하기로 한다.
- [0127] 먼저, 도 2의 (a) 및 (b)는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 분산 중합 반응을 행한 경우에서의 실리카 코팅 폴리스티렌 입자와 최종적으로 얻은 실리카 중공체 입자의 SEM 및 TEM 사진이다.
- [0128] 도 2의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 유기 주형으로서의 폴리스티렌 입자는 거의 비슷한 크기로 형성되어 있으므로, 단분산 유기 주형을 얻었음을 알 수 있으며, 또한 도 2의 (b)에서도 알 수 있는 바와 같이, 유기 주형으로서의 폴리스티렌 입자가 제거된 실리카 중공체의 형상이 거의 원형으로 매끈하게 형성되어 있음을 알 수 있다.
- [0129] 도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, AIBN 투입량을 변화시켰을 때의 실리카 중공체 입자의 크기 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0130] 도 3에서, 가로축은 AIBN의 첨가량(단위: g)을 나타내고 있고, 세로축은 얻어진 폴리스티렌 입자의 평균 크기(단위: μm)를 나타내고 있다.
- [0131] 이때, AIBN의 투입량은 스티렌 모노머의 투입량 10 g 기준 0.1 g ~ 0.5 g인 것이 바람직하다.
- [0132] 도 3으로부터, AIBN의 첨가량이 증가할수록 유기 주형으로서의 폴리스티렌 입자의 크기, 및 실리카가 코팅된 유기 주형의 입자 크기는 단조 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.
- [0133] 따라서, 투입하는 AIBN의 양에 따라서, 목적하는 크기의 실리카 중공체를 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [0134] 마지막으로, 도 4는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 얻은 수 마이크로 미터 사이즈의 실리카 중공체 입자와, 이에 대비되는 상용 실리카 중공체 입자로 시판되는 Insuladd®, 및 종래 기술의 TEOS를 사용하여 얻은 실리카 중공체 입자에 대한 광 반사 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0135] 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라서 얻은 마이크로 미터 크기의 중공체 실리카의 광

반사 특성은, 파장 300 nm ~ 800 nm까지의 전역에 걸쳐서 70 % 정도의 고른 반사도(R)를 보여주고 있다.

- [0136] 이는, 도 4에서 대비를 위해서 첨부한 상용 실리카 중공체로 시판되고 있는 Insuladd®의 광 반사 특성이 400 ~ 800 nm에 걸쳐서 60 % 수준인 것에 비해서 매우 우수한 것이다.
- [0137] 참고로, 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 종래 기술의 TEOS를 사용하여 얻은 실리카 중공체 입자에 대한 광 반사 특성은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 소듐 실리케이트를 이용한 실리카 중공체 합성 방법에 의해서 얻은 것에 비해서 조금 우수하지만, 경제적인 측면을 고려한다면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라서 얻은 실리카 중공체가 저렴하면서 거의 동등한 수준의 광 반사 특성을 보인다는 점을 알 수 있을 것이다.
- [0138] 지금까지 본 발명에 따른 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다.
- [0139] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허 청구의 범위뿐 아니라 이 특허 청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0140] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0141] 따라서, 본 발명 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고, 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

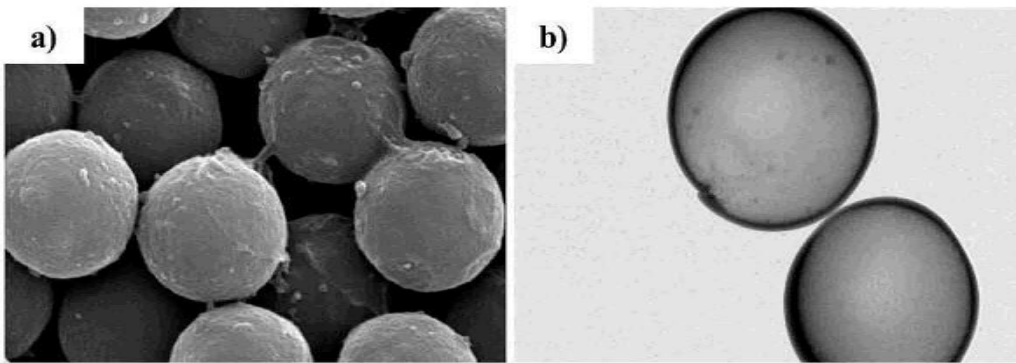
- [0142] ST110 : 단분산 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex) 제조 단계
- ST120 : 단분산 폴리스티렌 라텍스 세척 단계
- ST130 : 폴리스티렌 입자 획득 단계
- ST140 : 중간 용액 형성 단계
- ST150 : 중간 용액에 소듐 실리케이트(sodium silicate) 투입 단계
- ST160 : 산 가수 분해(acidic hydrolysis) 반응 유지 단계
- ST170 : 중간 용액을 원심 분리 후 세척하는 단계
- ST180 : 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran) 첨가 단계
- ST190 : 얻어진 실리카 중공체를 세척하는 단계
- ST200 : 실리카 중공체를 에탄올에 분산시켜 보관하는 단계

도면

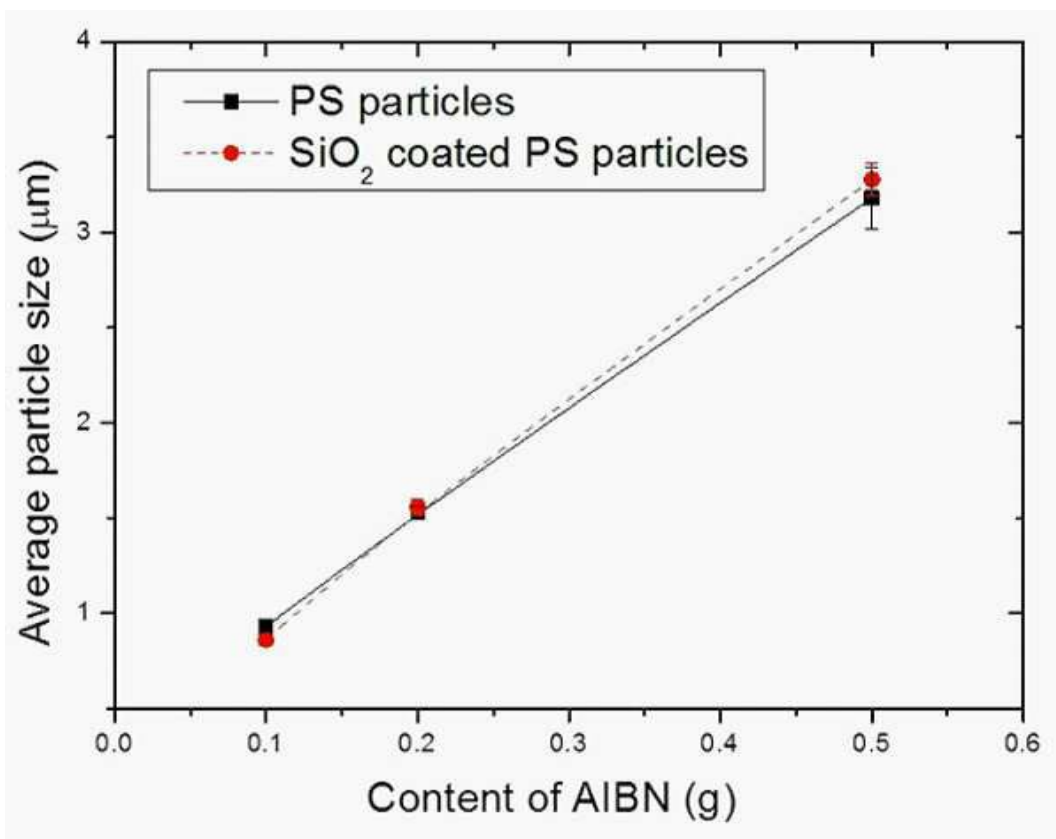
도면1



도면2



도면3



도면4

