

인산 알루미늄의 합성조건과 유동학적 특성

신화우 · 안세민 · 정동훈 · 강태욱 · 이광표*

원광대학교 약학대학, *중앙대학교 약학대학

(Received July 16, 1991)

Synthesis Conditions and Rheological Characteristics of Aluminum Phosphate

Wha Woo Shin, Sea Min An, Dong Hoon Chung,
Tae Wook Kang and Kwang Pyo Lee*

College of Pharmacy, Won Kwang University, Iri 570-749, Korea

*College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

Abstract—Aluminum phosphate gel was synthesized by reacting aluminum sulfate as a soluble aluminum salt to tribasic sodium phosphate in this study. The optimal synthesis conditions based on the yield of product were investigated by applying Box-Wilson experimental design. It was found that optimal synthesis conditions were as follows: Reaction temperature; 61~71°C, concentration of two reactants; 12.27~13.83%, concentration ratio of two reactants; $[Al_2(SO_4)_3]/[Na_3PO_4]=0.5$, reaction time; 10.9~12.1 minutes, drying temperature of product; 60~72°C. Aluminum phosphate gel prepared by the optimal synthesis conditions was suspended with four types of natural and synthetic gums at the concentration of 0.375~1.5 wv%. Their rheological properties of aluminum phosphate gels were examined with Haake-Rotovisco RV 20 rotational viscometer. It showed that the higher concentration of suspending agents and lower temperature, the higher viscosity. Aluminum phosphate gel suspended by pectin and agar showed plastic flow with rheopexy, and their gels suspended by sodium alginate and sod. CMC showed plastic flow with thixotropy.

Keywords □ Synthesis of aluminum phosphate, Box-Wilson experimental design, plastic flow with thixotropy, plastic flow with rheopexy, hysteresis loop area.

인산알루미늄의 제법에 관한 연구로는 Barol 등¹⁻³⁾은 36 Lbs의 염화알루미늄을 물 75l에 용해한 것에 21 Lbs의 인산수소나트륨을 물 85l에 용해한 것을 교반하여 가하고 반응 후 침전을 뚫은 암모니아수로 pH 6.8~7.4까지 중화하여 인산알루미늄을 제조하였다. 또 Siska 등⁴⁾은 22% 황산알루미늄 용액과 25% 인산나트륨 용액을 작용시켜 pH 5.6에서 인산알루미늄을 제조하였고, Raudnitz⁵⁾는 황산알루미늄 열용액과 인산나트륨 열용액을 pH 약 6에서 혼합하여 인산알루미늄을 제조하였으며, Umbreit⁶⁾ 및 Gafitanu⁷⁾는 염화알루미늄과 인산의 혼합물을 탄산나트륨과 탄산수소나트륨으로 처리하여 pH 6 이하에서 인산알

루미늄을 얻어 105°C 이하에서 건조하였고, Manea,⁸⁾ Murakami,⁹⁾ Iino,¹⁰⁾ Eshchenko¹¹⁾ 등은 인산용액에 수산화알루미늄을 용해시킨 다음 산화마그네슘 pH 7.8로 하여 인산알루미늄을 제조하였으며, Yutina¹²⁾ 및 Sakamoto¹³⁾는 인산이나 오산화인과 산화알루미늄을 원료로 물비율, 가열온도 및 시간을 제조요인으로 하여 인산알루미늄을 제조하였고, Urmann¹⁴⁾ 등은 알루미늄산나트륨, 인산 및 황산알루미늄을 60°C 이하에서 반응 후 pH 0.3~5.5로 하여 얻은 현탁액을 73°C로 가열하여 22% 인산알루미늄을 제조하였으며, Pinaev¹⁵⁾ 및 Eschenko¹⁶⁾는 인산에 $Al(NO_3)_3$ 을 15~20°C에서 작용 후 암모니아수로 중화하여 제조하였다.

Table I—Each level of synthetic conditions.

Factors	Division Level		Symbol
	1	2	
Temperature of reactant solution(°C)	60	100	t
Concentration of reactant solution(%)	10	20	c
Mole ratio([Al ₂ (SO ₄) ₃]/[Na ₃ PO ₄])	0.5	1	r
Reacting time(min.)	5	15	v
Drying temperature(°C)	60	120	d

본 연구에서 저자는 황산알루미늄과 인산나트륨을 원료로 ① 반응액의 온도, ② 반응액의 농도, ③ 혼합비율([Al₂(SO₄)₃]/[Na₃PO₄]), ④ 작용시간 및 ⑤ 건조온도를 합성요인으로 하여 Box-Wilson 실험계획법^{17,18)}에 의하여 인산알루미늄의 최적 합성조건을 추구하고, 그 유동학적 성질을 구명하기 위해 최적 합성조건하에서 제조한 인산알루미늄을 함량 23 w/v%로 조절하여 콜로이드상 인산알루미늄의 시료로 사용하였으며 3 w/v%인 펙틴, 알긴산나트륨, 카르복실메틸셀룰로오스나트륨, 한천 등 4종의 천연 및 합성 고분자의 수용액을 각각 현탁화제의 원액으로 사용하였다. 콜로이드상 인산알루미늄 시료와 현탁화제 원액을 일정비율로 혼합함으로써 콜로이드상 인산알루미늄의 함량은 50 w/v%이고, 현탁화제의 함량은 각각 0.375, 0.750, 1.125, 1.5 w/v%인 총 16종의 인산알루미늄 겔을 제조하고, Haake-Rotovisco RV 20 Rotational viscometer with Torque Sensor MVI을 사용하여 15°C와 25°C에서 flow curve를 측정함으로써 각 인산알루미늄 겔의 유동학적 특성을 구명하여 얻은 결과를 보고하는 바이다.

실험방법

시약— 황산알루미늄은 Wako Chem. Co., 인산나트륨과 알긴산나트륨은 Junsei Chem. Co., 펙틴은 Fluka Chem. AG., 알긴산나트륨과 카르복실메틸셀룰로오스나트륨은 Hayashi Pure Chem. Ind.에서 각각 1급시약을 구입하여 사용하였다.

기기— 본 연구에서 시료의 유동학적 특성은 Haake-Rotovisco RV 20 Rotational Viscometer(Haake Mess-Technik GmbH U. Co. Dieselstrasse, Karlsruhe, West Germany)으로 측정하였다.

인산알루미늄의 합성— 본 실험에 있어서 인산알루미늄의 합성요인으로 채택한 것은 ① 반응액의 온도(t), ② 반응액의 농도(c) ③ 혼합비율([Al₂(SO₄)₃]/[Na₃PO₄])(r) ④ 작용시간(v) 및 ⑤ 건조온도(d)의 5종이며 각 요인을 다시 두 수준으로 나누어서 합성 실험을 행하였다. 이 경우에 조건의 모든 조합에 대해서 2⁵=32회를 요하는 것이지만 실험회수를 감소시키고 거의 동등한 효과를 얻는 방법으로서 직교배열표를 이용하였다. 요인 t, c, r, v, d 등의 두 수준을 각각 (t₁, t₂), (c₁, c₂), (r₁, r₂), (v₁, v₂), (d₁, d₂) 등으로 표시하여 직교배열표에 따라서 각 수준의 조합을 표시하면 다음 Table I 및 Table II와 같다.

인산알루미늄 합성방법— 황산알루미늄 용액을 교반기를 장치한 비이커에 넣어 가열하고, 별도로 미리 예열한 인산나트륨 용액을 보온여두상에서 황산알루미늄 용액과 동일온도로 하여 황산알루미늄 용액을 일정속도로 교반하면서 인산나트륨 용액을 추가 반응시켰다. 주가가 끝난 다음 1분간씩 교반 후 생성된 침전을 동일량의 세척수로 동일회 세척하여 SO₄²⁻의 반응이 없을 때까지 하여 여과 침전을 향량이 될 때까지 건조하여 약절구에서 연마 분쇄하였으며 그 무게를 달아 수득량으로 하였다.

Table II—Experimental design by orthogonal array table

Exp. No.	Factors	Temp.(°C) of reactant solution	Concentration(%) of reactant solution	Mole ratio [Al ₂ (SO ₄) ₃]/[Na ₃ PO ₄]	Reacting time(min.)	Drying temp.(°C)
I		1	1	2	1	2
II		2	1	1	1	1
III		1	2	1	1	2
IV		2	2	2	1	1
V		1	1	2	2	1
VI		2	1	1	2	2
VII		1	2	1	2	1
VIII		2	2	2	2	2

Table III—Experimental results by various experimental designs.

Exp. No.	Factors	Temp.(°C) of reactant solution	Concentration(%) reactant solution	Mole ratio $[Al_2(SO_4)_3]/[Na_3PO_4]$	Reacting time(min.)	Drying temp.(°C)	Yield(g)	
							Each	Average
I	1	1	1	2	1	2	16.41	16.5
	2						16.62	
	3						16.48	
II	4	2	1	1	1	1	36.44	36.5
	5						36.55	
	6						36.52	
III	7	1	2	1	1	2	31.61	31.9
	8						32.20	
	9						31.98	
IV	10	2	2	2	1	1	15.32	15.4
	11						15.45	
	12						15.42	
V	13	1	1	2	2	1	23.42	23.8
	14						24.20	
	15						23.80	
VI	16	2	1	1	2	2	29.30	29.2
	17						29.06	
	18						29.25	
VII	19	1	2	1	2	1	38.26	38.4
	20						38.54	
	21						38.41	
VIII	22	2	2	2	2	2	10.12	10.2
	23						10.21	
	24						10.28	

24 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄의 제조—본 연구에 사용한 인산알루미늄은 No.40~42 시료이다.

증류수 770 ml에 시료 230g을 가하여 Waring blender mixer에 넣고 1000 rpm에서 10분간 교반하여 23 w/v%인 콜로이드상 인산알루미늄을 제조하였다.

Flow Curve의 측정—Measuring system M5의 회전축인 MVI st를 고정하고 MVI st vessel에 시료를 표선까지(약 40 ml) 주입하고서 고정된 회전축에 나사로 끼운 다음 떨어지지 않도록 밀부분을 고정시켜 준 다음에 measuring condition을 원하는 %로 맞추고 Haake circulator 부분을 실험하고자 하는 온도로 맞춘 다음 2시간 동안 정지함으로서 시료가 온도평형에 도달하게 한 후에 XY-t recorder의 스위치를 켜서 시료의 flow curve를 측정한다.

실험결과 및 고찰

인산알루미늄의 합성—합성실험계획 및 합성방법에

의해서 각종 제품을 합성하여 수득량을 측정한 결과는 다음 Table III과 같았다.

실험계획에 의한 5요인 t, c, r, v, d와 수득량이 1차 방정식의 함수관계를 만족시키는 것으로 가정하면 다음 (1)식이 성립된다.

$$Y = b_0 + b_1t + b_2c + b_3r + b_4v + b_5d \quad (1)$$

조건으로 선택한 수치를 변수전환을 시키기 위한 방침으로서 간략화 하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$T = \frac{t-80}{20}, \quad C = \frac{c-15}{5}, \quad R = \frac{r-0.75}{0.25}$$

$$V = \frac{v-10}{5}, \quad D = \frac{d-90}{30} \quad (2)$$

(2)식에 의해서 T, C 등의 두 수준은 낮은 편이 각각 -1, 높은 편이 각각 +1이라고 하여 변환하면 (1)식도 따라서 변환되어 (3)식이 된다.

Table IV—Units of step

Factors	Temp.(°C) of reactant solution	Concentration(%) reactant solution	Mole ratio $[Al_2(SO_4)_3]/[Na_3PO_4]$	Reacting time(min.)	Drying temp.(°C)
Zero point	80	15	0.75	10	90
Class	20	5	0.25	5	30
Coefficient(b')	-2.41	-1.26	-8.76	0.16	-3.29
Class×b'	-48.2	-6.3	-2.19	0.8	-98.7
Unit by t=1	-1	-0.13	-0.05	0.017→0.1	-2.05→-2

Table V—Progressing pathway of step④

Step	Temp.(°C) of reactant solution	Concentration(%) reactant solution	Mole ratio $[Al_2(SO_4)_3]/[Na_3PO_4]$	Reacting time(min.)	Drying temp.(°C)	Average yield(g)
0	80	15.00	0.75	10.0	90	34.5
I	79	14.87	0.70	10.1	88	
II	78	14.74	0.65	10.2	86	
III	77	14.61	0.60	10.3	84	35.7
IV	76	14.48	0.55	10.4	82	
V	75	14.35	0.50	10.5	80	
VI	74	14.22	0.50	10.6	78	36.9
VII	73	14.09	0.50	10.7	76	
VIII	72	13.96	0.50	10.8	74	
IX	71	13.83	0.50	10.9	72	38.3
X	70	13.70	0.50	11.0	70	
XI	69	13.57	0.50	11.1	68	
XII	68	13.44	0.50	11.2	66	38.6
XIII	67	13.31	0.50	11.3	64	
XIV	66	13.18	0.50	11.4	62	
XV	65	13.05	0.50	11.5	60	39.4
XVI	64	12.92	0.50	11.6	60	
XVII	63	12.79	0.50	11.7	60	
XVIII	62	12.66	0.50	11.8	60	38.5
XIX	61	12.53	0.50	11.9	60	
XX	60	12.40	0.50	12.0	60	
XXI	60	12.27	0.50	12.1	60	38.2
XXII	60	12.14	0.50	12.2	60	
XXIII	60	12.01	0.50	12.3	60	

$$Y = b_0' + b_1'T + b_2'C + b_3'R + b_4'V + b_5'D \quad (3)$$

이상을 요약하고 정규방정식을 풀어 (3) 식에 대입하면 (4) 식이 된다.

$$Y = 25.24 - 2.41 T - 1.26 C - 8.76 R + 0.16 V - 3.29 D \quad (4)$$

더욱 T, C 등을 t, c 등으로 역전환을 하면 다음 (5) 식을 얻는다.

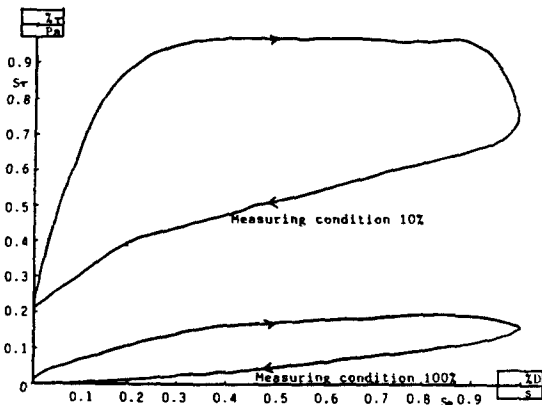
$$Y = 25.24 - 2.41 \left(\frac{t-80}{20} \right) - 1.26 \left(\frac{c-15}{5} \right) - 8.76 \left(\frac{r-0.75}{0.25} \right) + 0.16 \left(\frac{v-10}{5} \right) - 3.29 \left(\frac{d-90}{30} \right) \quad (5)$$

(5) 식의 T, C, R, V, D의 계수를 비교 대조해서 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) T, C, R, D의 계수에 비해 V의 계수는 절대치가 작으므로 Table V에 표시한 척도 만큼씩 각 요인을 변화시켰을 경우에 수득량 data에 대한 영향력은 T, C, R, D가 크고 V는 작다.

Table VI—Progressing pathway of step®

Step	Temp.(°C) of reactant solution	Concentration(%) reactant solution	Mole ratio $[Al_2(SO_4)_3]/[Na_3PO_4]$	Reacting time(min.)	Drying temp.(°C)	Average yield(g)
I'	81	15.13	0.80	9.9	92	
II'	82	15.26	0.85	9.8	94	
III'	83	15.39	0.90	9.7	96	30.6
IV'	84	15.52	0.95	9.6	98	
V'	85	15.65	1.00	9.5	100	
VI'	86	15.78	1.00	9.4	102	27.4
VII'	87	15.91	1.00	9.3	104	
VIII'	88	16.04	1.00	9.2	106	
IX'	89	16.17	1.00	9.1	108	25.1
X'	90	16.30	1.00	9.0	110	

Fig. 1—Flow curve of 23 w/v% colloidal $AlPO_4$ at 15°C.

(2) V의 계수는 정(+), T, C, R, D의 계수는 부(-)이므로 실험영역 내에서 V를 증가시키면 수득량치는 증대하고, T, C, R, D를 감소시키면 역시 수득량치는 증대한다.

1차 실험결과에 의해서 최적조건의 방향은 정하였으므로 제 2차 실험경로를 정하기 위해 Table IV를 만들었다.

Table IV의 최하단의 값을 1 Step으로 하여 원점으로부터 1 step씩 진행하여 ① 정방향으로 23 step, ② 역방향으로 10 step 진행하는 사이의 경로와 실험결과를 표시하면 다음 Table V 및 VI과 같았다.

이상과 같은 결과로 보아 인산알루미늄의 최적 합성조건은 ① 반응액의 온도범위는 60~71°C, ② 반응액의 농도범위는 12.27~13.83%, ③ 혼합비율($[Al_2(SO_4)_3]/[Na_3PO_4]$)의 범위는 0.5, ④ 작용시간의 범위는 10.9~12.1 min., ⑤ 건조온도의 범위는 60~72

°C임이 밝혀졌으며, 이러한 최적조건으로 합성하여 23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄 겔을 제조할 수 있었다.

23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄의 Flow Curve
—Fig. 1은 23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄의 15°C에서의 flow curve이다.

Fig. 1의 flow curve에서 X-축의 단위인 S_D 는 shear rate, D의 지표로서 shear rate, D와의 관계식은 다음과 같다.¹⁹⁾

$$D = M \cdot \%D \cdot S_D [s^{-1}] \quad (1)$$

여기서 M은 shear rate factor로서 특정한 cone and plate sensor system에 대한 상수이며, %D는 측정조건의 %이고, S_D 는 flow curve의 X-축상의 relative shear rate의 값이다.

이 flow curve에서 Y-축의 단위인 S_r 는 shear stress, τ 의 지표로서 shear stress, τ 와의 관계식은 다음과 같다.

$$\tau = A \cdot \% \tau \cdot S_r [P_a] \quad (2)$$

여기서 A는 shear stress factor로서 특정한 cone and plate sensor system에 대한 상수이며, % τ 는 측정조건의 %이고, S_r 는 flow curve의 Y-축상의 relative shear stress의 값이다.

액체의 점도 η 는 다음의 관계식으로 정의된다.

$$\eta = \tau / D [P_a \cdot S] \quad (3)$$

Fig. 1로부터 23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄의 flow type는 전형적인 plastic flow with thixotropy를

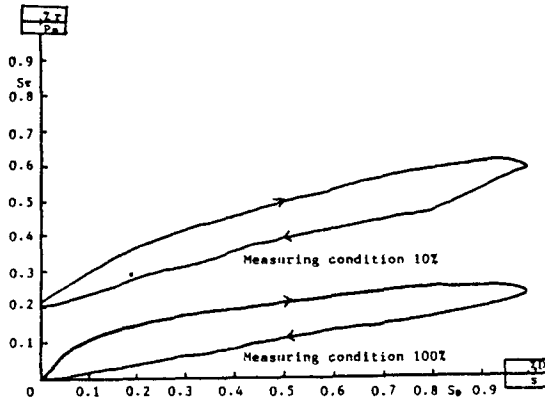


Fig. 2—Flow curve of 11.5 w/v% $AlPO_4$ suspension dispersed in 0.75 w/v% Na-CMC aqueous solution at 15°C.

나타냄을 알 수 있다.

11.5 w/v% 인산알루미늄 현탁액의 flow type의 현탁화제 유형 의존성—Fig. 2는 0.75 w/v% 카르복실메칠셀룰로오스 나트륨 수용액에 11.5 w/v%의 인산알루미늄을 분산시킨 현탁액의 15°C에서의 flow curve이다.

Fig. 2에서 0.75 w/v% 카르복실메칠셀룰로오스 나트륨 수용액에 분산시킨 11.5 w/v% 인산나트륨 현탁액의 flow type은 plastic flow with thixotropy로서 카르복실 메칠셀룰로오스 나트륨 용액의 flow type과 일치하였다.

Hysteresis loop area에 미치는 현탁화제의 농도와 온도의존성—Table VII에는 각종 현탁화제의 0.375, 0.75, 1.125, 1.5 w/v% 수용액에 분산시킨 11.5 w/v% 인산알루미늄 현탁액의 15°C와 25°C에서의 hysteresis loop area를 표시하였다.

이상과 같이 11.1 w/v% 인산알루미늄의 현탁액 및 현탁화제의 유동학적 성질을 보면 다음과 같았다.

- ① 23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄 겔은 plastic flow with thixotropy
- ② 3 w/v% 펙틴 수용액은 plastic flow with rheopexy
- ③ 3 w/v% 알긴산 나트륨 수용액은 plastic flow with thixotropy
- ④ 3 w/v% 카르복실 메칠셀룰로오스 나트륨 수용액 plastic flow with thixotropy
- ⑤ 3 w/v% 한천 수용액은 plastic flow with rheo-

Table VII—Hysteresis loop area of 11.5 w/v% aluminum phosphate suspension dispersed in various concentrations of suspending agents at 15 and 25°C.

Suspending agents	Concentration (w/v%)	Hysteresis loop area (Pa, s ⁻¹)	
		15°C	25°C
Pectin	0.375	0.2320	0.2120
	0.750	0.2854	0.2557
	1.125	0.2938	0.2834
	1.500	0.2980	0.2875
Sod. alginate	0.375	0.3158	0.2793
	0.750	0.17350	0.9820
	1.125	2.2520	1.5380
	1.500	3.3950	1.6170
Sod. carboxymethyl cellulose	0.375	1.3450	1.0340
	0.750	2.1130	1.3750
	1.125	2.2210	1.9380
	1.500	3.7264	3.3074
Agar	0.375	0.2978	0.2387
	0.750	.3287	0.2985
	1.125	0.3463	0.3162
	1.500	1.9550	1.3250

pexy

⑥ 0.375~1.5 w/v% 펙틴에 분산시킨 11.5 w/v% 인산알루미늄 겔은 펙틴 수용액과 동일하게 plastic flow with rheopexy

⑦ 0.375~1.5 w/v% 알긴산 나트륨에 분산시킨 11.5 w/v% 인산알루미늄 겔은 알긴산 나트륨 수용액과 동일하게 plastic flow with thixotropy

⑧ 0.375~1.5 w/v% 카르복실메칠셀룰로오스 나트륨에 분산시킨 11.5 w/v% 인산알루미늄 겔은 카르복실메칠셀룰로오스 나트륨 수용액과 동일하게 plastic flow with thixotropy

⑨ 0.375~1.5 w/v% 한천에 분산시킨 11.5 w/v% 인산알루미늄 겔은 한천 수용액과 동일하게 plastic flow with rheopexy 등의 유동거동을 나타내었으며,

⑩ flow curve상의 hysteresis loop area는 현탁화제의 농도가 진할수록 또한 온도가 낮을수록 증가하였다(Table VII).

결 론

인산알루미늄을 황산알루미늄과 인산나트륨을 원

료로 하여 Box-Wilson 실험계획법에 의해 합성하는데 있어서 최적조건을 추구하고 또 그 현탁액의 유동학적 특성을 Haake-Rotovisco RV 20 Rotational Viscometer로 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인산알루미늄의 최적 합성조건은 반응액의 온도는 6~71°C, 반응액의 농도는 12.27~13.83%, 혼합비 $[Al_2(SO_4)_3]/[Na_3PO_4]$ 는 0.5, 작용시간은 10.9~12.1분, 건조온도는 60~72°C였다. 이러한 최적조건에서의 우수제품으로 23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄을 합성하였다.

2. 합성한 23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄을 0.375~1.5 w/v% 현탁화제에 분산시켜 11.5 w/v% 인산알루미늄 현탁액을 제조하여 유동학적 특성을 조사한 결과 flow curve상의 hysteresis loop area는 현탁화제의 농도가 진할수록 또 온도가 낮을수록 증가하였다.

3. 유동학적 성질을 보면 23 w/v% 콜로이드상 인산알루미늄과 3 w/v% 알긴산나트륨 및 카르복실메틸셀룰로오스 나트륨 수용액은 plastic flow with thixotropy이었으나 3 w/v% 펙틴 및 한천수용액은 plastic flow with rheopexy이었다. 그러나 0.375~1.5 w/v% 카르복실메틸셀룰로오스 및 알긴산나트륨 수용액에 분산시킨 11.5 w/v% 인산알루미늄 겔은 plastic flow with thixotropy이었지만, 0.375~1.5 w/v% 펙틴 및 한천수용액에 현탁시킨 11.5 w/v% 인산알루미늄 겔은 plastic flow with rheopexy의 유동거동을 나타내었다.

문헌

- 1) Soine, T.O. and Wilson, C.O.: *Roger's Inorganic Pharmaceutical Chemistry*, 6th ed., Lea & Febiger, Philadelphia, PA, p.471(1957).
- 2) 洪文和, 羅雲龍, 李光杓, 李啓胃, 申和雨: 無機藥品製造學, 東明社, 서울, pp.280-281(1985).
- 3) U.S. Patent 2,294,889(1942).
- 4) Siska, K., Skoda, A., Frimm, R. and Kubec, F.: Antacid containing colloidal aluminum phosphate. *Czech. CS* **222**, 898(1986).
- 5) Raudnitz, J.P.: Gelatinous aluminum phosphate. *Fr. Demande* 2,073,261(1975).
- 6) Umbreit, M.H.: Physico-chemical investigation of

AlPO₄, to production of antacids IV. Evaluation of the dependence of aluminum phosphate sorption capacity on the preparation method. *Acta Pol. Pharm.* **37**, 79(1980).

- 7) Gafitanu, E., Matei, I.E., Papovici, I. and Stanciu, C.: Drug for the treatment of gastroduodenal ulcer. *Rom. RO.* **88**, 713(1986)
- 8) Manea, S., Georgescu, E. and Chitu, E. Aluminum phosphate gel. *Rom RO.* **59**, 247(1975).
- 9) Murakam, M., Kajiwara, Y. and Okuda, M. Manufacture of condensed aluminum phosphate. *Jpp. Kokai Tokyo Koho JP* 61,286,209(1986).
- 10) Iino, S., Maruyama, K., Takenaga, M., Muramoto, K. and Tshhako, M. Fine particulate crystalline aluminum phosphate. *U.S. US* 4,542,001(1985).
- 11) Eschenko, L.S., Pechkovskii, V.V., Grebenko, N.V., Opikhalov, B.A. and Fradkina, T.P.: Anuminum Phosphate. *U.S.S.R. SU* 557,996(1977).
- 12) Yutina, A.S., Zhukova, Z.D. and Lysak, S.V.: Reaction of phosphoric acid with some forms of alumina. *Izu. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater* **2**, 2020(1966).
- 13) Sakamoto, K., Tshhako, M. and Kobayashi, M.: Preparation of aluminum phosphates by the reaction of phosphorus pentoxide and alpha-alumina. *Nippon Kagaku Kaishi* **5**, 665(1986).
- 14) Urmann, E., Foerster, H.J. and Potencsik, I.: aluminum phosphate gel. *Ger. Offen.* 2,152,228(1973).
- 15) Pinaev, G.F., Pechkovskii, V.V. and Gornostaeva, L.V.: Porous aluminum phosphate. *U.S.S.R. SU* 1, 101,405(1984).
- 16) Eschenko, L.S., Pechkovskii, V.V. and Grebenko, N.V.: Aluminum phosphate. *U.S.S.R. SU* 559,895(1977).
- 17) Box, G.E.P. and Wilson, K.B.: On the experimental attainment of optimum conditions. *J. Roy. Stat. Soc. Ser. B.* **13**, 1(1951).
- 18) 岡田壽太郎: 最適反應條件の追求. Box-Wilson計劃とは. *化學の領域* **15**, 16(1961).
- 19) Schramm, G.: *Optimization of rotovisco tests*, Gebrüder HAAKE GmbH, Karlsruhe, West Germany, pp.1-77(1981).