



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월02일

(11) 등록번호 10-1813898

(24) 등록일자 2017년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/158 (2006.01) B01J 27/08 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01) C01B 33/145 (2006.01)

C01B 33/155 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/1585 (2013.01)

B01J 27/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7003001

(22) 출원일자(국제) 2014년07월28일

심사청구일자 2016년02월02일

(85) 번역문제출일자 2016년02월02일

(65) 공개번호 10-2016-0054462

(43) 공개일자 2016년05월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/066213

(87) 국제공개번호 WO 2015/014813

국제공개일자 2015년02월05일

(30) 우선권주장

13179185.7 2013년08월02일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

WO2013053951 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엠파 머티리얼스 사이언스 앤드 테크놀로지

스위스 체하-8600 뒤벤도르프 위버란드스트라쎄

129

(72) 발명자

코에벨, 마티아스

스위스 체하 8306, 브뤼터셀렌, 슈레캐르스트라세

41블록

짜오, 쌈유

스위스 체하-8600, 뒤벤도르프, 임그룬트 12

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조현석

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 에어로겔 재료의 제조방법 및 그 제조를 위한 전구체.

**(57) 요 약**

본 발명은 a)알코올 용매 혼합물에서 실리콘 옥사이드 콜을 제조하는 단계, b)상기 콜에 염기를 추가하여 겔화를 개시하여 겔을 형성시키고, 상기 겔을 에이징시키는 단계, c)상기 에이징된 겔을 소수성화시키는 단계, d)상기 혼합 용매를 아임계 건조에 의해 제거시키고 에어로겔 재료를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 a)단계의 실리콘 옥사이드 콜은 1종 이상의 산(acid)-촉매 반응으로 활성화가능한 소수성화제를 포함하며, 여기서 상기 콜에서의 상기 소수성화제의 부피분율은 5 내지 60%이고, 상기 c)소수성화시키는 단계는 상기 소수성화제와 결합하여 작용하는 1종 이상의 소수성화 촉매의 방출(release) 또는 첨가의 결과로 유도되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 재료의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*B01J 31/0231* (2013.01)

*B01J 31/0274* (2013.01)

*C01B 33/145* (2013.01)

*C01B 33/155* (2013.01)

(72) 발명자

**브루네르, 사무엘**

스위스 체하-8038, 취리히, 무츠셀렌스트라세 77

---

심멘, 캐롤리네

스위스 체하-8805, 리히테르스빌, 임 리만 8

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 알코올 용매 혼합물에서 실리콘 옥사이드 콜을 제조하는 단계,
- b) 상기 콜에 염기(base)를 추가하여 겔화를 개시하여 겔을 형성시키고, 상기 겔을 에이징시키는 단계,
- c) 상기 에이징된 겔을 소수성화시키는 단계, 및
- d) 상기 혼합 용매를 아임계 건조(subcritical drying)에 의해 제거시키고 에어로겔 재료를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 a) 단계의 실리콘 옥사이드 콜은 1종 이상의 산(acid)-촉매 반응으로 활성화 가능한 소수성화제를 포함하며, 여기서 상기 콜에서의 상기 소수성화제의 부피분율은 5 내지 60%이고,

상기 c) 소수성화시키는 단계는 상기 소수성화제와 결합하여 작용하는 1종 이상의 소수성화 촉매의 방출(release) 또는 첨가의 결과로 유도되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 재료의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매 반응으로 활성화 가능한 소수성화제는 헥사메틸디실록산(HMDSO)인 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 콜에서의 소수성화제의 부피 분율은 20 내지 50%인 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 소수성화 촉매는 상기 겔에서 라디칼 분해 반응에 의해 현장에서(*in situ*) 형성되는 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 소수성화 촉매는 상기 겔에서 서방화제(slow-release agent) 및 선택적으로 열 활성화에 의해 방출되는 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 소수성화 촉매는 가스상 HCl인 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

### 청구항 7

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 소수성화 촉매는 알코올 용액 내의 트리메틸클로로실란(TMCS) 및/또는 HCl 인 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

### 청구항 8

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 졸은 추가로 1종 이상의 기능성 실란을 포함하는 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

### 청구항 9

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 졸은 추가로 1종 이상의 고분자가능한 모노머를 포함하는 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

### 청구항 10

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 c)소수성화 단계, 및 d)단계의 초기 상(phase)에서는 초과압력(overpressure) 조건에서 수행되는 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 d)단계는 감압(reduced pressure) 조건에서 수행되는 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

### 청구항 12

삭제

### 청구항 13

제1항 또는 2항에 있어서,

상기 b)단계와 c)단계는 연속 공정으로 수행되는 것인 에어로겔 재료의 제조방법.

### 청구항 14

삭제

### 청구항 15

알코올 용매 혼합물 중의 실리콘 옥사이드 졸 및 1종 이상의 산-촉매 반응으로 활성화 가능한 소수성화제를 포함하는 에어로겔 재료 제조를 위한 전구체.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 에어로겔 재료의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 에어로겔 재료의 제조방법, 상기 에어로겔 재료로부터 제조된 절연 패널 및 에어로겔 재료 제조용 전구체 물질에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

에어로겔은 높은 절연 재료로서 건축 기술에 광범위하게 적용되는 것으로 알려져 있다. 이들의 제조방법에 대하여도 다양한 방법들이 알려져 있다. 이러한 재료들의 산업화가 증가함에 따라, 이의 제조방법들도 지속적으로 간단해져 왔다. 기본적으로, 추가의 반응 단계에 중요한 영향을 미치는 실리케이트 공급자로서 물 유리(water glass, 소듐 실리케이트); 및 테트라에틸올쏘실리케이트(TEOS) 및 테트라메틸올쏘실리케이트(TMOS)와 같은 알콕사이드계 화합물로 구분될 수 있다. 이론적으로 사용되는 소수성화제(hydrophobicizing agents) 또는 실릴화제(silylation agent)는 헥사메틸디실라잔(HMDS), 트리메틸클로로실란(TMS) 및 헥사메틸디실록산(HMDSO) 등이다.

[0003]

에어로겔 물질의 제조과정에서 가장 중요한 단계는 습식 겔을 건조시키는 것이다. 이전의 방법들에서는, 거의 초임계 액체(supercritical fluid, 통상적으로는 저급 알코올을, 나중에는  $\text{CO}_2$ )로부터 건조시키는 초임계 건조(supercritical drying)를 이용하였다. 그러나, 소수성 겔의 용매 건조(비임계 건조, uncritical drying)를 이용함으로써, 초임계적으로 건조된 에어로겔과 같은 사실상 이상적인 특성을 가지는 물질을 제조할 수 있게 되었다.

[0004]

고전적 정의에 따르면, 이러한 물질들은 크세로겔(xerogels)로 불렸으며, 이러한 용어는 지금도 용매로부터 건조된 에어로겔이라는 의미로 사용되고 있다.

[0005]

본 발명에서도, 상기 재료의 특성(밀도 $<0.20\text{g/cm}^3$ , 공극률(porosity) $>85\%$ , 보이드 크기 20 내지 80nm)에 기초한 정의로서, 비임계적으로(uncritically) 건조된 물질에 대하여 사용된 것이며, 이들은 또한 에어로겔이라는 용어로 사용된다.

[0006]

지금도 여전히 비교적 비싼 절연 재료들의 주요 비용의 원인들은 힘든 가공 형태, 용매, 용매 손실 및 이에 수반되는 VOC 방출, 및 원재료 및 소수성화제(hydrophobicization agents)와 같은 비용 때문이다.

[0007]

따라서, 상기 언급된 항목들에 관한 모든 비용을 절감할 수 있는 새로운 제조방법들이 필요하게 되었고, 본 발명은 이러한 점을 보완하여 완성하였다.

[0008]

WO 1995/006617 A1에서는 저렴한 실리케이트 제공자로서 물 유리를 사용한 기술을 제시하였다. 실리케이트 겔의 형성은 물 유리 용액과 산을 pH 7.5 내지 11의 범위에 도달할 때까지 중화시키고, 이어서 겔에 함유된 나트륨 이온을 물로 세척하여 제거함으로써 수행된다. 수성 보이드 액체로부터 알코올로의 용매 교환은 오토클레이브 내에서 가열시킴으로써 초임계적 알코올로부터 건조시키는 동안 수행된다. 이 과정은 매우 시간이 오래 걸리고(time-consuming), 에너지 집약적인(energy-intensive) 공정이다. 또한, 초임계적 알코올을 이용한 이러한 공정은 알코올의 인화를 위해 고압과 고온이 필요하기 때문에 안전성에 대한 위험이 늘 수반된다.

[0009]

이러한 문제에 있어 중요한 돌파구는 용매-함유 소수성화된 겔로부터 출발하여 대기압에서 간단하게 건조시키는 방법에 의해 달성되었다. 이 방법은 Anderson, Scherer 및 이들의 공동연구자들에 의해 다음 비특허문헌에 발표되었다. 상기 방법은 실리케이트 에어로겔을 제조하는 데 있어 빠르게 전파되었고, 촉망받는 새로운 방법이 되었으며, 다음 특허문헌 2에 이러한 제조방법이 제시되어 있다.

[0010]

WO 1998/005591 A1에서는 유기적으로 개질된 영구 소수성 에어로겔의 제조방법이 제시되었다. 특허문헌 1의 경우와 같이,  $\text{SiO}_2$  겔은 물 유리 용매를 출발 물질로 하여 산과 중화, 또는 실리카 콜의 형성 후에 추가된 염기에 의해 이온 교환을 통하여 제조된다. 전형적인 겔화에 따른 pH 범위는 4 내지 8을 가진다. 습식 겔은 유기 용매로 수분 함량이 5% 이하가 될 때까지 세척하게 되면 소수성화 된다. 용매 증발을 위하여 대기압 하에서의 건조시킴으로써 상기 에어로겔 물질이 그래뉼 형태의 물질로 남게 된다.

[0011]

WO 2012/044052 A2에서는 그래뉼 형태의 광학적으로 투명한  $\text{SiO}_2$  에어로겔과, 투명하지 않은  $\text{SiO}_2$  에어로겔의

제조방법을 제시하였다. 상기 특허에서는, 물 유리 졸을 알코올 상에 주입시킴으로써 젤이 그래뉼 재료상으로 그 내부에 형성된다. 상기 젤은 알코올과 교환되고, 실릴화제에 의해 소수성화 된다. 이어서, 상기 젤은 대기압 또는 더 낮은 압력에서 건조된다. 상기 방법은 아주 적은 시간으로도 그래뉼 형태의 에어로겔 재료를 제조할 수 있지만, 큰 단점은 에탄올로 세척하는 과정을 거쳐야 한다는 것이다. 이는, 하이드로겔 상으로부터 물을 제거할 필요가 있으며, 물과 알코올 혼합물의 공정은 많은 에너지가 필요하고, 이는 대량 산업화 공정에 있어서는 매우 큰 단점이 아닐 수 없다.

[0012] 본 발명의 중요한 이슈 중의 하나는 에어로겔의 소수성화는 소수성화제 및 소수성 촉매(HCl)를 포함하는 혼합물이라는 것이다:

WO2013/053951 A1 에서는 알콕사이드계 졸을 출발물질로 하여 실리케이트 에어로겔과 크세로겔의 제조에 대해 제시하였다. 후자는 염기를 첨가하여 젤화시키고, 알코올에서 환류시켜 에이징시킴으로 제조된다. 그 다음, 상기 젤은 HMDSO와 같은 소수성화제와 촉매로 HCl을 포함하는 용액에서 소수성화되고, 환류하에서 아임계적 건조 (subcritical drying)시켜 제조된다. 다양한 건조방법에 대하여 상세히 기술되어 있으며, 이 영향으로 인해 최종 얻어지는 물질의 질(quality)이 결정된다고 설명되어 있다. 중요한 사실은 건조시키기 전 보이드 액체의 조성인데, 이는 알코올과 소수성화제의 혼합물이다. 상기 WO2013/053951 A1 특허의 제조방법에서의 단점은, 소수성화제, 및 선택적으로 해당 촉매를 젤화 및 상기 젤의 고형화를 위한 에이징 과정 후에 첨가한다는 것이다. 특히, 큰 덩어리 형태의 소수성화제의 경우에는 확산-제한된 방법으로, 즉, 점진적으로 젤의 내부로 침투되어 들어갈 수 있기 때문에 재료의 두께에 따라 소수성화 단계는 긴 시간 동안 일어날 수밖에 없는 문제가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) WO 1995/006617 A1

(특허문헌 0002) US 5,565,142

(특허문헌 0003) WO 1998/005591 A1

(특허문헌 0004) WO 2012/044052 A2

(특허문헌 0005) WO2013/053951 A1

### 비특허문헌

[0015] (비)특허문헌 0001) J. Non. Cryst. Solids, 1995, 186, 104-112

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 에어로겔 재료들을 제조하는 개선된 방법을 제공하는 데 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 목적은 개선된 절연 패널, 및 에어로겔 재료의 제조를 위한 사용가능한 전구체 물질을 제공하는 데도 있다.

### 과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위한 에어로겔 재료의 제조방법은 a)알코올 용매 혼합물에서 실리콘 옥사이드 졸을 제조하는 단계, b)상기 졸에 염기를 추가하여 젤화를 개시하여 젤을 형성시키고, 상기 젤을 에이징시키는 단계, c)상기 에이징된 젤을 소수성화시키는 단계, d)상기 혼합 용매를 아임계 건조에 의해 제거시키고 에어로겔 재료를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 a)단계의 실리콘 옥사이드 졸은 1종 이상의 산(acid)-촉매 반응으로 활성화가능한 소수성화제를 포함하며, 여기서 상기 졸에서의 상기 소수성화제의 부피분율은 5 내지 60%이고, 상기 c)소

수성화시키는 단계는 상기 소수성화제와 결합하여 작용하는 1종 이상의 소수성화 촉매의 방출(release) 또는 첨가의 결과로 유도되는 것을 특징으로 한다.

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매 반응으로 활성화 가능한 소수성화제는 헥사메틸디실록산(HMDSO)인 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 콜에서의 소수성화제의 부피 분율은 20 내지 50%, 바람직하기로는 25~40%, 더욱 바람직하기로는 34 내지 38%인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소수성화 촉매는 상기 젤에서 라디칼 분해 반응에 의해 *in situ*로 형성되는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소수성화 촉매는 상기 젤에서 서방화제(slow-release agent) 및 선택적으로 열 활성화에 의해 방출되는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소수성화 촉매는 기체상 HCl이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소수성화 촉매는 알코올 용액 상의 트리메틸클로로실란(TMCS) 및/또는 HCl이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 콜은 추가로 1종 이상의 기능성 실란을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 콜은 추가로 1종 이상의 고분자 가능한 모노머를 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 c)소수성화 단계, 및 d)단계의 초기 상(phase)에서는 초과압력(overpressure)에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 d)단계는 감압(reduced pressure) 조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 젤화 개시 후에, 상기 콜은 섬유계 메트릭스에 첨가되는 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 b)단계와 c)단계는 연속 공정으로 수행되는 것일 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 에어로겔 재료로부터 형성된 절연 패널을 제공한다.

[0031] 또한, 본 발명은 알코올 용매 혼합물 중의 실리콘 옥사이드 콜 및/또는 실리콘 옥사이드 젤, 및 1종 이상의 산-촉매 반응으로 활성화 가능한 소수성화제를 포함하는 에어로겔 재료 제조를 위한 전구체를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따르면, 현재 알려진 다른 방법들과 비교하여 보다 간단한 방법으로 실리케이트-에어로겔 재료를 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.
- [0033] 또한, 종래 기술에서는 통상 2배 이상의 젤 부피가 필요한 반면, 본 발명에 따르면, 최대 젤 부피의 1.1배까지 감소시킬 수 있어 용매 소비량을 현저히 감소시킬 수 있는 효과를 가진다.
- [0034] 특히, 본 발명에서는 간단한 과정으로 사용할 수 있기 때문에 경제적으로 유용한 절연 패널의 제조에도 이용할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0036] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

- [0037] 본 발명은 현재 알려진 다른 방법들과 비교하여 보다 간단한 방법으로 실리케이트-에어로겔 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0038] 이러한 본 발명에 따른 에어로겔 재료의 제조방법은 다음 각 단계를 거쳐 제조될 수 있다:
- [0039] a)알코올 용매 혼합물에서 실리콘 옥사이드 콜을 제조하는 단계,
- [0040] b)상기 콜에 염기를 추가하여 겔화를 개시하여 겔을 형성시키고, 상기 겔을 에이징시키는 단계,
- [0041] c)상기 에이징된 겔을 소수성화시키는 단계,
- [0042] d)상기 혼합 용매를 아임계 건조에 의해 제거시키고 에어로겔 재료를 형성하는 단계를 포함하며,
- [0043] 상기 a)단계의 실리콘 옥사이드 콜은 1종 이상의 산(acid)-촉매 반응으로 활성화가능한 소수성화제를 포함하며, 여기서 상기 콜에서의 상기 소수성화제의 부피분율은 5 내지 60%이고,
- [0044] 상기 c)소수성화시키는 단계는 상기 소수성화제와 결합하여 작용하는 1종 이상의 소수성화 촉매의 방출(release) 또는 첨가의 결과로 유도되는 것이다.
- [0045] 소수성화(hydrophobicization)는 산-촉매 작용에 의한 공정, 즉, 각각  $H^+$  또는  $H_3O^+$  이온으로 촉매화된다는 사실 덕분에, 약한 염기 조건하에서 일어나는 겔화 공정 및 산성 조건에서 일어나는 소수성화 공정은 서로 일시적으로 잘 분리된 상태로부터 하나 및 동일한 유기겔에서 수행될 수 있을 것이다.
- [0046] 본 발명의 다른 잇점은 용매 소비량을 현저히 감소시킬 수 있다는 것이다. 특히, 본 발명은 에어로겔 제조에 사용되는 용매 함량을 최대 겔 부피의 1.1배까지 감소시킬 수 있다. 종래 기술에 따르면, 통상 2배 이상의 겔 부피가 필요하다.
- [0047] 본 발명에 따르면, 알코올 용매 혼합물은 기본적으로 1종 또는 선택적으로 다수의 저급 용매(특히, 에탄올, 메탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올), 및 적절한 함량의 소수성화제(hydrophobicization agent)로 구성된 혼합물을 포함하는 의미이다.
- [0048] 또한, 상기 혼합물이라는 의미는 소량의 물, 피할 수 없는 불순물, 선택적으로 다른 곳에서 설명한 것과 같은 어떤 첨가제 등을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0049] 소수성화제(hydrophobicization agent)는 소수성, 즉 물을 발수하는(water-repellent) 특성을 제공하는 성분으로 정의되는 일반적으로 알려진 물질로 이해하면 된다. 본 발명에서는 이러한 소수성화제의 용도와 소수성 공정은 1차적으로는 실리케이트 겔과 관련되고, 또한, 그 특성을 개질하기 위한 것이다.
- [0050] 본 발명의 공정으로 제조되는 에어로겔 재료들은 그래뉼, 단일체(monolithic bodies), 또는 복합체 등의 다양한 형태로 제조될 수 있다.
- [0051] 특히, 본 발명에서는 간단한 과정으로 사용할 수 있기 때문에 경제적으로 유용한 절연 패널의 제조에도 이용할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 제조방법은 1종 이상의 촉매 반응으로 활성화가능한 소수성화제를 포함하는 알코올 용매 혼합물 내의 알콕사이드계 실리케이트 콜의 겔화 과정을 포함한다.
- [0053] 상기 겔화 공정은 암모니아와 같은 희석된 염기를 첨가함으로써 개시된다. 선택적으로, 상기 생성된 겔은 "유기 겔(organogel)"로 명명할 수 있으며, 추가적으로 에이징(aging) 공정을 수반한다.
- [0054] 선택적으로 상기 에이징된 겔에는 소수성화 반응, 및 WO2013/053951 A1에 제시된 방법에 따른 아임계적 건조 공정(subcritical drying)을 위해 필요한 모든 성분들이 포함되어 있다. 보다 상세하게는, 상기 겔은 주요 성분인 알코올, 및 활성화가능한 소수성화제를 포함하는 보이드 액체(void fluid)를 포함하지만, 소수성화 촉매는 아니다.
- [0055] 다음 단계로는, 상기 겔 내로 소수성화 촉매를 주입시킨다. 이때, 추가의 용매 주입이 없거나, 또는 단지 최소한의 용매만이 주입되도록 완벽하게 조절된 방법하에서 수행해야 한다.

- [0056] 본 발명의 바람직한 실시예(청구항 2)에 따르면, 헥사메틸디실록산(HMDSO)가 산-촉매 반응으로 활성화가능한 소수성화제로 사용될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 바람직한 실시예(청구항 3)에 따르면, 상기 소수성화제의 부피 분율은 콜 내에서 20 내지 50%, 바람직하기로는 25 내지 40%, 보다 바람직하기로는 34 내지 38%이다.
- [0058] 또한, 상기 c)의 소수성화시키는 단계에서 소수성화 촉매를 첨가 또는 활성화시킴으로써 다양한 가능성을 제공할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예(청구항 4)에 따르면, 상기 소수성화 촉매는 라디칼 분해 반응에 의해 겔 내에서 *in situ*로 생성될 수 있다.
- [0060] 편리하게도, 상기 소수성화 촉매는 약하게 또는 비-안정화된 PVC, 트리클로로메탄, 클로로아세톤, 또는 테트라클로로에탄과 같은 이전에 첨가된 Cl-함유 유기 화합물의 라디칼 분해에 의해 생성된다. 이는 소수성화 촉매, 바람직하기로는 HCl의 방출을 소정의 시간에서 허용하게 되는데, 이는 전자기 복사선(UV, x-ray), 또는 라디칼 개시제로 알려진 것들에 의해 달성될 수 있다. 높은 광학 투명도와 낮은 두께를 가지는 겔의 경우, 광화학 라디칼 분해 반응을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예(청구항 5)에 따르면, 상기 소수성화 촉매는 겔 내의 서방화제(slow-release agent)에 의해 방출될 수 있으며, 상기 방출은 선택적으로 열 활성화(thermal activation)에 의해 개시되거나 또는 가속화될 수 있다. 또한, 이 경우, 소수성화 촉매로서 HCl, 또는 이들의 다른 전구체들을 사용하는 것이 바람직하며, 이는 콜에 포함된 마이크로-캡슐, 나노-캡슐 또는 입자들과 같은 "느린-방출(slow-release)", 또는 "조절된-방출(controlled-release)" 첨가제로부터 방출된다. 이상적으로는, 이러한 물질들의 활성화는 압력, 온도 또는 전자기 복사선(빛, 라디오파, 마이크로웨이브 등)과 같은 외부에서 가해진 공정 변수들에 의해 수행될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 다른 일 실시예(청구항 6)에 따르면, 본 발명에서 사용되는 소수성화 촉매는 가스 형태의 HCl이 바람직하며, 상기 가스상 HCl을 겔 속으로 주입시켜 겔과 접촉시키도록 한다. 이 공정은 특히 작은 물체, 그래뉼 형태의 물질, 및 (마이크로) 구조의 단일체, 또는 복합체와 같은 대량으로 노출된 외 표면(outer surface)을 가지는 에어로겔 재료의 제조에 적합하다.
- [0063] 본 발명의 다른 일 실시예(청구항 7)에 따르면, HCl 또는 TMCS, 또는 이 두 물질의 혼합물이 소수성화 촉매로 사용될 수 있으며, 이를 보이드 액체로서 동등 또는 동일한 조성을 가지는 희석된 용매 혼합물에 용해시키고, 액체 상에서 상기 겔에 접촉시키도록 이동시킨다. 본 발명에 따르면, 겔 부피에 대하여 촉매를 포함하는 용매의 함량은 본 발명의 공정을 가능한 최소한의 용매 밸런스를 유지할 수 있는 정도의 함량만을 유지하면 된다. 바람직하기로는 배치 공정, 또는 연속 공정에서 촉매-함유 용액은 최대 30%, 보다 바람직하기로는 10%의 부피 분율 및 부피 플로우(flow) 분율을 가질 수 있다.
- [0064] 본 발명의 다른 일 실시예(청구항 8)에 따르면, 상기 콜은 추가로 1종 이상의 기능성 실란을 포함할 수 있다. 실란의 선택에 따라, 유연성(flexibility), 또는 강도(strength)와 같은 에어로겔의 기계적 물성은 달라질 수 있다.
- [0065] 본 발명의 다른 일 실시예(청구항 9)에 따르면, 상기 콜은 추가로 1종 이상의 고분자 가능한 모노머(polymerizable monomer)를 포함할 수 있으며, 이는 제조되는 에어로겔 재료 내에서 고분자 구조를 형성할 수 있다. 바람직하기로는, 고분자 가능한 모노머는 아크릴레이트, 비닐 클로라이드, 스타이렌, 또는 디비닐벤젠과 같은 라디칼 고분자 반응이 가능한 물질들로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다. 이를통하여, 겔 구조를 강화시킬 수 있어 바람직하다.
- [0066] 본 발명의 다른 일 실시예(청구항 10)에 따르면, 상기 c)의 소수성화 단계 및/또는 d)단계는 초과 압력, 예를

들어, 20bar까지의 압력 탱크에서 수행될 수 있다. 대기압에서는, 상기 보이드 액체의 끓는점이 80 내지 100°C 사이이다. 상기 압력 탱크를 이용함으로써, 본 발명에 따른 c)단계는 90 내지 130°C 범위의 보다 높은 온도에서 수행될 수 있기 때문에 압력 솔을 사용할 때와 유사하게 높은 반응 속도를 가진다. 이는 소수성화 시간을 급격하게 감소(예를 들어, 65°C에서 24시간, 90°C에서 단지 3시간 소요)시킬 수 있으므로, 공정 효율을 월등히 높일 수 있는 결과를 가져온다. 바람직하기로는, 상기 d)건조 단계의 초기 상(initial phase)에서 더 높은 압력에서 수행될 수 있다. 본 발명의 상기 "초기 상(initial phase)" 이라는 것은 상기 c)소수성화 단계 후에 수반되는 건조 공정의 일부로 이해될 수 있을 것이다. 특히, 이는 전체 공정의 마지막에는 통상 압력의 방출이 수반되며, 상황에 따라 그 후에 추가의 건조 공정이 발생될 수도 있을 것으로 이해하면 된다.

[0067] 본 발명의 추가의 일 실시예(청구항 11)에 따르면, 상기 d)단계는 감압(reduced pressure) 조건에서 수행될 수 있다. 진공 건조는 더 낮은 온도에서 수행할 수 있는 장점이 있으므로, 즉, 감소된 열 에너지를 가지며, 더 낮은 온도 레벨에서 수행할 수 있다.

[0068] 특히, 건조 공정의 마지막에는 동일한 온도의 진공 조건을 이용하게 되면 에어로겔 재료 내에 더 적은 함량의 용매(잔류 수분)를 가지도록 할 수 있다. 만일 c)소수성화 단계를 압력을 높인 상태에서 수행하였다면, 뜨거운 젤에 저장된 열 에너지는 d)건조 단계의 초기에 증기 형성에서 보이드 액체의 조절된 방출에 영향을 주는 압력 탱크의 벨브를 가동시킴으로써 초기에 보다 더 빠르게 건조 공정이 일어나도록 사용될 수 있을 것이다.

[0069] 본 발명의 추가의 실시예(청구항 12)에 따르면, 상기 졸은 젤화의 초기 단계 후에 섬유계 매트릭스(fiber-based matrix)로 주입될 수 있다. 상기 "섬유계 매트릭스(fiber-based matrix)"란 실 같은 모양(filamentous)이거나 양털같은(fleece-type) 구조를 가지는 재료들을 모두 포함하는 의미로 이해될 수 있을 것이다. 이 방법에 따르면, 구조적 보강물을 에어로겔 재료 내로 특정한 방식으로 끼워 넣는 것일 수 있다. 비슷한 방법으로, 이러한 보강물들은 입자들, 특히 나노-입자들, 또는 파이버와 같은 것들을 첨가함으로써 제조할 수 있다.

[0070] 실험실 스케일에서의 졸의 제조는 주로 배치 프로세스, 즉 휴면 용기(resting vessel)에서 혼합물을 교반시킴으로 수행된다. 기술적 스케일에서, 졸은 유동식 반응기에서 연속적으로 제조되는 것이 바람직하다.

[0071] 특히, 본 발명의 과정에서 a)단계, 바람직하기로는 b)단계 및 c)단계는 연속 공정으로 수행되는 것이 바람직하다.(청구항 13) 선택적으로, 또한 d)단계도 연속 공정으로 포함될 수 있다. 소수성화제와 다른 첨가제들(고분자 가능한 모노머, 파이버, 나노-입자 등)은 다양한 시간, 늦어도 젤화 공정에서 졸에 첨가되는 것이 바람직하다. 각 단계의 순서와 첨가되는 데 사용되는 화학적 변수들은 정교하게 맞춰진 물리적 특성을 가지는 신규 재료를 합성할 수 있도록 제공될 수 있다.

[0072] 촉매 반응으로 소수성화된 젤은 임계 이하에서(subcritically) 건조된다. 일반적인 공정은 다수의 에어로겔 재료에 적용될 수 있으며, 그것으로 인해 용도에 따라 고분자-개질된 x-에어로겔(x-aerogels) 또는 오르모실-에어로겔(ormosil-aerogels), 또는 이들 화합물들의 하이브리드와 같은 순수한 실리케이트 에어로겔 또는 유기적으로 개질된 에어로겔을 얻을 수 있다.

[0073] 본 발명의 방법에 따른 에어로겔 재료의 모양이나 형태에 관해서는, 모든 통상적인 양태들(그래뉼 재료, 패널, 플레이트, 실링재(blanket), 코팅, 필름)이 가능하다. 특히, 이들은 절연 패널을 제조하는 본 발명의 청구항 14 항에 따른 방법을 사용할 수 있다.

[0074] 본 발명의 추가의 다른 실시예에 따르면, 에어로겔 재료를 제조하기 위한 전구체 물질을 제공한다.(청구항 15) 이는 알코올 용매 혼합물 내의 실리콘 옥사이드 졸, 및/또는 실리콘 옥사이드 젤을 포함하며, 추가로 1종 이상의 산-촉매 반응으로 활성화 가능한 소수성화제를 포함할 수 있다. 본 방법에서는, 단지 소수성화되는 저장가능하고 이동가능한 출발물질을 제공할 수 있으며, 만일 필요에 따라 소정의 적용 사이트에서 건조될 수 있다. 이 곳에서 기술된 것과 같이 동일한 방법에서의 마지막 단계는 이론적으로 이용될 수 있다.

[0075] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것 일 뿐, 본 발명의 범위가 이를 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 또한, 이하의 실시예에서는 특정 화합물을 이용하여 예시하였으나, 이들의 균등물을 사용한 경우에 있어서도 동등 유사한 정도의 효과를 발휘할 수 있음은 당업자에게 자명하다.

[0076] 에어로겔 그레뉼 재료의 제조(Production of an aerogel granulate material)

[0077] 실리콘 옥사이드 졸 농축물을 1:3.5:0.004 몰비의 에탄올 내의 TEOS/water/옥살산(oxalic acid)을 이용하여 TEOS의 알코올 가수분해 반응에 의해 50°C에서 8시간 동안 교반시키면서 가수분해시켰다. 졸 농축액 중 SiO<sub>2</sub>로 나타낸 실리케이트 함량은 18%였다. HMDSO와 에탄올을 이용하여 최종 졸 농축액이 6%이 될 때까지 졸 농축액을 희석시켜 졸 내의 HMDSO 함량이 20%가 되도록 하였다. 그 다음, 희석된 에탄올 암모니아 용액 1%를 상기 졸에 투입하여 7분 동안 젤화시켰다. 깨끗한 올가노겔을 70°C에서 2시간 동안 블록 내에서 에이징시켰다.

[0078] 에이징시킨 젤을 기계적으로 분쇄시킨 다음, 그레뉼 형태의 젤 재료를 폐쇄된 압력 탱크로 이동시켰다. 이어서, HCl 가스와 질소 가스의 혼합 가스와 2.5bar의 초과압력을 가하여 가압시켰다. 탱크의 내용물을 30분 내에 100°C까지 가열시켰다. 상기 혼합물을 90분 동안 가소화시킨 다음, 50°C까지 냉각시켜 초과압력을 배출시켰다. 이어 소수성 젤을 150°C의 컨베이어 벨트에서 건조시켰다. 최종 결과물은 raw density가 0.08 내지 0.12 g/cm<sup>3</sup>이고, 열전도도가 0.012 내지 0.00145 W/(m K)인 소수성 에어로겔 그레뉼 재료를 얻었다. 중간 그레인 크기(medium grain size)가 3mm인 루즈한(loose) 그레뉼 재료로 측정한 열전도도는 0.019 내지 0.022 W/(m K)였다.

[0079] 에어로겔 그레뉼 물질의 산업적 제조(Industrial production of an aerogel granulate material)

[0080] 실리콘 옥사이드 졸을 1:1.6:0.003 몰비의 에탄올 내의 TEOS/water/HCl을 이용하여 TEOS의 알코올 가수분해 반응에 의해 75°C에서 가수분해시킨 다음, 마지막에 물을 가하고, 평균 체류 시간을 약 1시간으로 하였다. 그 다음, HMDSO와 에탄올로 상기 졸을 희석시켜, 졸 내의 HMDSO의 함량이 30%이고, SiO<sub>2</sub>로 표시되는 실리케이트 함량이 5.2%가 되도록 하였다. 이어서, 에탄올 암모니아 용액을 가하고, 상기 혼합물을 고정식 혼합기(static mixer)로 균질화시켰다. 상기 졸 유체를 65°C가 유지되는 벨트에서 25분 동안 유지시켜 젤화시켰다.

[0081] 그 다음, 연속적으로 에탄올 HCl 용액을 가하면서 상기 젤을 비이커 내에서 분쇄시켜 그레뉼 형태의 재료로 만들었다. 에탄올의 소수성화 촉매의 용매 플로우(flow)은 젤 부피 플로우의 10%로 하였다. 상기 그레뉼 재료를 가압 컨베이어-벨트 이동 반응기에서 100°C까지 가열시켜, 여기에서 연속적으로 소수성화시킴과 동시에 예비-건조시켰다. 건조 벨트의 두번째 파트에서는, 대기압 또는 대기압 이하의 압력으로 하였으며, 최종 건조 온도는 135°C였다. 제조된 소수성 에어로겔 그레뉼 재료는 raw density가 0.092 과 0.117 g/cm<sup>3</sup> 사이이고, 열전도도가 0.013 내지 0.0015 W/(m K)인 최종 결과물을 얻었다. 중간 그레인 크기(medium grain size)가 4mm인 루즈한(loose) 그레뉼 재료로 측정한 열전도도는 0.0195 내지 0.023 W/(m K)였다.

[0082] 본 발명의 다른 실시예에서는, 상기 젤은 용매 또는 소수성화 촉매 없이 비이커에서 분쇄시킬 수 있다. 상기 젤을 drop shaft 내의 에어 기류에서 그레뉼 입자를 정지시키는(hovering) 것과 같이 3 내지 5분의 시간 동안 유지시켰다. 소수성화 촉매인 가스상 HCl, 또는 희석된 에탄올 HCl 용액을 옆으로 주입시켜, 모든 그레뉼 입자들이 상기 소수성화 촉매에 균일하게 접촉되도록 하였다. 상기 기술된 실시예들에 선택적으로 부가된 것과 같이, 소수성화 및 건조 단계는 사이크론 방식의 drop shaft 또는 터보 플로우 베드 드라이어에서 수행될 수도 있다.

[0083] 복합 재료의 제조(Production of a composite material)

[0084] 0.01 M HCl 이 포함된 메탄올과 물로 구성된 용매 혼합물에서 65°C에서 2시간 동안 TMOS를 가수분해시켜 계산된 SiO<sub>2</sub> 함량이 4.8%인 졸을 얻었다. 상기 혼합물을 실온(r.t)까지 냉각시켜, HMDSO를 포함하는 희석액의 산-촉매 반응으로 각 졸 입자들의 소수성화는 아직 일어나지 않도록 하였다. 본 발명에서 선택된 HMDSO를 포함하는 희석액은 졸 혼합물에서 부피 분율이 메탄올 65%, 물 8%, 및 HMDSO 27%였다. 이어서, 2% 메틸메타크릴레이트 모노머, 고분자화 실란 링커인 0.5% 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트를 상기 졸에 첨가하였으며, 상기

물질들은 암모늄 옥사이드(억제제의 제거)에 의해 이미 활성화된 것이다. 그 다음, 중간 입자 크기가  $10\mu\text{m}$ 인 35부피%의 폴리(비닐클로라이드-co-비닐 아세테이트) 마이크로 입자를 상기 혼합물에 분산시켰다. 마지막으로, 0.05% 라디칼 개시제인 t-부틸 하이드로페놀옥사이드와 1M 암모니아 용액 1%를  $30^\circ\text{C}$ 에서 첨가하였고, 상기 줄을 1분 동안 교반시키고 몰드로 쏟아부었다. 겔화 반응 후, 상기 겔을  $55^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 에이징시켰다. 이 시간 까지 소수성화는 일어나지 않았다.

[0085] 그 다음, 상기 겔 바디를 밀폐되고, 압력이-유지되는 탱크로 이동시키고, 모든 어셈블리를 85 내지  $90^\circ\text{C}$ 까지 가열시켰다. 이때, 약 1기압의 초과압력으로 상기 탱크를 유지시켰다. 가열하는 동안, 라디칼 개시제는 활성화되는데, 이는 다음 두 가지 공정이 동시에 활성화된다: 하나는, PVC-함유 마이크로-입자들이 활성화되어 정교하게 주입된 소수성화 촉매인 HCl이 겔 속으로 방출되는 것이다. 이 과정에서 HMDSO에 의해 겔의 실제적인 소수성화가 개시된다. 동시에, 메틸메타크릴레이트의 라디칼 고분자반응도 개시된다. 따라서, 생성된 고분자 사슬들이 3-(트리에톡시실릴)프로필-메타크릴레이트 링커에 의해 상기 실리케이트에 직접 부착된다. 그 결과, 겔 네트워크의 구조가 강화되는 것이다.

[0086] 3시간의 양성 과정을 거친 후, 상기 반응기를 냉각되도록 방치시키고, 개질된 겔을  $140^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 건조시켰다. 두께  $0.15\text{g/cm}^3$  인 고분자-보강된 에어로겔 복합체를 얻었다.

#### 절연 패널의 제조(Production of an insulant panel)

[0088] 22%  $\text{SiO}_2$  가 포함된 폴리에톡시디실록산(PEDS) 200  $\text{mL}$ 을 각각 150mL의 에탄올과 250 mL HMDSO으로 희석시켰다. 그 다음, 10% HCl로 도핑된 마이크로-입자 형태의 서방화제(slow-release agent) 4.0g과 유연화제로 디메틸디옥시실란(DMDES) 8.2g을 가하였다. 1M 암모니아 용액 2%를 추가로 가한 다음, 완전히 혼합된 줄을 몰드로 쏟아부었다. 상기 몰드는 정교하게 절단시킨 폴리에스터 부직포 매트로 미리 정교하게 감쌌다. 상기 혼합물을 10분 안에 겔화시키면, 화이버 부직포 매트릭스 내에 겔이 형성된다.  $50^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 에이징시키고, 겔 플레이트를 상기 몰드로부터 조심해서 떼어낸 다음,  $65^\circ\text{C}$ 로 유지되는 밀폐된 용기 내로 넣었다. 이러한 더 높은 온도에서, 마이크로 캡슐로부터 HCl이 방출되고, HMDSO에 대한 소수성화 촉매로서의 그 특성을 전체 부피에 걸쳐서 균일하게 작용하게 된다. 따라서, 소수성화가 개시되어 24시간 동안 수행시켰다. 그 다음, 상기 용기를 열고, 겔 패널을  $145^\circ\text{C}$ 의 컨벡션 오븐에서 건조시켰다. 최종 에어로겔 절연 패널은 밀도가  $0.11 \text{ kg/cm}^3$ 이고, 열전도도가  $0.0145 \text{ mW/(m K)}$ 였다. 또한, 상기 에어로겔 절연 패널은 DMDES의 첨가로 인해 유연한 기계적 물성을 가졌다.