(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 18 일 (18.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/122664 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 33/158 (2006.01) *B01J 3/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017686

(22) 국제출원일: 2019 년 12 월 13 일 (13.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0160982 2018 년 12 월 13 일 (13.12.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 오경실 (**OH, Kyoung Shil**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 백세원 (**BAEK, Se Won**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김미리 (**KIM, Mi Ri**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

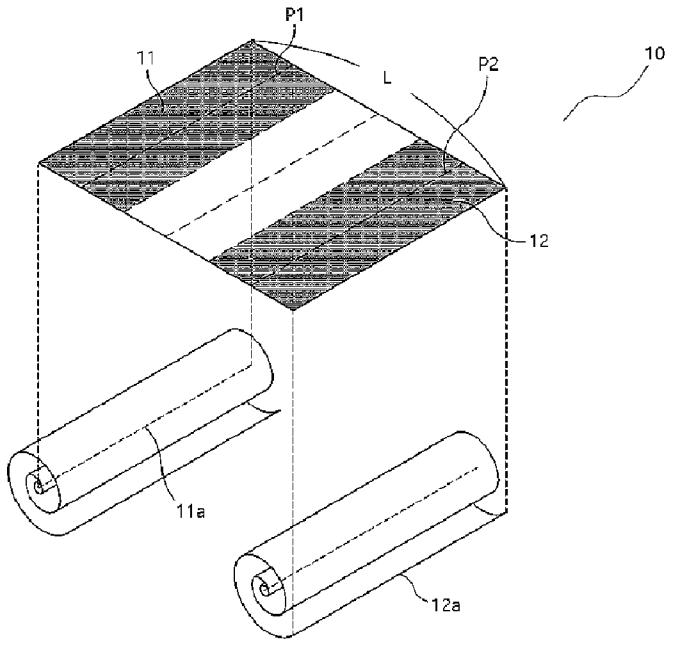
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** METHOD FOR SUPERCRITICAL DRYING OF SILICA HYDROGEL BLANKET

(54) **발명의 명칭:** 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법

[도1]



(57) **Abstract:** The present invention relates to: a method for supercritical drying of a silica hydrogel blanket, capable of improving drying efficiency; and a method for manufacturing a silica hydrogel blanket, comprising same. The supercritical drying method of the present invention improves the efficiency of a supercritical drying step by reducing the amount of carbon dioxide without additional investments in equipment or inputs of energy, thereby drying a silica hydrogel blanket with a more economical method.

(57) **요약서:** 본 발명은 건조 효율을 향상시킬 수 있는 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법 및 이를 포함하는 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 초임계 건조 방법에 의하면, 추가 설비 투자 및 에너지 투입 없이도 이산화탄소 사용량을 저감시켜 초임계 건조 단계의 효율성을 향상시킴으로써 보다 경제적인 방법으로 실리카 습윤겔 블랭킷을 건조시킬 수 있다.

WO 2020/122664 A1

[다음 쪽 계속]

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법

기술분야

[1] 관련 출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2018년 12월 13일자 한국 특허 출원 2018-0160982에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 건조 효율을 향상시킬 수 있는 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법 및 이를 포함하는 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 에어로겔(aerogel)은 나노입자로 구성된 고다공성 물질로서, 높은 기공률과 비표면적, 그리고 낮은 열 전도도를 가져 고효율의 단열재, 방음재 등의 용도로 주목 받고 있다. 이러한 에어로겔은 다공성 구조로 인해 매우 낮은 기계적 강도를 갖기 때문에 기존의 단열섬유인 무기섬유 또는 유기섬유 등의 섬유상 블랭킷에 에어로겔을 함침하여 결합시킨 에어로겔 복합체가 개발되고 있다.

[7] 이중에서도 실리카 에어로겔은 고다공성 물질로서, 높은 기공률(porosity)과 비표면적, 그리고 낮은 열 전도도(thermal conductivity)를 가져 단열재, 촉매, 흡음재, 반도체 회로의 층간 절연물질 등 다양한 분야에서의 응용이 기대되고 있다. 비록 복잡한 제조공정과 낮은 기계적 강도 등으로 인해 상업화 속도는 매우 느리지만, 꾸준한 연구결과로 초기적인 응용상품들이 출시되고 있으며, 단열재를 비롯하여 시장 확대 속도가 점점 빨라지고 있다. 실리카 에어로겔은 다공성 구조로 인해 낮은 기계적 강도를 갖기 때문에, 통상 유리섬유, 세라믹 섬유, 또는 고분자 섬유 등의 기재와 함께 복합화하여 에어로겔 블랑켓 또는 에어로겔 시트 등과 같은 형태로 제품화되고 있다.

[8] 일례로, 실리카 에어로겔을 이용한 실리카 에어로겔 블랭킷의 경우, 실리카 졸의 제조 공정, 겔화 공정, 숙성(aging) 공정, 표면개질 공정 및 건조 공정을 통해 제조된다.

[9] 상기 건조 공정은 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하기 위한 일 단계로서, 실리카 습윤겔 블랭킷의 기공 구조를 그대로 유지하면서 용매를 제거하는 건조 공정을 통해 수행될 수 있고, 상기 건조 공정으로는 상압 건조 또는 초임계 건조 공정에 의할 수 있다.

[10] 상압 건조 공정은 고압의 반응 조건 및 초임계 건조를 위한 특수한 고압 설비 등이 필요하지 않아 공정이 간단하고 경제적인 측면이 있지만, 물 또는 유기용매가 고온에서 증발함에 따라, 초임계 건조 대비 겔의 내부 기공 구조의

무너짐이 현저히 발생하여 단열 성능이 급격히 저하되는 문제가 있을 수 있다. 또한 상기 문제는 표면장력이 낮은 유기용매로의 치환 없이 바로 건조하는 경우에는 더욱 심화된다.

[11] 에어로겔 내의 다공성을 유지하고 건조 시 수축을 방지하기 위해서는 초임계 상태의 이산화탄소를 사용하는 초임계 건조 공정을 이용할 수 있다. 초임계 건조는 초임계 상태의 이산화탄소를 고압 반응기에 투입하여 겔화(gelation)가 완료된 블랭킷 제품 내의 용매를 추출하여 건조를 진행하는 것이다. 초임계 건조 방식은 에어로겔의 3차원 구조를 유지시켜주기 때문에, 단열성능이 우수한 제품의 제조가 가능하다.

[12] 한편, 초임계 건조 공정의 건조 효율을 보다 향상시키기 위해, 이산화탄소의 확산 속도를 개선하여 용매와 이산화탄소의 치환을 보다 용이하게 하고자 하는 시도가 있었다. 일례로 초임계 건조 공정 중 진동(pulse)을 가하여 이산화탄소의 확산성을 높이고자 하는 기술이 연구된 바 있다. 그러나, 이러한 기술은 별도의 설비나 장치의 개발이 요구되기 때문에 많은 비용과 노력이 필요하여, 보다 간편한 방법으로 건조 효율을 증가시키고자 하는 방법의 개발은 여전히 필요한 실정이다.

[13]

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌]

[16] (특허문헌 1) JP 2013-067521 A

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[18] 본 발명의 목적은 에어로겔 블랭킷의 초임계 건조 단계에서 이산화탄소 사용량을 줄이고 건조 효율을 향상시키기 위한 것으로서, 구체적으로, 초임계 건조 단계에서 2대의 초임계 추출기로의 이산화탄소 공급과 중단을 교대로 반복 수행함으로써, 적은 이산화탄소 사용량으로 건조 효율을 극대화한 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법을 제공하는 것이다.

[19] 본 발명의 다른 목적은 상기 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법을 이용한, 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공하는 것이다.

[20] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷으로서, 내측단부의 열 전도도 및 수분 흡수율이 낮은 우수한 물성의 실리카 에어로겔 블랭킷을 제공하는 것이다.

[21]

과제 해결 수단

[22] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 제1 및 제2 초임계 추출기를 사용하는 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법으로서, 상기 제1 및 제2

초임계 추출기 내부에 각각 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시키고, (a) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않는 단계; 및 (b) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하는 단계;를 포함하고, 상기 단계 (a) 및 (b)를 교대로 각각 2회 이상 반복 수행하는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법을 제공한다.

[23] 또한, 본 발명은 실리카 졸을 준비하는 단계; 상기 실리카 졸을 블랭킷 기재에 함침시키고 겔화하는 단계; 상기 겔화 반응에 의해 형성된 실리카 습윤겔 블랭킷을 표면개질하는 단계; 및 상기 실리카 습윤겔 블랭킷을 초임계 건조시키는 단계를 포함하고, 상기 초임계 건조시키는 단계는 전술한 초임계 건조 방법에 의한 것인, 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공한다.

[24] 또한, 본 발명은 실리카 에어로겔 블랭킷으로, 상기 블랭킷이 권취된 상태에서 내측단부 및 외측단부의 상온(25℃)에서의 열 전도도 차이가 1.0 mW/mK 이하이고, 상기 블랭킷의 내측단부 및 외측단부는, 상기 블랭킷의 권취가 해제된 상태에서 길이 방향 기준 삼 분할한 경우의 양 끝 구획을 의미하는, 실리카 에어로겔 블랭킷을 제공한다.

[25]

발명의 효과

[26] 본 발명의 초임계 건조 방법에 의하면, 추가 설비 투자 및 에너지 투입 없이도 이산화탄소 사용량을 저감시켜 초임계 건조 단계의 효율성을 향상시킴으로써 보다 경제적인 방법으로 실리카 습윤겔 블랭킷을 건조시킬 수 있다.

[27] 또한, 상기 초임계 건조 방법을 이용하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조할 경우, 균일하고 우수한 물성을 가지는 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[28]

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷(1 배치 롤)을 나타낸 것이다.

[30] 도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 초임계 건조 단계의 이산화탄소 공급과 중단 방법을 나타낸 것이다.

[31] 도 3는 본 발명의 일 비교예에 따른 초임계 건조 단계의 이산화탄소 공급 방법을 나타낸 것이다.

[32] 도 4은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서의 에탄올 회수율(%)을 나타낸 것이다.

[33]

발명의 실시를 위한 형태

[34] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[35] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인

의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[36]

[37] 실리카 습윤겔 블랭킷의 건조를 위해 초임계 건조 방식을 이용할 경우, 이산화탄소의 우수한 확산성(diffusivity)에도 불구하고 실리카 습윤겔 블랭킷의 메조-다공성(meso-porous)구조로 인해 이산화탄소의 확산에 많은 시간이 소요된다. 또한, 이산화탄소를 초임계 추출기(extractor)에 연속적으로 공급하여 초임계 건조 공정을 수행할 경우, 이산화탄소가 고르게 흐르지 못하고 일부 구역으로 치우쳐서 흐르는 채널링(channeling) 현상이 일어나게 되며, 이로 인해 초임계 건조 공정의 건조 효율이 더욱 저하되고 실리카 습윤겔 블랭킷을 균일하게 건조하기가 어려워, 최종적으로 제조되는 실리카 에어로겔 블랭킷의 물성까지 저하시키는 문제점이 있다.

[38]

[39] 이에, 본 발명에서는 이산화탄소의 절대적인 사용량을 감소시키고, 이와 동시에 이산화탄소 사용량 대비 치환되는 알코올 용매량을 증가시킴으로써, 초임계 건조 공정의 건조 효율을 대폭 증가시켰다. 또한, 이산화탄소의 절대적인 사용량을 감소시킴으로써, 이산화탄소의 재활용을 위해 필요한 냉각(cooling) 및 가열(heating) 에너지, 이에 소요되는 비용 또한 감소시킨 것이 특징이다.

[40] 또한, 본 발명은 초임계 건조 단계 자체의 건조 효율을 높인 것에 그치지 않고, 내측단부와 외측단부의 열 전도도 차이가 낮아 단열성이 고르게 우수하고 수분 흡수도가 낮아 높은 소수성을 가지며, 추가 처리 없이 일부 절연 적용분야에서 유용하게 이용될 수 있는 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[41]

[42] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[43]

[44] **실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법**

[45] 본 발명은 제1 및 제2 초임계 추출기를 사용하는 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법으로서, 상기 제1 및 제2 초임계 추출기 내부에 각각 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시키고, (a) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않는 단계; 및 (b) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하는 단계;를 포함하고, 상기 단계 (a) 및 (b)를 교대로 각각 2회 이상 반복 수행하는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법을 제공한다.

[46]

[47] 본 발명의 초임계 건조 방법은 제1 및 제2 초임계 추출기를 사용하는 것으로서, 상기 초임계 추출기는 초임계 유체를 이용하여 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계

건조가 수행되는 고압의 장치를 의미한다.

[48] 본 발명과 같이 2대 이상의 초임계 추출기를 사용할 경우, 동시에 2개 이상의 실리카 습윤겔 블랭킷을 건조시킬 수 있으며, 이산화탄소 주입 펌프, 세퍼레이터(separator), 이산화탄소 분리조, 열 교환기 등 1대의 시스템으로 2대의 초임계 추출기를 운전할 수 있어 투자비 및 운전 비용을 절감할 수 있다.

[49]

[50] 본 발명의 초임계 건조 방법은 (a) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않는 단계; 및 (b) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하는 단계;를 포함한다.

[51] 즉, 제1 초임계 추출기에 이산화탄소를 공급하는 동안 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않는 단계 (a)를 진행하고, 이어서, 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하고 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않는 단계 (b)를 진행한다. 상기 단계 (a) 및 (b)는 순차적으로 또는 역순으로 진행할 수 있으며, 먼저 시작한 단계를 기준으로 교대로 반복하여 수행한다.

[52]

[53] 구체적으로, 본 발명의 초임계 건조 방법에서, 상기 단계 (a) 및 (b)를 교대로 수행하고, 상기 단계 (a) 및 (b)를 각각 2회 이상 반복한다.

[54] 단계 (a) 및 (b)를 교대로 수행하여 제1 초임계 추출기 및 제2 초임계 추출기에 이산화탄소 공급 및 중단을 번갈아 가함으로써, 각각의 추출기 모두에 이산화탄소를 동시 연속적으로 가하는 것과 비교하여 이산화탄소 사용량을 절반으로 절감시킬 수 있다.

[55] 또한, 상기 단계 (a) 및 (b)를 각각 2회 이상 반복하여 수행할 수 있는데, 예컨대, 이는 단계 (a), 단계 (b), 단계 (a), 단계 (b)를 수행하는 것을 의미한다.

[56] 초임계 추출기에 이산화탄소를 연속해서 공급할 경우, 계속해서 흐르는 이산화탄소로 인해 추출기 내부의 온도는 낮아지게 되며 이로 인해 초임계 건조 단계의 효율은 저하된다. 또한, 초임계 추출기 내부에서는 이산화탄소가 편향되게 흐르는 채널링 현상이 나타난다. 상기 채널링 현상은 유체가 충전물의 층을 균일하게 분산하여 흐르지 않고 일부분을 통로로 하여 불균일하게 흐르는 현상을 의미하는데, 초임계 추출기 내부의 이산화탄소 흐름 역시 마찬가지로 추출기 내 일부 부분으로만 치우쳐서 흐르는 경향이 나타난다. 이 때, 초임계 건조 공정의 전 과정 동안 이산화탄소를 연속해서 공급할 경우, 채널링 현상에 의해 이산화탄소가 특정 부분으로만 치우쳐서 흐르는 현상이 가속화되고 이를 제어할 수 없게 되어, 궁극적으로는 초임계 건조 공정의 건조 효율이 급격히 저하되는 문제가 있다.

[57] 본 발명에서는 단계 (a) 및 (b)를 각각 2회 이상 반복적으로 수행함으로써, 하나의 추출기에 이산화탄소가 연속적으로 흐르지 않게 하고 이산화탄소의

흐름과 중단이 반복해서 일어나도록 하여 채널링 현상을 방지하고, 이산화탄소가 실리카 습윤겔 블랭킷 내의 메조 기공에 함유된 용매와 충분히 용매 치환할 수 있는 시간을 주기 때문에, 연속적으로 운전하는 것에 비해 초임계 건조 효율을 더욱 높일 수 있다.

[58]

[59] 본 발명의 일 실시예에 따른 초임계 건조 방법은 상기 단계 (a) 및 (b)를 교대로 각각 4회 이상 반복 수행하는 것일 수 있다. 또한, 상기 단계 (a) 및 (b)를 교대로 각각 4회 이상, 5회 이상, 6회 이상 등의 횟수로 반복할 수 있다.

[60] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 초임계 건조 단계에 소요되는 총 시간을 유지하면서, 단계 (a) 및 (b)에 각각 소요되는 시간을 조절하여 이들의 반복 횟수를 변경하면서 초임계 건조 공정을 수행할 경우, 다양한 반복 횟수에서 모두 건조 효율 향상 및 실리카 에어로겔 블랭킷 물성 개선의 효과가 나타나는 것을 확인하였다.

[61]

[62] 본 발명의 초임계 건조 방법은 단계 (a) 또는 (b)에 앞서, 상기 제1 및 제2 초임계 추출기 내부에 각각 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨다.

[63] 구체적으로, 제1 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨 후, 단계 (a)를 수행하고, 제2 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨 후, 단계 (b)를 수행하고, 이후 단계 (a) 및 (b)를 교대로 반복 수행하거나, 제2 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨 후, 단계 (b)를 수행하고, 제1 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨 후, 단계 (a)를 수행하고, 이후 단계 (b) 및 (a)를 교대로 반복 수행할 수 있다.

[64] 즉, 단계 (a) 또는 (b)를 통해 초임계 추출기에 이산화탄소를 공급하기 직전, 실리카 습윤겔 블랭킷를 초임계 추출기 내부에 위치시킬 수 있다. 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨 후 오랫동안 이산화탄소를 공급하지 않을 경우, 후술하는 바와 같이 승온된 상태의 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷이 이산화탄소 공급 없이 방치되게 되므로, 이산화탄소 없이 고온 건조되어 구조 변형이나 물성 저하의 우려가 있다.

[65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 초임계 추출기에 이산화탄소를 공급하는 단계(단계 (a)) 직전 제1 초임계 추출기에 블랭킷을 위치시키고, 제2 초임계 추출기에 이산화탄소를 공급하는 단계(단계 (b)) 직전 제2 초임계 추출기에 블랭킷을 위치시킴으로써, 실리카 습윤겔 블랭킷의 투입 시점과 이산화탄소 공급 시점 간의 공백을 줄여 실리카 습윤겔 블랭킷이 이산화탄소 없이 초임계 추출기 내부의 고온에 의해 건조되는 것을 방지하였다.

[66]

[67] 본 발명의 초임계 건조 방법은, 상기 제1 및 제2 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시키기 전에, 제1 및 제2 초임계 추출기 내부를 승온시키는

단계를 수행할 수 있다.

[68] 상기 승온시키는 단계는 제1 및 제2 초임계 추출기 내부를 40 내지 100℃, 구체적으로 50 내지 90℃, 더욱 바람직하게는 60 내지 80℃로 승온시키는 것일 수 있다.

[69] 상기 반복 수행되는 단계 (a) 및 (b) 중 최초로 수행되는 단계 (a) 및 (b)는, 제1 및 제2 초임계 추출기에 이산화탄소를 공급하면서 제1 및 제2 초임계 추출기 내부를 75 내지 250bar, 구체적으로 100 내지 200bar, 더욱 바람직하게는 150 내지 170bar로 승압시키는 것일 수 있다.

[70] 즉, 본 발명의 초임계 건조 방법은, 제1 및 제2 초임계 추출기 내부를 상기 온도로 승온시킨 후, 하나의 초임계 추출기에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨 후 이산화탄소를 공급하면서 상기 압력으로 승압시키고, 나머지 하나의 초임계 추출기에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시킨 후 이산화탄소를 공급하면서 상기 압력으로 승압시키는 과정을 포함한다. 상기 단계를 거친 후, 계속적으로 2대의 초임계 추출기에 교대로 이산화탄소를 공급하면서 실리카 습윤겔 블랭킷을 초임계 건조시킨다.

[71]

[72] 이산화탄소는 상온 및 상압에서는 기체 상태이지만 임계점(supercritical point)이라고 불리는 일정한 온도 및 고압의 한계를 넘으면 증발 과정이 일어나지 않고 기체와 액체의 구별을 할 수 없는 임계 상태가 되며, 이 임계 상태에 있는 이산화탄소를 초임계 이산화탄소라고 한다. 일반적으로, 초임계 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정에서는 초임계 건조 반응기 안에 실리카 겔을 넣고 액체 상태의 이산화탄소를 공급한 다음, 초임계 추출기 내부의 온도 및 압력을 높여 이산화탄소를 초임계 상태로 전환시킨 후 초임계 건조 공정을 진행한다. 이 경우, 이산화탄소를 초임계 상태로 만들기까지의 시간이 다소 오래걸리며, 초임계 추출기 중심부와 외부의 온도 편차가 발생하게 되어 건조 효율이 떨어질 뿐만 아니라 운전에 소요되는 비용 또한 증가하게 된다.

[73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 액체 상태의 이산화탄소를 초임계 추출기에 공급하지 않고 초임계 추출기의 온도 및 압력을 높이는 단계를 먼저 거침으로써, 이산화탄소가 초임계 추출기에 공급된 직후 초임계 상태에 다다르게 하여 초임계 건조 공정에 걸리는 시간을 단축시키고, 초임계 추출기 중심부와 외부의 온도 편차를 감소시킬 수 있다.

[74] 상기 제1 및 제2 초임계 추출기에 공급되는 이산화탄소는 50 내지 100℃, 바람직하게는 60 내지 80℃, 보다 바람직하게는 70 내지 80℃의 온도일 수 있다.

[75]

[76] 본 발명의 초임계 건조 방법에서, 상기 단계 (a) 및 (b)는 각각 5 내지 30분 동안 수행할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단계 (a) 및 (b)를 각각 5분, 10분, 15분, 20분 등으로 하여 초임계 건조 공정을 수행하더라도, 초임계 건조 단계의 건조 효율 및 제조되는 실리카 에어로겔 블랭킷의 물성은 계속해서 우수한 것을

확인하였다. 즉, 이산화탄소 공급과 중단을 교대하는 시점을 변경시키면서 다양한 방법으로 본 발명의 초임계 건조 방법을 이용할 수 있다.

[77]

[78] 본 발명의 초임계 건조 방법에 있어서, 제1 또는 제2 초임계 추출기에 공급한 이산화탄소의 용량은 300 내지 700 kg/batch, 구체적으로 300 내지 600 kg/batch, 더욱 바람직하게는 300 내지 400 kg/batch일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 및 제2 초임계 추출기는 70L 용량일 수 있다.

[79] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 2대의 초임계 추출기를 이용하면서도, 양 초임계 추출기에 동시에 연속적으로 이산화탄소를 가하는 것이 아니라, 각각 번갈아가면서 이산화탄소 공급과 중단을 반복하기 때문에, 2대의 초임계 추출기에 연속적으로 이산화탄소를 가하는 것에 비하여 절반 가량의 이산화탄소만을 사용하는 것이 가능하다.

[80]

[81] 본 발명의 초임계 건조 방법에 있어서, 하기 수학식 1로 계산되는 용매 회수율은 90% 이상인 것일 수 있다.

[82] [수학식 1]

[83] 용매 회수율(%) = [(초임계 추출기에서 배출 및 회수되는 용매량)/(초임계 추출기에 투입되는 실리카 습윤겔 블랭킷 내 용매량)] × 100

[84] 본 발명의 초임계 건조 방법은 제1 및 제2 초임계 추출기 모두에 이산화탄소를 연속적으로 공급하는 경우와 비교하여도, 동등 이상의 용매 회수율을 나타낸다. 절반 가량의 이산화탄소를 사용하였음에도 불구하고 용매와 이산화탄소의 교환 반응은 오히려 더욱 활발하게 일어난 것이며, 동일한 양의 이산화탄소를 기준으로는 2배 이상의 건조 효율을 달성한 것이다.

[85] 상기와 같은 효과는 제1 및 제2 초임계 추출기에 각각 교대로 이산화탄소의 공급과 중단을 반복하였기 때문에 달성할 수 있었던 것으로서, 채널링 현상을 방지하고 이산화탄소가 메조 기공을 확산되어 용매 치환이 원활이 이루어짐으로써, 적은 이산화탄소 사용으로도 높은 건조 효율을 나타낸 것이다.

[86]

[87] **실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법**

[88] 본 발명은 실리카 졸을 준비하는 단계; 상기 실리카 졸을 블랭킷 기재에 함침시키고 겔화하는 단계; 상기 겔화 반응에 의해 형성된 실리카 습윤겔 블랭킷을 표면개질하는 단계; 및 상기 실리카 습윤겔 블랭킷을 초임계 건조시키는 단계를 포함하고, 상기 초임계 건조시키는 단계는 전술한 초임계 건조 방법에 의한 것인, 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공한다.

[89]

[90] 1) 실리카 졸을 준비하는 단계

[91] 본 발명의 실리카 졸은 실리카 전구체, 알코올 및 산성 수용액을 혼합하여 제조되는 것일 수 있다.

[92] 상기 실리카 전구체는 실리콘 함유 알콕사이드계 화합물일 수 있으며, 구체적으로 테트라메틸 오르소실리케이트(tetramethyl orthosilicate; TMOS), 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS), 메틸트리에틸 오르소실리케이트(methyl triethyl orthosilicate), 디메틸디에틸 오르소실리케이트(dimethyl diethyl orthosilicate), 테트라프로필 오르소실리케이트(tetrapropyl orthosilicate), 테트라이소프로필 오르소실리케이트(tetraisopropyl orthosilicate), 테트라부틸 오르소실리케이트(tetrabutyl orthosilicate), 테트라세컨드리부틸 오르소실리케이트(tetra secondary butyl orthosilicate), 테트라터셔리부틸 오르소실리케이트(tetra tertiary butyl orthosilicate), 테트라헥실오르소실리케이트(tetrahexyl orthosilicate), 테트라시클로헥실 오르소실리케이트(tetracyclohexyl orthosilicate), 테트라도데실 오르소실리케이트(tetradodecyl orthosilicate), 트리메틸 에톡시실란(trimethyl ethoxysilane; TMES) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[93]

[94] 상기 실리카 전구체는 실리카 졸 내 포함되는 실리카(SiO_2)의 함량이 0.1 wt% 내지 30 wt%가 되도록 하는 양으로 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 실리카의 함량이 0.1 wt% 미만이면 최종 제조되는 실리카 에어로겔 블랭킷에서 실리카 에어로겔의 함량이 지나치게 낮아 목적하는 수준의 단열 효과를 기대할 수 없는 문제가 있으며, 30 wt%를 초과할 경우 과도한 실리카 에어로겔의 형성으로 블랭킷의 기계적 물성, 특히 유연성이 저하될 우려가 있다.

[95]

[96] 상기 알코올은 구체적으로 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등과 같은 1가 알코올; 또는 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨 등과 같은 다가 알코올일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 물 및 에어로겔과의 혼화성을 고려할 때 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 1가 알코올, 예컨대 에탄올일 수 있다.

[97] 상기와 같은 알코올(극성 유기용매)은 표면개질 반응을 촉진시키는 동시에 최종 제조되는 실리카 에어로겔에서의 소수화도를 고려하여, 통상의 기술자가 적절한 함량으로 사용할 수 있다.

[98]

[99] 상기 산성 수용액은 후술하는 실리카 졸의 겔화를 촉진시킬 수 있다. 산성 수용액에 포함되는 산 촉매는 구체적으로 질산, 염산, 아세트산, 황산 및 불산 등과 같은 1종 이상의 무기산을 포함할 수 있으며, 이후 실리카 전구체의 수화를 촉진시킬 수 있도록 하는 함량으로 사용할 수 있다.

[100]

[101] 2) 실리카 졸을 블랭킷 기재에 함침시키고 겔화하는 단계

[102] 본 단계는 실리카 겔 복합체를 제조하기 위한 것으로서, 상기 실리카 졸에 염기 촉매를 첨가한 후 블랭킷용 기재에 함침시켜 수행할 수 있다.

[103] 본 발명에서, 겔화(gelation)란 실리카 전구체 물질로부터 망상 구조를 형성시키는 것일 수 있으며, 상기 망상 구조(network structure)는 원자 배열이 1종 혹은 그 이상의 종류로 되어 있는 어떤 특정한 다각형이 이어진 평면 그물 모양의 구조 또는 특정 다면체의 정점, 모서리, 면 등을 공유하여 3 차원 골격구조를 형성하고 있는 구조를 나타내는 것일 수 있다.

[104]

[105] 상기 겔화 반응을 유도하기 위하여 사용 가능한 염기 촉매는 실리카 졸의 pH를 증가시켜 겔화를 촉진하는 역할을 한다.

[106] 상기 염기 촉매로는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기 염기; 또는 수산화암모늄과 같은 유기 염기를 들 수 있으나, 무기 염기의 경우 화합물 내 포함된 금속 이온이 Si-OH 화합물에 배위(coordination)될 우려가 있으므로, 유기 염기가 바람직할 수 있다. 구체적으로 상기 유기 염기는 수산화암모늄(NH_4OH), 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH), 테트라에틸암모늄 히드록시드(TEAH), 테트라프로필암모늄 히드록시드(TPAH), 테트라부틸암모늄 히드록시드(TBAH), 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 모노이소프로필아민, 디에틸아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리이소프로필아민, 트리부틸아민, 콜린, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 2-아미노에탄올, 2-(에틸 아미노)에탄올, 2-(메틸 아미노)에탄올, N-메틸 디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 니트릴로트리에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 또는 디부탄올아민 등을 들 수 있으며, 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 염기는 수산화암모늄(NH_4OH)일 수 있다.

[107]

[108] 상기 염기 촉매는 실리카 졸의 pH가 4 내지 8이 되도록 하는 양으로 포함될 수 있다. 상기 실리카 졸의 pH가 상기 범위를 벗어날 경우 겔화가 용이하지 않거나, 겔화 속도가 지나치게 느려져 공정성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 염기는 고체상으로 투입시 석출될 우려가 있으므로, 상기한 알코올(극성 유기용매)에 의해 희석된 용액상으로 첨가되는 것이 바람직할 수 있다.

[109]

[110] 본 발명의 실리카 졸의 겔화는 블랭킷용 기재에 실리카 졸이 함침된 상태에서 일어날 수 있다.

[111] 상기 함침은 블랭킷용 기재를 수용할 수 있는 반응 용기 내에서 이루어질 수 있으며, 상기 반응 용기에 실리카 졸을 붓거나, 실리카 졸이 담긴 반응 용기 내에 블랭킷용 기재를 넣어 적시는 방법으로 침적시킬 수 있다. 이 때 블랭킷용 기재와 실리카 졸의 결합을 좋게 하기 위해 블랭킷용 기재를 가볍게 눌러 충분히 함침되도록 할 수 있다. 이후 일정한 압력으로 블랭킷용 기재를 일정 두께로

가압하여 잉여의 실리카 졸을 제거하여 이후의 건조 시간을 줄일 수도 있다.

[112]

[113] 상기 블랭킷용 기재는 필름, 시트, 네트, 섬유, 다공질체, 발포체, 부직포체 또는 이들의 2층 이상의 적층체일 수 있다. 또한, 용도에 따라 그 표면에 표면조도가 형성되거나 패턴화된 것일 수도 있다. 구체적으로 상기 블랭킷용 기재는 블랭킷용 기재 내로 실리카 에어로 겔의 삽입이 용이한 공간 또는 공극을 포함함으로써 단열 성능을 보다 향상시킬 수 있는 섬유일 수 있으며, 낮은 열 전도도를 갖는 것을 사용할 수 있다.

[114] 구체적으로 상기 블랭킷용 기재는 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아라미드, 아크릴수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리올레핀(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 공중합체 등), 셀룰로오스, 카본, 면, 모, 마, 부직포, 유리섬유 또는 세라믹울 등일 수 있다.

[115]

[116] 3) 상기 겔화 반응에 의해 형성된 실리카 습윤겔을 표면개질하는 단계

[117] 실리카 에어로겔 블랭킷에서, 실리카 표면에는 실라놀기(Si-OH)가 존재하여 이의 친수성 때문에 공기 중의 물을 흡수하게 되어 열 전도도가 점차 높아지는 단점이 있다. 따라서, 낮은 열 전도도를 유지하기 위해서는 실리카 습윤겔 블랭킷 표면을 미리 소수성으로 개질할 필요성이 있다.

[118] 상기 표면개질은 극성 용매 및 유기실란 화합물을 포함하는 표면개질제에 의해 이루어질 수 있다.

[119] 상기 극성 용매는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로필알코올 등을 사용할 수 있으며, 상기 유기실란 화합물은 트리메틸클로로실란(trimethylchlorosilane, TMCS), 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 트리메틸에톡시실란(trimethylethoxysilane), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane), 또는 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane) 등을 사용할 수 있다.

[120] 상기 표면개질은 실리카 졸 제조 시 소수화기를 포함하는 전구체를 단독 또는 혼합 사용할 경우, 생략가능하다. 상기 표면개질을 수행하기 전 숙성 과정을 거칠 수 있다. 상기 숙성은 임의적인 단계로서, 상기 실리카 습윤겔을 적당한 온도에서 방치하여 화학적 변화가 완전히 이루어지도록 함으로써, 망상구조를 더욱 견고하게 형성시키고 기계적 안정성 또한 강화시킬 수 있다.

[121] 본 발명의 숙성 단계는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH4OH), 트리에틸아민, 피리딘 등의 염기성 촉매를 유기용매에 1 내지 10% 농도로 희석시킨 용액 내에서, 50 내지 90℃의 온도에서 1 내지 10시간 동안 방치시켜 수행하는 것일 수 있다.

[122]

[123] 4) 실리카 습윤겔을 초임계 건조시키는 단계

[124] 상기 실리카 습윤겔을 초임계 건조시키는 단계는, 상기 본 발명의 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법에 의하는 것이다.

[125] 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법에 대해서는 전술한 바와 같다.

[126]

[127] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법은, 초임계 건조시키는 단계 전 세척하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 상기 세척은 반응 중 발생된 불순물(미반응물, 부산물 등) 및 초임계 건조 중 이산화탄소와 반응하여 탄산암모늄 염을 발생할 수 있는 잔류 암모니아 등을 제거하여 고순도의 소수성의 실리카 에어로겔을 얻기 위한 것으로, 비극성 유기용매를 이용한 희석공정 또는 교환공정으로 수행할 수 있다.

[128]

[129] **실리카 에어로겔 블랭킷**

[130] 본 발명은 실리카 에어로겔 블랭킷으로, 상기 블랭킷이 권취된 상태에서 내측단부 및 외측단부의 상온(25℃)에서의 열 전도도 차이가 1.0 mW/mK 이하이고, 상기 블랭킷의 내측단부 및 외측단부는, 상기 블랭킷의 권취가 해제된 상태에서 길이 방향 기준 삼 분할한 경우의 양 끝 구획을 의미하는 것인, 실리카 에어로겔 블랭킷을 제공한다.

[131] 상기 실리카 에어로겔 블랭킷(silica aerogel blanket)은 실리카 에어로겔 소재를 블랭킷용 기재로서 섬유 등과 복합화하여 매트리스나 시트 형태로 만든 것을 의미하는 것으로, 유연성이 있어 굽히거나 접거나 또는 자를 수 있는 특징을 가진다. 실리카 에어로겔은 다공성으로 인한 단열 특성을 부여하며, 섬유 등과 같은 블랭킷용 기재는 실리카 에어로겔 블랭킷의 유연성과 기계적인 강도를 강화하는 역할을 한다.

[132] 상기 열 전도도(thermal conductivity)는 두 표면 사이에 온도차를 가지는 물질 또는 합성물의 어느 한 측면 상의 두 표면 사이에서, 특정 매질을 통해 열이 이동하는 정도를 나타낸다. 구체적으로, 열 전도도는 단위 시간당 및 단위 면적당 전달된 열 에너지를 온도 차이로 나눈 값으로 측정된다.

[133] 상기 열 전도도가 낮다는 것은 열을 외부에 빼앗기지 않고 보존하고자 하는 경향이 강한 것으로, 실리카 에어로겔 블랭킷의 열 전도도가 낮은 것은 그만큼 단열 성능이 우수하는 것을 의미할 수 있다.

[134]

[135] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 에어로겔 블랭킷을 도 1에 표시하였다. 본 발명의 실리카 에어로겔 블랭킷(10)의 경우, 권취된 상태, 즉 롤(roll) 형태일 때 내측단부(11) 및 외측단부(12)의 열 전도도의 차이가 낮아 전체적으로 고른 단열성을 나타낼 수 있고, 특히 일반적으로 우수한 단열성을 나타내기 어려운 부분인 내측단부(11)의 열 전도도가 낮을 수 있으며, 이는 전술한 본 발명의 초임계 건조 방법에 따라 건조됨으로써 구현되는 효과일 수 있다.

[136] 구체적으로, 상기 실리카 에어로겔 블랭킷(10)이 권취된 상태에서 내측단부(11) 및 외측단부(12)의 상온(25℃)에서의 열 전도도 차이는 1.0 mW/mK 이하이고, 바람직하게 0.7 mW/mK 이하, 0.5 mW/mK 이하, 또는 0.3 mW/mK 이하일 수 있다.

[137] 여기서, 상기 내측단부(11) 및 외측단부(12)는 블랭킷의 권취가 해제된 상태에서 길이 방향 기준 삼 분할한 경우의 양 끝 구획을 의미하는 것으로서, 내측단부(11)는 블랭킷이 권취된 상태에서의 롤 내부에 위치한 내측말단(11a) 쪽의 구획을 의미하고, 상기 외측단부(12)는 권취된 상태에서의 롤 외부에 위치한 외측말단(12a) 쪽의 구획을 의미하는 것이다.

[138] 상기 길이 방향이라 함은 1 배치(1 batch) 실리카 에어로겔 블랭킷 롤(1 배치 롤)을 대상으로 내측말단(11a) 또는 외측말단(12a)과의 직각 방향을 의미하고, 해당 방향으로 측정한 길이를 실리카 에어로겔 블랭킷의 전체 길이(L)로 정의할 수 있다.

[139] 여기서 "1 배치 롤"이라 함은 초임계 건조를 위해 권취된 상태로 제1 또는 제2 초임계 추출기 내부에 위치시킨 실리카 습윤겔 블랭킷 1개로부터 제조되어 수득한 실리카 에어로겔 블랭킷 1개를 의미할 수 있다. 이는 초임계 추출기의 크기나 블랭킷이 권취된 정도에 따라 그 크기가 다양하게 나타날 수 있어 1 배치 롤의 전체 길이(L)가 달라질 수 있음을 의미하며, 통상의 기술자가 초임계 추출기의 내부 부피나 블랭킷의 용도 등을 고려하여 1 배치 롤의 크기를 적절히 변경할 수 있고, 본 발명에 따른 내측단부와 외측단부의 열 전도도는 효과는 1 배치 롤의 절대적인 크기가 아닌 전체 길이 대비 삼 분할한 구역의 열 전도도 차이를 의미하는 것이므로 다양한 크기의 1 배치 롤에 모두 적용가능하다.

[140] 또한, 상기 실리카 에어로겔 블랭킷은 상기 내측단부와 외측단부의 열 전도도의 차이를 충족함과 동시에, 상온(25℃)에서 내측단부의 열 전도도가 13 내지 20 Mw/mK, 바람직하게는 15 내지 19 Mw/mK, 보다 바람직하게는 15 내지 18 Mw/mK일 수 있다.

[141] 다공성 물질에서의 열전달에 영향을 끼치는 요인으로는 크게 밀도와 구조가 있다. 즉, 동일한 미세구조를 갖는 물질이라도 고밀도인 경우 기공의 구조에 따라 열 전도도는 달라진다. 또한 열 전도에 영향을 미치는 미세구조 내의 인자들로서는 결정립 형태, 상의 양, 결정립 배향 및 기공율 등이 있다.

[142] 초임계 건조 공정에서 이산화탄소 공급과 중단을 반복하지 않고 계속해서 연속적으로 공급할 경우, 이산화탄소의 채널링 현상으로 인해 실리카 습윤겔의 기공 내부까지 충분히 건조되지 않아, 실리아 에어로겔 블랭킷의 물성 저하를 초래하여, 열 전도도가 높게 나타난다.

[143]

[144] 또한, 본 발명에서 제조한 실리카 에어로겔 블랭킷의 경우, 낮은 수분 흡수율을 나타내는 것일 수 있고, 수분 흡수율이 5% 이하, 바람직하게는 4% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하일 수 있다.

[145] 상기 수분 흡수율은 하기 수학식 2에 의해 계산되는 것일 수 있다.

[146] [수학식 2]

[147] 수분 흡수율(%) = {[물에 함침시킨 후 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)-물에 함침시키기 전 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)]/[물에 함침시키기 전 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)]} × 100

[148] 상기 수분 흡수율은 실리카 에어로겔 블랭킷이 수분을 흡수하는 정도를 의미하는 것으로서, 수분 흡수율이 낮다는 것은 높은 소수성을 보유하는 것을 의미하며 이를 통해 낮은 열 전도율을 유지할 수 있다.

[149] 이에 따라, 본 발명의 에어로겔 블랭킷은 각종 산업용 설비의 배관이나 공업용로와 같은 보온보냉용 플랜트 시설은 물론, 항공기, 선박, 자동차, 건축 구조물 등의 단열재, 보온재, 또는 불연재로서 유용하게 사용될 수 있다.

[150]

[151] 실시예

[152] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[153]

[154] **실시예 1**

[155] 75% 수화된 테트라에틸오르소실리케이트(HTEOS)(실리카 농도 19~20 중량%), 에탄올 및 물을 1 : 2.25 : 0.35의 중량비로 혼합하여 실리카 졸을 제조하였다. 상기 실리카 졸에 에탄올 : 암모니아수 = 210 : 1의 중량비로 혼합한 염기 촉매 용액을 상기 HTEOS 대비 0.44 중량%를 첨가한 후 유리 섬유(glass fiber)에 함침시켜 겔화를 유도하였다. 겔화 완료 후, 실리카 졸 부피 대비 80 내지 90 %의 암모니아 용액(2~3 vol%)을 이용하여 50 내지 70℃의 온도에서 1시간 방치하여 숙성시킨 뒤, 실리카 졸 부피 대비 80 내지 90%의 헥사메틸디실라잔(HMDS) 용액(2~10 vol%)을 이용하여 50 내지 70℃의 온도에서 4시간 동안 방치하여 숙성시켜 실리카 습윤겔 블랭킷 롤을 제조하였다.

[156] 상기 표면개질이 끝난 실리카 습윤겔 블랭킷 롤을 70℃로 승온된 70 L의 제1 초임계 추출기에 투입한 후, 75℃의 이산화탄소를 160bar에 도달할때까지 투입 후 20분 동안 유지시켰다. 이어서, 또 다른 실리카 습윤겔 블랭킷 롤을 70℃로 승온된 70L의 제2 초임계 추출기에 투입한 후, 75℃의 이산화탄소를 160bar에 도달할때까지 투입 후 20분 동안 유지시켰다. 이후, 제1 초임계 추출기에 5.5L/min으로 20분 동안 이산화탄소를 공급하면서, 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않았다. 20분 경과 후, 제1 초임계 추출기의 이산화탄소 공급을 중단하고, 제2 초임계 추출기에 이산화탄소를 공급하기 시작하였으며, 5.5L/min으로 20분 공급하였다.

[157] 상기 40분의 과정을 1회로 보아, 이를 총 4회 반복하였다. 즉, 총 160분(2시간 40분) 동안 각 초임계 추출기에서의 이산화탄소 공급과 중단을 20분 간격으로

4회 반복 수행하였다.

[158] 이후, 추출기 하부를 통해 추출된 에탄올을 회수하였다. 이후 1시간에 걸쳐 추출기 하부에서 이산화탄소를 배출(venting)하고, 150 ℃의 오븐에서 추가로 상압 건조하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[159] **실시예 2**

[160] 이산화탄소 공급과 중단을 15분 간격으로 5회 반복 수행하고(150분), 추가적으로 5분 간격으로 1회 수행(10분)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[161] **실시예 3**

[162] 이산화탄소 공급과 중단을 10분 간격으로 8회 반복 수행(160분)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[163] **실시예 4**

[164] 이산화탄소 공급과 중단을 5분 간격으로 16회 반복 수행(160분)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[165] **실시예 5**

[166] 이산화탄소 공급과 중단을 30분 간격으로 2회 반복 수행(120분)하고, 20분 간격으로 1회 수행(40분)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[167] **비교예 1**

[168] 제1 및 제2 초임계 추출기 모두에서 이산화탄소를 160분 동안 연속적으로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[169] **비교예 2**

[170] 제1 및 제2 초임계 추출기 모두에서 이산화탄소를 3시간 동안 연속적으로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[171] **비교예 3**

[172] 제1 및 제2 초임계 추출기 모두에서 이산화탄소를 2시간 40분 동안 연속적으로 투입하고, 이산화탄소의 유량을 6.5L/min으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[173] **비교예 4**

[174] 초임계 추출기 내부의 승온 및 승압 과정을 생략하여 이산화탄소를 액체 상태로 초임계 추출기에 공급하고, 하나의 초임계 추출기를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[175] 구체적으로, 상기 표면개질이 끝난 실리카 습윤겔 블랭킷 롤을 70L의 제1 초임계 추출기에 투입한 후, 액체(liquid) 상태의 이산화탄소를 추출기에 주입하여 25℃, 70bar에 도달시켰다. 추출기 내의 온도를 1시간에 걸쳐 70℃로 승온하고, 150bar에 도달하면 이산화탄소를 160분간 연속적으로 공급하였다.

[176] **실험예 1**

[177] 상기 실시예 및 비교예에 따라 초임계 건조 단계를 수행하였을 때, 이산화탄소의 사용량과 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷의 물성을 비교하였다.

[178] 1) 이산화탄소 사용량

[179] 상기 실시예 및 비교예에서 제1 또는 제2 초임계 추출기에 공급한 이산화탄소의 용량을 하기 표 1에 기재하였다. 이는 제1 또는 제2 초임계 추출기에 공급한 이산화탄소의 전체 용량을 나타내는 것으로서, 제1 및 제2 초임계 추출기에서의 용량은 각각 동일하여 하기 표 1에는 하나의 수치로 나타내었다.

[180] 2) 열 전도도 측정

[181] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 실리카 에어로겔 블랭킷 롤에 대해, NETZSCH社의 HFM 436 장비를 이용하여 상온(25 ℃) 열 전도도를 측정하였다.

[182] - 내측단부 열 전도도 측정: 권취가 해제된 상태에서 내측말단으로부터 길이 방향 기준 실리카 에어로겔 블랭킷 전체 길이의 6분의 1 지점이 되는 부분을 대상으로 측정하였다(도 1).

[183] - 외측단부 열 전도도 측정: 권취가 해제된 상태에서 외측말단으로부터 길이 방향 기준 실리카 에어로겔 블랭킷 전체 길이의 6분의 1 지점이 되는 부분을 대상으로 측정하였다(도 1).

[184] 3) 수분 흡수율 측정

[185] 하기 식에 따라 실리카 에어로겔 블랭킷의 수분 흡수율을 측정하였다.

[186] - 수분 흡수율(%) = {[물에 함침시킨 후 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)-물에 함침시키기 전 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)]/[물에 함침시키기 전 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)]} × 100

[187] 물에 함침시킨 시간은 15분으로 하였으며, 샘플 규격 및 테스트 방법은 ASTMC 1511에 준하여 측정하였다.

[188] [표1]

	이산화탄소 사용량(kg/batch)	열 전도도(mW/mK)			수분 흡수율(%)
		내측단부	외측단부	열 전도도 차이	
실시예 1	396	17.0	16.9	0.1	1.0
실시예 2	396	17.1	16.8	0.3	1.0
실시예 3	396	17.3	17.1	0.2	1.1
실시예 4	396	17.3	17.0	0.3	1.0
실시예 5	396	17.8	17.9	0.1	2.0
비교예 1	792	20.5	18.0	2.5	5.6
비교예 2	891	20.4	18.4	2.0	5.0
비교예 3	936	20.2	18.9	1.3	5.2
비교예 4	936	20.3	18.0	2.3	4.9

[189] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 제1 및 제2 초임계 추출기에서 이산화탄소의 공급과 중단을 서로 번갈아가면서 진행한 실시예 1 내지 5의 경우, 제1 및 제2 초임계 추출기 모두에 이산화탄소를 연속적으로 공급한 비교예 1 내지 3에 비하여, 이산화탄소 총 사용량이 약 절반으로 감소하였을 뿐만 아니라, 실리카 에어로겔 블랭킷 내측단부의 열 전도도가 낮게 나타나고, 수분 흡수율 또한 낮은 것을 확인하였다. 또한, 초임계 추출기 내부의 승온 및 승압 과정을 생략하여 이산화탄소를 액체 상태로 공급한 비교예 4의 경우, 내측단부의 열 전도도 및 수분 흡수율이 높아, 실리카 에어로겔 블랭킷의 물성이 저하되는 것을 확인하였다.즉, 2대의 초임계 추출기에 번갈아가면서 이산화탄소를 공급 및 주입하는 초임계 건조 방법을 이용할 경우, 이산화탄소 사용량을 저감시켜 초임계 건조 공정의 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 내측단부의 열 전도도가 낮아 단열 성능이 우수하고, 수분 흡수율이 낮은 우수한 물성을 보유하는 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[190] 한편, 상기 실시예 1은 이산화탄소 공급 및 중단의 간격을 20분으로 일정하게 하면서 4회 반복하여 총 160분 동안 초임계 건조 단계를 진행한 것이고, 실시예 2 내지 5의 경우, 총 시간을 160분으로 유지하되, 각 단계의 간격을 15분, 10분, 5분으로 변경한 것이다. 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 이산화탄소 공급 및 중단을 교대하는 각 단계의 간격을 변경하더라도, 여전히 내측단부의 열 전도도가 낮고 수분 흡수율이 낮은 우수한 물성의 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있었다.

[191] 즉, 2대의 초임계 추출기에서 이산화탄소 공급과 중단을 번갈아 반복하며 초임계 건조 단계를 수행할 경우, 이산화탄소 공급과 중단을 변경하는 시점을

다양하게 변경하더라도, 이산화탄소 사용량 절감, 실리카 에어로겔 블랭킷 물성 개선 등의 효과가 발현되는 것을 확인하였다.

[192] **실험예 2**

[193] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 실리카 에어로겔 블랭킷을 이용하여, 각 초임계 건조 공정에서의 에탄올 회수율(%)을 하기와 같이 계산하였다.

[194] - 에탄올 회수율(%) = [(초임계 추출기에서 배출 및 회수되는 에탄올량)/(초계 추출기에 투입되는 실리카 습윤겔 블랭킷 내 에탄올량)] × 100

[195] 실시예 1 및 비교예 1의 초임계 건조 공정에서의 시간 변화에 따른 에탄올 회수율(%)을 계산하여 도 4에 나타내었고, 추출 시작 이후 40분, 80분, 120분 및 160분이 경과한 시점에서 에탄올 회수율을 각각 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

[196] [표2]

	실시예 1				비교예 1			
추출 시간(min)	40	80	120	160	40	80	120	160
에탄올 회수량(mL)	2856	3468	3753.6	3876	2424	3232	3555.2	3757.2

[197] 도 4 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 경우 비교예 1에서 사용한 이산화탄소의 절반만을 사용하였음에도 불구하고, 오히려 비교예 1보다 에탄올 회수율이 높은 것으로 나타났다. 즉, 실시예 1에서는 절반의 이산화탄소만을 사용하면서도, 잔류 에탄올량을 낮추고 초임계 건조 공정의 효율을 더욱 높인 것이다.

[198]

[199] [부호의 설명]

[200] 10: 실리카 에어로겔 블랑켓

[201] L: 전체길이

[202] 11: 내측단부

[203] 12: 외측단부

[204] 11a: 내측말단

[205] 12a: 외측말단

[206] P1: 내측단부 열 전도도 측정 지점

[207] P2: 외측단부 열 전도도 측정 지점

청구범위

[청구항 1] 제1 및 제2 초임계 추출기를 사용하는 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법으로서,
상기 제1 및 제2 초임계 추출기 내부에 각각 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시키고,
(a) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않는 단계; 및
(b) 제1 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하지 않고 제2 초임계 추출기에는 이산화탄소를 공급하는 단계;를 포함하고,
상기 단계 (a) 및 (b)를 교대로 각각 2회 이상 반복 수행하는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 단계 (a) 및 (b)를 교대로 각각 4회 이상 반복 수행하는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 및 제2 초임계 추출기 내부에 실리카 습윤겔 블랭킷을 위치시키기 전에, 제1 및 제2 초임계 추출기 내부를 승온시키는 단계를 수행하는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 승온시키는 단계는 제1 및 제2 초임계 추출기 내부를 40 내지 100℃로 승온시키는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 반복 수행되는 단계 (a) 및 (b) 중 최초로 수행되는 단계 (a) 및 (b)는, 제1 또는 제2 초임계 추출기에 이산화탄소를 공급하면서 제1 또는 제2 초임계 추출기 내부를 75 내지 250bar로 승압시키면서 수행되는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 및 제2 초임계 추출기에 공급되는 이산화탄소는 50 내지 100℃의 온도인 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 단계 (a) 및 (b)는 각각 독립적으로 5 내지 30분 동안 수행되는 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 또는 제2 초임계 추출기에 공급한 이산화탄소의 용량은 300 내지 700 kg/batch인 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 초임계 건조 방법은 하기 수학식 1로 계산되는 용매 회수율이 90%

이상인 것인, 실리카 습윤겔 블랭킷의 초임계 건조 방법.

[수학식 1]

용매 회수율(%) = [(초임계 추출기에서 배출 및 회수되는 용매량)/(초임계 추출기에 투입되는 실리카 습윤겔 블랭킷 내 용매량)] × 100

[청구항 10] 실리카 졸을 준비하는 단계;

상기 실리카 졸을 블랭킷 기재에 함침시키고 겔화하는 단계;

상기 겔화 반응에 의해 형성된 실리카 습윤겔 블랭킷을 표면개질하는 단계; 및

상기 실리카 습윤겔 블랭킷을 초임계 건조시키는 단계;를 포함하고,

상기 초임계 건조시키는 단계는 청구항 1 내지 9 중 어느 한 항의 방법에 의한 것인, 실리카 에어로겔 블랭킷의 제조방법.

[청구항 11] 실리카 에어로겔 블랭킷으로,

상기 블랭킷이 권취된 상태에서 내측단부 및 외측단부의 상온(25℃)에서의 열 전도도 차이가 1.0 mW/mK 이하이고,

상기 블랭킷의 내측단부 및 외측단부는, 상기 블랭킷의 권취가 해제된 상태에서 길이 방향 기준 삼 분할한 경우의 양 끝 구획을 의미하는,

실리카 에어로겔 블랭킷.

[청구항 12] 청구항 11에 있어서,

상기 실리카 에어로겔 블랭킷의 내측단부의 상온(25℃)에서의 열 전도도는 13 내지 20 mW/mK인, 실리카 에어로겔 블랭킷.

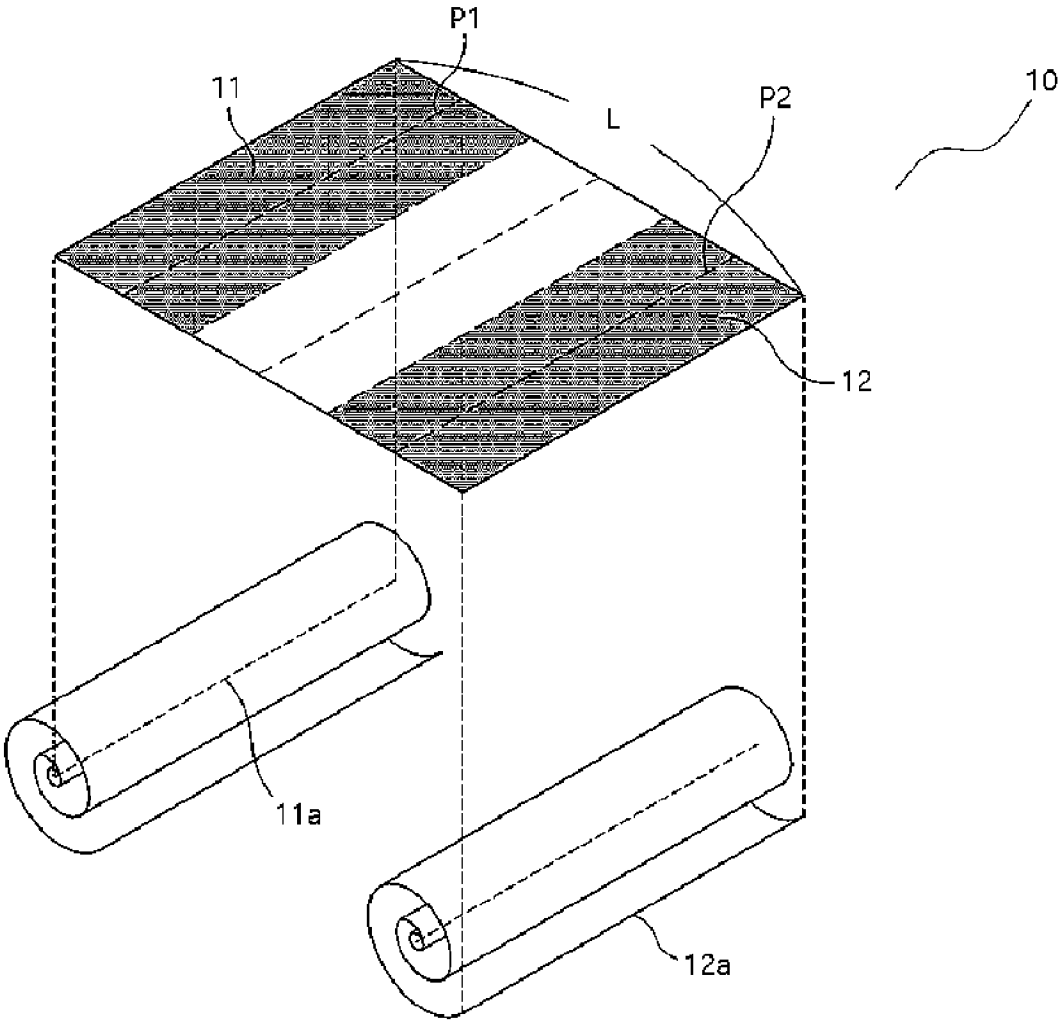
[청구항 13] 청구항 11에 있어서,

상기 실리카 에어로겔 블랭킷의 하기 수학식 2로 계산되는 수분 흡수율(water repellency)은 5% 이하인, 실리카 에어로겔 블랭킷.

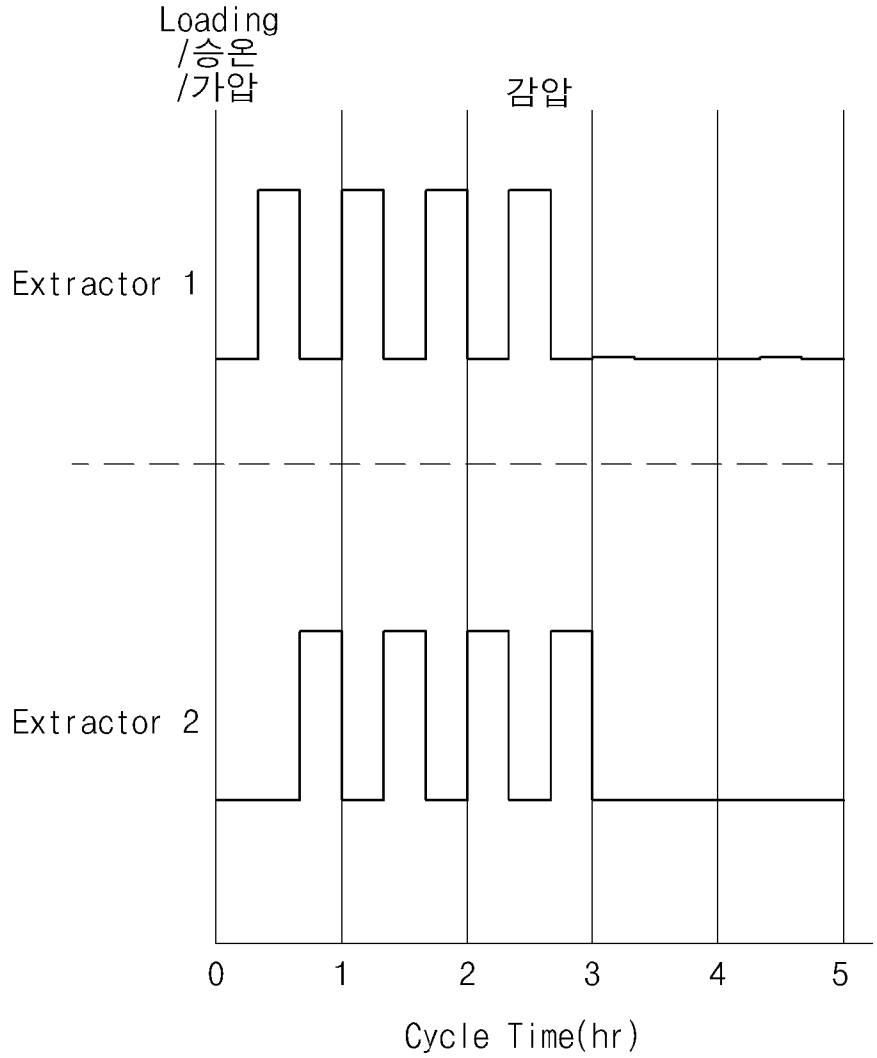
[수학식 2]

수분 흡수율(%) = {[물에 함침시킨 후 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)-물에 함침시키기 전 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)]/[물에 함침시키기 전 실리카 에어로겔 블랭킷의 무게(중량%)]} × 100

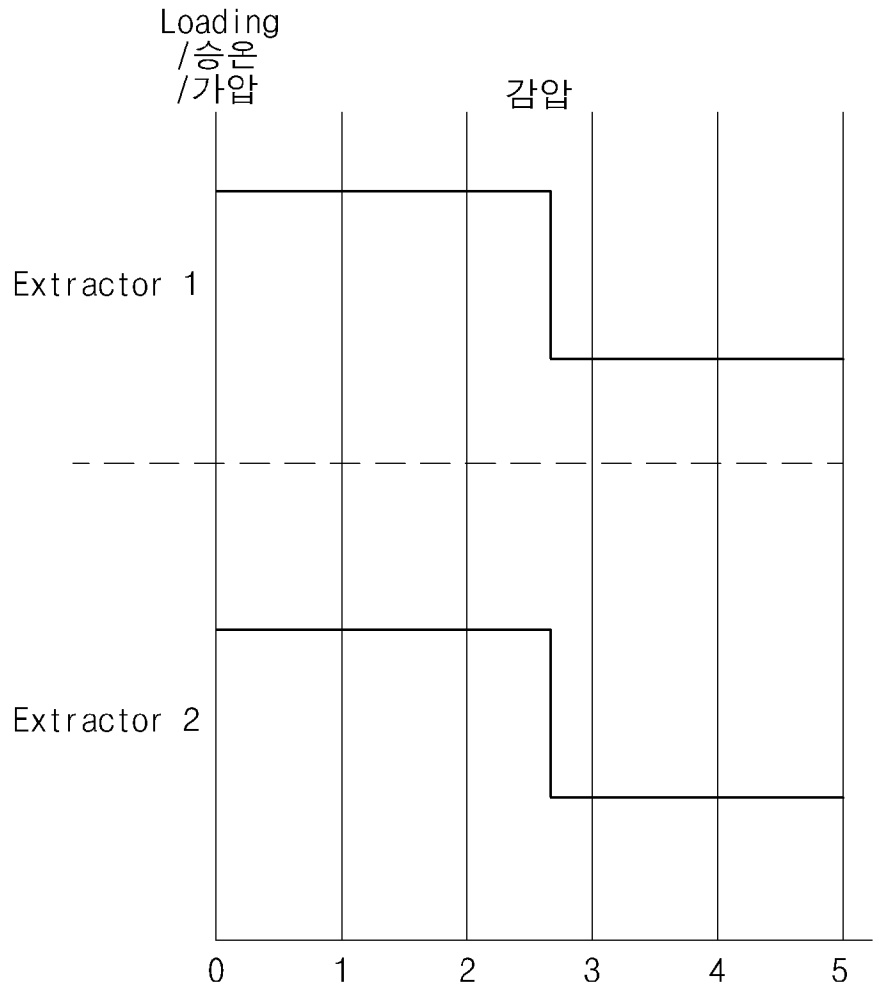
[도1]



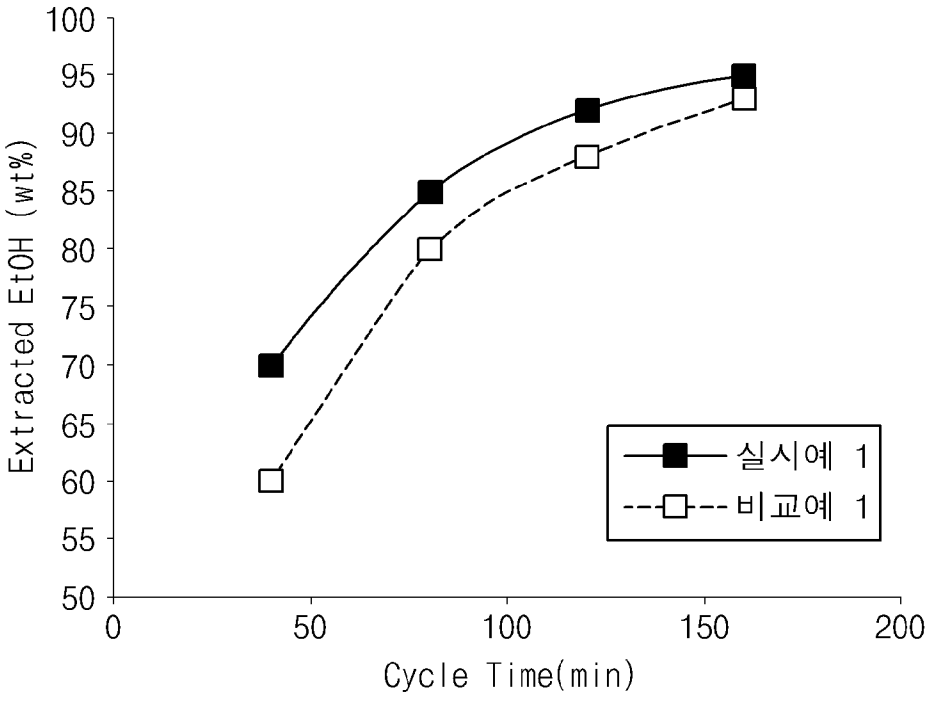
[도2]


Loading
/승온
/가압
감압
Extractor 1
Extractor 2
0
1
2
3
4
5
Cycle Time(hr)

[도3]


Loading
/승온
/가압
감압
Extractor 1
Extractor 2
0
1
2
3
4
5

[도4]


Extracted EtOH (wt%)
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
0
50
100
150
200
Cycle Time(min)
실시예 1
비교예 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/017686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/158(2006.01)i, B01J 3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/158; A23L 5/20; B01J 27/04; B05D 1/18; C01B 33/149; G01N 1/00; G01N 1/10; B01J 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silica, wet gel, blanket, supercritical, dry, carbon dioxide, surface modify, thermal conductivity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0104956 A (LG CHEM, LTD.) 18 September 2017 See paragraphs [0046]-[0049], [0145]-[0149], [0272] -[0275], [0287] -[0289].	11-13
Y		1-10
Y	JP 4323302 B2 (NIPPON OIL CORP. et al.) 02 September 2009 See claims 1, 5; paragraphs [0020], [0028]; figure 1.	1-10
A	KR 10-2018-0033064 A (LG CHEM, LTD.) 02 April 2018 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2018-0040373 A (LG CHEM, LTD.) 20 April 2018 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2011-0033388 A (GREENTEK21 CO., LTD.) 31 March 2011 See the entire document.	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 MARCH 2020 (20.03.2020)	**20 MARCH 2020 (20.03.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/017686

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0104956 A	18/09/2017	CN 107709235 A	16/02/2018
		EP 3284721 A1	21/02/2018
		EP 3284721 A4	09/05/2018
		JP 2019-501850 A	24/01/2019
		KR 10-1964894 B1	05/04/2019
		KR 10-1993642 B1	27/06/2019
		KR 10-1993643 B1	27/06/2019
		KR 10-2017-0104914 A	18/09/2017
		KR 10-2017-0104954 A	18/09/2017
		KR 10-2017-0104955 A	18/09/2017
		US 2018-0134566 A1	17/05/2018
		WO 2017-155311 A1	14/09/2017
JP 4323302 B2	02/09/2009	JP 2005-172679 A	30/06/2005
KR 10-2018-0033064 A	02/04/2018	CN 108473321 A	31/08/2018
		EP 3375757 A1	19/09/2018
		EP 3375757 A4	12/12/2018
		JP 2019-513665 A	30/05/2019
		JP 6660480 B2	11/03/2020
		US 2019-0062167 A1	28/02/2019
		WO 2018-056626 A1	29/03/2018
KR 10-2018-0040373 A	20/04/2018	CN 108290745 A	17/07/2018
		CN 108290745 B	19/07/2019
		EP 3351293 A1	25/07/2018
		EP 3351293 A4	17/10/2018
		EP 3351293 B1	04/12/2019
		JP 2019-502624 A	31/01/2019
		JP 6611937 B2	27/11/2019
		KR 10-1917002 B1	08/11/2018
		US 10384946 B2	20/08/2019
		US 2018-0312407 A1	01/11/2018
		WO 2018-070755 A1	19/04/2018
KR 10-2011-0033388 A	31/03/2011	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/017686

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 33/158(2006.01)i, B01J 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 33/158; A23L 5/20; B01J 27/04; B05D 1/18; C01B 33/149; G01N 1/00; G01N 1/10; B01J 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실리카(silica), 습윤겔(wetgel), 블랭킷(blanket), 초임계(supercritical), 건조(dry), 이산화탄소(carbon dioxide), 표면개질(surface modify), 열전도도(thermal conductivity)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0104956 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.18 단락 [0046]-[0049], [0145]-[0149], [0272] -[0275], [0287] -[0289]	11-13
Y		1-10
Y	JP 4323302 B2 (NIPPON OIL CORP. 등) 2009.09.02 청구항 1, 5; 단락 [0020], [0028]; 도면 1	1-10
A	KR 10-2018-0033064 A (주식회사 엘지화학) 2018.04.02 문헌 전체	1-13
A	KR 10-2018-0040373 A (주식회사 엘지화학) 2018.04.20 문헌 전체	1-13
A	KR 10-2011-0033388 A (그린텍이십일 주식회사) 2011.03.31 문헌 전체	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 03월 20일 (20.03.2020)	2020년 03월 20일 (20.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/017686

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0104956 A	2017/09/18	CN 107709235 A	2018/02/16
		EP 3284721 A1	2018/02/21
		EP 3284721 A4	2018/05/09
		JP 2019-501850 A	2019/01/24
		KR 10-1964894 B1	2019/04/05
		KR 10-1993642 B1	2019/06/27
		KR 10-1993643 B1	2019/06/27
		KR 10-2017-0104914 A	2017/09/18
		KR 10-2017-0104954 A	2017/09/18
		KR 10-2017-0104955 A	2017/09/18
		US 2018-0134566 A1	2018/05/17
		WO 2017-155311 A1	2017/09/14
JP 4323302 B2	2009/09/02	JP 2005-172679 A	2005/06/30
KR 10-2018-0033064 A	2018/04/02	CN 108473321 A	2018/08/31
		EP 3375757 A1	2018/09/19
		EP 3375757 A4	2018/12/12
		JP 2019-513665 A	2019/05/30
		JP 6660480 B2	2020/03/11
		US 2019-0062167 A1	2019/02/28
		WO 2018-056626 A1	2018/03/29
KR 10-2018-0040373 A	2018/04/20	CN 108290745 A	2018/07/17
		CN 108290745 B	2019/07/19
		EP 3351293 A1	2018/07/25
		EP 3351293 A4	2018/10/17
		EP 3351293 B1	2019/12/04
		JP 2019-502624 A	2019/01/31
		JP 6611937 B2	2019/11/27
		KR 10-1917002 B1	2018/11/08
		US 10384946 B2	2019/08/20
		US 2018-0312407 A1	2018/11/01
		WO 2018-070755 A1	2018/04/19
KR 10-2011-0033388 A	2011/03/31	없음	