

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 4월 28일 (28.04.2016)



(10) 국제공개번호  
WO 2016/064138 A1

- (51) 국제특허분류: *F16L 59/04* (2006.01) *B32B 17/06* (2006.01)  
*F16L 59/06* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010914
- (22) 국제출원일: 2015년 10월 15일 (15.10.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2014-0142002 2014년 10월 20일 (20.10.2014) KR  
10-2015-0142296 2015년 10월 12일 (12.10.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정상윤 (JUNG, Sang Yun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박철희 (PARK, Cheol-Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전진희 (JUN, Shin Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 변원배 (BYUN, Won Bae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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.
- (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).

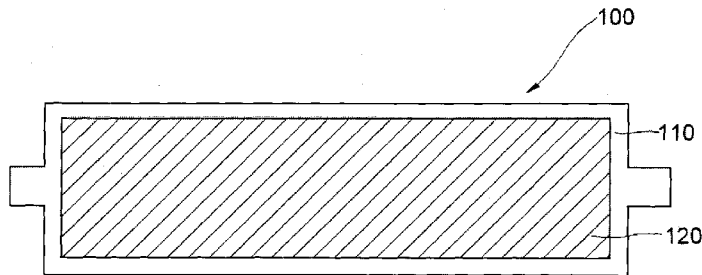
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: CORE MATERIAL FOR VACUUM INSULATION MATERIAL COMPRISING POROUS ALUMINOSILICATE, AND VACUUM INSULATION MATERIAL HAVING SAME

(54) 발명의 명칭: 다공성 알루미늄실리케이트를 포함하는 진공 단열재용 심재와 이를 구비한 진공 단열재

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a core material for a vacuum insulation material comprising a porous aluminosilicate and to a vacuum insulation material having same. The core material for a vacuum insulation material according to the present invention has excellent durability and improved gas adsorption power (particularly excellent absorption power), while the cost of the raw material is low. A vacuum insulation material comprising such a core material can provide more improved insulation performance by being capable of minimizing the degradation of vacuum even without a separate getter or absorbent.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 알루미늄실리케이트를 포함하는 진공 단열재용 심재와 이를 구비한 진공 단열재에 관한 것이다. 본 발명에 따른 진공 단열재용 심재는 원재료 비용이 낮으면서도 뛰어난 장기 내구성과 향상된 가스 흡착력 (특히 우수한 흡수력)을 갖는다. 이러한 심재를 포함하는 진공 단열재는 별도의 게터 또는 흡수제 없이도 진공도의 저하가 최소화될 수 있어 보다 향상된 단열 성능을 제공할 수 있다.

WO 2016/064138 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

다공성 알루미노실리케이트를 포함하는 진공 단열재용 심재와 이를 구비한 진공 단열재

5 【관련 출원(들)과의 상호 인용】

본 출원은 2014 년 10 월 20 일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0142002 호 및 2015 년 10 월 12 일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0142296 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 【기술분야】

본 발명은 다공성 알루미노실리케이트를 포함하는 진공 단열재용 심재와 이를 구비한 진공 단열재에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

15 종래에 상용되고 있는 진공 단열재는, 예를 들어 대한민국 공개특허공보 제 2011-0077860 호 (2011.07.07)에 개시된 바와 같이, 단열재 내부와 외부의 압력 차이를 지탱하며 단열재의 형태를 유지하기 위한 심재(core material), 상기 심재를 감싸면서 단열재 내부의 진공 상태를 유지하기 위한 외피재(outer shell material), 및 단열재 내부의 잔류 가스 및  
20 외부로부터 침투하는 가스를 흡착하여 장시간 진공을 유지하기 위한 게터(getter)를 포함한다. 이러한 진공 단열재는 다양한 크기 및 형태로 제조되어 주로 건축 분야 및 전자 제품 분야에 이용되고 있다.

기존의 진공 단열재에 심재로써 사용된 유리 섬유 울은 벌키한 유리 섬유를 집면하여 열압착 공정을 통해 제조되며, 이를 사용하여 0.45 W/mK 수준의 단열 성능 확보가 가능하다. 하지만, 유리 섬유 울은 장시간 사용시  
25 외피재를 통해 투과되는 가스에 의해 열 전도율이 상승하여 장기 내구성이 저하되는 문제점이 있다. 이를 보완하고자 유리 섬유 보드를 심재로 적용하여 장기 내구성을 확보하려는 시도가 있었으나, 유리 섬유 보드는 초기 단열 성능이 상대적으로 떨어지는 한계가 있다.

이처럼 심재로 유리 섬유가 사용된 진공 단열재는 장기 내구성 또는  
30 초기 단열 성능이 열악하기 때문에, 건축 자재로서의 장기 수명과 전자

제품에 대한 신뢰성의 확보를 어렵게 하는 문제점이 있다. 또한, 유리 섬유가 사용된 진공 단열재는 제조 단가가 높고, 성형 특성이 떨어지는 단점이 있다.

5 그리고, 상기 게터 또한 원재료 비용이 높고, 사용 전 활성화를 위하여 고온 (예를 들어 300 °C 이상)의 열처리 과정을 거쳐야 하거나, 수분 흡착을 위한 흡수제가 추가적으로 구비되어야 하는 등 여러 가지 한계가 존재한다.

#### 【발명의 내용】

#### 【해결하고자 하는 과제】

10 본 발명은 보다 향상된 가스 흡착력을 가져 우수한 단열 성능을 나타낼 수 있는 진공 단열재용 심재를 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 심재를 구비한 진공 단열재를 제공하기 위한 것이다.

#### 【과제의 해결 수단】

15 본 발명에 따르면, 300 m<sup>2</sup>/g 이상의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적과 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 외부 비표면적(ESA)을 갖는 다공성 알루미늄실리케이트를 포함하는 진공 단열재용 심재가 제공된다.

20 본 발명에 따르면, 상기 다공성 알루미늄실리케이트는 5 내지 15 nm의 바렛-조이너-할렌다(BJH) 탈착 평균 기공 폭을 갖는 것일 수 있다.

본 발명에 따르면, 상기 다공성 알루미늄실리케이트는 하기 식 1을 만족하는 기공을 갖는 것일 수 있다:

#### [식 1]

$$V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}} > 3.0$$

25 상기 식 1에서,

$V_{\text{meso}}$ 는 2 내지 300 nm의 기공 크기의 메소기공에 대한 바렛-조이너-할렌다(BJH) 누적 체적이고,

30  $V_{\text{micro}}$ 는 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적으로부터 t-플롯법에 의해 계산된 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 미세기공의 체적이다.

본 발명에 따르면, 상기 다공성 알루미노실리케이트는 25 °C의 등은 조건 하에서, 80%의 상대 습도로 가습하였을 때 18 중량% 이상의 흡습율을 갖고, 90%의 상대 습도로 가습하였을 때 22 중량% 이상의 흡습율을 가지며, 95%의 상대 습도로 가습하였을 때 25 중량% 이상의 흡습율을 갖는 것일 수 있다.

한편, 본 발명에 따르면, 상기 심재 및 상기 심재를 밀봉하여 감싸는 외피재를 포함하는 진공 단열재가 제공된다.

이하, 발명의 구현 예들에 따른 진공 단열재용 심재와 이를 구비한 진공 단열재에 대하여 설명하기로 한다.

그에 앞서, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.

그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

또한, 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.

**I. 진공 단열재용 심재**

발명의 일 구현 예에 따르면, 300 m<sup>2</sup>/g 이상의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적과 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 외부 비표면적(ESA)을 갖는 다공성 알루미노실리케이트를 포함하는 진공 단열재용 심재가 제공된다.

본 발명자들의 지속적인 실험 결과, 놀랍게도 상기 물성을 만족하는 다공성 알루미노실리케이트(porous aluminosilicate)는 압력의 증가시 열 전도도의 증가를 낮출 수 있고, 수분에 대한 화학적 안정성을 가져 진공 단열재용 심재로써 적합하게 사용될 수 있음을 확인하였다. 진공 단열재는 사용 시간이 경과할수록 열 전도도가 상승하는 것이 일반적인데, 특히 발명의 구현 예에 따른 심재를 포함하는 진공 단열재는 사용상 열 전도도의

상승이 최소화된 특성을 나타낼 수 있다.

그리고, 발명의 구현 예에 따른 심재는 무기물인 다공성 알루미늄실리케이트로 이루어짐에 따라 원재료 비용이 낮으면서도 뛰어난 장기 내구성을 나타낼 수 있다. 나아가, 발명의 구현 예에 따른 심재는  
5 향상된 가스 흡착력 (특히 우수한 흡수력)을 갖는다. 나아가, 상기 심재는 화학적 및 열적 안정성이 우수하여 심재로부터 발생하는 가스가 실질적으로 없을 뿐 아니라, 외피재를 통해 외부로부터 침투되는 가스를 효과적으로 흡착시킬 수 있다.

외피재에 의해 밀폐된 공간에서는 소량의 수분이 침투되어도  
10 순간적으로 매우 높은 상대 습도 (예를 들어 80% 이상의 상대 습도)를 나타낼 수 있다. 그런데, 발명의 구현 예에 따른 심재는 향상된 가스 흡착력 (특히 우수한 흡수력)을 가져 외부로부터 침투되는 가스를 효율적으로 흡착시킬 수 있고, 이를 통해 진공도의 저하가 최소화됨으로써 보다 향상되고 안정적인 단열 성능이 발현될 수 있도록 한다.

15 이러한 효과는 발명의 구현 예에 따른 물성을 만족하는 다공성 알루미늄실리케이트를 심재에 적용함으로써 발현될 수 있다.

즉, 본 발명자들의 지속적인 실험 결과, 다공성 알루미늄실리케이트의 비표면적, 평균 기공 폭, 메소기공(mesopore)과 미세기공(micropore)의 체적 비율 등에 따라, 진공 단열재용 심재로서의 물성에 현저한 차이가 나타낼 수  
20 있음이 확인되었다. 그리고, 이러한 현저한 물성 차로 인해, 진공 단열재의 장기 내구성과 단열 성능에 큰 차이를 나타낼 수 있다. 나아가, 이러한 심재를 사용함으로써, 별도의 게터(getter) 또는 흡수제 없이도 진공도의 저하가 최소화될 수 있어, 진공 단열재의 구조 및 제조 공정이 단순화될 수 있다.

25 발명의 구현 예에 따르면, 상기 단열재용 심재는 300 m<sup>2</sup>/g 이상의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적과 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 외부 비표면적(ESA)을 갖는 다공성 알루미늄실리케이트를 포함한다.

상기 심재로서 사용되는 다공성 알루미늄실리케이트는 300 m<sup>2</sup>/g 이상의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적과 150 m<sup>2</sup>/g 이상의  
30 외부 비표면적(ESA)을 가짐으로써, 심재로서의 구조적 안정성 및 장기

내구성이 확보될 수 있으면서도 최소화된 열 전도도와 안정적인 단열 성능의 확보가 가능해질 수 있다.

여기서, 상기 다공성 알루미늄실리케이트의 외부 비표면적(external specific surface area, ESA)은 다공성 알루미늄실리케이트의 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적 및 미세기공으로부터의 비표면적 간의 차이로서, 가스 흡착 실험으로부터 추정될 수 있다. 그리고 상기 미세기공은 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 기공으로서, 상기 미세기공으로부터의 비표면적은 예를 들어 t-플롯법 (t-plot method)으로부터 추정될 수 있다.

바람직하게는, 상기 다공성 알루미늄실리케이트는 300 내지 700 m<sup>2</sup>/g, 또는 300 내지 650 m<sup>2</sup>/g, 또는 350 내지 650 m<sup>2</sup>/g, 또는 350 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 또는 350 내지 550 m<sup>2</sup>/g의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적과; 150 m<sup>2</sup>/g 이상, 또는 150 내지 300 m<sup>2</sup>/g, 또는 150 내지 250 m<sup>2</sup>/g, 또는 200 내지 250 m<sup>2</sup>/g의 외부 비표면적(ESA)을 갖는 것이 전술한 효과의 발현에 있어서 보다 유리할 수 있다.

즉, 다공성 알루미늄실리케이트의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적이 300 m<sup>2</sup>/g 미만이거나 또는 외부 비표면적(ESA)이 150 m<sup>2</sup>/g 미만일 경우, 25 °C의 등온 조건 및 80% 이상의 상대 습도 하에서 20 중량% 미만의 열악한 흡습율을 나타내어, 진공 단열재용 심재로써 부적합하다.

그리고, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 다공성 알루미늄실리케이트는 5 내지 15 nm, 또는 6 내지 14 nm, 또는 6 내지 12 nm의 바렛-조이너-할렌다(BJH) 탈착 평균 기공 폭을 갖는 것이, 전술한 효과의 발현에 있어서 보다 유리할 수 있다.

나아가, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 다공성 알루미늄실리케이트는 하기 식 1을 만족하는 기공을 갖는 것일 수 있다:

[식 1]

$$V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}} > 3.0$$

상기 식 1에서,

V<sub>meso</sub>는 2 내지 300 nm의 기공 크기의 메소기공에 대한

바렛-조이너-할렌다(BJH) 누적 체적이고,

$V_{\text{micro}}$ 는 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적으로부터 t-플롯법에 의해 계산된 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 미세기공의 체적이다.

- 5 즉, 상기 다공성 알루미늄오실리케이트는 3 초과, 바람직하게는 3.1 이상, 또는 3.1 내지 5.0, 또는 3.1 내지 4.7, 또는 3.5 내지 4.7인  $V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$  값을 갖는 것이 보다 향상된 가스 흡착력을 나타낼 수 있다.

- 일반적인 상용의 제올라이트 (예를 들어, Sigma-Aldrich 사의 zeolite 13X 등)는 등온의 가습 환경에서 최대 흡수율이 약 20 중량% 정도에 그치고  
10 포화 상태를 이루게 된다.

그에 비하여, 발명의 구현 예에 따른 전술한 조건의 구조적 특성을 갖는 다공성 알루미늄오실리케이트는, 특히 높은 상대 습도 하에서 30 중량%를 넘는 높은 흡수율을 나타낼 수 있다.

- 예를 들어, 발명의 구현 예에 따른 다공성 알루미늄오실리케이트는,  
15 25 °C의 등온 조건 하에서 80%의 상대 습도로 가습하였을 때 18 중량% 이상, 바람직하게는 18 내지 25 중량%의 흡수율을 나타낼 수 있다.

또한, 발명의 구현 예에 따른 다공성 알루미늄오실리케이트는 25 °C의 등온 조건 하에서 90%의 상대 습도로 가습하였을 때 22 중량% 이상, 바람직하게는 22 내지 27 중량%의 흡수율을 나타낼 수 있다.

- 20 나아가, 발명의 구현 예에 따른 다공성 알루미늄오실리케이트는 25 °C의 등온 조건 하에서 95%의 상대 습도로 가습하였을 때 25 중량% 이상, 바람직하게는 25 내지 35 중량%의 흡수율을 나타낼 수 있다.

- 그에 따라, 상기 다공성 알루미늄오실리케이트를 심재로써 포함하는 진공 단열재는 단열재 내부의 잔류 가스 및 외피재를 통해 외부로부터  
25 침투되는 가스를 효과적으로 흡착시킬 수 있어, 장시간 사용되어도 최소화된 진공도의 저하와 향상되고 안정적인 단열 성능을 나타낼 수 있다.

- 한편, 전술한 조건의 구조적 특성을 갖는 다공성 알루미늄오실리케이트는 다양한 방식으로 제조될 수 있는데, 바람직하게는  
30 커플드 알칼리-매개 용해 및 수성 매질 내에서 다공성 알루미늄오실리케이트

전구체의 침전 반응에 의해 제조될 수 있다.

이때, 규소 원(silicon sources)으로는 흠드 실리카, 실리케이트, 알루미늄노실리케이트, 점토, 미네랄, 메타카올린, 활성 점토, 플라이 애쉬, 슬래그, 포졸란 등이 사용될 수 있다. 그리고, 알루미늄 원(aluminium sources)으로는 알루미나, 알루미네이트, 알루미늄 염, 점토, 메타카올린, 활성 점토, 플라이 애쉬, 슬래그, 포졸란 등이 사용될 수 있다.

비제한적인 예로, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 다공성 알루미늄노실리케이트는 i) 염기성 또는 알칼리 용액 (예를 들어 수산화 나트륨 용액)에 규소 원, 알루미늄 원 및 물을 첨가하고 교반하여 특정 금속 원자 비 (예를 들어 Na:Al:Si=3:1:2)를 만족하는 지오폴리머 수지(geopolymer resin)을 형성시키는 단계; ii) 상기 지오폴리머 수지를 상압 하에서 저온 (예를 들어 60 내지 80 °C) 열처리하는 단계; 및 iii) 열처리된 지오폴리머 수지를 세척하여 중화시키는 단계를 포함하는 방법을 통해 제조될 수 있다.

특히, 발명의 구현 예에 따르면, 특정 금속 원자비를 만족하는 지오폴리머 수지를 상압 및 저온 (예를 들어 60 내지 80 °C, 바람직하게는 65 내지 75 °C)조건 하에서 열처리함으로써, 가스 흡착력 (특히 우수한 흡수력)을 갖는 다공성 알루미늄노실리케이트가 얻어질 수 있다.

## II. 진공 단열재

발명의 다른 일 구현 예에 따르면, 전술한 심재 및 상기 심재를 밀봉하여 감싸는 외피재를 포함하는 진공 단열재가 제공된다.

도 1은 발명의 구현 예에 따른 진공 단열재(100)를 모식적으로 나타낸 단면도이다. 진공 단열재(100)에서, 심재(120)로는 300 m<sup>2</sup>/g 이상의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적과 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 외부 비표면적(ESA)을 갖는 다공성 알루미늄노실리케이트가 포함된다. 그리고, 외피재(110)는 심재(120)를 밀봉하여 감싸는 형태로 구비된다.

종래의 진공 단열재는 단열재 내부의 잔류 가스와 외부로부터 침투하는 가스를 흡착하기 위한 게터(getter) 또는 흡수제가 심재의 내부에 구비되는 것이 일반적이다.

그런데, 발명의 구현 예에 따른 진공 단열재는 심재로써 장기

내구성과 향상된 가스 흡착력을 갖는 전술한 다공성 알루미늄실리케이트를 포함함에 따라, 별도의 게터 또는 흡수제 없이도 진공도의 저하가 최소화될 수 있어, 보다 단순화된 구조로 향상된 단일 성능을 나타낼 수 있다.

발명의 구현 예에 따르면, 외피재(110)는 가스 배리어성을 갖는 적층체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 외피재(110)는 접착층, 배리어층 및 표면 보호층이 순차로 적층된 적층체일 수 있다.

상기 접착층은 히트 실링에 의해 서로 용착되는 층이다. 이러한 접착층에는, 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 미연신 폴리프로필렌, 연신 폴리프로필렌, 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 등과 같이 열 용착이 용이한 수지가 적용될 수 있다.

상기 배리어층은 외부로부터 침투하는 가스를 차단하고 심재를 보호하는 층으로서, 두께 약 5 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 금속 박막일 수 있다. 상기 배리어층의 소재는 특별히 제한되지 않으며, 예시적으로 알루미늄 박막이 적용될 수 있다.

그리고, 상기 표면 보호층은 금속 소재인 상기 배리어층에 크랙이 발생하는 것을 방지하기 위한 층으로서, 두께 약 10 내지 15  $\mu\text{m}$ 의 플라스틱 필름일 수 있다. 상기 표면 보호층의 소재 또한 특별히 제한되지 않으며, 예시적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리염화비닐리덴 필름, 나일론 필름, 기타 비닐계 수지 필름 등이 적용될 수 있다.

한편, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 진공 단열재는 두 장의 외피재 사이에 심재를 위치시킨 후, 이것을 감압 상태의 챔버 내에서 열 압착하는 방법으로 제조될 수 있다.

#### 【발명의 효과】

본 발명에 따른 진공 단열재용 심재는 원재료 비용이 낮으면서도 뛰어난 장기 내구성과 향상된 가스 흡착력 (특히 우수한 흡수력)을 갖는다. 이러한 심재를 포함하는 진공 단열재는 별도의 게터 또는 흡수제 없이도 진공도의 저하가 최소화될 수 있어 보다 향상된 단일 성능을 제공할 수 있다.

30 【도면의 간단한 설명】

도 1은 발명의 일 구현 예에 따른 진공 단열재를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

**【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다.  
5 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

실시예 1

3.02g의 NaOH를 반응기에 투입한 후 3차 증류수 5.43g을 넣고 잘 섞는다. 이 용액에 7.76g의 소듐 실리케이트 (~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)를  
10 넣고, 상온 하에서 800 rpm으로 교반하여 완전히 용해시킨다. 이렇게 준비한 용액에 메타카올린 3.8g을 투입하고 상온 하에서 800 rpm으로 40분 동안 교반하여 약 3:1:2의 Na:Al:Si 원자비를 갖는 지오폐리머 수지를 얻었다.

상기 지오폐리머 수지를 오븐 내에서 상압 및 70 °C의 조건 하에  
15 하루 동안 가열하여 pH 14 수준의 지오폐리머 수지를 수득하였다. 열처리된 지오폐리머 수지에 충분한 양의 3차 증류수를 가하여 세척하고 10000 rpm에서 5분간 원심분리한 후 pH 14 수준의 맑은 상등액을 decantation 시켰다. 이러한 세척, 원심분리 및 decantation 단계는 상등액이 pH 7 수준이 될 때까지 반복하였다.

20 중화된 지오폐리머 수지를 80°C의 진공 오븐에서 밤새 건조하여 최종 생성물인 다공성 알루미늄실리케이트를 얻었다. 최종 생성물에 대한 물성을 측정하여 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

실시예 2

25 3.02g의 NaOH를 반응기에 투입한 후 3차 증류수 5.43g을 넣고 잘 섞는다. 이 용액에 7.76g의 소듐 실리케이트 (~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)를 넣고, 상온 하에서 800 rpm으로 교반하여 완전히 용해시킨다. 이렇게 준비한 용액에 메타카올린 3.8g을 투입하고 상온 하에서 800 rpm으로 40분 동안 교반하여 약 3:1:2의 Na:Al:Si 원자비를 갖는 지오폐리머 수지를  
30 얻었다.

상기 지오폐리머 수지를 오븐 내에서 상압 및 70 °C의 조건 하에 하루 동안 가열하여 pH 14 수준의 지오폐리머 수지를 수득하였다. 열처리된 지오폐리머 수지에 충분한 양의 7% 질산 수용액을 가하여 세척하고 10000 rpm에서 5분간 원심분리한 후 pH 14 수준의 맑은 상등액을 decantation 시켰다. 이러한 세척, 원심분리 및 decantation 단계는 상등액이 pH 7 수준이 될 때까지 반복하였다.

중화된 지오폐리머 수지를 80°C의 진공 오븐에서 밤새 건조하여 최종 생성물인 다공성 알루미늄실리케이트를 얻었다.

10 비교예 1

상기 지오폐리머 수지를 얻는 공정에서 4.88 g의 상기 3차 증류수를 더 첨가 (즉, 총 10.31 g의 상기 3차 증류수를 첨가)한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 알루미늄실리케이트를 얻었다.

15 비교예 2

Sigma-Aldrich 사의 zeolite 13X 제품을 준비하였다.

【표 1】

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
BET (m <sup>2</sup> /g)	519	371	558	787
ESA (m <sup>2</sup> /g)	210	206	117	12
A <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	309	165	441	775
Pore width (nm)	8.18	9.29	4.28	2.89
V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.72	0.61	0.32	0.30
V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.59	0.50	0.16	0.02
V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.13	0.11	0.16	0.28
V <sub>meso</sub> / micro	4.54	4.55	1.00	0.71

- BET (m<sup>2</sup>/g): the Brunauer-Emmett-Teller(BET) surface area

20 - ESA (m<sup>2</sup>/g): external specific surface area

- A<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup>/g): 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 미세기공의 표면적

- Pore width (nm): Barret-Joyner-Halenda(BJH) desorption average pore width

- V<sub>total</sub> (cm<sup>3</sup>/g): Total pore volume

-  $V_{meso}$  ( $cm^3/g$ ): 2 내지 300 nm의 기공 크기의 메소기공에 대한 바렛-조이너-할렌다(BJH) 누적 체적

-  $V_{micro}$  ( $cm^3/g$ ): 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적으로부터 t-플롯법에 의해 계산된 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 미세기공의 체적

5

【표 2】

흡습율 (wt%)	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
@ 25°C, 70% RH	17.42	14.67	12.19	19.43
@ 25°C, 80% RH	21.07	18.80	13.65	19.76
@ 25°C, 90% RH	25.59	24.56	14.94	20.13
@ 25°C, 95% RH	30.41	30.69	16.39	20.54

상기 표 1 및 표 2를 참고하면, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 다공성 알루미늄실리케이트는 외부 비표면적(ESA)과 BJH 탈착 평균 기공 폭이 크면서도, 메소기공의 체적이 미세기공의 체적 대비 약 4.5 배 이상인 것으로 나타났다. 그에 따라, 실시예 1 및 실시예 2의 다공성 알루미늄실리케이트는 80% 이상의 상대 습도 하에서 최대 30 중량%의 높은 흡수율을 나타내어, 진공 단열재용 심재로써 적합하게 사용될 수 있음이 확인되었다.

15 그에 비하여, 비교예 1과 비교예 2에 따른 다공성 알루미늄실리케이트는 외부 비표면적, BJH 탈착 평균 기공 폭, 메소기공의 체적 등이 상대적으로 작아 흡습율도 현저히 떨어지는 것으로 확인되었다.

【부호의 설명】

- 100: 진공 단열재
- 20 110: 외피재
- 120: 심재

## 【청구범위】

## 【청구항 1】

300 m<sup>2</sup>/g 이상의 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적과 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 외부 비표면적(ESA)을 갖는 다공성 알루미늄실리케이트를 포함하는 진공 단열재용 심재.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,  
상기 다공성 알루미늄실리케이트는 5 내지 15 nm의 바렛-조이너-할렌다(BJH) 탈착 평균 기공 폭을 갖는, 진공 단열재용 심재.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,  
상기 다공성 알루미늄실리케이트는 하기 식 1을 만족하는 기공을 갖는, 진공 단열재용 심재:

## [식 1]

$$V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}} > 3.0$$

상기 식 1에서,

$V_{\text{meso}}$ 는 2 내지 300 nm의 기공 크기의 메소기공에 대한 바렛-조이너-할렌다(BJH) 누적 체적이고,

$V_{\text{micro}}$ 는 아르곤 흡착 브루너-에메트-텔러(BET) 표면적으로부터 t-플롯법에 의해 계산된 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 미세기공의 체적이다.

## 【청구항 4】

제 1 항에 있어서,  
상기 다공성 알루미늄실리케이트는 25 °C의 등온 조건 하에서 80%의 상대 습도로 가습하였을 때 18 중량% 이상의 흡습율을 갖고,  
25 °C의 등온 조건 하에서 90%의 상대 습도로 가습하였을 때 22 중량% 이상의 흡습율을 가지며,

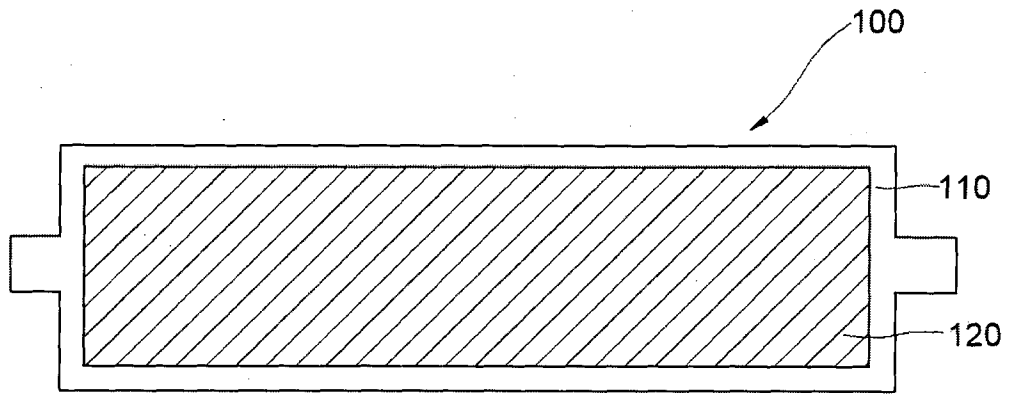
25 ℃의 등온 조건 하에서 95%의 상대 습도로 가습하였을 때 25 중량% 이상의 흡습율을 갖는, 진공 단열재용 심재.

**【청구항 5】**

- 5        제 1 항에 따른 심재; 및  
      상기 심재를 밀봉하여 감싸는 외피재  
      를 포함하는 진공 단열재.

【도면】

【도 1】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/010914**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*F16L 59/04(2006.01)i, F16L 59/06(2006.01)i, B32B 17/06(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)

F16L 59/04; F25D 23/06; B32B 1/04; B32B 37/06; B32B 17/00; B32B 1/06; C04B 38/00; B32B 37/10; B01D 39/14; F16L 59/06; B32B 17/06

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) &amp; Keywords: vacuum, insulation panel, porous, aluminosilicate, core material, core, argon and BET

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009-0179541 A1 (SMITH et al.) 16 July 2009 See paragraphs [0008]-[0051] and figure 3.	1-2,4-5
A		3
A	JP 2004-339018 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 02 December 2004 See paragraphs [0028]-[0034] and figures 1-2.	1-5
A	US 2011-0030892 A1 (YAMADA et al.) 10 February 2011 See paragraphs [0014]-[0018] and figures 1-2.	1-5
A	US 2004-0253406 A1 (HAYASHI et al.) 16 December 2004 See paragraphs [0009]-[0013] and figures 1-2.	1-5
A	KR 10-0746989 B1 (KCC CORPORATION) 07 August 2007 See abstract and claims 1-6.	1-5

 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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

20 JANUARY 2016 (20.01.2016)

Date of mailing of the international search report

**20 JANUARY 2016 (20.01.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer



Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/010914**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2009-0179541 A1	16/07/2009	NONE	
JP 2004-339018 A	02/12/2004	NONE	
US 2011-0030892 A1	10/02/2011	CN 100543353 C	23/09/2009
		CN 101072968 A	14/11/2007
		JP 2006-118695 A	11/05/2006
		JP 2006-118718 A	11/05/2006
		JP 2007-182997 A	19/07/2007
		JP 2007-182999 A	19/07/2007
		JP 2007-211982 A	23/08/2007
		JP 3983783 B2	26/09/2007
		KR 10-0865199 B1	23/10/2008
		KR 10-2007-0063608 A	19/06/2007
		US 2009-0186176 A1	23/07/2009
		US 8753471 B2	17/06/2014
		WO 2006-062080 A1	15/06/2006
US 2004-0253406 A1	16/12/2004	CN 1536259 A	13/10/2004
		JP 2004-308691 A	04/11/2004
		KR 10-2004-0086165 A	08/10/2004
KR 10-0746989 B1	07/08/2007	NONE	

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>F16L 59/04(2006.01)i, F16L 59/06(2006.01)i, B32B 17/06(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) F16L 59/04; F25D 23/06; B32B 1/04; B32B 37/06; B32B 17/00; B32B 1/06; C04B 38/00; B32B 37/10; B01D 39/14; F16L 59/06; B32B 17/06 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: 진공, 단열재, 다공성, 알루미늄실리케이트, 심재, 코어, 아르곤 및 BET		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2009-0179541 A1 (SMITH 등) 2009.07.16 단락 [0008]-[0051] 및 도면 3 참조.	1-2,4-5
A		3
A	JP 2004-339018 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO. LTD.) 2004.12.02 단락 [0028]-[0034] 및 도면 1-2 참조.	1-5
A	US 2011-0030892 A1 (YAMADA 등) 2011.02.10 단락 [0014]-[0018] 및 도면 1-2 참조.	1-5
A	US 2004-0253406 A1 (HAYASHI 등) 2004.12.16 단락 [0009]-[0013] 및 도면 1-2 참조.	1-5
A	KR 10-0746989 B1 (주식회사 케이씨씨) 2007.08.07 요약 및 청구항 1-6 참조.	1-5
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 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 2016년 01월 20일 (20.01.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 01월 20일 (20.01.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 이종경 전화번호 +82-42-481-3360	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2009-0179541 A1	2009/07/16	없음	
JP 2004-339018 A	2004/12/02	없음	
US 2011-0030892 A1	2011/02/10	CN 100543353 C CN 101072968 A JP 2006-118695 A JP 2006-118718 A JP 2007-182997 A JP 2007-182999 A JP 2007-211982 A JP 3983783 B2 KR 10-0865199 B1 KR 10-2007-0063608 A US 2009-0186176 A1 US 8753471 B2 WO 2006-062080 A1	2009/09/23 2007/11/14 2006/05/11 2006/05/11 2007/07/19 2007/07/19 2007/08/23 2007/09/26 2008/10/23 2007/06/19 2009/07/23 2014/06/17 2006/06/15
US 2004-0253406 A1	2004/12/16	CN 1536259 A JP 2004-308691 A KR 10-2004-0086165 A	2004/10/13 2004/11/04 2004/10/08
KR 10-0746989 B1	2007/08/07	없음	