



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0028131
(43) 공개일자 2021년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/158 (2006.01) B01J 13/00 (2018.01)
C01B 33/155 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 33/1585 (2013.01)
B01J 13/0091 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0112389
- (22) 출원일자 2020년09월03일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020190109158 2019년09월03일 대한민국(KR)
1020190121147 2019년09월30일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
강태경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
백세원
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
- (74) 대리인
특허법인태평양

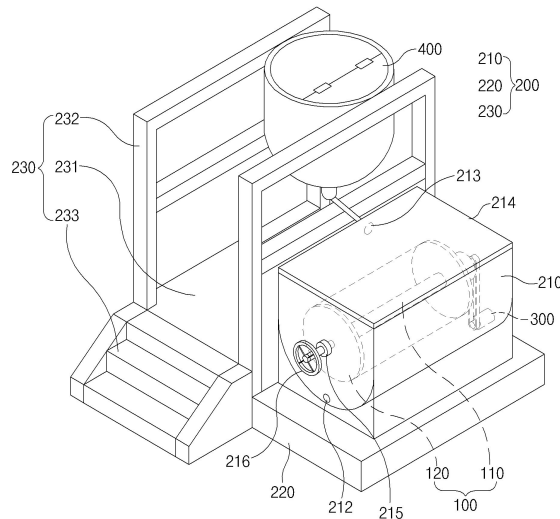
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 에어로겔 블랭킷 제조방법

(57) 요약

본 발명의 제조방법은 블랭킷용 기체에 촉매화된 줄을 함침시키는 단계에서 미함침된 촉매화된 줄을 회수하여 촉매화된 줄의 결화를 정지시킨 후 이를 이후의 촉매화된 줄의 제조 단계에서 사용함으로써, 기존에 폐기되던 미함침된 촉매화된 줄을 재사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/155 (2013.01)

C01B 33/159 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸을 함침시키는 단계; 및
- 2) 상기 촉매화된 졸을 겔화시켜 습윤겔-블랭킷 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 에어로겔 블랭킷 제조방법으로서,
 - A) 상기 함침시키는 단계 이후 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 용매를 투입하여 희석시켜, 회수된 졸의 겔화를 정지시키는 단계; 및
 - B) 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 촉매화된 졸의 제조 단계에 재사용하는 단계를 포함하고,
상기 단계 B)를 통해 제조된 촉매화된 졸은 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 5 내지 50 중량% 포함하는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
상기 단계 A)에서 용매의 투입은 상기 회수된 졸의 점도가 2 내지 10 cp일 때 이루어지는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
상기 단계 A)의 희석을 통하여 회수된 졸은 1 cp 내지 5 cp의 점도를 가지는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
상기 단계 B)를 통해 제조된 촉매화된 졸은 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 7 내지 40 중량% 포함하는 에어로겔 블랭킷 제조방법

청구항 5

- 제 1 항에 있어서,
상기 촉매화된 졸은 블랭킷용 기재 부피 기준으로 100% 내지 170%의 부피가 되도록 투입되는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 6

- 제 1 항에 있어서,
상기 단계 1)의 완료 이전에 상기 단계 2)의 수행이 시작되는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

- 3) 상기 겔화된 습윤겔-블랭킷 복합체를 숙성하는 단계, 및
- 4) 상기 겔화된 습윤겔-블랭킷 복합체를 표면 개질하는 단계를 더 포함하는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

- 5) 상기 습윤겔 블랭킷을 건조하는 단계를 더 포함하며,
상기 건조는 초임계 건조, 또는 1 ± 0.3 atm 압력 및 70℃ 내지 200℃의 온도에서의 상압 건조 공정에 의해 수행되는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 단계 1)에서 함침은 상기 블랭킷용 기재가 회전하면서 수행되는 것인 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 블랭킷용 기재의 회전은 1 rpm 내지 300 rpm의 회전 속도를 가지는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서

상기 단계 1)은,

상기 블랭킷용 기재를 보빈에 감은 상태로 반응 용기에 투입한 후,

상기 보빈을 회전시켜 상기 블랭킷용 기재를 회전시키며 상기 촉매화된 졸을 함침시키는 과정에 의해 수행되는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서

상기 단계 1)은 반응 용기에 블랭킷용 기재를 투입한 후 촉매화된 졸을 투입하는 방법, 반응 용기에 촉매화된 졸을 투입한 후 블랭킷용 기재를 투입하는 방법 및 반응 용기에 촉매화된 졸을 투입하면서 블랭킷용 기재를 투입하는 방법 중 어느 하나의 방법에 의해 수행되는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서

상기 단계 2)에서 겔화는 상기 촉매화된 졸이 함침된 블랭킷용 기재를 회전시키며 이루어지는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 별도의 블랭킷용 기체에 함침시키고,

상기 촉매화된 졸이 함침된 블랭킷용 기체를 회전시키며 겔화시키는 단계를 추가로 포함하는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 숙성 및 표면 개질은 상기 단계 2)에서 제조된 습윤겔-블랭킷 복합체가 회전하면서 수행되는 에어로겔 블랭킷 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에어로겔 블랭킷(aerogel blanket)의 제조방법에 관한 것으로 구체적으로는 에어로겔 블랭킷 제조시 블랭킷에 미함침된 졸을 회수하여 재사용하는 과정을 포함하는 에어로겔 블랭킷의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에어로겔(aerogel)은 90~99.9% 정도의 기공율과 1~100 nm 범위의 기공크기를 갖는 초다공성의 고비표면적($\geq 500 \text{ m}^2/\text{g}$) 물질로서, 뛰어난 초경량/초단열/초저유전 등의 특성을 갖는 재료이기 때문에 에어로겔 소재 개발연구는 물론 투명단열재 및 환경 친화적 고온형 단열재, 고집적 소자용 극저유전 박막, 촉매 및 촉매 담체, 슈퍼 커패시터용 전극, 해수 담수화용 전극 재료로서의 응용연구도 활발히 진행되고 있다.

[0003] 에어로겔의 가장 큰 장점은 종래 스티로폼 등의 유기 단열재보다 낮은 $0.300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이하의 열전도율을 보이는 슈퍼단열성(super-insulation)인 점과 유기 단열재의 치명적인 약점인 화재 취약성과 화재시 유해가스 발생을 해결할 수 있다는 점이다.

[0004] 일반적으로 에어로겔은 전구체 물질로부터 하이드로겔을 제조하고, 하이드로겔 내부의 액체성분을 미세구조 파괴 없이 제거하여 제조된다. 대표적인 에어로겔의 형태는 분말, 과립, 모노리스의 세 가지로 나눌 수 있으며, 일반적으로는 분말의 형태로 제조된다.

[0005] 상기 분말의 경우 섬유와 복합화하여 에어로겔 블랭킷(blanket) 또는 에어로겔 시트(sheet) 등과 같은 형태의 제품화가 가능하며, 블랭킷 또는 시트의 경우 유연성을 가지고 있어 임의의 크기나 형태로 굽히거나, 접거나 자를 수 있다. 이에, LNG 선의 단열패널, 공업용 단열재와 우주복, 교통 및 차량, 전력생산용 단열재 등과 같은 공업용으로의 응용뿐 아니라 재킷이나 운동화류 등과 같은 생활용품에도 적용이 가능하다. 또한, 아파트와 같은 주택에서 지붕이나 바닥뿐만 아니라 방화문에서 에어로겔을 사용할 경우 화재 예방에 큰 효과가 있다.

[0006] 에어로겔 블랭킷은 섬유 등과 같은 블랭킷용 기체에 물리적으로 결합되고 함침된 에어로겔로 이루어져 있으며, 블랭킷용 기체에 졸을 혼합하여 블랭킷용 기체에 졸을 함침시킨 후 겔화시켜 제조된다. 에어로겔 블랭킷이 목적하는 물성을 발휘할 수 있으려면 충분한 양의 졸을 블랭킷용 기체에 함침시킨 후 겔화를 진행하는 것이 중요하며, 블랭킷용 기체의 부피에 비해 적은 양의 졸이 함침되는 경우에는 제조된 에어로겔 블랭킷의 단열 성능이 저하되고, 소수 특성 역시 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이를 방지하기 위하여, 에어로겔 블랭킷의 제조 과정 중 블랭킷용 기체에 졸을 함침시키는 단계에서 졸이 과량으로 사용되는데, 이에 따라 미함침되는 졸이 발생하며, 이는 폐기되므로 폐기물 발생에 따른 처리 문제 및 원재료비 상승을 초래하게 된다.

[0007] 따라서, 종래 블랭킷용 기체에 졸을 함침시키는 단계에서 과량으로 투입된 후 블랭킷용 기체에 미함침되어 폐기되던 졸을 재활용할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) CN 103910516 A (2014.07.09)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 에어로겔 블랭킷의 제조 과정 중 블랭킷용 기재에 졸을 함침시키는 단계에서 발생하는 블랭킷용 기재에 미함침된 졸을 회수하여 재사용할 수 있는 에어로겔 블랭킷의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 1) 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸을 함침시키는 단계; 및 2) 상기 촉매화된 졸을 겔화시켜 습윤겔-블랭킷 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 에어로겔 블랭킷 제조방법으로서, A) 상기 함침시키는 단계 이후 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 용매를 투입하여 희석시켜, 회수된 졸의 겔화를 정지시키는 단계; 및 B) 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 촉매화된 졸의 제조 단계에 재사용하는 단계를 포함하고, 상기 단계 B)를 통해 제조된 촉매화된 졸은 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 5 내지 50 중량% 포함하는 에어로겔 블랭킷 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 제조방법은 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸을 함침시키는 단계에서 미함침된 촉매화된 졸을 회수하여 촉매화된 졸의 겔화를 정지시킨 후 이를 이후의 촉매화된 졸의 제조 단계에서 사용함으로써, 기존에 폐기되던 미함침된 촉매화된 졸을 재사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 의하면 회수된 미함침된 촉매화된 졸을 재사용하여 새로운 촉매화된 졸을 제조함으로써 회수된 미함침된 촉매화된 졸에 포함된 실리카 네트워크가 새로운 촉매화된 졸의 겔화를 돕고, 에어로겔의 구조 강화 및 물성을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있으므로, 에어로겔 블랭킷의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명의 일례에 따른 에어로겔 블랭킷의 제조에 사용될 수 있는 에어로겔 블랭킷 제조장치의 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 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.

[0015] 본 발명의 에어로겔 블랭킷 제조방법은 1) 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸을 함침시키는 단계; 및 2) 상기 촉매화된 졸을 겔화시켜 습윤겔-블랭킷 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 에어로겔 블랭킷의 제조방법으로서, A) 상기 함침시키는 단계 이후 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 용매를 투입하여 희석시켜, 회수된 졸의 겔화를 정지시키는 단계; 및 B) 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 촉매화된 졸의 제조 단계에 재사용하는 포함하고, 상기 단계 B)를 통해 제조된 촉매화된 졸은 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 5 내지 50 중량% 포함하는 것을 특징으

로 하는 것이다.

- [0017] 본 발명의 에어로겔 블랭킷 제조방법은 에어로겔 블랭킷을 제조하는 과정과, 에어로겔 블랭킷의 제조과정 중 졸의 함침 단계 및 겔화 단계를 통하여 발생되는 미함침된 촉매화된 졸을 회수하여 이를 재사용하는 과정으로 이루어질 수 있으며, 미함침된 촉매화된 졸을 재사용하는 과정은 추가적으로 에어로겔 블랭킷을 제조하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0019] 이하에서는 상기 에어로겔 블랭킷을 제조하는 과정을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0021] 단계 1
- [0023] 본 발명의 에어로겔 블랭킷 제조방법에서 상기 단계 1)에서는 에어로겔 블랭킷을 형성하기 위해 준비하는 단계로서, 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸을 함침시키는 과정이 이루어진다.
- [0024] 본 발명에서 사용되는 용어 “함침”은 블랭킷용 기재에 유동성이 있는 촉매화된 졸을 투입함으로써 이루어질 수 있는 것으로, 블랭킷용 기재 내부 기공에 촉매화된 졸이 침투하는 것을 나타내는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 상기 촉매화된 졸은 졸과 염기 촉매를 혼합하여 제조될 수 있다. 상기 염기 촉매는 졸의 pH를 증가시켜 단계 2)에서의 겔화를 촉진하는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0027] 상기 졸은 졸-겔 반응으로 다공성의 겔을 형성할 수 있는 물질이라면 제한하지 않으며, 구체적으로 무기 졸, 유기 졸 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 무기 졸은 지르코니아, 산화이트륨, 하프니아, 알루미늄, 티타니아, 세리아, 실리카, 산화 마그네슘, 산화칼슘, 플루오르화 마그네슘, 플루오르화 칼슘 및 이들의 조합물을 포함할 수 있고, 유기 졸은 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리스틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리푸르푸랄 알콜, 페놀 푸르푸릴 알콜, 멜라민 포름알데히드, 레조르시놀 포름알데히드, 크레졸 포름알데히드, 페놀 포름알데히드, 폴리비닐 알콜 디알데히드, 폴리시아누레이트, 폴리아크릴아미드, 다양한 에폭시, 한천, 아가로스 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 또한, 구체적으로 상기 졸은 실리카 졸일 수 있다. 상기 졸로서 실리카 졸이 사용될 경우, 블랭킷용 기재와의 우수한 혼화성을 발휘하고, 이를 이용하여 겔을 형성할 경우 더욱 다공성을 가질 수 있으며, 또한 낮은 열전도도를 가지는 에어로겔 블랭킷이 제조될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 졸은 졸 전구체, 물 및 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 졸은 졸 전구체, 물 및 유기용매를 혼합하여 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매화된 졸이 촉매화된 실리카 졸인 경우, 상기 단계 1)에서 촉매화된 졸은 실리카 졸과 염기 촉매를 혼합하여 제조될 수 있으며, 상기 실리카 졸은 실리카 전구체와 물, 유기용매를 혼합하여 제조될 수 있다. 또한, 실리카 졸은 겔화를 용이하게 하기 위해 낮은 pH에서 가수분해될 수 있으며, 이 때 pH를 낮추기 위해 산 촉매가 사용될 수 있다.
- [0030] 상기의 실리카 졸의 제조에 사용 가능한 실리카 전구체는 실리콘 함유 알콕사이드계 화합물일 수 있으며, 구체적으로는 테트라메틸 오르소실리케이트(tetramethyl orthosilicate; TMOS), 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS), 메틸트리에틸 오르소실리케이트(methyl triethyl orthosilicate), 디메틸 디에틸 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) 등과 같은 테트라알킬 실리케이트일 수 있다. 이 중에서도 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 실리카 전구체는 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)일 수 있다.

- [0031] 상기 실리카 전구체는 실리카 졸 내 포함되는 실리카(SiO_2)의 함량이 3 중량% 내지 30 중량%가 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 상기 실리카의 함량이 3 중량% 미만이면 최종 제조되는 블랭킷에서의 실리카 에어로겔의 함량이 지나치게 낮아 목적하는 수준의 단열 효과를 기대할 수 없는 문제가 발생할 수 있으며, 30 중량%를 초과할 경우 과도한 실리카 에어로겔의 형성으로 블랭킷의 기계적 물성, 특히 유연성이 저하될 우려가 있다.
- [0032] 또한, 본 발명의 졸의 제조에 사용 가능한 유기용매는 졸 전구체 및 물과의 상용성이 우수한 것이라면 제한 없이 사용 가능하며, 구체적으로는 극성 유기용매가 사용될 수 있으며, 더욱 구체적으로는 알코올이 사용될 수 있다. 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 향후 제조되는 에어로겔과의 혼화성을 고려할 때 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 1가 알코올일 수 있다.
- [0033] 상기와 같은 유기용매는 최종 제조되는 에어로겔의 함량을 고려하여 적절한 함량으로 사용될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 졸은 실리카 전구체와 물을 1:4 내지 1:1의 몰비로 포함할 수 있다. 또한, 실리카 전구체와 유기용매가 1:2 내지 1:9의 중량비로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1:4 내지 1:6의 중량비로 포함될 수 있다. 실리카 전구체가 물 및 유기용매와 상기 몰비 또는 중량비를 만족할 경우 에어로겔 생산 수율이 더욱 높아질 수 있으므로 단열 성능의 측면에서 개선 효과를 발휘할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 졸에서 더 포함될 수 있는 산 촉매는 pH를 3 이하가 되도록 하는 산 촉매라면 제한 없이 사용 가능하며 일례로 염산, 질산 또는 황산이 사용될 수 있다. 이때 산 촉매는 졸의 pH가 3이하가 되도록 하는 양이 첨가될 수 있으며, 수용매에 용해시킨 수용액 상태로 첨가될 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매화된 졸에서 사용 가능한 염기 촉매로는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기 염기; 또는 수산화암모늄과 같은 유기 염기를 들 수 있다. 구체적으로, 상기 염기 촉매는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘(Ca(OH)_2), 암모니아(NH_3), 수산화암모늄(NH_4OH ; 암모니아수), 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, 디부탄올아민 및 피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨, 암모니아, 수산화암모늄 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0038] 상기 염기 촉매는 졸의 pH가 7 내지 11이 되도록 하는 양으로 포함될 수 있다. 상기 졸의 pH가 상기 범위를 벗어날 경우 후술하는 단계 2)의 겔화가 용이하게 이루어지지 않거나, 겔화 속도가 지나치게 느려져 공정성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 염기는 고체상으로 투입 시 석출될 우려가 있으므로, 구체적으로는 수용매 또는 상기한 유기용매에 의해 희석된 용액상으로 첨가될 수 있다. 이때 상기 염기 촉매 및 유기용매, 구체적으로 알코올의 희석 비율은 부피 기준으로 1:4 내지 1:100일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매화된 졸은 필요에 따라 첨가제를 더 포함할 수 있으며 이 때 첨가제는 에어로겔을 제조할 때 첨가될 수 있는 공지의 첨가제가 모두 적용될 수 있고, 예컨대 불투명화제, 난연제 등의 첨가제가 사용될 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명의 일례에 따른 블랭킷용 기체는 에어로겔 블랭킷의 단열성을 개선하는 측면에서 구체적으로는 다공질(porous) 기체일 수 있다. 다공질의 블랭킷용 기체를 사용하면 촉매화된 졸이 기체 내부로 침투가 용이하여 블랭킷용 기체 내부에서 균일하게 에어로겔을 형성함에 따라 제조된 에어로겔 블랭킷이 우수한 단열성을 가질 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용할 수 있는 블랭킷용 기체는 필름, 시트, 네트, 섬유, 발포체, 부직포체 또는

이들의 2층 이상의 적층체일 수 있다. 또한, 용도에 따라 그 표면에 표면조도가 형성되거나 패턴화된 것일 수도 있다. 보다 구체적으로는 상기 블랭킷용 기재는 블랭킷용 기재 내로 에어로겔의 삽입이 용이한 공간 또는 공극을 포함함으로써 단열 성능을 보다 향상시킬 수 있는 섬유일 수 있다. 또, 상기 블랭킷용 기재는 낮은 열전도도를 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0044] 구체적으로 상기 블랭킷용 기재는 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아라미드, 아크릴수지, 페놀수지, 폴리에스테르, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리올레핀(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 공중합체 등), 셀룰로오스, 카본, 먼, 모, 마, 부직포, 유리 섬유 또는 세라믹 울 등일 수 있으며, 보다 구체적으로 본 발명에 있어서 상기 블랭킷용 기재는 유리 섬유(glass felt, glass fiber)일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매화된 줄은 상기 블랭킷용 기재 부피를 기준으로 100 내지 170%, 구체적으로 110% 내지 160%, 더욱 구체적으로 115 내지 155 %가 되는 비율의 양으로 투입될 수 있다.

[0047] 상기 촉매화된 줄이 블랭킷용 기재 부피 대비 투입 비율(투입량)을 만족하는 경우 촉매화된 줄이 블랭킷용 기재에 더욱 고르게 함침되어 제조되는 에어로겔 블랭킷이 더욱 균일한 물성을 가질 수 있으며, 촉매화된 줄이 블랭킷용 기재에 최대한 함침될 수 있으므로 원재료의 손실을 막고 촉매화된 줄이 단독으로 겔화되는 문제를 방지할 수 있다.

[0049] 단계 2)

[0050] 단계 2)에서는 상기 촉매화된 줄을 겔화시켜 습윤겔-블랭킷 복합체를 제조하는 과정이 이루어진다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 겔화(gelation)란 촉매화된 줄로부터 망상 구조를 형성시키는 것일 수 있으며, 상기 망상 구조(network structure)는 원자 배열이 1 종 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.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 1)을 완료한 이후에 상기 단계 2)가 개시될 수 있으며, 따라서 상기 단계 1) 및 상기 단계 2)는 순차적으로 수행될 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 단계 1)이 완료되기 이전에 상기 단계 2)의 수행이 시작될 수 있다. 상기 단계 1)이 완료되기 이전에 상기 단계 2)의 수행이 시작될 경우, 상기 겔화가 완료되기 이전에 블랭킷용 기재에 촉매화된 줄을 함침시키는 단계가 완료될 수 있다.

[0056] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 1) 블랭킷용 기재에 촉매화된 줄을 함침시키는 단계 및 2) 상기 촉매화된 줄을 겔화시켜 습윤겔-블랭킷 복합체를 제조하는 단계는 이동 요소에 블랭킷용 기재를 배치하고 상기 블랭킷용 기재에 촉매화된 줄을 도포하여 이동 요소를 계속하여 이동시키면서 겔화시키는 롤투루 방법, 또는 후술하는 바와 같이, 반응 용기에 상기 촉매화된 줄과 블랭킷용 기재를 모두 넣고 겔화시켜 에어로겔 블랭킷을 제조하는 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0058] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 단계 1)의 블랭킷용 기재에 촉매화된 줄을 함침시키는 단계는 반응 용기에 촉매화된 줄 및 블랭킷용 기재를 반응 용기에 투입하여 수행될 수 있다. 또한, 상기 반응 용기에 투입되는 블랭킷용 기재와 촉매화된 줄의 투입 순서는 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 단계 1)은 반응 용기에 블랭킷용 기재를 투입한 후 촉매화된 줄을 투입하는 방법, 반응 용기에 촉매화된 줄을 투입한 후 블랭킷용 기재를 투입하는 방법 및 반응 용기에 촉매화된 줄을 투입하면서 블랭킷용 기재를 투입하는 방법 중 어느 하나의 방법에 의해 수행될 수 있다. 이 중에서도 더욱 균일한 함침이 되도록 블랭킷용 기재를 투입한 후 촉매화된 줄을 투입하는 방법이 구체적으로 사용될 수 있다. 블랭킷용 기재를 먼저 투입하는 경우에는 촉매화된 줄을 투입할 때 블랭킷용 기재를 회전시킬 수 있기 때문에 더욱 균일한 함침이 유도될 수 있다.

- [0060] 본 발명의 일례에 의하면, 단계 1)에서 상기 함침은, 상기 블랭킷용 기재를 회전시키며 수행될 수 있다. 블랭킷용 기재를 회전시키며 함침을 수행하는 경우 블랭킷용 기재의 모든 면에 균일하게 촉매화된 줄이 접촉하여 균일한 함침을 유도할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0061] 상기 블랭킷용 기재는 반응 용기의 형상에 따라 투입하기 용이한 적절한 형태로 투입될 수 있다. 본 발명의 일례에 있어서, 상기 블랭킷용 기재는 보빈에 감은 상태로 반응 용기에 투입될 수 있다. 상기 보빈을 회전시켜 상기 블랭킷용 기재를 회전시킬 수 있으며, 상기 보빈을 회전시켜 상기 블랭킷용 기재를 회전시키며 상기 촉매화된 줄을 함침시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 블랭킷용 기재는 회전이 용이하도록 보빈에 롤(roll) 형태로 감은 상태로 반응 용기에 투입될 수 있다.
- [0062] 상기 보빈은 블랭킷용 기재를 회전시킬 수 있는 축이 될 수 있고, 블랭킷용 기재를 감을 수 있는 것이라면 어떤 것도 제한 없이 적용 가능하다. 일례로, 반응 용기 내부에 들어갈 수 있는 크기의 다각통형 기둥, 바람직하게는 원통형 기둥이 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 보빈은 블랭킷용 기재를 롤 형태로 감을 수 있는 권취봉과, 권취봉에 감긴 블랭킷용 기재가 회전 시 이탈하지 않도록 측부를 지지하는 지지판을 포함할 수 있다. 이때 촉매화된 줄이 블랭킷용 기재의 내측에도 함침되기 쉽도록 권취봉에 다수의 중공이 형성되어 있을 수 있다. 한편, 블랭킷용 기재의 측부로 촉매화된 줄이 유입할 수 있도록 지지판은 메쉬 타입을 사용하거나 다수의 중공을 포함할 수 있다. 보빈의 재질은 블랭킷을 지지할 수 있는 충분한 강도를 갖는 어떤 재질이더라도 사용이 가능하며 구체적으로 스테인리스 스틸, PE, PP, 테플론 등이 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 보빈에 블랭킷용 기재를 감은 후 반응 용기에 이를 넣은 후에는 상기 보빈을 반응 용기에 고정하는 과정이 이루어질 수 있다. 이때, 상기 보빈은 반응 용기의 어떤 위치에도 고정이 가능하나, 동일한 부피의 반응 용기 내에 블랭킷용 기재를 많이 투입하여 생산 효율을 높일 수 있다는 측면에서, 구체적으로 상기 보빈은 반응 용기의 중심부에 고정될 수 있다. 또한, 상기 보빈의 장축과 반응 용기의 장축이 서로 평행되도록 보빈을 위치시킬 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 반응 용기는 겔화를 수행하기 위한 반응 용기일 수 있으며, 촉매화된 줄이 함침된 블랭킷용 기재가 회전할 수 있도록 공간을 형성하는 용기라면 다각통형, 원통형 등 어떤 형상의 용기라도 사용이 가능하나, 롤 형태로 감긴 블랭킷용 기재의 투입도 용이하게 하고, 겔화 반응 시 촉매화된 줄이 함침된 블랭킷용 기재의 회전이 용이하게 이루어지는 측면에서 바람직하게는 원통형의 반응 용기가 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 단계 1)에서 촉매화된 줄을 투입할 때, 블랭킷용 기재와 촉매화된 줄의 결합을 좋게 하기 위해 블랭킷용 기재를 가볍게 눌러 충분히 함침되도록 할 수 있다. 이후 일정한 압력으로 블랭킷용 기재를 일정 두께로 가압하여 잉여의 줄을 제거하여 건조 시간을 줄일 수도 있다.
- [0067] 또한, 상기 촉매화된 줄 및 블랭킷용 기재는 반응 용기의 부피, 구체적으로 반응 용기 내부 부피의 총 1 내지 100 %가 되도록 각각 투입될 수 있으며, 단계 3)에서 겔화 시간을 단축하고 블랭킷용 기재 내부에 균일하게 에어로겔을 형성하는 측면에서 바람직하게는 반응 용기 부피의 1 내지 60 %가 되는 양, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 %, 보다 더 바람직하게는 30 내지 60%가 되는 양이 되도록 투입될 수 있다.
- [0069] 한편, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 단계 1)의 완료 이전에 단계 2)의 수행이 이루어지는 경우에는 상기 단계 2)에서 겔화가 완료될 때까지, 구체적으로는 겔화가 완료되기 전까지 촉매화된 줄이 반응 용기에 전부 투입될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 단계 2)에서의 겔화는 상기 촉매화된 줄이 함침된 블랭킷용 기재를 회전시키며 이루어질 수 있다.
- [0071] 상기 촉매화된 줄이 함침된 블랭킷용 기재의 회전은 반응 용기 내에서 겔화하는 동안 회전하도록 하는 방법이라면 어떠한 방법 및 장치도 사용이 가능하며, 구체적으로 상기 단계 1)에서 블랭킷용 기재를 보빈에 감은 상태로 투입하고 고정시키는 경우 상기 촉매화된 줄이 함침된 블랭킷용 기재가 보빈에 감긴 상태로 반응 용기에 존재하기 때문에, 보빈을 회전함으로써 촉매화된 줄이 함침된 블랭킷용 기재가 회전되도록 하는 것일 수 있다.

- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 촉매화된 졸 및 블랭킷용 기재를 투입한 반응 용기를 밀봉한 후 겔화반응이 진행될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 장축은 횡방향 즉, 수평방향으로 배치되어 회전이 이루어질 수 있다. 만약, 반응 용기(본체)가 원통형의 반응 용기인 경우 원통형의 반응 용기를 놓여서 회전시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 반응 용기의 회전축은 수평 방향일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 반응 용기(본체)를 포함하고, 상기 반응 용기에 존재하는 촉매화된 졸이 함침된 블랭킷용 기재를 회전시킬 수 있는 에어로겔 블랭킷의 제조장치라면 그 종류가 제한되지 않고, 회전시킬 수 있는 장치라면 공지된 어떤 장치라도 사용할 수 있다. 구체적으로, 반응 용기에 보빈의 위치를 고정시킬 수 있고, 위치가 고정된 보빈을 회전하도록 하는 장치라면 공지된 어떤 장치라도 사용할 수 있다. 본 발명에서 적용 가능한 에어로겔 블랭킷의 제조장치의 일 예시는 후술한다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 단계 2)의 겔화가 상기 촉매화된 졸이 함침된 블랭킷용 기재를 회전시키며 이루어질 경우, 상기 회전 속도는, 블랭킷 내 에어로겔이 균일하게 형성될 수 있도록 하는 회전 속도면 제한 없이 적용 가능하며, 일례로 1 rpm 내지 300 rpm, 바람직하게는 5 rpm 내지 150 rpm, 5 rpm 내지 100rpm, 보다 바람직하게는 10 rpm 내지 30 rpm의 회전 속도로 회전시키면서 겔화를 실시하는 것일 수 있다. 반응 용기가 상기 범위의 회전속도를 충족하는 경우 블랭킷용 기재 내 졸이 고르게 함침될 수 있으므로 겔화 시 에어로겔이 더욱 균일하게 형성되며, 이에 따라 에어로겔 블랭킷 전체에서 매우 균일한 열전도도를 확보할 수 있고 반응 용기 및 이를 회전시키는 장치의 안정성을 높여 에어로겔 블랭킷 제조 공정의 안전성을 높이는 이점이 있다.
- [0076] 반응 용기에 촉매화된 졸과 블랭킷용 기재를 모두 넣고 겔화시켜 에어로겔 블랭킷을 제조할 경우, 톨투를 공법에 비해 컨베이어 벨트와 같은 이동 요소가 별도로 필요하지 않아 제조 시 사용 공간을 크게 절약할 수 있는 이점을 가질 수 있다. 또한, 반응 용기에 촉매화된 졸과 블랭킷용 기재를 모두 넣고 겔화시켜 에어로겔 블랭킷을 제조할 경우, 연속적으로 블랭킷용 기재 및 촉매화된 졸을 공급하면서, 시간적 흐름에 따라 순차적으로 겔화가 이루어지는 톨투를 공법에 비해 동일한 두께 및 길이를 가지는 블랭킷용 기재 사용시 더욱 짧은 시간 내에 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히, 블랭킷용 기재가 길어질수록 블랭킷용 기재 전체적으로 충분한 겔화가 이루어지기 위해서는 겔화 공정 시간이 더욱 길어지게 되는데, 반응 용기에 촉매화된 졸과 블랭킷용 기재를 모두 넣고 겔화시켜 에어로겔 블랭킷을 제조하는 방법에 의할 경우, 블랭킷용 기재 전체에서 졸의 겔화가 동시에 이루어지기 때문에 제조시간을 현저하게 줄일 수 있고, 또한 블랭킷용 기재의 길이 및 두께가 겔화 시간에 영향을 미치지 않으므로 길이가 긴 블랭킷용 기재를 사용하더라도 제조시간을 현저하게 낮춰 공정 효율을 극대화 할 수 있다.
- [0077] 또한, 반응 용기를 회전시키면서 겔화를 수행하여 원심력과 구심력이 작용하기 때문에 반응 용기를 회전시키지 않거나, 이동 요소 상에서 겔화시키는 톨투를 공법에 비해 에어로겔이 더욱 균일하게 분산된 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있어, 제조되는 에어로겔 블랭킷의 두께가 블랭킷용 기재의 두께와 동일 또는 극히 유사한 수준이며, 단열성이 우수한 효과가 있다.
- [0079] 한편, 본 발명의 일례에 따른 에어로겔 블랭킷의 제조방법은 3) 상기 겔화된 습윤겔-블랭킷 복합체를 숙성하는 단계, 및 4) 상기 겔화된 습윤겔-블랭킷 복합체를 표면 개질하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 숙성하는 단계는 상기 겔화된 습윤겔 블랭킷 복합체를 적당한 온도에서 방치하여 화학적 변화가 완전히 이루어지도록 하여 수행될 수 있으며, 상기 숙성 단계를 통하여 상기 형성된 망상구조를 더 견고하게 형성시킬 수 있어, 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 에어로겔 블랭킷의 기계적 안정성을 강화시킬 수 있다.
- [0081] 상기 숙성 단계는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH₄OH), 트리에틸아민, 피리딘 등의 염기성 촉매를 유기 용매에 1 내지 10 % 농도로 희석시킨 용액을 첨가함으로써, 에어로겔 내에 Si-O-Si 결합을 최대한으로 유도하여 실리카겔의 망상 구조를 더욱 견고하게 만들어 이후 수행될 빠른 건조 공정에서 기공 구조의 유지를 더욱 용이하게 하는 효과가 있다. 이 때 유기 용매는 전술한 알코올(극성 유기 용매)일 수 있으며, 구체적으로는 에탄올을 포함할 수 있다.
- [0082] 또한, 상기 숙성 단계는 최적의 기공 구조 강화를 위하여 적절한 온도 범위에서 수행되어야 하는데 본 발명의 숙성 단계는 30 내지 70 °C 온도에서 1 내지 10 시간 동안 방치시켜 수행될 수 있다. 숙성 온도가 30 °C 미만인 경우, 숙성 시간이 지나치게 길어져 전체 공정 시간의 증가로 이어져 생산성이 감소하는 문제가 있을 수 있으며, 숙성 온도가 70 °C 초과인 경우, 에탄올의 끓는점을 벗어나므로, 증발에 의한 용매의 손실이 커져, 원

재료 비용이 증가하는 문제가 있을 수 있다.

- [0084] 상기 겔화된 습윤겔-블랭킷 복합체를 표면 개질하는 단계에서는 친수성 작용기를 소수성 작용기로 치환하는 과정이 이루어지며, 에어로겔의 표면에 존재하는 친수성 작용기를 소수성 작용기로 치환하는 경우 소수성 작용기들 사이의 반발력에 의해 에어로겔의 건조 시 용매의 표면장력에 의한 기공의 수축을 최소화할 수 있다. 건조된 에어로겔은 건조 직후에는 낮은 열전도율을 유지하지만, 에어로겔의 표면에 존재하는 하이드록시 작용기, 예컨대 상기 에어로겔이 실리카 에어로겔인 경우 실리카 표면에 존재하는 친수성의 실라놀기(Si-OH)가 공기 중의 물을 흡수함으로써 열전도율이 점차 높아지는 단점이 있다. 따라서, 낮은 열전도율을 유지하기 위해서는 에어로겔 표면을 소수성으로 개질할 필요가 있다.
- [0085] 따라서, 본 발명의 일례에 있어서 상기 표면개질은 극성 용매 및 유기실란 화합물을 포함하는 표면개질제에 의해 이루어질 수 있다.
- [0086] 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) 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 헥사메틸디실라잔이 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 표면개질시 상기 숙성 용매는 겔에 대하여 1 내지 10배의 부피비로 혼합될 수 있고, 상기 유기실란 화합물은 겔에 대하여 0.1 내지 10배의 부피비로 혼합될 수 있다. 상기 유기실란 화합물의 부피비가 0.1배 미만일 때는 반응시간이 지나치게 길어지며 표면개질 효율이 떨어질 수 있고, 유기 실란 화합물의 부피비가 10배 초과일 때는 원가 상승의 문제가 있고, 미반응 표면개질제가 건조 시 수축을 유발할 수 있다.
- [0088] 상기 숙성 단계 및 표면개질 단계는 겔화가 완료된 실리카 습윤겔 블랭킷을 회수한 후 별도의 반응 용기에서 수행될 수 있고, 또는 겔화가 수행된 반응 용기 내부에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 공정의 효율 및 장비의 간소화 측면에서 수행된 상기의 반응 용기에서 숙성 및 표면개질 단계가 수행될 수 있다. 또한 겔화가 수행된 상기의 반응 용기에서 숙성 및 표면개질 단계를 수행할 때, 상기 단계 3)에서 제조된 습윤겔-블랭킷 복합체는 회전될 수 있고, 회전하면서 숙성 및 표면개질을 수행하는 경우 숙성 용매 및 표면개질제가 더욱 잘 침투될 수 있으며, 숙성 용매 및 표면개질제가 침투된 이후 습윤겔 블랭킷 복합체 내에서 분산이 더욱 잘 이루어질 수 있으므로 숙성 효율 및 표면개질 효율이 크게 개선되는 이점이 있다.
- [0089] 상기의 표면개질 단계를 수행한 이후에는 소수성의 습윤겔 블랭킷 복합체를 얻을 수 있다.
- [0091] 또한, 본 발명의 에어로겔 블랭킷 제조방법은 5) 상기 습윤겔 블랭킷을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 습윤겔 블랭킷 복합체를 건조하여 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있다.
- [0092] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 건조 전 세척하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 세척은 반응 중 발생된 불순물(나트륨 이온, 미반응물, 부산물 등) 및 초임계 건조 중 CO₂와 반응하여 탄산암모늄 염을 발생할 수 있는 잔류 암모니아 등을 제거하여, 고순도의 소수성의 실리카 에어로겔을 얻기 위한 것으로 비극성 유기용매를 이용한 회석공정 또는 교환공정으로 수행할 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 건조 단계는 숙성된 겔의 기공구조를 그대로 유지하면서 용매를 제거하는 공정을 통해 수행될 수 있으며, 상기 건조 단계는 초임계 건조 또는 상압 건조 공정에 의할 수 있다.
- [0095] 상기 초임계 건조 공정은 초임계 이산화탄소를 이용하여 수행될 수 있다. 이산화탄소(CO₂)는 상온 및 상압에서는 기체 상태이지만 임계점(supercritical point)이라고 불리는 일정한 온도 및 고압의 한계를 넘으면 증발 과정이 일어나지 않아서 기체와 액체의 구별을 할 수 없는, 임계 상태가 되며, 이 임계 상태에 있는 이산화탄소를 초임계 이산화탄소라고 한다.
- [0096] 초임계 이산화탄소는 분자의 밀도는 액체에 가깝지만, 점성도는 낮아 기체에 가까운 성질을 가지며, 확산이 빠르고 열전도성이 높아 건조 효율이 높고, 건조 공정 시간을 단축시킬 수 있다.

- [0097] 구체적으로, 상기 초임계 건조 공정은 초임계 건조 반응기 안에 숙성된 습윤겔 블랭킷을 넣은 다음, 액체 상태의 CO₂를 채우고 습윤겔 내부의 알코올 용매를 CO₂로 치환하는 용매치환 공정을 수행한다. 그 후에 일정 승온 속도, 구체적으로는 0.1 °C/min 내지 1 °C/min의 속도로, 40 내지 70 °C로 승온시킨 후, 이산화탄소가 초임계 상태가 되는 압력 이상의 압력, 구체적으로는 100 bar 내지 150 bar의 압력을 유지하여 이산화탄소의 초임계 상태에서 일정 시간, 구체적으로는 20 분 내지 1 시간 동안 유지한다. 일반적으로 이산화탄소는 31°C의 온도, 73.8 bar의 압력에서 초임계 상태가 된다. 이산화탄소가 초임계 상태가 되는 일정 온도 및 일정 압력에서 2 시간 내지 12 시간, 보다 구체적으로는 2 시간 내지 6 시간 동안 유지한 다음, 서서히 압력을 제거하여 초임계 건조 공정을 완료하여 에어로겔 블랭킷을 제조할 수 있다.
- [0098] 또한, 상압 건조 공정의 경우, 70 내지 200 °C 온도 및 상압(1±0.3 atm) 하에서 열풍건조, IR drying 등의 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0099] 상기와 같은 건조 공정의 결과로, 나노 크기의 기공을 갖는 다공성 에어로겔을 포함하는 블랭킷이 제조될 수 있다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 에어로겔은 높은 소수화도와 함께 우수한 물성적 특성, 특히 낮은 탭밀도와 높은 기공율을 가지며, 이를 포함하는 실리카 에어로겔 함유 블랭킷은 낮은 열전도도와 함께 우수한 기계적 유연성을 갖는다.
- [0101] 또한, 상기 건조 공정 전 또는 후에 두께 조절 및 블랭킷의 내부조직과 표면형상을 균일하게 하기 위한 압착 공정, 용도에 따라 적절한 형태 또는 모폴로지를 갖도록 하기 위한 성형 공정, 또는 별도의 기능층을 적층하는 적층 공정 등이 더 수행될 수도 있다.
- [0103] 이하에서는 상기 단계 1) 및 2)에서 발생한 미함침된 촉매화된 졸을 회수하여 이를 재사용하는 과정을 각 단계 별로 상세히 설명한다.
- [0105] 단계 A
- [0106] 상기 단계 A)에서는 상기 단계 2)의 겔화시키는 단계 이후, 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 용매를 투입하여 회석시켜, 회수된 졸의 겔화를 정지시키는 과정이 이루어진다.
- [0107] 상기 단계 1)의 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸을 함침시키는 단계에서 촉매화된 졸은 블랭킷용 기재에 충분히 함침될 수 있도록 블랭킷용 기재에 비해 과량으로 투입되며, 따라서 블랭킷용 기재에 함침되지 않고 남게 되는 미함침된 졸이 발생하게 된다.
- [0108] 상기 블랭킷용 기재에 함침되지 않고 남게 되는 미함침된 졸은 촉매화된 것이므로 별도의 조치가 없을 경우 겔화되게 된다. 따라서, 본 발명에서는 상기 미함침된 졸을 회수하고, 우선적으로 회수된 미함침된 졸이 겔화되기 전에 용매를 투입하여 이를 희석함으로써 겔화가 이루어지기 어려운 수준으로 전구체 및 촉매의 농도를 낮추어 회수된 졸의 겔화를 정지시키는 과정이 수행된다.
- [0109] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 용매를 투입하여 회석시켜 회수된 졸의 겔화를 정지시키는 과정은 구체적으로 상기 회수된 졸의 점도를 측정하고 상기 회수된 졸의 점도가 일정 수준 이하가 되도록 함으로써 달성될 수 있다.
- [0110] 상기 단계 A)에서 용매의 투입은 상기 회수된 졸의 점도가 2 내지 10 cp일 때 이루어질 수 있고, 구체적으로 4 내지 10 cp, 더욱 구체적으로 7 내지 10 cp일 때 이루어질 수 있다. 상기 회수된 졸의 점도가 상기 범위를 만족할 경우, 회수된 졸이 투입되는 용매와 원활히 섞여 겔화가 진행되지 않는 농도로 적절히 희석될 수 있으며, 또한 회수된 졸에 포함되어 있는 네트워크가 씨드(seed) 역할을 수행하여 새로운 촉매화된 졸의 겔화를 돕고 에어로겔의 구조 강화 및 물성을 향상시키는 효과가 적절히 발휘될 수 있다. 상기 회수된 졸의 점도가 10 cp를 초과했을 때 용매를 투입하는 경우, 회수된 졸의 겔화가 일정 수준 이상 진행되어 회수된 졸이 투입된 용매와 원활히 섞이지 않으며 겔화된 입자가 침전을 형성할 수 있으며, 상기 회수된 졸의 점도가 2 cp 미만일 경우에는 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸의 겔화가 진행되지 않았음을 의미하므로, 회수된 미함침 졸이 새로이 제조되는 촉매화된 졸에 포함되어 있는 네트워크가 발휘할 수 있는 상기 효과를 기대하기 어려울 수 있다.

- [0111] 상기 단계 A)의 회석을 통하여 회수된 졸은 10 cp 이하, 구체적으로 1 내지 5 cp, 더욱 구체적으로 1 내지 3 cp의 점도를 가질 수 있다. 상기 회수된 졸이 상기 용매의 투입을 위하여 상기 범위의 하한 이상의 점도를 가지게 될 경우, 상기 회수된 졸을 이후 단계에서 촉매화된 졸의 제조 단계에서 재사용했을 때, 상기 회수된 졸에 포함된 네트워크가 새로운 촉매화된 졸의 겔화를 돕고, 에어로겔의 구조 강화 및 물성을 향상시키는 효과가 적절히 발휘될 수 있는 정도로 상기 회수된 졸이 회석될 수 있으며, 상기 회석을 통하여 회수된 졸이 상기 범위의 상한 이내의 점도를 가지게 될 경우 적절히 회수된 졸의 겔화가 정지될 수 있다.
- [0112] 상기 용매는 상기 단계 1)에서 촉매화된 졸의 제조에 사용된 용매일 수 있고, 구체적으로 유기용매일 수 있다.
- [0113] 상기 유기용매는 졸 전구체 및 물과의 상용성이 우수한 것이라면 제한 없이 사용 가능하며, 구체적으로는 극성 유기용매일 수 있고, 더욱 구체적으로는 알코올일 수 있다. 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 이후 회수된 미함침된 졸을 이용하여 에어로겔을 제조할 때, 제조되는 에어로겔과의 혼화성을 고려할 때 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 1가 알코올이 사용될 수 있다.
- [0114] 상기 미함침된 촉매화된 졸의 회수는, 상기 단계 1)에서 반응 용기에 촉매화된 졸 및 블랭킷용 기재를 투입하여 블랭킷용 기재에 촉매화된 졸을 함침시키고, 블랭킷용 기재가 충분히 함침되어 더 이상 반응 용기 내 액위가 변하지 않을 때 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 함침시키는 단계 이후 반응 용기 내 액위가 변하지 않을 때 상기 반응 용기 내에 남아 있는 미함침된 촉매화된 졸을 회수할 수 있다. 상기 반응 용기에는 상기 미함침된 촉매화된 졸을 회수하기 위한 드레인 밸브(drain valve)가 연결되어 있을 수 있고, 상기 드레인 밸브(drain valve)를 열어 상기 미함침된 촉매화된 졸을 회수할 수 있다.
- [0115] 상기 회수된 미함침된 촉매화된 졸은 별도의 용기에 옮겨질 수 있으며, 구체적으로 상기 회수된 미함침된 촉매화된 졸의 재사용이 이루어지는 별도의 에어로겔 블랭킷 제조 장치에 포함된 졸 탱크(sol tank)로 옮겨질 수 있다. 따라서, 상기 단계 A), 즉 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 용매를 투입하여 회석시키는 과정은 별도의 에어로겔 블랭킷 제조 장치의 졸 탱크에서 이루어질 수 있다.
- [0117] 단계 B
- [0118] 상기 단계 B)에서는 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 촉매화된 졸의 제조 단계에 재사용하는 과정이 이루어진다.
- [0119] 상기 촉매화된 졸은 졸과 염기 촉매를 혼합하여 제조될 수 있으며, 상기 졸이 포함하는 성분 및 염기 촉매는 상기 단계 1)에서 전술한 바와 같다.
- [0120] 상기 재사용은 상기 겔화가 정지된 회수된 졸에 상기 촉매화된 졸의 제조에 사용되는 졸과 염기 촉매를 첨가하는 방법에 의해 이루어질 수 있고, 또는 상기 겔화가 정지된 회수된 졸에 별도로 제조된 촉매화된 졸을 혼합하는 방법에 의해 이루어질 수도 있으며, 구체적으로 상기 겔화가 정지된 회수된 졸에 졸을 첨가한 후 염기 촉매를 첨가하는 방법이 순차적으로 이루어질 수 있다. 이를 통해, 상기 겔화가 정지된 회수된 졸에 포함된 졸 및 염기 촉매의 농도를 상기 단계 A)의 회석이 이루어지기 전의 촉매화된 졸에 포함된 졸 및 염기 촉매의 농도와 맞춰, 상기 단계 2)에서의 겔화 시간과 동일한 겔화 시간을 가질 수 있도록 할 수 있다.
- [0121] 예컨대, 상기 단계 A)의 과정은 상기 단계 1) 및 2)가 이루어지는 에어로겔 블랭킷 제조 장치가 아닌 별도의 추가 에어로겔 블랭킷 제조 장치에 포함된 졸 탱크에서 이루어질 수 있으며, 단계 A)의 과정은 상기 겔화가 정지된 회수된 졸이 투입된 졸 탱크에 상기 촉매화된 졸의 제조에 사용되는 졸과 염기 촉매를 투입하는 방법, 또는 상기 겔화가 정지된 회수된 졸이 투입된 졸 탱크에 별도로 제조된 촉매화된 졸을 투입하는 방법에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로는 상기 겔화가 정지된 회수된 졸이 투입된 졸 탱크에 졸을 투입한 다음, 염기 촉매를 투입하는 과정이 순차적으로 이루어질 수 있다. 상기 졸 탱크는 회수된 졸을 담을 수 있고, 상기 촉매화된 졸의 제조 과정이 이루어질 수 있는 용기라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0122] 상기 졸은 졸 전구체, 물 및 유기용매를 포함할 수 있으며, 이들을 혼합하여 제조될 수 있다. 상기 졸은 별도로 제조된 졸 형태로 사용될 수 있고, 또는 졸 전구체, 물 및 유기용매를 포함하는 상기 졸을 제조하기 위한 성분이 상기 겔화가 정지된 회수된 졸에 첨가되는 방법에 의해 사용될 수도 있다. 이때, 상기 졸 전구체는 산 촉

매에 의해 가수분해된 형태로 사용될 수 있으며, 상기 산 촉매는 상기 단계 1)에서 전술한 바와 같다.

[0123] 상기 단계 B)를 통해 제조되는 촉매화된 졸은 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 5 내지 50 중량%, 구체적으로 7 내지 40 중량%, 더욱 구체적으로 10 내지 35 중량% 포함할 수 있다. 상기 겔화가 정지된 회수된 졸은 일부 겔화가 진행되어 기 형성된 겔화 입자를 포함할 수 있으며, 상기 기 형성된 겔화 입자는 새로이 제조되는 촉매화된 졸에 포함되어 겔화를 원활하게 하는 씨드(seed) 역할을 할 수 있다. 이에 따라, 촉매화된 졸의 제조시 상기 겔화가 정지된 회수된 졸을 사용할 경우, 촉매화된 졸의 겔화가 용이하게 이루어질 수 있고, 제조된 에어로겔 블랭킷의 구조 강화 및 물성 향상 효과가 얻어질 수 있다. 상기 겔화가 정지된 회수된 졸의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 에어로겔 블랭킷의 구조 강화 및 물성 향상 효과가 더욱 적절히 발휘될 수 있으며, 그 함량이 과소할 경우 물성 향상 효과가 발휘되기 어렵고, 그 함량이 과대할 경우에는 겔화의 지연이 충분히 발생되지 않아 적절 시점 이전에 제조되는 촉매화된 졸의 겔화가 진행될 수 있다.

[0125] 또한, 본 발명의 일례에 따른 에어로겔 블랭킷 제조방법은 상기 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 이용한 에어로겔 블랭킷 제조 단계를 포함할 수 있다.

[0126] 상기 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 이용한 에어로겔 블랭킷 제조 단계는 상기 단계 1) 및 2), 그리고 이후의 추가로 이루어질 수 있는 과정에 대하여 전술한 것과 같은 방법에 의해 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 이용한 에어로겔 블랭킷 제조 단계는 이동 요소에 블랭킷용 기재를 배치하고 상기 블랭킷용 기재에 상기 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 도포하여 이동 요소를 계속하여 이동시키면서 겔화시키는 롤투롤 방법, 또는 별도의 제 2 반응 용기에 블랭킷용 기재 및 상기 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 투입하여 블랭킷용 기재에 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 함침시키고, 겔화시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명의 일례에 있어서, 상기 겔화시키는 단계는 상기 촉매화된 졸이 함침된 블랭킷용 기재를 회전시키며 겔화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0127] 또한, 상기 단계 B)에서 제조된 촉매화된 졸을 이용한 에어로겔 블랭킷 제조 단계에 있어서, 또 다시 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 이를 촉매화된 졸 제조시 재사용하는 과정이 이루어질 수 있으며, 이는 수회 이상 반복될 수 있다. 즉, 상기 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 이를 촉매화된 졸의 제조에 재사용하는 과정은 1회 이상 반복될 수 있으며, 그 회수에는 특별한 제한은 없으나 예컨대 1회 내지 20회, 구체적으로 2회 내지 10회 반복될 수 있다.

[0129] 전술한 본 발명의 에어로겔 블랭킷의 제조방법은 균일한 열전도도를 가지고, 블랭킷 내 균일한 열전도도의 형성으로 전체적으로 단열성이 크게 개선된 에어로겔 블랭킷을 제공한다. 또한, 본 발명의 에어로겔 블랭킷의 제조방법에 의하면 회수된 미함침된 졸을 재사용하여 제조된 촉매화된 졸은 겔화가 용이하게 이루어질 수 있고, 제조된 에어로겔 블랭킷의 구조 강화 및 물성 향상 효과가 얻어질 수 있으므로, 상기 미함침된 촉매화된 졸을 회수하고 이를 촉매화된 졸의 제조에 재사용하는 과정을 통해 제조된 에어로겔 블랭킷은 더욱 향상된 열전도도 특성을 발휘할 수 있다.

[0130] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에어로겔 블랭킷은 에어로겔 및 블랭킷용 기재를 포함하는 것이며, 구체적으로 블랭킷용 기재 내부 및 표면에 에어로겔이 형성된 것일 수 있고, 일례로 블랭킷용 기재 내부 및 표면에 다량의 에어로겔 입자가 고루 형성된 것일 수 있으며, 상기 에어로겔 블랭킷은 10 내지 20 mW/mK의 개선된 열 전도도를 가질 수 있다.

[0131] 상기의 열 전도도는, NETZSCH社의 HFM 436 Lambda장비를 이용하여 열유속법(heat flow method)에 따라 상온(23±5℃)에서 측정된 값이다.

[0132] 이에 따라, 본 발명의 에어로겔 블랭킷은 각종 산업용 설비의 배관이나 공업용 로와 같은 보온보냉용 플랜트 시설은 물론, 항공기, 선박, 자동차, 건축 구조물 등의 단열재, 보온재, 또는 불연재로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0134] 이하에서는 본 발명의 일례에 따른 에어로겔 블랭킷의 제조방법이 수행될 수 있는 에어로겔 블랭킷 제조 장치에 대해 설명한다.

- [0136] 본 발명의 일 실시예에 따른 에어로겔 블랭킷의 제조방법이 수행될 수 있는 제조장치는 도 1에 도시되어 있는 것과 같이, 블랭킷(blanket)이 권취되는 보빈(100), 상기 보빈(100)을 수용하는 겔화탱크(210)가 구비된 본체(200), 상기 겔화탱크(210)에 수용된 보빈(100)을 회전시키는 구동부재(300), 및 상기 겔화탱크(210)에 축매화된 졸을 주입하는 축매화된 졸 공급부재(400), 상기 겔화탱크(210)에 숙성용액을 주입하는 숙성부재(도시하지 않음), 상기 겔화탱크(210)에 표면개질제를 주입하는 표면개질제부재(도시하지 않음), 및 상기 겔화탱크(210)의 온도를 상승시켜서 블랭킷을 건조하는 건조부재(도시하지 않음)를 포함한다.
- [0137] 여기에서 블랭킷은 축매화된 졸이 투입되기 전인 블랭킷용 기재, 축매화된 졸이 함침된 블랭킷용 기재 및/또는 겔화 이후 습윤겔 블랭킷을 의미하는 것일 수 있고, 각 단계 별로 블랭킷용 기재의 상태에 따라 적절하게 해석될 수 있다.
- [0139] **보빈**
- [0140] 보빈은 블랭킷을 물-형태로 권취하기 위한 것으로, 블랭킷이 물 형태로 권취되는 권취봉과, 상기 권취봉의 양쪽 단부에 각각 결합되고 상기 권취봉에 권취된 블랭킷의 측부를 지지하는 지지판을 포함한다.
- [0141] 상기 권취봉은 길이방향으로 관통되는 중공이 형성된 원통 형태를 가지며, 외주면에 긴 시트 형태의 블랭킷이 물 형태로 권취된다.
- [0142] 한편, 권취봉에 권취된 블랭킷의 외측은 축매화된 졸을 빠르게 함침시킬 수 있어 안정적으로 겔화시킬 수 있지만, 블랭킷의 내측은 축매화된 졸이 함침되는데 많은 시간이 소요되는 문제점이 있다. 이를 방지하기 위해 권취봉의 외주면에는 중공과 연결되는 복수개의 연결구멍을 포함한다.
- [0143] 즉, 상기 권취봉은 상기 겔화탱크에 주입된 축매화된 졸을 유입하도록 내부에 중공이 형성되고, 상기 중공에 유입된 축매화된 졸이 권취봉 밖으로 유출되어 권취봉에 권취된 블랭킷의 내측에 함침되도록 하는 복수개의 연결구멍이 형성된다. 이에 따라 블랭킷의 외측과 내측을 동시에 축매화된 졸을 함침시킴에 따라 겔화시킬 수 있으며, 그 결과 블랭킷의 겔화시키는데 소요되는 시간을 크게 단축할 수 있고, 그 결과 블랭킷 전체를 균일하게 겔화시킬 수 있다.
- [0144] 한편, 상기 복수개의 연결구멍의 직경은 3~5mm를 가지며, 권취봉의 외주면에 규칙적인 간격으로 형성된다. 이에 따라 권취봉의 외주면에 권취된 블랭킷 전체에 균일하게 축매화된 졸을 공급할 수 있고, 그에 따라 블랭킷 내측 전체를 균일하게 겔화시킬 수 있다.
- [0145] 상기 지지판은 권취봉에 권취된 블랭킷이 불규칙하게 권취되지 않도록 지지하는 것으로, 원판 형태를 가지며, 상기 권취봉의 양쪽 단부에 각각 결합되고 상기 권취봉에 권취된 블랭킷의 측부를 지지한다.
- [0146] 한편, 지지판은 상기 권취봉의 단부가 결합되는 체결홈과, 상기 체결홈의 바닥면에 형성되는 체결구멍을 포함한다. 즉, 지지판은 체결홈을 통해 권취봉의 단부에 결합할 수 있다.
- [0147] 한편, 지지판은 복수개의 개방구멍이 형성되며, 복수개의 개방구멍은 권취봉에 권취된 블랭킷의 측부로 축매화된 졸을 유입할 수 있고, 이에 따라 블랭킷 측부를 안정적으로 겔화시킬 수 있다.
- [0148] 따라서 상기 보빈은 권취봉과 지지판을 포함하며, 이에 따라 블랭킷을 물형태로 권취할 수 있다.
- [0150] **본체**
- [0151] 본체는 보빈을 수용하는 겔화탱크가 설치되는 것으로, 겔화탱크, 및 상기 겔화탱크가 설치되는 제1 설치부재(220)를 포함한다.
- [0152] 상기 겔화탱크는 보빈에 수용된 블랭킷을 겔화시키기 위한 것으로, 내부에 구비되고 상기 보빈을 수용하는 겔화실, 외부 하단에 구비되고 겔화실과 연결되는 배출부, 외부 상단에 구비되고 겔화실과 연결되는 유입부를 포함한다.
- [0153] 특히 겔화탱크의 겔화실은 상부가 덮개에 의해 개방되고, 하부가 권취봉에 권취된 블랭킷과 대응하는 곡률을 가진 U'자 단면 형상을 가지며, 이에 따라 겔화실에 실리카졸이 유입될 경우 실리카졸과 블랭킷의 접촉력을 높일

수 있고, 그 결과 블랭킷의 겹화를 높일 수 있다.

[0154] 한편, 상기 겹화탱크는 상기 겹화실의 양쪽 벽면에 구비되고, 상기 보빈의 양쪽 끝단에 결합되면서 상기 보빈을 상기 겹화실에 회전 가능하게 설치하는 회전부재를 포함한다.

[0155] 상기 회전부재는 상기 겹화실의 양쪽 벽면에 형성된 관통홀에 회전 가능하게 설치되고, 겹화실에 수용된 보빈의 단부가 동력 전달 가능하게 설치된다.

[0156] 일례로, 회전부재의 일면에 일자 형태의 결합돌기가 형성되고, 보빈의 단부에 상기 결합돌기가 결합되는 일자 형태의 결합홈이 형성된다. 즉, 결합돌기와 결합홈의 결합을 통해 회전부재 회전시 보빈을 동일 방향으로 회전시킬 수 있다. 그 결과 겹화탱크 내부에 보빈을 회전 가능하게 설치할 수 있다.

[0157] 한편, 본체는 축매화된 줄 공급부재가 설치되는 제2 설치부재(230)가 더 포함되며, 상기 제2 설치부재는 바닥판(231)과, 상기 바닥판의 상부에 설치되고 축매화된 줄 공급부재가 겹화탱크 보다 높게 위치하도록 설치되는 설치대(232), 및 상기 바닥판의 일측 단부에 설치되는 계단(233)을 포함한다.

[0158] 한편, 상기 겹화탱크는 상기 겹화탱크에 구비된 나머지 하나의 회전부재와 결합되면서 상기 보빈을 회전시키는 회전핸들을 포함하며, 회전핸들은 외부에서 보빈을 수동으로 회전시킬 수 있다.

[0159] 한편, 상기 제2 설치부재의 설치대에는 숙성부재, 표면개질부재 및 건조부재가 더 설치된다.

[0161] **구동부재**

[0162] 구동부재는 상기 겹화탱크에 수용된 보빈을 회전시키기 위한 것으로, 상기 겹화탱크에 구비된 다른 하나의 회전부재와 동력 전달 가능하게 연결된다. 즉, 구동부재는 회전부재를 회전시키면, 회전부재와 연동하여 겹화탱크에 수용된 보빈을 회전시킬 수 있다.

[0164] **축매화된 줄 공급부재**

[0165] 축매화된 줄 공급부재는 겹화탱크에 실리카졸을 주입하여 보빈에 권취된 블랭킷을 함침시킴에 따라 블랭킷을 겹화시키기 위한 것으로, 상기 설치대에 설치되고, 축매화된 줄을 겹화탱크의 유입부를 통해 겹화실에 공급한다.

[0167] **숙성부재**

[0168] 숙성부재는 겹화탱크에 숙성용액을 주입하여 보빈에 권취된 블랭킷을 숙성하기 위한 것으로, 상기 설치대에 설치되고, 숙성용액을 겹화탱크의 유입부를 통해 겹화실에 공급한다.

[0170] **표면개질부재**

[0171] 표면개질부재는 겹화탱크에 표면개질제를 주입하여 보빈에 권취된 블랭킷의 표면을 개질하기 위한 것으로, 상기 설치대에 설치되고, 표면개질제를 겹화탱크의 유입부를 통해 겹화실에 공급한다.

[0173] **건조부재**

[0174] 건조부재는 겹화탱크에 고온의 열풍을 공급하여 보빈에 권취된 블랭킷을 건조하기 위한 것으로, 상기 설치대에 설치되고 겹화탱크의 온도를 상승시켜서 겹화탱크에 수용된 블랭킷을 건조한다

[0175] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 에어로겔 블랭킷 제조장치는 에어로겔 블랭킷의 제조시간을 크게 단축시킬 수 있고, 에어로겔 블랭킷의 생산성을 크게 높일 수 있으며, 그 결과 에어로겔 블랭킷을 대량생산할 수 있다.

[0176] 특히 본 발명의 일 실시예에 따른 에어로겔 블랭킷 제조장치는 블랭킷을 회전시킴에 따라 블랭킷의 두께 및 길이에 상관없이 안정적인 겹화를 유도할 수 있고, 보빈이 회전하기 때문에 보빈에 권취된 블랭킷 전체를 균일하게 겹화시킬 수 있으며, 겹화탱크를 회전하지 않고 보빈만 회전하기 때문에 겹화탱크의 형태가 제한되지 않는다. 또한, 겹화탱크의 겹화실을 'U'자 단면형태로 형성함에 따라 보빈에 권취된 블랭킷을 보다 효과적으로

겔화시킬 수 있다.

[0178] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에어로겔 블랭킷 제조장치는 블랭킷(blanket)이 권취되는 보빈을 포함하되, 상기 보빈은 권취봉과 지지판을 포함할 수 있다.

[0179] 여기서 상기 권취봉의 외주면에는 블랭킷의 권취 시잠점이 끼워져 고정되는 고정클립을 포함할 수 있다.

[0180] 즉, 고정클립은 탄성복원력을 가진 핀 형태를 가지고, 일단이 권취봉의 외주면에 고정되고 타단이 권취봉의 외주면에 탄력적으로 지지된다. 이에 따라 고정클립의 타단과 권취봉 사이에 블랭킷의 시작점을 삽입하면 고정클립의 탄성력에 의해 블랭킷을 권취봉의 시작점을 고정할 수 있고, 그 결과 권취봉의 외주면에 블랭킷을 간편하게 권취할 수 있다.

[0182] **실시예**

[0183] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0185] **제조예 1: 촉매화된 졸의 제조**

[0186] 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)와 물을 1:4의 몰비로 혼합하고 TEOS와 1:1의 중량비를 갖는 에탄올을 첨가하여 실리카 졸 전구체를 제조하였다. 가수분해를 촉진하기 위해 실리카 졸의 pH가 3 이하가 되도록 염산을 첨가하고 2시간 이상 교반하여 수화된 테트라에틸오르소실리케이트 용액을 제조하였다. 수화된 테트라에틸오르소실리케이트 용액에 에탄올을 1:4의 중량비가 되도록 첨가하여 실리카 졸을 제조하였다. 실리카 졸 100 중량부 대비 0.2 중량부의 불투명화제인 TiO₂와 0.2 중량부의 난연제인 Ultracarb (LKAB 社)를 혼합하고 30분 간 교반하여 실리카 졸을 제조하고, 이와는 별개로 1 부피%의 암모니아 에탄올 용액(염기 촉매 용액)을 제조하였다. 상기 실리카 졸과 염기 촉매 용액을 9:1의 부피비로 혼합하여 촉매화된 졸을 제조하였다.

[0188] **제조예 2: 촉매화된 졸의 제조**

[0189] 상기 제조예 1에서 제조된 수화된 테트라에틸오르소실리케이트 용액에 에탄올을 1:4의 중량비가 되도록 첨가한 뒤, 테트라에틸오르소실리케이트와 동일한 몰수의 트리메틸에톡시실란을 첨가하여 실리카 졸을 제조하였다. 이후, 상기 제조예 1과 동일한 과정을 통해 촉매화된 졸을 제조하였다.

[0191] **실시예 1**

[0192] (1) 제 1 겔화장치의 반응 용기에 10T(10 mm) 유리 섬유(Glass fiber)가 감긴 보빈을 고정하였다. 상기 제조예 1에서 제조된 촉매화된 졸 45L(유리 섬유 부피의 150%)를 반응 용기에 투입하고 유리 섬유가 감긴 보빈을 회전시키며 겔화를 진행하였으며, 이때 촉매화된 졸의 투입 속도를 조절하여 겔화가 완료되기 전에 촉매화된 졸이 모두 투입될 수 있도록 하였다. 섬유가 충분히 함침되어 더 이상 반응 용기 내 액위가 변하지 않으면, 남아 있는 미함침된 졸(15L)을 반응 용기에 결합된 드레인 밸브를 열어 회수하였다.

[0193] (2) 회수된 졸은 제 2 겔화장치의 졸 탱크(sol tank)로 이송시켰다. 상기 회수된 졸의 점도가 10 cp를 초과하기 전 에탄올을 첨가하여 상기 회수된 졸을 희석시켜 겔화가 정지되도록 하였다. 상기 희석시킨 회수된 졸에 TEOS 용액, 에탄올, 첨가제를 투입하고 염기 촉매 용액을 첨가하여 45L의 촉매화된 졸을 제조하였다. 상기 TEOS 용액, 에탄올, 첨가제, 및 염기 촉매 용액은 제조예에서 사용된 것과 같으며, 실리카 졸과 염기 촉매 용액의 비율, 촉매화된 졸에 포함된 각 성분의 농도는 상기 제조예 1과 같도록 조절하였다.

[0194] (3) 제 2 겔화장치의 반응 용기에 10T(10 mm) 유리 섬유(Glass fiber)가 감긴 보빈을 고정하였다. 상기 (2)에서 제조된 촉매화된 졸을 반응 용기에 투입하고 유리 섬유가 감긴 보빈을 회전시키며 겔화를 진행하였으며, 이때 촉매화된 졸의 투입 속도를 조절하여 겔화가 완료되기 전에 촉매화된 졸이 모두 투입될 수 있도록 하였다. 섬유

가 충분히 함침되어 더 이상 반응 용기 내 액위가 변하지 않으면, 남아 있는 미함침된 졸(15 L)을 반응 용기에 결합된 드레인 밸브를 열어 회수하였다.

[0195] (4) 상기 (2)의 촉매화된 졸의 제조과정 및 (3)의 겔화 과정과 미함침된 졸의 회수 과정을 반복하였으며, 상기 회수된 미함침된 졸을 이용한 촉매화된 졸의 제조과정과 이를 이용한 겔화 과정이 총 10회 이루어지면 반복을 멈추었다.

[0196] 각각의 겔화 과정에서 얻어진 습윤겔 블랭킷은 10 부피%의 TMES(트리메틸에톡시실란)의 에탄올 희석액인 염기성의 숙성 용액 40 L에서 65℃의 온도로 20시간 동안 숙성되었으며, 이후 초임계 건조를 진행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0198] **실시예 2**

[0199] 미함침된 졸의 회수시 15 L가 아닌 7.5 L만 회수한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 과정을 수행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0201] **실시예 3**

[0202] 미함침된 졸의 회수시 15 L가 아닌 5 L만 회수한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 과정을 수행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0204] **실시예 4**

[0205] 제조예 1에서 제조된 촉매화된 졸을 대신하여 제조예 2에서 제조된 촉매화된 졸을 사용하고, 회수된 미함침된 졸을 이용하여 촉매화된 졸 제조시 테트라에틸오르소실리케이트와 동일 물수의 트리메틸에톡시실란을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 상기 (1) 내지 (4)의 과정을 반복하였다.

[0206] 각각의 겔화 과정에서 얻어진 습윤겔 블랭킷을 별도의 숙성 용액 없이 65℃의 온도로 20시간 동안 숙성시켰으며, 이후 초임계 건조를 진행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0208] **실시예 5**

[0209] 미함침된 졸의 회수시 15 L가 아닌 2.5 L만 회수한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 과정을 수행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0211] **실시예 6**

[0212] 촉매화된 졸의 사용 및 제조를 45 L(유리섬유 부피의 150%)가 아닌 51 L(유리섬유 부피의 170%)로 하고, 미함침된 졸의 회수시 15 L가 아닌 21 L를 회수한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 과정을 수행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0214] **실시예 7**

[0215] (1) 컨베이어 벨트의 앞 단에 설치된 함침조에 상기 제조예 1에서 제조된 촉매화된 졸 45 L를 일정 유량 1.32 L/min으로 도입하면서 유리 섬유(Glass fiber)가 0.15 m/min의 일정한 속도로 컨베이어 벨트를 타고 이동하면서 함침조에서 2분간 졸에 함침되도록 하였다. 함침조에서 나온 섬유는 벨트를 타고 이동하며 겔화가 진행되고, 벨트 끝단에서 겔화가 완료된 섬유를 보빈에 물 형태로 권취하였다. 45L의 졸이 모두 투입된 뒤 함침조에 남은 미함침 졸 5 L를 회수하였다.

[0216] (2) 회수된 졸은 별도의 졸 탱크에 투입하고 상기 회수된 졸의 점도가 10 cp를 초과하기 전 에탄올을 첨가하여 상기 회수된 졸을 희석시켜 겔화가 정지되도록 하였다. 상기 희석시킨 회수된 졸에 TEOS 용액, 에탄올, 첨가제를 투입하고 염기 촉매 용액을 첨가하여 45L의 촉매화된 졸을 제조하였다. 상기 TEOS 용액, 에탄올, 첨가제, 및

염기 촉매 용액은 제조예에서 사용된 것과 같으며, 실리카 졸과 염기 촉매 용액의 비율, 촉매화된 졸에 포함된 각 성분의 농도는 상기 제조예 1과 같도록 조절하였다.

[0217] (3) 상기 (1)에서와는 별도의 컨베이어 벨트의 앞 단에 설치된 함침조에 상기 (2)에서 제조된 촉매화된 졸 45 L를 일정 유량 1.32 L/min으로 도입하면서 유리 섬유(Glass fiber)가 0.15 m/min의 일정한 속도로 컨베이어 벨트를 타고 이동하면서 함침조에서 2분간 졸에 함침되도록 하였다. 함침조에서 나온 섬유는 벨트를 타고 이동하며 겔화가 진행되고, 벨트 끝단에서 겔화가 완료된 섬유를 보빈에 롤 형태로 권취하였다. 45L의 물이 모두 투입된 뒤 함침조에 남은 미함침 졸 5 L를 회수하였다.

[0218] (4) 상기 (2)의 촉매화된 졸의 제조과정 및 (3)의 겔화 과정과 미함침된 졸의 회수 과정을 반복하였으며, 상기 회수된 미함침된 졸을 이용한 촉매화된 졸의 제조과정과 이를 이용한 겔화 과정이 총 10회 이루어지면 반복을 멈추었다.

[0219] 각각의 겔화 과정에서 얻어진 습윤겔 블랭킷은 10 부피%의 TMES(트리메틸에톡시실란)의 에탄올 희석액인 염기성의 숙성 용액 40 L에서 65℃의 온도로 20시간 동안 숙성되었으며, 이후 초임계 건조를 진행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0221] **비교예 1**

[0222] 미함침된 졸의 회수시 15 L가 아닌 1.5 L만 회수한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 과정을 수행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0224] **비교예 2**

[0225] 촉매화된 졸의 사용 및 제조를 45 L(유리섬유 부피의 150%)가 아닌 66 L(유리섬유 부피의 220%)로 하고, 미함침된 졸의 회수시 15 L가 아닌 36 L를 회수한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 과정을 수행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

[0227] **실험예**

[0229] 1) 상온 열전도도 측정(mW/mK)

[0230] 각 실시예 및 비교예에서 제조된 에어로겔 블랭킷에서 30 cm X 30 cm 크기를 가지는 샘플을 각 블랭킷 당 5개씩 준비하고, 샘플에 대해 NETZSCH社의 HFM 436 Lambda장비를 이용하여 상온(23±5℃) 열전도도를 측정하였다. 이때 5개의 샘플은 각 실시예 및 비교예에서 제조한 에어로겔 블랭킷 롤의 최내측부터 최외측까지 50 cm의 일정한 간격으로 채단하여 수득하였다. 5개의 샘플의 열전도도를 각각 측정한 후 그 값을 비교하여 열전도도의 최고값 및 최저값을 나타내었다.

[0232] 2) 겔화시간 측정

[0233] 각 실시예 및 비교예에서 겔화에 소요된 시간을 측정하였으며, 실시예 1 및 비교예 1의 졸 재사용 회수에 따른 겔화시간을 표 2에 나타내었다.

표 1

[0235]

졸 재사용 회수	미함침 졸 사용량 (중량%)	상온 열전도도(mW/mK)										
		0회	1회	2회	3회	4회	5회	6회	7회	8회	9회	10회
실시예 1	33	18.5	17.4	17.3	17.2	17.0	16.4	16.2	16.6	16.6	16.5	16.1

실시예 2	16.7	19.0	17.9	17.6	17.8	17.8	17.5	17.3	17.6	17.1	17.6	17.0
실시예 3	11.1	18.6	17.8	17.7	17.5	17.3	17.4	17.6	16.9	16.9	17.2	17.1
실시예 4	33	19.1	17.5	17.3	17.1	17.3	17.2	16.8	16.9	16.6	16.8	16.7
실시예 5	5.6	18.2	17.8	17.7	17.5	17.6	17.3	17.4	17.4	17.5	17.2	17.4
실시예 6	41.2	18.5	17.6	17.2	17.4	17.3	17.4	17.5	17.6	17.5	17.4	17.6
실시예 7	11.1	18.8	18.1	17.9	17.6	17.5	17.3	17.2	17.4	17.3	17.3	17.2
비교예 1	3.3	18.5	18.6	18.4	18.8	19.1	18.6	18.7	18.5	18.9	18.6	18.8
비교예 2	54.5	18.3	18.5	18.6	에어로겔 블랭킷 제조불가							

표 2

[0236]

줄 재 사용 회수	겔화 소요 시간 (분)										
	0회	1회	2회	3회	4회	5회	6회	7회	8회	9회	10회
실시예 1	11.5	10.5	10	10	9	9.5	9	9	9	9.5	9
비교예 1	11.5	11.5	11	11.5	11	11	11.5	11	11	11	11.5

[0237]

상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 경우 미함침된 줄을 회수하여 촉매화된 줄의 제조에 사용하는 회수가 증가할 수록 이를 이용하여 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷의 상온 열전도도가 감소하는 추세를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 미함침된 줄내에서 기 형성된 실리카 입자들이 씨드(seed) 역할을 하여 겔화가 원활해지고 이에 따라 물성이 향상되기 때문인 것으로 분석된다. 겔화가 원활해짐은 겔화에 소요되는 시간을 통해 확인할 수 있으며, 미함침된 줄을 사용하기 전에는 겔화에 11 내지 12분이 소요되었으나 미함침된 줄을 사용시 겔화시간은 9 내지 10분으로 단축되었다. 구체적으로, 상기 표 2를 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 경우 줄 재사용회수가 증가할수록 겔화시간이 단축되어 4회의 줄 재사용 후에는 9분 또는 9.5분의 겔화 시간이 소요되어 미함침된 줄을 재사용함에 따라 겔화가 원활해짐을 확인할 수 있었다.

[0238]

반면, 비교예 1을 참조하면, 미함침된 줄의 사용량이 전체 촉매화된 줄 45 L 중 1.5 L(3.3%)에 불과한 경우 상온 열전도도 감소 효과가 발휘되지 않음을 확인할 수 있었으며, 또한 겔화시간 단축 효과 역시 얻어지지 않았음을 확인할 수 있었다.

[0239]

한편, 비교예 2의 경우는 회수된 미함침된 줄이 과량으로 사용됨에 따라, 상기 회수된 미함침된 줄에 대해 에탄올을 이용하여 회석 과정이 이루어 졌음에도 겔화가 완전히 멈추어지지 않아 재사용 회수에 따라 줄의 점도가 증가하여 3회째의 재사용부터는 섬유에 함침이 어려운 정도까지 점도가 지나치게 증가하여 에어로겔 블랭킷의 제조가 불가하였다.

[0241]

한편, 아래와 같이 미함침된 줄의 회수시 점도에 따른 영향을 확인하기 위한 추가 실험을 실시하였다.

[0243]

참고예 1

[0244]

회수된 줄의 점도가 15 cp일 때 에탄올을 첨가하여 상기 회수된 줄을 회석시켜 겔화가 정지되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 과정을 수행하여 실리카 에어로겔 블랭킷을 제조하였다.

표 3

[0246]

줄 재 사용 회수	상온 열전도도(mW/mK)										
	0회	1회	2회	3회	4회	5회	6회	7회	8회	9회	10회
실시예 1	18.5	17.4	17.3	17.2	17.0	16.4	16.2	16.6	16.6	16.5	16.1
실시예 2	19.0	17.9	17.6	17.8	17.8	17.5	17.3	17.6	17.1	17.6	17.0
실시예 3	18.6	17.8	17.7	17.5	17.3	17.4	17.6	16.9	16.9	17.2	17.1
실시예 4	19.1	17.5	17.3	17.1	17.3	17.2	16.8	16.9	16.6	16.8	16.7
실시예 5	18.2	17.8	17.7	17.5	17.6	17.3	17.4	17.4	17.5	17.2	17.4
실시예 6	18.5	17.6	17.2	17.4	17.3	17.4	17.5	17.6	17.5	17.4	17.6
실시예 7	18.8	18.1	17.9	17.6	17.5	17.3	17.2	17.4	17.3	17.3	17.2
참고예 1	18.5	18.6	18.4	18.8	19.1	18.6	18.7	18.5	18.9	18.6	18.8

[0247]

상기 표 3에서 참고예 1을 통하여, 미함침 줄의 점도가 너무 높을 때 용매를 첨가하여 희석할 경우에는 미함침 줄을 회수하여 촉매화된 줄의 제조에 사용하는 회수가 증가할 수록 이를 이용하여 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷의 상온 열전도도가 오히려 증가함을 확인할 수 있다. 이는 미함침 줄의 겔화가 일정 수준 이상 진행되어 한계를 넘었을 때는 희석을 위해 투입된 용매와 미함침 줄이 원활히 섞이지 않고, 실리카 입자가 침전을 형성하게 되어 재활용 회수의 증가에 따라 침전의 양이 증가하며 제조된 실리카 에어로겔 블랭킷의 물성에 악영향을 끼쳤기 때문인 것으로 분석된다.

부호의 설명

[0249]

- 100: 보빈
- 110: 권취봉
- 120: 지지관
- 200: 본체
- 210: 겔화탱크
- 212: 배출부
- 213: 유입부
- 214: 덮개
- 215: 회전부재
- 216: 회전헨들
- 220: 제1 설치부재
- 230: 제2 설치부재
- 231: 바닥판
- 232: 설치대
- 233: 계단
- 300: 구동부재
- 400: 촉매화된 줄 공급부재

도면

도면1

