(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 1 월 16 일 (16.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/010983 A1

(51) 국제특허분류:
F16L 59/065 (2006.01) *C03B 37/075* (2006.01)
F16L 59/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006258

(22) 국제출원일: 2013 년 7 월 12 일 (12.07.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0076321 2012 년 7 월 12 일 (12.07.2012) KR

(71) 출원인: **주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)** [KR/KR]; 137-703 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: **이병원 (LEE, Byung Won)**; 331-982 충청남도 천안시 서북구 불당동 757 현대아파트 105-303, Chungcheongnam-do (KR). **이남수 (LEE, Nam Su)**; 220-745 강원도 원주시 문막읍 동화리 부영아파트 115-1402, Gangwon-do (KR). **류재설 (RYU, Jae Seol)**; 361-140 충청북도 청주시 흥덕구 모충동 보영아파트 405 호, Chungcheongbuk-do (KR). **임성준 (LIM, Sung Jun)**; 695-976 제주도 제주시 구좌읍 문주란로 1 길 92, Jeju-do (KR). **강성호 (KANG, Sung Ho)**; 157-734 서울시 강서구 화곡 6 동 1148 우장산 롯데 3 차아파트 104-803, Seoul (KR).

(74) 대리인: **특허법인다울 (DAWOOL PATENT AND LAW FIRM)**; 135-913 서울시 강남구 봉은사로 224 혜전빌딩 5 층, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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))

WO 2014/010983 A1

(54) **Title**: VACUUM INSULATION PANEL INCLUDING ANNEALED BINDERLESS GLASS FIBER

(54) **발명의 명칭** : 어닐링 처리된 무바인더 유리섬유를 포함하는 진공 단열재

(57) **Abstract**: The present invention relates to a vacuum insulation panel having superior heat and cold insulation performance by using conventional glass fiber and, more specifically, to a vacuum insulation panel which uses an annealed binderless glass fiber as a core material, has an excellent heat insulation performance, and can prevent out-gassing in a vacuum state since there is no organic matter remaining in the fiber, thereby maintaining a vacuum level for a long period of time.

(57) **요약서**: 본 발명은 기존 유리섬유를 이용하여 보다 뛰어난 단열 및 보냉 성능을 지닌 진공단열재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 어닐링 처리된 무바인더 유리섬유를 심재로 사용한 것을 특징으로 하는 진공 단열재로서, 단열 성능이 우수하며 섬유 내 잔존하는 유기물이 없어 진공시 아웃가싱(out gassing)이 발생하지 않아 오랜 시간 진공도 유지가 가능한 진공 단열재에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 어닐링 처리된 무바인더 유리섬유를 포함하는 진공 단열재

기술분야

[1] 본 발명은 기존 유리섬유를 이용하여 보다 뛰어난 단열 및 보냉 성능을 지닌 진공단열재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 어닐링 처리된 무바인더 유리섬유를 심재로 사용한 것을 특징으로 하는 진공 단열재로서, 단열 성능이 우수하며 섬유 내 잔존하는 유기물이 없어 진공시 아웃가싱(out gassing)이 발생하지 않아 오랜 시간 진공도 유지가 가능한 진공 단열재에 관한 것이다.

배경기술

[2] '저 탄소 녹색정상'으로의 패러다임 전환에 따라 건설 분야의 에너지 절약 및 온실가스 감축을 위한 노력이 필요하다. 건축물의 에너지 효율을 높이기 위해서는 고성능 건축용 단열재가 개발되어야 한다.

[3] 현재 국내에서 제조 및 판매되는 건축용 단열재의 경우, 폴리스티렌(Polystyrene)이나 폴리에틸렌(Polyethylene)을 활용한 유기단열재(예컨대 한국공개특허공보 제1999-0048791호, 제2011-0040347호)와 광석을 고온용융 및 제섬하여 제조하는 무기단열재(예컨대 한국공개특허공보 제2003-0058921호)로 크게 구분될 수 있다. 하지만, 유기단열재의 경우 가격이 저렴하고 시공성은 우수하나 내열성이 약하고 화재 시 착화나 유독가스가 발생되는 문제점을 수반한다. 그리고 무기 단열재의 경우 고효율을 위한 단열 성능 발현이 어려운 실정이다.

[4] 최근 세계적인 친환경, 저에너지 정책 기조로 진공 단열재의 사용이 증가하고 있는 추세이다. 진공 단열재(Vacuum Insulation Panel, VIP)란, 기밀성을 갖는 봉지재에 심재(Core Material)를 넣고 내부를 진공 상태로 처리한 단열재로 기존 단열재 대비 5~10배 이상 단열 성능이 우수한 고효율 단열재이다. 이와 같은 진공 단열재는 냉장고, 냉동창고, 저온 액화 탱크, 냉동 컨테이너, 냉/온 자동 판매기 및 건축용 판넬로 사용될 수 있다.

[5] 종래에는 진공 단열재 심재로서 폴리우레탄 발포체를 사용하였으나, 발포체가 환경 친화적이지 못하며 유기 재료인 만큼 장시간 후 아웃가싱으로 인해 진공도가 저하된다. 또한 진공단열재 심재로 사용되는 유리섬유의 일반적인 제조 공정으로는 실리카, 알루미나, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 및/또는 붕소 산화물 등을 함유한 원료를 혼합하고, 이를 1400℃ 이상의 고온에서 용융하여 통상 스피너(Spinner)라는 회전 장치를 고속에서 회전시켜 이로부터 발생하는 원심력을 이용하여 제조하는 로터리 공정(Rotary process)방식이 이용되고 있다. 이와 같이 유리섬유를 제조하는 공정에 있어서 유리섬유간의 결합을 위하여 페놀 수지와 같은 유기 바인더를 사용하고 있다.

그러나 이와 같은 유기 바인더는 진공 공정 또는 그 후에 가스로 변형되어 진공을 약화시키고 결국 단열재의 단열 성능을 저하시키는 원인이 있다. 또한, 유리섬유를 심재로 사용했을 때 진공 저하시 부피 증가의 문제점이 있다. 심재의 두께가 충분히 확보되지 않으므로, 심재를 구성하는 유리섬유의 사용량이 증가하게 되고 따라서 재료 비용이 증가하게 된다.

[6] 본 출원인의 선행특허인 한국등록특허 제10-746989호는 니들링 처리한 무바인더 유리섬유를 심재로 적용한 진공 단열재를 제안하였다. 그러나, 니들링 처리한 무바인더 유리섬유는 유기물에 의한 아웃가싱은 없지만, 니들링 처리시 심재가 수직 방향으로 배향되어 단열 성능을 약화시키고, 강화된 단열 성능 기준을 만족시키기에는 불충분하다. 이에 무바인더 유리섬유를 이용하되 기존 제품군보다 우수한 단열성능을 가지는 신개념의 고효율 단열재 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은 기존 유리섬유보다 우수한 단열 및 보냉 성능을 가질 뿐만 아니라 유기 바인더 사용을 배제하여 진공 시 아웃가싱이 발생하지 않아 열전도율의 경시 열화가 낮으며, 어닐링 처리된 유리섬유를 이용하여 유리섬유를 수평 방향으로 배향시키고 두께 및 밀도를 조절하여 기존 유, 무기 단열재보다 우수한 단열 성능을 가지며 재료 비용이 저감되는 진공 단열재를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명은 심재인 유리섬유, 진공 단열재 내부의 수분 및 가스 흡착을 위한 가스 흡착제 및 유리섬유를 봉지하기 위한 내통기성 봉지 부재를 포함하는 진공 단열재에 있어서,

[9] 상기 유리섬유는 어닐링 처리된 무바인더 유리섬유이고,

[10] 상기 어닐링 처리는 무바인더 유리섬유를 300~700℃의 온도의 어닐링 퍼니스를 이용하여 0.5분 이상 20분 미만으로 처리하는 것을 특징으로 하는 진공 단열재를 제공한다.

[11] 본 발명에 따른 "무바인더 유리섬유"란 페놀수지와 같은 유기계 바인더가 처리되지 않은 유리섬유를 의미하는 것이며, 유기계 바인더를 전혀 사용하지 않아 진공시 아웃가싱이 발생하지 않는다.

[12] 본 발명에 따른 무바인더 유리섬유는 그 배향을 열 전달 방향에 수직으로 일정하게 배열하여 섬유에 의한 열전도를 최소화하는 것이 바람직하다.

[13] 본 발명에서는 유기계 바인더를 사용하지 않은 대신에 기존 유리섬유 제조방법과는 다른 어닐링 처리 공정을 적용하였다. 본 발명의 어닐링 처리 공정에서 사용되는 어닐링 퍼니스는 열풍 통과형 벨트 형식의 어닐링 퍼니스인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 어닐링 처리는 베이직 울을 열풍 통과형 벨트

형식의 퍼니스를 통과시켜 열팽창을 시키고 유리 섬유를 수평 방향으로 배향시켜 단열 성능을 향상 시키고, 유기물 및 수분을 완전 제거하여 추가적인 건조 공정 없이 제품의 품질 및 생산성을 확보 할 수 있다. 또한, 무바인더 유리섬유의 두께 및 밀도를 용이하게 조절할 수 있다. 열풍 벨트에서 벨트는 일정 기공율을 가지는 구멍이 뚫려져 있으며, 300~700℃의 공기가 기공을 통해 유리섬유를 열처리 시켜준다. 이때, 어닐링 처리 시간은 0.5분 이상 20분 미만이 바람직하다. 300℃ 미만의 온도와 700℃를 초과하는 온도, 또는 0.5분 미만의 시간과 20분 이상의 시간으로 처리할 경우, 최적화된 유리섬유의 밀도를 얻을 수 없다. 결과적으로 어닐링 퍼니스를 이용하여 어닐링 처리 시간, 온도 및 벨트 높이 조절을 통해서 심재의 두께 및 밀도를 조절할 수 있다.

[14] 본 발명에서 무바인더 유리섬유 제품의 단중은 0.6~2.0 Kg/㎡로 하는 것이 바람직하다. 0.6~2.0 Kg/㎡의 단중인 무바인더 유리섬유가 10^{-4} Torr이하의 고진공에서 진공단열재로서의 가장 적절한 두께인 5~50 ㎜와 150~400 Kg/m^3 범위의 밀도를 지닐 수 있기 때문이다. 0.1 Kg/㎡ 미만의 단중을 가진 무바인더 유리섬유로 진공단열재를 제조하면 두께 및 밀도가 각각 5 ㎜ 및 150 Kg/m^3 미만이 되어 작은 힘에도 쉽게 외부 변형이 일어나기 때문에 취급성의 문제점이 있다. 또한 단중 2.0 Kg/㎡을 초과하면 제품이 두꺼워지고 제품의 단가가 상승하는 단점이 발생한다. 따라서 진공단열재 제품의 외관 형태 유지와 적정 무게/단가를 위한 최적 단중은 0.6~2.0 Kg/㎡인 것이 바람직하다.

[15] 본 발명에 따른 무바인더 유리섬유는 평균 섬유경이 7 ㎛ 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하고, 3~5 ㎛인 것을 사용하는 것이 보다 더 바람직하다. 섬유경이 굵어지면 열전도율 값을 상승시키고 섬유가 부서지기 쉬워지기 때문에 섬유경은 가늘게 제조할수록 좋다. 하지만 섬유의 직경을 과도하게 가늘게 제조하게 되면 스피너 휠의 수명 단축과 생산성이 떨어져 그만큼 제조 단가가 상승된다. 3~5 ㎛의 섬유경은 실제로 유리섬유의 열전도율과 생산성을 고려한 최적의 조건이라고 볼 수 있다. 또한, 3~5 ㎛ 섬유경의 유리 섬유를 이용하면 최종 심재 내의 공극이 많아지고 이에 따른 제품의 경량화를 이룰 수 있다.

[16]

[17] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 어닐링 처리는 무바인더 유리섬유를 1층 또는 2층 이상, 바람직하게는 성능 및 생산성을 고려하여 2 내지3층으로 적층한 후 수행할 수 있다. 무바인더 유리섬유를 적층하여 수행하면, 최종 목표 제품의 두께에 따라 적층 수를 달리하여 생산할 수 있으며 이로 인해 생산 효율성을 증가시킬 수 있다.

[18] 본 발명에 따른 유리섬유를 봉지하기 위한 내통기성 봉지 부재는 진공 단열재에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으며, 특별히 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 본 발명의 내통기성 봉지 부재는 무기산화물 증착 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)층, 나일론층 및 증착 배향된 폴리프로필렌(OPP)층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제1 외부층;

무기산화물 증착 PET층, 나일론층 및 증착 OPP층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제2 외부층; 알루미늄 호일층; 및 폴리에틸렌 열융착층을 순서대로 포함하는 다층구조의 필름을 사용할 수 있다.

[19] 본 발명에 있어서, 제1 및/또는 제2 외부층으로 사용가능한 무기산화물 증착 PET층(이하, 'GL-PET'로 지칭함)은 봉지 부재 자체의 내구성을 향상시킴과 동시에, 무기산화물 증착에 의해 봉지 부재의 산소 투과도를 더욱 낮추고, 또한 폴리에틸렌테레프탈레이트가 지닌 습기저항성능이 봉지 부재의 습기 투과도를 더욱 낮출 수 있어 후술하는 알루미늄 호일층의 차단성능을 보완한다. 이러한 GL-PET는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)에 알루미늄 산화물(AlO_x)과 같은 무기산화물을 증착시켜 얻어질 수 있다.

[20] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, GL-PET층과 다른 층(예컨대, 나일론층)이 접착되는 경우, GL-PET층의 무기산화물 증착면이 다른 층과 맞닿는 방향으로 접착된다.

[21] 본 발명에 있어서, GL-PET층의 두께는 제1 외부층으로 사용시 10~15 ㎛인 것이 바람직하고, 제2 외부층으로 사용시 10~30 ㎛인 것이 바람직하다. GL-PET층의 두께가 지나치게 얇으면 차단 성능이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 반대로 지나치게 두꺼우면 취급성이 떨어지며 단가상승의 문제가 있을 수 있다.

[22] 본 발명에 있어서, 제1 및/또는 제2 외부층으로 사용가능한 나일론층은 봉지 부재의 내구성, 내마모성, 유연성 등을 향상시켜 진공단열재 제작 시 또는 사용시 외부로부터의 충격에 의한 핀홀(pinhole) 발생을 방지하고, 봉지 부재의 취급과 2차 가공(접음, 굴곡, 접착 등) 과정에서 후술하는 알루미늄 호일(Aluminum Foil)층의 손상을 방지하여 기밀성을 유지할 수가 있으며, 또한 봉지 부재의 수분 차단성을 향상시킨다.

[23] 본 발명에 있어서 나일론층의 두께는 제1 외부층으로 사용시 10~30 ㎛인 것이 바람직하고, 제2 외부층으로 사용시 15~30 ㎛인 것이 바람직하다. 나일론층의 두께가 지나치게 얇으면 유연성이 떨어지고 핀홀수가 증가할 확률이 크며, 반대로 지나치게 두꺼우면 진공 단열재 외피재 자체가 두꺼워져 취급성의 문제 및 단가 상승의 문제가 있을 수 있다.

[24] 본 발명에 있어서, 제1 및/또는 제2 외부층으로 사용가능한 증착 OPP(oriented polypropylene) 층은 폴리프로필렌(polypropylene)를 일축 또는 이축으로 연신하여 제조하는 것으로 우수한 방습성을 지니고 있다. 본 발명에 있어서, 증착 OPP층의 두께는 10~30 ㎛인 것이 바람직하다. 증착 OPP층의 두께가 지나치게 얇거나 방습 성능이 나빠지고, 두꺼우면 진공단열재 외피재 자체가 두꺼워져 취급성 문제 및 단가 상승의 문제가 있다.

[25] 제2 외부층에 이어서 순서대로, 본 발명의 봉지 부재는 차단층으로서 알루미늄 호일층을 포함한다. 알루미늄 호일층의 두께로는 5~10 ㎛가 바람직하며, 7~9 ㎛가 더 바람직하다. 알루미늄 호일층의 두께가 5 ㎛ 미만이면 차단 성능 저하 및 핀홀 수 증가의 문제가 있을 수 있고, 10 ㎛를 초과하면 취급성 문제 및 단가

상승, 열교 현상이 일어나게 된다.

[26] 상기 알루미늄 호일층에 이어서 순서대로, 본 발명의 봉지 부재는 열융착층으로서 폴리에틸렌층을 포함한다. 사용가능한 폴리에틸렌으로는 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 또는 메탈로센 폴리에틸렌(metallocene polyethylene, MPE)를 들 수 있다. 폴리에틸렌 열융착층의 두께로는 40~60 ㎛가 바람직하며, 45~55 ㎛가 더 바람직하다. 폴리에틸렌 열융착층의 두께가 40 ㎛ 미만이면 열봉합강도가 저하되며, 60 ㎛를 초과하면 취급성의 문제가 있을 수 있다.

[27] 본 발명에서 사용되는 가스 흡착제는 진공 단열재 내부에 위치하여 경시 변화에 따라 외부에서 들어오는 가스, 수분을 흡착하여 내부 진공도를 유지하는 소재로 생석회(CaO), 또는 지르코늄, 망간, 티타늄, 바륨, 철, 코발트, 알루미늄, 니켈 및 크롬으로부터 선택되는 금속 분말과 생석회의 혼합물을 사용한다. 예를 들면, SAES Getters 사에서 판매하는 콤보게터(Combogetter) 를 사용할 수 있다.

[28] 본 발명의 진공 단열재는 어닐링 처리된 무바인더 유리섬유를 코어물질로 상기 설명한 봉지 부재에 가스 흡착제와 같이 넣고 실링함으로써 제조할 수 있다. 본 발명의 진공 단열재의 두께가 5~50 ㎜가 되었을 때 최종 밀도는 150~400 kg/㎥의 범위를 지닌다. 더욱 바람직하게는 200~300 kg/㎥의 밀도를 지닌다. 상기 밀도 범위를 벗어날 경우 최종 두께인 5~50 ㎜를 만족시키지 못하여 적용에 어려움이 있고, 단열성능을 만족시킬 수 없다.

[29] 본 발명의 진공 단열재는 열전도율이 0.0020 W/mK 이하이고, 바람직하게는 0.0016~0.0018 W/mK의 범위이다. 이러한 열전도율은 단열성능 발현을 위하여 바람직한 범위이다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명은 기존 유리 섬유에 바인더를 첨가하지 않아 유리 섬유 내에 어떠한 유기물도 없으므로 진공시 아웃 가싱이 발생하지 않으므로 오랜 시간 동안 진공도를 유지 시켜준다. 또한 어닐링 방법은 섬유의 모양을 변형시키지 않고도 섬유의 단열 성능을 최대한 유지시켜주며, 어닐링 처리의 결과로 단열재의 부피 변화가 적으며 연속적으로 생산할 수 있는 큰 장점이 있다.

[32]

발명의 실시를 위한 형태

[33] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[34]

[35] **<측정방법>**

[36] **1. 평균 섬유경의 측정**

[37] 무바인더 유리섬유를 알코올에 분산시킨 후 마그네틱 바(magnetic bar)를

이용하여 교반시킨다. 그 중에서 스포이드로 분산 중인 유리섬유를 일부 취하여 알코올을 건조시킨다. 이때 섬유경의 대표성을 주기 위하여 스포이드로 섬유를 취할 때 여러 곳에서 골고루 섬유를 채취한다. 건조된 섬유를 광학 현미경 관찰용 유리판에 봉입용액(mounting media solution)을 한 방울 떨어뜨리고 섬유 1 cc정도를 고르게 분산시킨 후 두께 0.1 mm 커버 슬립(cover slip)을 덮어 고정시키고, 봉입용액을 건조시켜 섬유를 고정시킨다. 이때 유리섬유의 섬유경 측정은 광학 현미경(Olympus사 Model명: BX51)을 이용하여 1000배의 배율로 최소 800개 이상을 측정한다. 보다 정밀한 섬유경 측정을 위하여 이머젼 오일(immersion oil; nd=1.516)을 사용한 오일렌즈를 이용한다.
간접방법(Probabilistic Method)을 이용하여 평균 섬유경 등을 구하며, 그 식은 다음과 같다.

[38]
$$\text{평균 섬유경: } D_{0m} = \frac{\sum D_i L_i}{\sum L_i}$$

[39] 상기 식에서 Di는 섬유의 직경, Li는 섬유 길이를 의미한다. 측정된 유리섬유의 평균 섬유경은 표 1에 나타내었다.

[40]

[41] **2. 열전도율**

[42] 유리 섬유를 니들링 또는 어닐링 처리하고, 이를 심재로 사용하여 제조된 진공단열재의 열전도율은 EKO 社의 HC-074기기를 이용하여 KS L 9016, ASTM C 518, ISO 8301의 규격을 따라 측정하였다. HC-074는 열류계법을 이용하여 재료의 열전도율을 측정하는 것으로, 측정 원리는 고온 및 저온 플레이트(Plate) 사이에 재료를 넣고 열류 센서를 통하여 구하는 것이다. 계산식은 다음과 같다.

[43]
$$\lambda(W/mk) = \frac{Qh + QC}{2} \bullet \frac{L}{\Delta T}$$

[44] 상기 식에서 λ는 열전도율을 나타내고 Qh는 고온 플레이트 쪽의 열류량, QC는 저온 플레이트 쪽의 열류량, L은 시료의 두께, ΔT는 고온과 저온의 온도 차이다.

[45] 이 열전도기의 각 플레이트는 고감도 열 센서(Heat sensor)에 의해 반도체의 가열/냉각 소자(Thermo Module)를 직접 제어함으로 정밀도가 대단히 높다. 상기 측정 장치를 이용한 진공단열재의 열전도율 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[46]

[47] **3. 두께 및 밀도**

[48] 유리 섬유의 밀도는 1.0㎡ 이상의 크기로 재단하여 가로, 세로 및 두께를 측정하여 부피를 얻어내고 무게를 측정하여 다음 식에 따라 계산한다.

[49] 밀도(kg/㎥) = 무게(W)/부피(V)

[50]

[51] **제조예: 무바인더 유리 섬유의 제조**

[52] 소다라임계 조성의 유리 용융물을 고속으로 회전하는 스피너(Spinner) 내부로 투입하여 홀(Hole) 사이로 유리가 통과되는 시점에 압축공기와 화염분사를 통하여 유리섬유를 형성하였다. 유리섬유는 집면기에서 울(wool) 형태로 적층되고, 롤링 과정을 통하여 두께 방향으로 1차 압축하였다. 울은 심재로서 형상을 유지하기 위하여 유기바인더를 투입하지 않는 대신 어닐링 퍼니스에 투입하여 고온, 고압으로 압착하여 성형하였다.

[53]

[54] **실시예 1**

[55] 진공 단열재의 심재로 사용하기 위하여 상기와 같이 유기 바인더를 사용하지 않고 평균 섬유경 4.8 ㎛의 무바인더 유리 섬유를 제조하였다. 제조한 무바인더 유리섬유를 1층 적층하여 어닐링 처리를 실시하였다. 어닐링 처리는 600℃에서 5분간 실시하였다. 어닐링 처리가 완료된 유리 섬유는 110℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이렇게 건조된 유리 섬유를 다층 필름의 내통기성 봉지 부재에 넣고 10^{-4}Torr의 고진공으로 처리하여 진공 단열재를 제조하였다.

[56]

[57] **실시예 2**

[58] 유리섬유를 2층으로 적층한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[59]

[60] **실시예 3**

[61] 유리섬유를 4층으로 적층한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[62]

[63] **실시예 4**

[64] 어닐링 시간을 0.5분 실시한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[65]

[66] **실시예 5**

[67] 어닐링 시간을 1분 실시한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[68]

[69] **실시예 6**

[70] 어닐링 시간을 3분 실시한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[71]

[72] **실시예 7**

[73] 어닐링 온도를 300℃로, 어닐링 시간을 10분간 실시한 것을 제외하고는 실시예

2와 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[74]

[75] **실시예 8**

[76] 어닐링 온도를 300℃로, 어닐링 시간을 20분간 실시한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[77]

[78] **실시예 9**

[79] 어닐링 온도를 700℃로 한 것을 제외하고는 실시예 5과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[80]

[81] **실시예 10**

[82] 어닐링 온도를 550℃로 한 것을 제외하고는 실시예 5과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[83]

[84] **비교예 1**

[85] 유리 섬유의 평균 섬유경이 8.8 ㎛인 것을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[86]

[87] **비교예 2**

[88] 어닐링 온도를 200℃로 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[89]

[90] **비교예 3**

[91] 어닐링 온도를 800℃로 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[92]

[93] **비교예 4**

[94] 어닐링 시간을 0.25분 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[95]

[96] **비교예 5**

[97] 어닐링 시간을 25분 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[98]

[99] **비교예 6**

[100] 어닐링 처리 대신 니들링 처리된 무바인더 유리 섬유를 이용하여 진공단열재를 제조하였다.

[101]

[102] **비교예 7**

[103] 약 3% 농도의 페놀 수지를 포함한 유기 바인더를 분사시키고 평균 섬유경이 4.8 ㎛인 유리섬유를 제조한 후 이를 비교예 6과 동일한 방법으로 니들링 처리하여 진공단열재를 제조하였다.

[104]

[105] 상기 실시예 1~10 의 결과를 요약하여 하기 표 1에, 상기 비교예 1~7의 결과를 요약하여 하기 표 2에 나타내었다.

[106] 표 1

[Table 1]

구분	실시예									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
밀도	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
유리 섬유의 평균 섬유경 (㎛)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
어닐링 처리 온도 (℃)	600	600	600	600	600	600	300	300	700	550
어닐링 처리 시간 (분)	5	5	5	0.5	1	3	10	20	1	1
심재 적층 수 (ply)	1	2	4	2	2	2	2	2	2	2
어닐링 제품 외관 상태	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
진공단열 재열전도율(W/m·K)	0.00173	0.00191	0.00197	0.00185	0.00174	0.00188	0.00191	0.00189	0.00183	0.00184

[107]

[108] 비교예 1~7 의 결과를 요약하여 하기 표 2에 나타내었다.

[109] 표 2

[Table 2]

구분	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
밀도	310	270	270	270	270	270	270
유리 섬유의 평균 섬유경 (㎛)	8.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
어닐링 처리 온도 (℃)	600	200	800	600	600	니들링	니들링
어닐링 처리 시간 (분)	5	5	5	0.25	25	니들링	니들링
심재 적층 수 (ply)	1	1	1	1	1	니들링	니들링
어닐링 제품 외관 상태	양호	불량	불량	불량	불량	니들링	니들링
진공단열재 열전도율 (W/m・K)	0.00205	0.00213	0.00209	0.00227	0.00215	0.00271	0.00337

[110]

[111] 상기 표 1 및 표 2 로부터, 무바인더 유리섬유 심재를 제조하는 데 있어 어닐링 처리 온도, 시간이 중요한 인자임을 확인할 수 있다. 특히 어닐링 온도의 경우 300~700℃ 범위에서 실시한 경우, 어닐링 시간은 2~10분 실시한 경우 더 좋은 결과를 얻음을 확인하였다. 어닐링 시간이 길어질수록 생산성이 떨어지기 때문에, 이점을 고려할 때 550~650℃에서 0.5~5분 정도 어닐링 처리한 경우에 성능이 가장 잘 구현 되고 생산성이 향상됨을 알 수 있었다.

[112] 또한, 무바인더 니들링 처리된 심재를 이용한 진공 단열재(비교예 6)가 유기 바인더 니들링 처리된 심재를 이용한 진공 단열재(비교예 7)보다 단열성능이 우수하며, 이보다 무바인더 어닐링 처리된 심재를 이용한 진공단열재(실시예 1~10)의 단열 성능이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[113] 이러한 결과는 유기 바인더를 사용하지 않을 때 아웃 가싱이 일어나지 않아 단열 성능이 우수한 것이며, 어닐링 처리를 통하여 섬유 배향을 수평 배향으로 하고 잔여 수분 및 유기물을 완전 제거 하여 우수한 성능을 발현 할 수 있는 것이다. 그리고, 비교예 1에서와 같이 섬유경이 큰 유리 섬유를 이용하면 제품의 밀도가 높아지고 제품의 경량화를 이룰 수 없다.

청구범위

[청구항 1] 심재인 유리섬유, 진공 단열재 내부의 수분 및 가스 흡착을 위한 가스 흡착제 및 유리섬유를 봉지하기 위한 내통기성 봉지 부재를 포함하는 진공 단열재에 있어서,
상기 유리섬유는 어닐링 처리된 무바인더 유리섬유이고,
상기 어닐링 처리는 무바인더 유리섬유를 300~700℃의 온도의 어닐링 퍼니스를 이용하여 0.5분 이상 20분 미만으로 처리하는 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 무바인더 유리섬유는 평균 섬유경이 7 ㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 어닐링 퍼니스는 열풍 통과형 벨트 형식의 어닐링 퍼니스인 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 어닐링 처리는 무바인더 유리섬유를 1층 또는 2층 이상으로 적층한 후 수행하는 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 내통기성 봉지 부재는,
무기산화물 증착 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)층, 나일론층 및 증착 배향된 폴리프로필렌(OPP)층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제1 외부층;
무기산화물 증착 PET층, 나일론층 및 증착 OPP층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제2 외부층;
알루미늄 호일층; 및
폴리에틸렌 열융착층을 순서대로 포함하는 다층구조의 필름인 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 가스 흡착제는 생석회; 또는
지르코늄, 망간, 티타늄, 바륨, 철, 코발트, 알루미늄, 니켈 및 크롬으로부터 선택되는 금속 분말과 생석회의 혼합물인 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
열전도율이 0.0020 W/mK 이하인 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
두께가 5~50 ㎜이며, 최종 밀도가 150~400 kg/㎥의 범위인 것을 특징으로 하는 진공 단열재.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/006258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L 59/065(2006.01)i, F16L 59/04(2006.01)i, C03B 37/075(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 59/065; F25D 23/06; D06M 15/41; C08K 5/21; B32B 17/00; B32B 17/02; F16L 59/06; F16L 59/04; C03B 37/075

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: glass fiber, glass fiber, annealing, heat treatment, hot air, vacuum, insulating material, fiberglass, anneal, vacuum and insulate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2006-0032656 A (PANASONIC CORPORATION) 17 April 2006 See abstract; pages 3-7; claim 1 and figure 1.	1,2,4-8
Y		3
Y	JP 2006-028649 A (ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) 02 February 2006 See abstract; paragraphs 59, 60; the claims and figure 1.	3
A	JP 2008-057745 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 13 March 2008 See abstract; paragraphs 54-60; claim 1 and figure 1.	1-8
A	KR 10-0746989 B1 (KCC CORPORATION) 07 August 2007 See abstract; page 5 and claim 1.	1-8
A	KR 10-2006-0125463 A (HITACHI HOME & LIFE SOLUTIONS, INC.) 06 December 2006 See abstract; page 8; claims 1-3 and figure 3.	1-8

☐ 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
26 SEPTEMBER 2013 (26.09.2013)	**27 SEPTEMBER 2013 (27.09.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

International application No.
PCT/KR2013/006258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0032656 A	17/04/2006	CA 2539448 A1	18/08/2005
		CA 2539448 C	08/09/2009
		CN 1657282 A	24/08/2005
		EP 1653146 A1	03/05/2006
		EP 1653146 B1	17/07/2013
		JP 2005-220954 A	18/08/2005
		JP 2005-273696 A	06/10/2005
		JP 3580315 B1	20/10/2004
		US 2006-0234006 A1	19/10/2006
		US 7638181 B2	29/12/2009
		WO 2005-075878 A1	18/08/2005
JP 2006-028649 A	02/02/2006	JP 4568045 B2	27/10/2010
JP 2008-057745 A	13/03/2008	NONE	
KR 10-0746989 B1	07/08/2007	NONE	
KR 10-2006-0125463 A	06/12/2006	CN 100453880 C	21/01/2009
		CN 1873284 A	06/12/2006
		JP 2006-336722 A	14/12/2006
		JP 2006-342852 A	21/12/2006
		KR 10-0823406 B1	17/04/2008

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/006258

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

F16L 59/065(2006.01)i, F16L 59/04(2006.01)i, C03B 37/075(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

F16L 59/065; F25D 23/06; D06M 15/41; C08K 5/21; B32B 17/00; B32B 17/02; F16L 59/06; F16L 59/04; C03B 37/075

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:유리섬유, 글레스화이버, 어닐링, 열처리, 열풍, 진공, 단열재, fiberglass, anneal, vacuum and insulate

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2006-0032656 A (마쯔시다덴기산교 가부시키가이샤) 2006.04.17 요약; 페이지3-7; 청구항 1 및 도면 1 참조.	1,2,4-8
Y		3
Y	JP 2006-028649 A (ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) 2006.02.02 요약; 단락 59,60; 청구항 및 도면 1 참조.	3
A	JP 2008-057745 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 2008.03.13 요약; 단락 54-60; 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-8
A	KR 10-0746989 B1 (주식회사 케이씨씨) 2007.08.07 요약; 페이지 5 및 청구항 1 참조.	1-8
A	KR 10-2006-0125463 A (히타치 홈 앤드 라이프 솔루션즈 가부시키가이샤) 2006.12.06 요약; 페이지 8; 청구항 1-3 및 도면 3 참조.	1-8

☐ 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

"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
2013년 09월 26일 (26.09.2013)	2013년 09월 27일 (27.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
안재열
전화번호 +82-42-481-8525

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/006258

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0032656 A	2006/04/17	CA 2539448 A1	2005/08/18
		CA 2539448 C	2009/09/08
		CN 1657282 A	2005/08/24
		EP 1653146 A1	2006/05/03
		EP 1653146 B1	2013/07/17
		JP 2005-220954 A	2005/08/18
		JP 2005-273696 A	2005/10/06
		JP 3580315 B1	2004/10/20
		US 2006-0234006 A1	2006/10/19
		US 7638181 B2	2009/12/29
		WO 2005-075878 A1	2005/08/18
JP 2006-028649 A	2006/02/02	JP 4568045 B2	2010/10/27
JP 2008-057745 A	2008/03/13	없음	
KR 10-0746989 B1	2007/08/07	없음	
KR 10-2006-0125463 A	2006/12/06	CN 100453880 C	2009/01/21
		CN 1873284 A	2006/12/06
		JP 2006-336722 A	2006/12/14
		JP 2006-342852 A	2006/12/21
		KR 10-0823406 B1	2008/04/17