(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 9 월 24 일 (24.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/189900 A1

(51) 국제특허분류:
A62D 1/00 (2006.01) *B01J 13/18* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/002432

(22) 국제출원일: 2020 년 2 월 19 일 (19.02.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0031519 2019 년 3 월 19 일 (19.03.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 지에프아이 **(GFI CO.,LTD)** [KR/KR]; 10048 경기도 김포시 양촌읍 황금3로39번길 20-42, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 이상섭 **(LEE, Sang Sup)**; 04385 서울시 용산구 서빙고로 69 104동 602호., Seoul (KR). 세르초바알렉산드라 **(SERTSOVA, Alexandra)**; 08502 서울시 금천구 가산디지털1로 222 1022호, Seoul (KR). 크라실니콥세르게이 **(KRASILNIKOV, Sergei)**; 08502 서울시 금천구 가산디지털1로 222 1022호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김창덕 **(KIM, Chang Deok)**; 06131 서울시 강남구 테헤란로19길 14 502, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

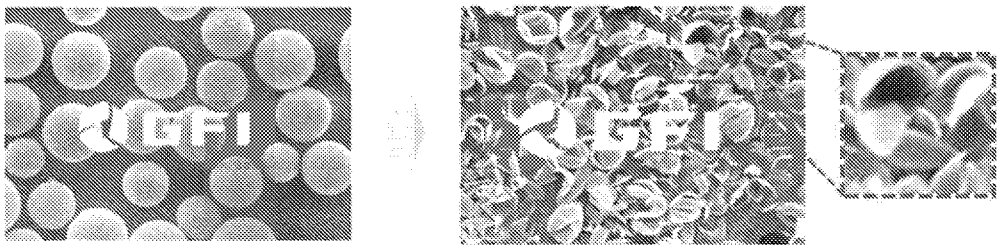
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: FIRE EXTINGUISHING MICRO-CAPSULE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND FIRE EXTINGUISHER INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 소화용 마이크로 캡슐, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 소화 장치

[도1]



(a) (b)

(57) Abstract: The present invention relates to a fire extinguishing micro-capsule, a method for manufacturing same, and a fire extinguisher using same. The fire extinguishing micro-capsule has a core-shell structure wherein the core comprises liquid fire extinguishing chemicals and the shell uses a high-density non-porous polymer material. The decapsulation process of the fire extinguishing micro-capsule occurs at a speed of at least 150%/min within narrow time and temperature ranges, and the stability of the chemicals in water and other solvents is significantly increased. The fire extinguisher including the fire extinguishing micro-capsule has advantages of improved service life and operational efficiency.

(57) 요약서: 본 발명은 소화용 마이크로 캡슐, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 소화 장치에 관한 것이다. 소화용 마이크로 캡슐은 코어-쉘 구조이며, 코어는 액체 소화 약제 및 쉘은 고밀도의 비 다공성 중합체 물질을 사용한다. 소화용 마이크로 캡슐의 탈캡슐화 과정은 최소 150 % / min의 속도로 좁은 시간 및 온도 범위에서 일어나며, 물 및 다른 용매에서의 약제의 안정성은 현저히 증가한다. 소화용 마이크로 캡슐을 포함하는 소화 장치는 수명 및 작동 효율이 향상되는 효과가 있다.

WO 2020/189900 A1

명세서

발명의 명칭: 소화용 마이크로 캡슐, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 소화 장치

기술분야

[1] 본 발명은 소화용 마이크로 캡슐, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 소화 장치에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 소화 약제를 포함하는 캡슐과 이를 제조하는 제조 방법 및 소화용 마이크로 캡슐을 포함하여 화재 시 소화가 가능한 소화 장치에 관한 것이다.

배경기술

[2] 캡슐화(encapsulation)는 액체, 고체 또는 가스를 코어(core)로 하고, 코어의 외부를 감싸는 쉘(shell)을 형성하는 물리-화학적 과정이며, 코어-쉘 구조에서 쉘은 캡슐화된 코어가 외부 환경과 상호 작용하는 것을 방지한다.

[3] 이러한 캡슐화 공정은 다양한 물질의 기능을 확장하는 데 널리 사용되고 있다. 캡슐화를 시키는 주요 목적은 캡슐화된 코어의 제어된 외부 방출이다. 일반적으로, 저장 및 가공 단계에서 캡슐화된 코어는 외부와의 완벽한 분리가 필요하다.

[4] 캡슐화에 따른 코어의 외부 방출은 사용 용도에 따라 다를 수 있다. 일례로, 쉘에서 방출되는 코어의 제어된 외부 방출을 이용하기 위해, 약물, 살충제, 향료 및 미네랄 비료 등의 코어를 캡슐화하여 사용할 수 있다.

[5] 이러한 캡슐화의 다양한 용도 가운데 코어를 소화(消火) 약제로 포함하여 화재 시 쉘이 파괴됨으로써 소화 약제가 외부로 방출되어 화재를 진압하는 다양한 기술이 개발되고 있다.

[6] 소화용 마이크로 캡슐은 소화 약제를 코어로 하고, 쉘 내부로 캡슐화한 것으로 화재가 발생하면 좁은 온도 범위에서 짧은 시간 내에 소화 약제가 쉘을 이탈하는 탈캡슐화(캡슐화 해제, Decapsulation)가 이루어져 화재 진압을 신속히 시킬 수 있으며, 화재 진압의 효율을 증대시킬 수 있다.

[7] 한편, 코어-쉘 구조의 소화용 마이크로 캡슐에 요구되는 기능은 코어인 소화 약제를 외부 환경으로부터의 분리 시킬 수 있어야 하며, 저장 시 소화 약제의 누출을 차단하여 안정성을 높이고, 비등점(끓는점) 이상에서 장기간 보관 시 그 특성을 유지하며, 소화 약제 자체의 내습성 및 다른 용매에 대한 노출에도 안정성을 보장해야 한다.

[8] 소화용 마이크로 캡슐은 소화 약제의 비등점인 70℃ 혹은 그 이상의 온도(탈캡슐화 온도)에서 소화 약제의 부피가 급격하게 팽창하면서 쉘을 파괴하여 외부로 방출된다.

[9] 이러한 쉘 파괴 속도는 소화 중 화염 속에서의 소화 약제 분해 속도보다 빨라야 한다. 그렇지 않으면 화재 진압에 필요한 소화 약제의 농도 값을 얻을 수 없다.

캡슐화된 소화 약제의 방출은 화재 진압에 필요한 소화 농도 값을 달성하기 위해 신속하게 진행되어야 한다.

[10] 신속한 방출이 가능한 소화용 마이크로 캡슐을 제조하기 위해서는 캡슐을 형성하는 쉘에 대한 올바른 재료와 형성 방법을 선택함으로써 해결할 수 있다. 단백질(젤라틴, 카세인 등), 고분자 (열경화성 고분자 및 열가소성 물질), 셀룰로오스 유도체 (메틸, 에틸, 아세틸, 니트로, 카르복시 메틸 셀룰로오스), 또는 무기 물질 (규산염, 탄화물 등)을 기본으로 하는 고밀도의 비 다공성 단층 또는 다층 구조여야 한다.

[11] 상기한 바와 같은 소화용 마이크로 캡슐을 제조하기 위한 종래기술의 예로는, 예를 들면, 특허 WO 2012/177181호에서, 마이크로 캡슐화된 소화제, 그의 취득 방법, 소화 복합 재료 및 소화 코팅 방법이 제시된 바 있다.

[12] 상기 발명은 쉘에 소화 약제를 마이크로 캡슐화하기 위한 방법으로 폴리 비닐 알코올 및 우레아-레조르시놀-포름 알데히드 수지의 화합물 또는 1-5 ㎜ 두께의 미네랄 막(박리된 몬트릴로나이트)으로 채워진 가교 젤라틴으로 만든 쉘을 기재되어 있다.

[13] 이 폴리머 쉘(외벽)은 90 내지 270 ℃의 온도 범위에서 반응한다. 결과적으로 캡슐화된 소화 약제는 보관 중에 그 특성을 유지하며, 캡슐의 중량 감소는 70 내지 100 일 이내에 1.5 %를 초과하지 않는다.

[14] 반면, 상기 발명의 단점은 소화제의 저온 탈캡슐화이다. 소화 약제인 Novec 1310의 경우 비등점이 90 ℃이고 Novec 114의 경우 120 ℃이기 때문에 저온에서 발생하는 탈캡슐화는 소화용 마이크로 캡슐의 물성에 악영향을 미친다.

[15] 또한, 상기 발명의 열 중량 분석 데이터로부터 추론할 수 있는 캡슐의 단계적 탈캡슐화는 짧은 시간과 좁은 온도 범위에서 소화 약제가 확산되지 못해 신속한 소화 효과를 나타내지 못하는 한계가 있었다.

[16] 따라서, 실온 및 비등점 이상에서의 장기 보존성 및 안전성을 나타내며, 소화 약제의 탈캡슐화 과정에서 좁은 온도 범위 내의 짧은 시간에 소화 약제의 방출이 신속하게 일어날 수 있는 소화용 마이크로 캡슐에 대한 연구가 절실한 실정이다.

[17] [선행기술문헌]

[18] (특허문헌 1) 국제 공개특허공보 WO 2012/177181(2012.12.27)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[19] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 본 발명의 목적은 실온 및 비등점 이상에서의 장기 보존성 및 안전성을 나타내며, 소화 약제의 탈캡슐화 과정에서 좁은 온도 범위 내에서 짧은 시간에 소화 약제의 방출이 신속하게 일어날 수 있도록 개선된 동력학(반응속도, 동특성)을 가지며, 쉘 두께가 200 nm에서 5 μm이고, 물 및 다른 용매 (알코올, 케톤, 에스테르 등)의 영향에의 저항성을 가지는 소화용 마이크로 캡슐, 이의 제조방법 및 이를 이용한

소화 장치를 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

[20] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은, 코어(core)-쉘(shell) 구조로, 상기 코어는 소화 약제이고, 상기 쉘은 비다공성 고분자 중합체이며, 침전제 및/또는 응고제를 포함하는 소화용 마이크로 캡슐을 제공한다.

[21] 또한, 상기 소화 약제는 화학식 $C_xH_yO_zHal_k$ (여기서, x, y, z, k는 0, 1, 2, ...이고, Hal은 Br, I, F 임)인 것을 특징으로 한다.

[22] 또한, 상기 쉘은 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트, 폴리 비닐 알코올, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지로 형성된 것을 특징으로 한다.

[23] 또한, 상기 침전제는 아세트산 칼륨, 시트르산 나트륨, 염화나트륨, 염화 암모늄, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 황산구리, 티오시 안산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 침전제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[24] 또한, 상기 응고제는 황산 알루미늄, 수산화 아연, 수산화철, 염화철로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 응고제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[25] 또한, 상기 소화 약제가 상기 쉘을 이탈하는 탈캡슐화(Decapsulation) 공정이 좁은 온도 범위 내 짧은 시간으로 일어나고, 탈캡슐화율이 150 % / 분을 초과하는 것을 특징으로 한다.

[26] 또한, 상기 소화용 마이크로 캡슐의 중량이 95%에서 15%까지 떨어지는(소화 약제가 외부로 방출되는) 온도 범위가 40℃ 이내인 것을 특징으로 한다.

[27] 또한, 상기 쉘의 두께가 200 ㎚ 내지 5 ㎛의 범위인 것을 특징으로 한다.

[28] 또한, 상기 소화용 마이크로 캡슐은 30 ℃에서 30 일간 놔두었을 때, 중량 손실이 최초 중량의 0.5 % 이하인 것을 특징으로 한다.

[29] 또한, 상기 소화용 마이크로 캡슐은 60 ℃에서 30 일간 놔두었을 때, 중량 손실이 최초 중량의 1 % 이하인 것을 특징으로 한다.

[30] 또한, 상기 쉘은 물, 알코올, 케톤, 에테르 및 이들의 혼합물에 노출될 때 물리-기계적 성질을 유지하며, 건조 후 중량 손실이 최초 중량의 0.5% 이하인 것을 특징으로 한다.

[31] 또한, 본 발명은 (a) 분산상은 코어인 소화 약제이며, 분산 용매는 극성 또는 비극성인 제1 콜로이드 용액을 제조하는 단계; (b) 분산상은 쉘의 예비 중합체 또는 올리고머이고, 분산 용매는 극성 또는 비극성인 제2 콜로이드 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 제조된 상기 제1 콜로이드 용액 및 상기 제2 콜로이드 용액과 침전제 및/또는 응고제를 혼합시키는 단계; (d) 상기 단계 (c)에서 혼합된 제 1콜로이드 용액의 계면에서 상기 제2 콜로이드

용액이 침전 및 경화되어 코어-쉘을 형성함으로써 소화용 마이크로 캡슐이 형성되는 단계; 및 (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 상기 소화용 마이크로 캡슐을 세척 및 여과하는 단계를 포함하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법을 제공한다.

[32] 또한, 상기 단계 (a)의 상기 소화 약제는 화학식 $C_xH_yO_zHal_k$ (여기서, x, y, z, k는 0, 1, 2, ...이고, Hal은 Br, I, F 임)인 것을 특징으로 한다.

[33] 또한, 상기 단계 (b)의 상기 쉘은 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트, 폴리 비닐 알코올, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지인 것을 특징으로 한다.

[34] 또한, 상기 단계 (a)는 안정화제 또는 유화제로 비이온성 물질 또는 이온성 계면활성제가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[35] 또한, 상기 단계 (a)는 안정화제로 고분자 물질이 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[36] 또한, 상기 단계 (a)는 물, 케톤, 알코올 또는 지방족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 분산상으로 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[37] 또한, 상기 단계 (c)의 상기 침전제는 아세트산 칼륨, 시트르산 나트륨, 염화나트륨, 염화 암모늄, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 황산구리, 티오시안산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 침전제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[38] 또한, 상기 단계 (c)의 상기 응고제는 황산 알루미늄, 수산화 아연, 수산화철, 염화철로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 응고제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[39] 또한, 상기 단계 (d)는 쉘의 경화 촉진제(accelearator) 또는 경화 촉매(curing catalysts)가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[40] 또한, 상기 단계 (d)에서 상기 제1 콜로이드 용액의 계면에서 상기 제2 콜로이드 용액이 침전 및 경화 시킬 때, 자외선, 마이크로파, 적외선 또는 유도 가열을 가하여 상기 쉘을 경화시키는 것을 특징으로 한다.

[41] 또한, 본 발명은 상기한 소화용 마이크로 캡슐이 고분자 매트릭스에 분산된 소화 장치를 제공한다.

[42] 또한, 상기 고분자 매트릭스는 페놀 포름 알데히드 수지, 폴리 에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 레조시놀 포름 알데히드 수지, 폴리 우레탄, 폴리 우레아, 폴리 아크릴 레이트 또는 폴리 메틸 메타 크릴 레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지인 것을 특징으로 한다.

[43] 또한, 상기 소화용 마이크로 캡슐은 상기 소화 장치의 0.1 내지 90 중량 %로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[44] 또한, 상기 소화 장치는 탈캡슐화제, 탈캡슐화 촉매, 탈캡슐화 온도 조절제,

확산 촉진제, 가스 투과성 향상제 및 열전도성 향상 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[45] 또한, 상기 소화 장치는 연성(flexible) 또는 고체(solid) 형태인 것을 특징으로 한다.

[46] 또한, 상기 소화 장치는 일면에 가스투과막(gas-permeable membrane)이 포함된 케이스가 형성되는 것을 특징으로 한다.

[47] 또한, 상기 케이스는 유리섬유, 탄소섬유, 스테인레스 스틸, 알루미늄으로 강화된 페놀-포름 알데히드 및 에폭시로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 한다.

[48] 아울러, 상기 가스투과막은 셀 크기가 10 내지 400㎛ 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[49] 본 발명에 따른 소화용 마이크로 캡슐은 코어-쉘 구조로 쉘 내부에 캡슐화된 소화 약제를 포함하며, 고분자로 이루어진 쉘이 견고하여 물 또는 다른 용매에 높은 저항성을 가지며, 실온 및 비등점 이상에서의 장기 보존성 및 안전성을 나타내므로 작동 신뢰성이 향상되고, 소화 약제의 탈캡슐화 과정에서 좁은 온도 범위 내에서 짧은 시간에 소화 약제가 쉘을 파괴 및 방출되는 탈캡슐화가 신속하게 일어나, 화재가 발생되어 소정의 온도 이상으로 주변 온도가 상승하게 되면 소화 약제의 방출로 초기에 화재를 진압하거나 화재가 번지는 것을 예방하는 효과가 있다.

[50] 또한, 본 발명에 따른 소화용 마이크로 캡슐은 높은 온도에서 쉘이 유지되어 비등점 이상에서의 소화 약제를 담지할 수 있어 순간적으로 온도가 급상승 및 급하강 하는 ESS, 리튬이온 배터리 모듈 등에 오작동 없이 성능을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[51] 또한, 본 발명에 따른 소화용 마이크로 캡슐은 물 또는 다른 용매에 높은 저항성을 나타내므로, 고분자 매트릭스에 분산시켜 다양한 소화 장치로 제조할 시에도 쉘 내부의 코어인 소화 약제의 누출이 적어 안정적이고 신뢰성 높은 소화 장치로의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[52] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 (a) 소화용 마이크로 캡슐 및 (b) 탈캡슐화 온도 이상에서 파괴된 소화용 마이크로 캡슐을 촬영한 SEM 이미지이다.

[53] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 소화용 마이크로 캡슐의 열중량분석(Thermo-gravimetric Analyzer) 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[54] 이하 본 발명의 바람직한 실시 예를 통해 상세히 설명하기에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니 되며, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 함을 밝혀둔다.

[55] 본 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[56] 이하에서는 본 발명의 소화용 마이크로 캡슐, 이의 제조방법 및 이를 이용한 소화 장치에 관하여 보다 상세히 설명하고자 한다.

[57] 본 발명은 코어(core)-쉘(shell) 구조로, 상기 코어는 소화 약제이고, 상기 쉘은 고밀도 비다공성 고분자 중합체이며, 침전제 및/또는 응고제를 포함하는 소화용 마이크로 캡슐을 제공한다.

[58] 도 1(a)는 본 발명의 따른 일 실시예에 따른 소화용 마이크로 캡슐의 SEM사진으로, 마이크로 캡슐은 구형을 나타내며, 소화용 마이크로 캡슐의 크기는 150 내지 300 ㎛ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[59] 본 발명의 소화 약제는 화학식 $C_xH_yO_zHal_k$ (여기서, x, y, z, k는 0, 1, 2, ...이고, Hal은 Br, I, F 임)인 것을 사용할 수 있으며, 일례로, 3M사의 노벡 1230(Novec 1230)을 사용할 수 있다.

[60] 본 발명의 쉘은 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트, 폴리 비닐 알코올, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지로 형성될 수 있다.

[61] 또는, 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트 및 폴리 비닐 알코올 가운데 적어도 두 가지 이상의 공중합체, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지 가운데 두 가지 이상의 공중합체를 사용하여 쉘을 형성시킬 수 있다.

[62] 본 발명의 침전제는 아세트산 칼륨, 시트르산 나트륨, 염화나트륨, 염화 암모늄, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 황산구리, 티오시 안산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 침전제를 포함 할 수 있다.

[63] 또한, 응고제는 황산 알루미늄, 수산화 아연, 수산화철, 염화철로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 응고제를 포함 할 수 있다.

[64] 본 발명의 소화용 마이크로 캡슐은 코어인 소화 약제가 쉘을 이탈하는 탈캡슐화(Decapsulation) 공정이 좁은 온도 범위에서 짧은 시간에 일어나고, 소화약제가 쉘을 이탈하는 비율인 탈캡슐화(Decapsulation, 캡슐제거)율이 150 % / 분을 초과할 수 있다.

[65] 도 1(b)는 쉘 내부에 포함된 코어인 소화 약제가 주변의 온도 상승으로 인해 액체에서 기체로 변환되고, 이에 따른 부피 상승으로 쉘을 파괴하면서 외부로 유출된 후의 쉘 사진을 촬영한 SEM 사진이다.

[66] 도 1(b)에서와 같이 코어가 쉘을 파괴하고 나오거나 쉘이 붕괴되어 코어를 방출하는 것을 탈캡슐화(또는 캡슐화 해제, Decapsulation) 공정이라 할 때,

이러한 탈캡슐화 공정은 소화용 마이크로 캡슐의 중량이 95%에서 15%까지 떨어지는(소화 약제가 외부로 방출되는) 온도 범위가 40℃ 이내인 것이 바람직하다.

[67] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 소화용 마이크로 캡슐의 열중량분석(Thermo-gravimetric Analyzer) 결과 그래프로, 도 2를 참고하여 설명하면, 소화용 마이크로 캡슐의 중량이 95%가 되는 온도가 130℃이며, 소화용 마이크로 캡슐의 중량이 15%가 되는 온도가 170℃이다. 소화 약제의 탈캡슐화 공정이 발생하는 온도의 범위가 40℃ 이상 차이나게 되면 내부의 소화 약제 방출이 단계적으로 발생하여 화재를 진압하기 위한 적정 소화약제 농도를 충족시키지 못하며, 좁은 온도 범위 내에서 일시에 소화 약제를 방출해야 화제를 신속히 진압할 수 있다. 따라서, 소화용 마이크로 캡슐은 온도 범위가 40℃ 이내에서 소화용 마이크로 캡슐의 중량이 95%에서 15%가 되도록 구성할 수 있다.

[68] 또한, 탈캡슐화가 안 된 소화용 마이크로 캡슐을 분모로, 탈캡슐화된 소화용 마이크로 캡슐을 분자로 한 탈캡슐화율은 150 % / 분을 초과할 수 있다.

[69] 본 발명의 소화용 마이크로 캡슐의 쉘 두께는 200 ㎚ 내지 5 ㎛의 범위일 수 있으며, 200 ㎚ 보다 얇으면 쉘의 안정성이 낮아져 내부의 소화 약제가 외부로 누출되거나 쉘 끼리의 무게로 인해 형태가 파손될 수 있으며, 쉘 두께가 5 ㎛ 보다 두꺼우면 내부의 소화 약제가 외부로 방출되는 탈캡슐화 공정이 발생되기 어렵다.

[70] 또한, 소화용 약제의 실온 및 비등점 이상에서의 장기 보존성 및 안전성을 위하여, 소화용 마이크로 캡슐을 30 ℃에서 30 일간 놔두었을 때, 중량 손실이 최초 중량의 0.5 % 이하이고, 60 ℃에서 30 일간 놔두었을 때, 중량 손실이 최초 중량의 1 % 이하가 되도록 쉘을 형성할 수 있다.

[71] 본 발명에서 소화용 마이크로 캡슐에 형성되는 쉘은 외부 환경에서 접할 수 있는 물, 알코올, 케톤, 에테르 및 이들의 혼합물에 노출될 때 물리-기계적 성질을 유지할 수 있으며, 건조 후 중량 손실이 최초 중량의 0.5% 이하가 되도록 쉘을 형성할 수 있다.

[72] 또한, 본 발명에서는 (a) 분산상은 코어인 소화 약제이며, 분산 용매는 극성 또는 비극성인 제1 콜로이드 용액을 제조하는 단계, (b) 분산상은 쉘의 예비 중합체 또는 올리고머이고, 분산 용매는 극성 또는 비극성인 제2 콜로이드 용액을 제조하는 단계, (c) 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 제조된 상기 제1 콜로이드 용액 및 상기 제2 콜로이드 용액과 침전제 및/또는 응고제를 혼합시키는 단계, (d) 상기 단계 (c)에서 혼합된 제 1콜로이드 용액의 계면에서 상기 제2 콜로이드 용액이 침전 및 경화되어 코어-쉘을 형성함으로써 소화용 마이크로 캡슐이 형성되는 단계 및 (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 상기 소화용 마이크로 캡슐을 세척 및 여과하는 단계를 포함하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법을 제공한다.

[73] 본 발명의 단계 (a)에서 사용되는 소화 약제는 화학식 $C_xH_yO_zHal_k$ (여기서, x, y, z, k는 0, 1, 2, ...이고, Hal은 Br, I, F 임)인 것을 사용할 수 있으며, 일례로, 3M사의 노벡 1230(Novec 1230)을 사용할 수 있다.

[74] 또한, 단계 (b)에서 사용되는 쉘은 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트, 폴리 비닐 알코올, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지로 형성될 수 있다.

[75] 또는, 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트 및 폴리 비닐 알코올 가운데 적어도 두 가지 이상의 공중합체, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지 가운데 두 가지 이상의 공중합체를 사용하여 쉘을 형성시킬 수 있다.

[76] 또한, 본 단계에서 올리고머의 중합체 또는 상업적 에멀젼이 더 포함될 수 있다.

[77] 또한, 단계 (a)는 안정화제 또는 유화제로 비이온성 물질 또는 이온성 계면활성제가 더 포함될 수 있으며, 또는, 안정화제로 고분자 물질이 더 포함될 수 있다.

[78] 또한, 안정화제는 제조 과정에서 쉘의 일부로 형성될 수 있다.

[79] 단계 (a)는 물, 케톤, 알코올 또는 지방족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 분산상으로 더 포함될 수 있다.

[80] 또한, 단계 (a)에서 제1 콜로이드를 제조하는 분산기(disperser), 프로펠러(propeller) 또는 터빈 혼합기(turbine mixer) 중 어떤 것을 사용하느냐에 따라 소화용 마이크로 캡슐의 크기를 선택적으로 형성시킬 수 있다.

[81] 본 발명의 단계 (c)의 침전제는 아세트산 칼륨, 시트르산 나트륨, 염화나트륨, 염화 암모늄, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 황산구리, 티오시 안산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 침전제를 포함할 수 있다.

[82] 또한, 단계 (c)의 응고제는 황산 알루미늄, 수산화 아연, 수산화철, 염화철로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 응고제를 포함할 수 있다.

[83] 본 발명의 단계 (d)는 쉘의 경화 촉진제(accelearator) 또는 경화 촉매(curing catalysts)가 더 포함될 수 있다.

[84] 또한, 단계 (d)에서는 제1 콜로이드 용액의 계면에서 상기 제2 콜로이드 용액이 침전 및 경화될 때, 자외선, 마이크로파, 적외선 또는 유도 가열을 가하여 제1 콜로이드 용액의 계면에서 제2 콜로이드 용액이 침전 및 경화 될 때 쉘로의 경화를 도울 수 있다.

[85] 본 발명은 소화용 마이크로 캡슐이 고분자 매트릭스에 분산된 소화 장치를 제공한다.

[86] 본 발명의 소화 장치에 분산되는 소화용 마이크로 캡슐은 상술한 소화용 마이크로 캡슐이므로 설명은 생략한다.

[87] 본 발명의 고분자 매트릭스는 페놀 포름 알데히드 수지, 폴리 에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 레조시놀 포름 알데히드 수지, 폴리 우레탄, 폴리 우레아, 폴리 아크릴 레이트 또는 폴리 메틸 메타 크릴 레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지인 것을 사용할 수 있다.

[88] 또한, 소화 장치는 소화용 마이크로 캡슐을 0.1 내지 90 중량 % 포함할 수 있다. 소화 장치가 0.1 중량 % 이하로 소화용 마이크로 캡슐을 포함할 경우, 화재 시 소화 약제의 방출량이 적어 화재의 진압이 어려우며, 90 중량 % 이상으로 포함할 경우, 소화 장치의 형성이 어려워지는 문제점을 가지고 있다.

[89] 또한, 소화 장치는 탈캡슐화제, 탈캡슐화 촉매, 탈캡슐화 온도 조절제, 확산 촉진제, 가스 투과성 향상제 및 열전도성 향상 성분을 더 포함할 수 있다.

[90] 또한, 소화 장치는 고분자 매트릭스의 물성에 따라 연성(flexible) 또는 고체(solid) 형태로 형성할 수 있으며, 고체의 경우 경성(rigid)을 나타낼 수 있다.

[91] 또한, 소화 장치는 일면에 가스투과막(gas-permeable membrane)이 포함된 케이스가 형성될 수 있다. 이러한 케이스는 유리섬유, 탄소섬유, 스테인레스 스틸, 알루미늄으로 강화된 페놀-포름 알데히드 및 에폭시로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 형성될 수 있으며, 가스투과막의 경우, 셀 크기가 10 내지 400㎛ 인 것을 사용할 수 있다.

[92] 이와 같이 제조된 소화 장치는 주변 온도가 약 140 ℃일 때까지 소화 약제를 방출하지 않고 쉘을 유지하며, 그 이상의 온도에서 탈캡슐화 공정이 진행하여 ESS, 리튬이온배터리 모듈, 팹 등 열의 급상승이 예상되는 고온 장치에도 설치가 가능하다.

[93] 또한, 소화용 마이크로 캡슐의 쉘 두께 및/또는 결합체(바인더 물질)을 조정하여 특정 작동 온도를 조절할 수 있다.

[94] 또한, 본 발명의 소화 장치는 다양한 결합체(바인딩 물질)를 조합 및 응용하여, 필름, 시트, 패드, 와이어, 페인트 및 페이스 등 다양한 형태로 제조가 가능하다.

[95] 또한, 소화 장치의 제조 중에 저점도 결합체 및 진공을 이용하여 결합체 내의 공기를 없앰으로 결합체 내의 공기로 인한 공극이 열전도율을 저하시키지 않고, 소화 장치 내의 소화용 마이크로 캡슐에 동일하게 열전달이 가능하다.

[96] 또한, 소화장치는 소화용 마이크로 캡슐의 함량이 60 중량 % 미만인 경우, 연화된 현탁액을 이용하여 제조할 수 있다. 현탁액은 소화용 마이크로 캡슐과 필요에 따른 첨가제 및 20 내지 30 % 정도 미리 경화된 고분자 매트릭스로 제조될 수 있다.

[97] 이 경우, 현탁액의 예비 연화는 60 ℃에서 혼합물의 저항성에 따라 마이크로파 또는 유도 가열에 의해 이루어지며, 유체 상태를 얻기 위해 60 분 간 노출시킨다.

[98] 한편, 소화장치의 소화용 마이크로 캡슐 함량이 60 중량 % 이상인 경우, 페이스트를 가압하여 제조할 수 있다. 페이스트는 소화용 마이크로 캡슐과 필요에 따른 첨가제 및 40 내지 60 % 정도 미리 경화된 고분자 매트릭스로 제조될 수 있다.

[99] 이 경우, 현탁액의 예비 연화는 60 ℃에서 혼합물의 저항성에 따라 마이크로파 또는 유도 가열에 의해 이루어지며, 탄성 상태를 얻기 위해 60 분 간 노출시킨다.

[100] 이하, 실시예 및 실험예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.

[101] 제시된 실시예 및 실험예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.

[102] **<실시예 1>**

[103] **소화용 마이크로 캡슐 제조-**

[104] 코어인 소화 약제는 1,1,2,2- 테트라 플루오로 다이브로모에탄이고, 쉘은 에폭시 수지를 사용하였다. 소화 장치에 사용되는 고분자 매트릭스는 페놀 - 포름 알데히드 수지를 사용하였다.

[105] 1,1,2,2- 테트라 플루오로 다이브로모에탄 50 g을 물 150 g에 넣고 폴리에틸렌 글리콜(평균 분자량 6000)을 안정화제로 사용하였다. 15 분 동안 150 rpm으로 교반시키면서 제1 콜로이드 용액을 제조하였다. 제1 콜로이드 용액은 지속적으로 교반하면서 온도 25 ℃에서 50 분 동안 항온 처리한다. 에폭시 수지의 수용액은 쉘의 출발 성분으로 사용되었으며 TDS에 따른 수지의 경화 온도는 50 ℃이었다. 수성 수지 용액을 1,1,2,2- 테트라 플루오로 바이브로에탄 100 중량부 당 무수 에폭시 수지 10 중량부 비율로 항온 처리된 1,1,2,2- 테트라 플루오로 바이브로에탄의 콜로이드 용액에 첨가하여 제2 콜로이드 용액을 제조하였다. 에폭시 수지 용액을 첨가한 직후에 침전제(무수 에폭시 수지의 3 중량 %의 염화 암모늄)를 용액에 도입한다. 온도 프로파일은 다음과 같다; 염화 암모늄 투입, 1 K / 분 속도로 40℃ 로 가열, 40 ℃에서 35 분간 유지, 35 ℃에서 10 K / 분 속도로 냉각, 24 시간 동안 온도 조절을 계속하였다. 24 시간 후 혼합물을 50℃로 가열하고 1.5 시간 동안 유지하였다. 생성된 혼합물은 소화용 마이크로 캡슐의 현탁액 형성이 완료된 직후 흡입 필터에서 배수, 세척 및 건조되었다. 상기 방법을 통해 쉘 두께가 2.5㎛이고, 2 %의 공극율, 170℃의 탈캡슐화 온도 및 95%의 수율을 가지며, 소화 약제로 1,1,2,2- 테트라 플루오로 다이브로모에탄을 갖는 소화용 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[106] **소화 장치 제조-**

[107] 페놀 - 포름 알데히드 수지 100g을 혼합기를 이용하여 완전히 혼합시킨다. 그 후, 우롤로핀(urotropin) 10 g 및 에폭시 수지 50 g로 제조된 쉘 및 1,1,2,2- 테트라 플루오로 디브로모에탄을 소화 약제로 포함하는 소화용 마이크로 캡슐을 혼합기에 넣고 일정한 교반 하에 혼합시켰다. 생성된 조성물은 균질한 덩어리가 형성될 때까지 완전히 혼합되었다. 니더(kneader) 탱크는 0.01MPa의 압력에 도달할 때까지 진공을 걸고, 진공 상태에서 혼합 종료 후 20 분 동안 유지시켰다.

[108] 생성된 덩어리를 반죽 그릇에서 꺼내어 주조 틀에 분산시킨 후 120℃로 가열시킨 후, 금형에서 제거하여 소화용 마이크로 캡슐이 포함된 소화 장치를 제조하였다. 이 소화 장치는 추가 경화를 위해 70 ℃의 온도에서 36 시간 동안 추가로 열처리 하여 최종적으로 제조하였다.

[109] **<실시예 2>**

[110] 코어인 소화 약제는 퍼플루오르-2-메틸-3-펜타논이고, 쉘은 가교 결합된 폴리 비닐 알코올을 사용하였다. 소화 장치에 사용되는 고분자 매트릭스는 폴리 프로필렌을 사용하였다.

[111] 퍼플루오르-2-메틸-3-펜타논 50 g을 물 150 g에 넣고 폴리 비닐 알코올 설페이트를 안정화제로 사용하였다. 20 분 동안 110 rpm으로 교반시키면서 제1 콜로이드 용액을 제조하였다. 제1 콜로이드 용액은 지속적으로 교반하면서 온도 25 ℃에서 50 분 동안 항온 처리하였다. 에피 클로로 하이드린은 폴리 비닐 알코올을 가교시키기 위한 가교제로 폴리 비닐 알코올 100 중량부 당 10 중량부를 첨가되었으며, 이 둘은 1,1,2,2,-테트라 플루오로 디브로모메탄 항온 처리된 1,1,2,2- 테트라 플루오로 바이브로에탄의 콜로이드 용액에 첨가하여 제2 콜로이드 용액을 제조하였다. 에피 클로로 하이드린을 첨가한 직후에 침전제(무수 폴리 비닐 알코올 1 중량 %의 티오시 안산 나트륨)를 용액에 도입한다. 온도 프로파일은 다음과 같다; 티오시 안산 나트륨 투입, 1 K / 분 속도로 45℃ 로 가열, 40 ℃에서 5 시간 유지, 30 ℃에서 10 K / 분 속도로 냉각, 5 시간 동안 온도 조절을 계속하였다. 생성된 혼합물은 소화용 마이크로 캡슐의 현탁액 형성이 완료된 직후 흡입 필터에서 배수, 세척 및 건조되었다. 상기 방법을 통해 쉘 두께가 1 ㎛이고, 1.2 %의 공극률, 140℃의 탈캡슐화 온도 및 95%의 수율을 가지며, 소화 약제로 퍼플루오로-2-메틸-3-펜타논을 갖는 소화용 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[112] **소화 장치 제조-**

[113] 폴리 프로필렌 100g을 혼합기를 이용하여 완전히 혼합시킨다. 그 후, 폴리 비닐 알코올 50 g로 제조된 쉘 및 퍼플루오로-2-메틸-펜타논을 소화 약제로 포함하는 소화용 마이크로 캡슐을 혼합기에 넣고 일정한 교반 하에 혼합시켰다. 생성된 조성물은 리시버 스크류 압출기를 이용하여 압출하였으며, 압출기의 작동 온도는 150 ℃로 설정하였다.

[114] 상기 작업을 통해 소화용 마이크로 캡슐이 포함된 소화 장치를 제조하였으며, 치수는 사용 용도에 맞게 재단하여 사용하였다.

[115] **<실시예 3>**

[116] 코어인 소화 약제는 1,1,2,2-테트라 플루오로 디브로메탄이고, 쉘은 폴리우레아를 사용하였다. 소화 장치에 사용되는 고분자 매트릭스는 폴리 메틸 메타크릴레이트(PMMA)를 사용하였다.

[117] 1,1,2,2-테트라 플루오로 디브로메탄 50 g을 물 150 g에 넣고 폴리 (에틸렌 -alt- 말레산 무수물)을 안정화제로 사용하였다. 40 분 동안 3000 rpm으로 교반시키면서 제1 콜로이드 용액을 제조하였다. 제1 콜로이드 용액은 지속적으로 교반하면서 온도 25 ℃에서 90 분 동안 항온 처리한다. 이소시아네이트 및 폴리아민 수용액은 쉘의 출발 성분으로 사용되었으며 이들 수용액은 1,1,2,2- 테트라 플루오로 바이브로에탄 100 중량부 당 무수 에폭시

수지 15 중량부 비율로 항온 처리된 1,1,2,2- 테트라 플루오로 바이브로에탄의 콜로이드 용액에 첨가하여 제2 콜로이드 용액을 제조하였다. 이소시아네이트 및 폴리아민 수용액을 첨가한 직후에 침전제(무수 폴리 우레아 수지 8 중량 %의 요오드화 칼륨)를 용액에 도입한다. 온도 프로파일은 다음과 같다; 요오드화 칼륨 투입, 1 K / 분 속도로 40℃ 로 가열, 40 ℃에서 60 분 간 유지, 1 K / 분 속도로 50 ℃로 가열, 50 ℃에서 60분 간 유지, 1 K / 분 속도로 60 ℃로 가열, 60 ℃에서 24시간 동안 온도 조절을 계속하였다. 생성된 혼합물은 소화용 마이크로 캡슐의 현탁액 형성이 완료된 직후 흡입 필터에서 배수, 세척 및 건조되었다. 상기 방법을 통해 쉘 두께가 5 ㎛이고, 2 %의 공극율, 110℃의 탈캡슐화 온도 및 95%의 수율을 가지며, 소화 약제로 1,1,2,2- 테트라 플루오로 다이브로모에탄을 갖는 소화용 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[118] **소화 장치 제조-**

[119] 아크릴 에멀젼 중합체(30%) 300g을 혼합기를 이용하여 완전히 혼합시킨다. 그 후, 폴리 우레아 수지 50 g로 제조된 쉘 및 1,1,2,2- 테트라 플루오로 디브로모에탄을 소화 약제로 포함하는 소화용 마이크로 캡슐을 혼합기에 넣고 일정한 교반 하에 혼합시켰다. 생성된 조성물은 균질한 덩어리가 형성될 때까지 완전히 혼합되었다. 니더(kneader) 탱크는 0.01MPa의 압력에 도달할 때까지 진공을 걸고, 진공 상태에서 혼합 종료 후 30 분 동안 유지시켰다.

[120] 생성된 덩어리를 반죽 그릇에서 꺼내어 주조 틀에 분산시킨 후 60℃로 가열시킨 후, 금형에서 제거하여 탄성을 가지며, 소화용 마이크로 캡슐이 포함된 소화 장치를 제조하였다. 이 소화 장치는 추가 경화를 위해 70 ℃의 온도에서 36 시간 동안 추가로 열처리 하여 최종적으로 제조하였다.

청구범위

[청구항 1] 코어(core)-쉘(shell) 구조로,
상기 코어는 소화 약제이고, 상기 쉘은 비다공성 고분자 중합체이며,
침전제 및/또는 응고제를 포함하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 소화 약제는 화학식 $C_xH_yO_zHal_k$ (여기서, x, y, z, k는 0, 1, 2, ...이고, Hal은 Br, I, F 임)인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 쉘은 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트, 폴리 비닐 알코올, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지로 형성된 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 침전제는 아세트산 칼륨, 시트르산 나트륨, 염화나트륨, 염화 암모늄, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 황산구리, 티오시 안산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 침전제를 포함하는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 응고제는 황산 알루미늄, 수산화 아연, 수산화철, 염화철로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 응고제를 포함하는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 소화 약제가 상기 쉘을 이탈하는 탈캡슐화(Decapsulation) 공정이 좁은 온도 범위 내 짧은 시간에서 일어나고, 탈캡슐화율이 150 % / 분을 초과하는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 쉘의 두께가 200 ㎚ 내지 5 ㎛의 범위인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 소화용 마이크로 캡슐은 30 ℃에서 30 일간 놔두었을 때, 중량 손실이 최초 중량의 0.5 % 이하인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 소화용 마이크로 캡슐은 60 ℃에서 30 일간 놔두었을 때, 중량 손실이 최초 중량의 1 % 이하인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로

캡슐.

[청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 쉘은 물, 알코올, 케톤, 에테르 및 이들의 혼합물에 노출될 때 물리-기계적 성질을 유지하며, 건조 후 중량 손실이 최초 중량의 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐.

[청구항 11] (a) 분산상은 코어인 소화 약제이며, 분산 용매는 극성 또는 비극성인 제1 콜로이드 용액을 제조하는 단계;
(b) 분산상은 쉘의 예비 중합체 또는 올리고머이고, 분산 용매는 극성 또는 비극성인 제2 콜로이드 용액을 제조하는 단계;
(c) 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 제조된 상기 제1 콜로이드 용액 및 상기 제2 콜로이드 용액과 침전제 및/또는 응고제를 혼합시키는 단계;
(d) 상기 단계 (c)에서 혼합된 제 1콜로이드 용액의 계면에서 상기 제2 콜로이드 용액이 침전 및 경화되어 코어-쉘을 형성함으로써 소화용 마이크로 캡슐이 형성되는 단계; 및
(e) 상기 단계 (d)에서 형성된 상기 소화용 마이크로 캡슐을 세척 및 여과하는 단계를 포함하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (a)의 상기 소화 약제는 화학식 $C_xH_yO_zHal_k$ (여기서, x, y, z, k는 0, 1, 2, ...이고, Hal은 Br, I, F 임)인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 13] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (b)의 상기 쉘은 가교 결합 된 폴리 비닐 아세테이트, 에틸 비닐 아세테이트, 폴리 비닐 알코올, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 포름 알데히드 수지, 멜라민 포름 알데히드 수지, 페놀 포름 알데히드 수지 및 레조르시놀 포름 알데히드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지인 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 14] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (a)는 안정화제 또는 유화제로 비이온성 물질 또는 이온성 계면활성제가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 15] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (a)는 안정화제로 고분자 물질이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 16] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (a)는 물, 케톤, 알코올 또는 지방족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 분산상으로 더 포함되는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 17] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (c)의 상기 침전제는 아세트산 칼륨, 시트르산 나트륨, 염화나트륨, 염화 암모늄, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 황산구리, 티오시 안산 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 침전제를 포함하는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 18] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (c)의 상기 응고제는 황산 알루미늄, 수산화 아연, 수산화철, 염화철로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 응고제를 포함하는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 19] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (d)는 쉘의 경화 촉진제(accelearator) 또는 경화 촉매(curing catalysts)가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 20] 제 11항에 있어서,
상기 단계 (d)에서 상기 제1 콜로이드 용액의 계면에서 상기 제2 콜로이드 용액이 침전 및 경화 시킬 때, 자외선, 마이크로파, 적외선 또는 유도 가열을 가하여 상기 쉘을 경화시키는 것을 특징으로 하는 소화용 마이크로 캡슐의 제조 방법.

[청구항 21] 제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 소화용 마이크로 캡슐이 고분자 매트릭스에 분산된 소화 장치.

[청구항 22] 제 21항에 있어서,
상기 고분자 매트릭스는 페놀 포름 알데히드 수지, 폴리 에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 레조시놀 포름 알데히드 수지, 폴리 우레탄, 폴리 우레아, 폴리 아크릴 레이트 또는 폴리 메틸 메타 크릴 레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지인 것을 특징으로 하는 소화 장치.

[청구항 23] 제 21항에 있어서,
상기 소화용 마이크로 캡슐은 상기 소화 장치의 0.1 내지 90 중량 %로 포함되는 것을 특징으로 하는 소화 장치.

[청구항 24] 제 21항에 있어서,
상기 소화 장치는 탈캡슐화제, 탈캡슐화 촉매, 탈캡슐화 온도 조절제, 확산 촉진제, 가스 투과성 향상제 및 열전도성 향상 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 소화 장치.

[청구항 25] 제 21항에 있어서,
상기 소화 장치는 연성(flexible) 또는 고체(solid) 형태인 것을 특징으로 하는 소화 장치.

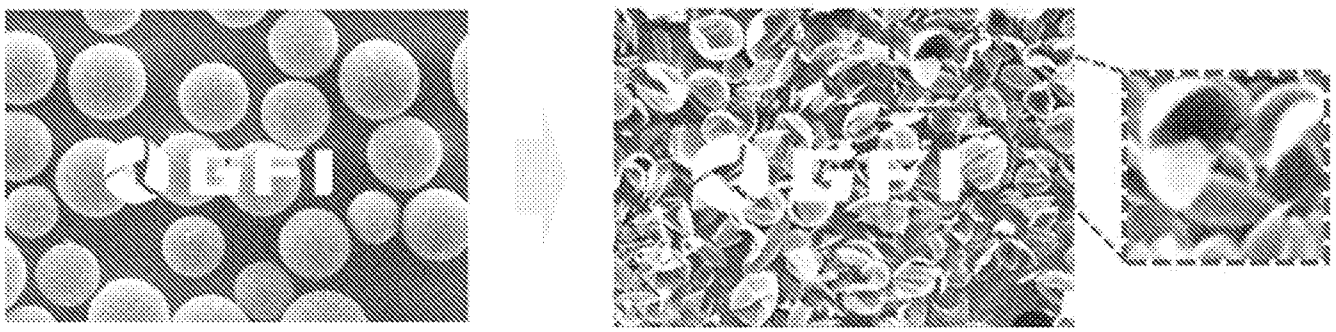
[청구항 26] 제 21항에 있어서,

상기 소화 장치는 일면에 가스투과막(gas-permeable membrane)이 포함된 케이스가 형성되는 것을 특징으로 하는 소화 장치.

[청구항 27] 제 26항에 있어서,
상기 케이스는 유리섬유, 탄소섬유, 스테인레스 스틸, 알루미늄으로 강화된 페놀-포름 알데히드 및 에폭시로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 하는 소화 장치.

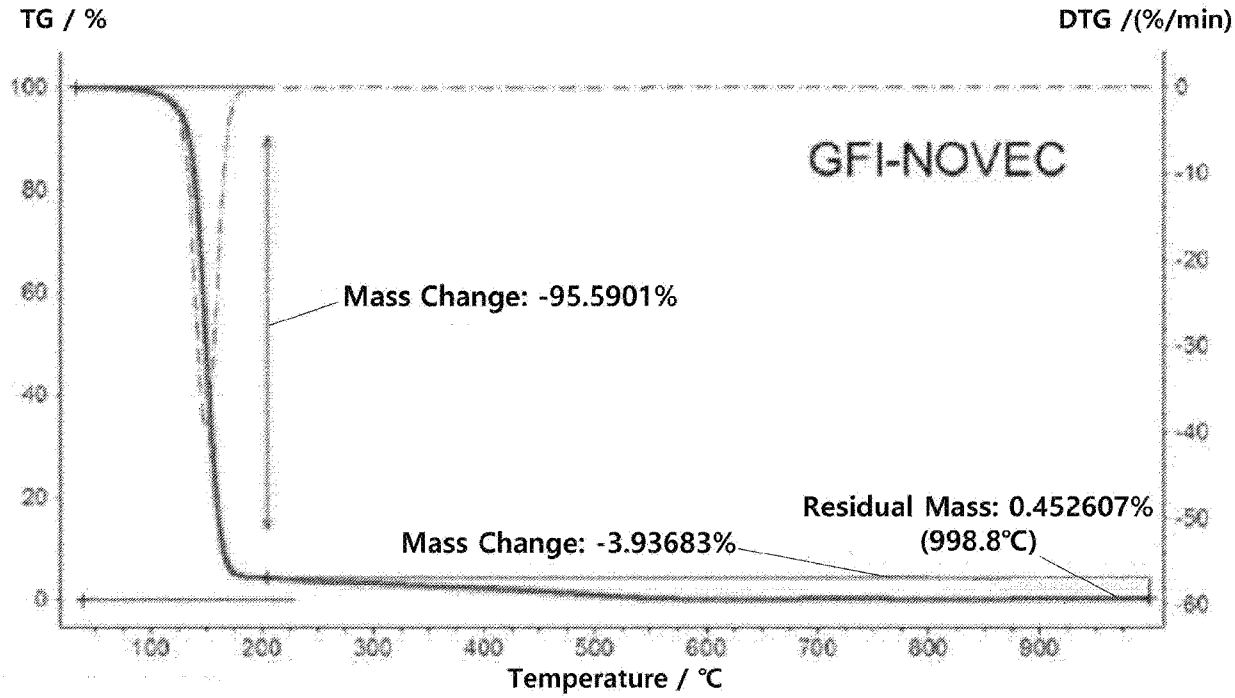
[청구항 28] 제 26항에 있어서,
상기 가스투과막은 셀 크기가 10 내지 400㎛ 인 것을 특징으로 하는 소화 장치.

[도1]


GFI
GFI

(a) (b)

[도2]


TG / %
DTG /(%/min)
GFI-NOVEC
Mass Change: -95.5901%
Mass Change: -3.93683%
Residual Mass: 0.452607%
(998.8℃)
Temperature / ℃

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/002432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A62D 1/00(2006.01)i, B01J 13/18(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)

A62D 1/00; A62D 1/06; A62D 1/08; B82B 3/00; C09K 21/14; C09K 5/06; B01J 13/18

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: core-shell, extinguishing agent, precipitant, coagulant, microcapsule

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1733423 B1 (GFI CO., LTD.) 08 May 2017 See paragraphs [0107], [0144]-[0146]; claims 1-3, 8.	1-28
Y	EP 3228366 A1 (LIMITED LIABILITY COMPANY "RUSINTECH") 11 October 2017 See paragraphs [0001], [0028], [0064], [0076], [0129]; claim 1.	1-28
Y	JP 2016-176013 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) 06 October 2016 See paragraph [0017].	5,18
Y	JP 2014-509230 A (SOCIETE ANONYME DE TYPE FERME "PIROCHIMICA") 17 April 2014 See claim 9.	22-28
A	WO 2012-177181 A1 (OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTYU "DELSI") 27 December 2012 See the entire document.	1-28

☐ 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 MAY 2020 (26.05.2020)	**26 MAY 2020 (26.05.2020)**
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/KR2020/002432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1733423 B1	08/05/2017	None	
EP 3228366 A1	11/10/2017	EP 3228366 A4	07/03/2018
		US 2019-0076687 A1	14/03/2019
		WO 2016-089240 A1	09/06/2016
JP 2016-176013 A	06/10/2016	None	
JP 2014-509230 A	17/04/2014	CN 103370104 A	23/10/2013
		CN 103370104 B	26/10/2016
		EP 2674198 A1	18/12/2013
		EP 2674198 A4	12/08/2015
		EP 2674198 B1	04/04/2018
		JP 6178959 B2	16/08/2017
		KR 10-1184790 B1	20/09/2012
		KR 10-2012-0091974 A	20/08/2012
		US 2013-0313466 A1	28/11/2013
		US 9968813 B2	15/05/2018
		WO 2012-107825 A1	16/08/2012
WO 2012-177181 A1	27/12/2012	RU 2469761 C1	20/12/2012

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/002432

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A62D 1/00(2006.01)i, B01J 13/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
A62D 1/00; A62D 1/06; A62D 1/08; B82B 3/00; C09K 21/14; C09K 5/06; B01J 13/18

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:코어-쉘(core-shell), 소화 약제(extinguishing agent), 침전제(precipitant), 응고제(coagulant), 마이크로 캡슐(microcapsule)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1733423 B1 (주식회사 지에프아이) 2017.05.08 단락 [0107], [0144]-[0146]; 청구항 1-3, 8 참조.	1-28
Y	EP 3228366 A1 (LIMITED LIABILITY COMPANY "RUSINTECH") 2017.10.11 단락 [0001], [0028], [0064], [0076], [0129]; 청구항 1 참조.	1-28
Y	JP 2016-176013 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) 2016.10.06 단락 [0017] 참조.	5,18
Y	JP 2014-509230 A (SOCIETE ANONYME DE TYPE FERME "PIROCHIMICA") 2014.04.17 청구항 9 참조.	22-28
A	WO 2012-177181 A1 (OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTYU "DELSI") 2012.12.27 전체 문헌 참조.	1-28

☐ 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 05월 26일 (26.05.2020)	2020년 05월 26일 (26.05.2020)

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

심사관
한인호
전화번호 +82-42-481-3362

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/002432

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1733423 B1	2017/05/08	없음	
EP 3228366 A1	2017/10/11	EP 3228366 A4	2018/03/07
		US 2019-0076687 A1	2019/03/14
		WO 2016-089240 A1	2016/06/09
JP 2016-176013 A	2016/10/06	없음	
JP 2014-509230 A	2014/04/17	CN 103370104 A	2013/10/23
		CN 103370104 B	2016/10/26
		EP 2674198 A1	2013/12/18
		EP 2674198 A4	2015/08/12
		EP 2674198 B1	2018/04/04
		JP 6178959 B2	2017/08/16
		KR 10-1184790 B1	2012/09/20
		KR 10-2012-0091974 A	2012/08/20
		US 2013-0313466 A1	2013/11/28
		US 9968813 B2	2018/05/15
		WO 2012-107825 A1	2012/08/16
WO 2012-177181 A1	2012/12/27	RU 2469761 C1	2012/12/20