(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 8 월 23 일 (23.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/151438 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 33/158 (2006.01) *C01B 33/159* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/001122

(22) 국제출원일: 2018 년 1 월 25 일 (25.01.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0020592 2017 년 2 월 15 일 (15.02.2017) KR

(71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 **(SKC CO., LTD.)** [KR/KR]; 16336 경기도 수원시 장안구 장안로 309번길 84, Gyeonggi-do (KR). 울산과학기술원 **(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: **박종남 (PARK, Jongnam)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **김현홍 (KIM, Hyun-Hong)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **김현중 (KIM, Hyeonjung)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **김강용 (KIM, Kang Yong)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **안병욱 (AN, Byeong Uk)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **노동균 (NOH, Dong Kyun)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: **제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.)**; 06775 서울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

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

(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).

(54) **Title:** AEROGEL SURFACE-MODIFIED WITH CATECHOL-BASED COMPOUND, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤 및 이의 제조방법

【도 1】



(57) **Abstract:** Disclosed are aerogel surface-modified with a catechol-based compound, and a preparation method therefor, the aerogel having a large surface area, high porosity, and low thermal conductivity, and being economical and eco-friendly.

(57) **요약서:** 표면적이 넓고 공극률이 높으며 열전도율이 낮을 뿐만 아니라 경제적이며 친환경적인, 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤, 및 이의 제조방법이 개시된다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/151438 A1

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 설명】

카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤 및 이의 제조방법

【기술분야】

이하 구현예들은 표면적이 넓고 공극률이 높으며 열전도율이 낮을 뿐만 아니라 경제적이며 친환경적인, 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

에어로젤(aerogel)은 3차원의 망상형 나노 골격을 가진 구조로서, 낮은 유전율, 낮은 열전도율 및 높은 표면적의 특성으로 인하여, 반사 방지 코팅막, 평판 디스플레이 패널, 센서 등으로 다양하게 응용될 것으로 기대되고 있다.

에어로젤은 전구체의 졸-젤 반응(sol-gel reaction)을 통해 합성된 습윤 젤에서 내부 용매를 제거함으로써 제조되는데, 이때 용매를 제거하는 방법은 초임계적 조건에서 제거하는 방법과 상압 조건에서 제거하는 방법으로 구분된다. 그러나 초임계적 조건에서 용매를 제거하는 방법은 고온 고압의 공정에 따른 높은 비용으로 인해 그 용도가 제한되므로, 상압 조건에서 용매를 제거하는 방법에 대한 연구가 진행되어 왔다.

일례로, 대한민국 공개특허 제 2009-0053348 호는 트리메틸클로로실란(trimethylchlorosilane; TMCS)과 같은 실릴화제를 이용하여, 나노-기능성 실리카

에어로젤 박막을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 실릴화제의 반응성이 높아 위험하며, 반응할 때 유독한 가스가 발생하는 문제가 있다.

따라서 에어로젤의 특성을 유지하면서도 나노 구조체의 골격을 유지하여 작업성과 물성을 동시에 향상시킬 수 있는 새로운 코팅법을 이용한 에어로젤의 개발이 요구되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

에어로젤의 제조시에 트리메틸클로로실란(TMCS)과 같은 실릴화제를 이용하는 경우, 값비싼 실릴화제가 과량으로 사용될 뿐만 아니라, 표면 개질시 염소 가스 및 그에 따른 부식이 발생하기 때문에 위험하며, 반응기를 설계함에 있어 추가적인 비용이 들고, 부반응 발생율이 높다는 문제가 있다.

따라서 이하 구현예들을 통해, 상압 조건에서 합성 가능하고 경제적이고 친환경적이면서도 표면적이 넓고 공극률이 높으며 열전도율이 낮은, 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

일 구현예에 따르면, 카테콜(catechol) 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤이 제공된다.

또한, 일 구현예 따르면, 나노 골격 전구체의 졸-젤 반응을 이용하여 습윤젤을 제조하는 단계; 상기 습윤 젤과 극성 용매를 혼합하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 상기 극성 용매로 치환하는 단계; 상기 극성 용매로 치환된 상기 습윤 젤과 카테콜 계열 화합물을 혼합하여 나노 골격의 표면을 개질하는 단계; 상기 표면 개질된

습윤 젤을 제1 유기 용매로 세척하는 단계; 상기 세척된 습윤 젤 내의 용매를 제2 유기 용매로 치환하는 단계; 및 상기 제2 유기 용매로 치환된 상기 습윤 젤을 0℃ 내지 200℃에서 건조시키는 단계;를 포함하는, 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤의 제조방법이 제공된다.

【발명의 효과】

상기 일 구현예에 따른 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤은, 친환경적이면서도 넓은 표면적, 높은 공극률 및 낮은 열전도율을 가지며, 또한 비교적 저렴한 카테콜 계열 화합물을 사용함으로써 제조 단가를 낮출 수 있다.

나아가, 상기 에어로젤의 제조방법에 따르면, 종래의 초임계 조건이 아닌 상압 조건에서 에어로졸을 합성 가능하므로 안전하면서도 경제적으로 에어로젤을 제조할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에서 제조된 우루시올로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 SEM 사진이다.

도 2는 실시예 2에서 제조된 TBC로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 SEM 사진이다.

도 3은 실시예 3에서 제조된 도파민과 TBC로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 SEM 사진이다.

도 4는 실시예 4에서 제조된 도파민, TBC 및 헥실아민(hexylamine)으로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 SEM 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하 일 구현예에 따른 에어로젤 및 이의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

에어로젤

일 구현예에 따른 에어로젤은, 카테콜(catechol) 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤이다.

상기 개질된 에어로젤의 표면은 소수성(hydrophobic)일 수 있다.

상기 카테콜 계열 화합물은 카테콜기를 갖는 화합물일 수 있다. 즉, 상기 카테콜 계열 화합물은 카테콜 및 이의 유도체를 포함할 수 있다.

상기 카테콜기는 벤젠고리의 오르쏘(ortho) 위치에 각각 하이드록실기(-OH)가 치환된 그룹을 의미한다. 예를 들어, 상기 카테콜기는 1,2-다이하이드록시벤젠 그룹일 수 있다.

구체적으로, 상기 카테콜 계열 화합물은 카테콜, 4-tert-부틸카테콜(4-tert-butylcatechol; TBC), 우루시올(urushiol), 도파민(dopamine), 알리자린(alizarin), 타닌산(tannic acid), 파이로갈롤(pyrogallol), 갈산(gallic acid), 에피갈로카테킨(epigallocatechin), 에피카테킨 갈레이트(epicatechin gallate) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 카테콜 계열 화합물로 에어로젤의 표면이 개질됨으로써, 상기 에어로젤의 표면이 소수성을 띄게 되어 상압 건조시 나노 골격체의 구조를 유지시켜 줌으로써, 높은 공극률, 낮은 밀도 및 낮은 열전도율의 효과를 가질 수 있다.

상기 에어로젤은 실리카, 티타니아(titania) 및 알루미나로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 에어로젤은 실리카 에어로젤일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤은 다공성 물질로서, 망상형 골격 구조를 가진다.

상기 에어로젤의 표면적은 300 내지 1,500 m^2/g이다. 구체적으로, 상기 에어로젤의 표면적은 300 내지 1,200 m^2/g, 300 내지 1,000 m^2/g, 또는 300 내지 600 m^2/g일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 에어로젤의 표면적이 상기 범위일 때, 높은 공극률, 낮은 밀도 및 낮은 열전도율을 나타내는데 유리하다.

상기 에어로젤에 형성된 공극의 부피는 0.01 내지 10 cm^3/g일 수 있다. 구체적으로, 상기 에어로젤에 형성된 공극의 부피는 0.1 내지 5 cm^3/g 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 에어로젤에 형성된 공극의 부피가 상기 범위일 때, 높은 공극률, 낮은 밀도 및 낮은 열전도율을 나타내는데 유리하다.

상기 에어로젤에 형성된 공극의 평균 직경은 12 내지 100 nm일 수 있다. 구

체적으로, 상기 에어로젤에 형성된 공극의 평균 직경은 12 내지 70 nm, 12 내지 50 nm, 또는 15 내지 100 nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 에어로젤에 형성된 공극의 평균 직경이 상기 범위일 때, 높은 공극률, 낮은 밀도 및 낮은 열전도율을 나타내는데 유리하다.

상기 에어로젤의 공극률은 60% 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 에어로젤의 공극률은 70% 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 에어로젤의 공극률이 상기 범위일 때, 낮은 밀도 및 낮은 열전도율의 효과를 나타내는데 유리하다.

상기 에어로젤의 열전도율은 15 내지 65 mW/m.K일 수 있다. 구체적으로, 상기 에어로젤의 열전도율은 15 내지 60 mW/m.K일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 에어로젤의 열전도율은 15 내지 50 mW/m.K일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 에어로젤의 열전도율이 상기 범위일 때, 우수한 단열 효과를 나타내는데 유리하다.

또한, 상기 에어로젤은 트리메틸클로로실란과 같은 실릴화제를 사용하지 않고 카테콜 계열 화합물로 표면 개질되어 나노 구조체의 골격을 유지할 수 있다. 즉 상기 에어로젤은 카테콜 계열 화합물의 나노 코팅층을 가질 수 있으며, 이때 상기 나노 코팅층의 평균 두께는 1 내지 100 nm, 또는 1 내지 50 nm일 수 있다.

에어로젤의 제조방법

일 구현예에 따른 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤을 제조하는 방법은, 나노 골격 전구체의 졸-젤 반응을 이용하여 습윤 젤을 제조하는 단계; 상기 습윤 젤과 극성 용매를 혼합하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 상기 극성 용매로 치환하는 단계; 상기 극성 용매로 치환된 상기 습윤 젤과 카테콜 계열 화합물을 혼합하여 나노 골격의 표면을 개질하는 단계; 상기 표면 개질된 습윤 젤을 제1 유기 용매로 세척하는 단계; 상기 세척된 습윤 젤 내의 용매를 제2 유기 용매로 치환하는 단계; 및 상기 제2 유기 용매로 치환된 상기 습윤 젤을 0℃ 내지 200℃에서 건조시키는 단계;를 포함한다.

먼저, 상기 나노 골격 전구체의 졸-젤 반응을 이용하여 습윤 젤을 제조한다. 이때, 나노 골격 전구체를 포함한 용액을 25℃ 내지 60℃에서 6 내지 48 시간 동안 숙성시키는 단계를 포함할 수 있다. 이는 상기 나노 골격 전구체의 졸-젤 반응을 이용하여 망상형의 골격 구조를 가진 습윤 젤을 합성하는 단계이다.

상기 졸-젤 반응은 금속 알콕사이드 전구체의 촉매에 의한 가수분해, 축합 및 성장한 입자의 응집에 의해 일어나며, 숙성 과정을 통해 다공성의 골격 구조를 가진 젤을 형성하는 반응이다.

상기 나노 골격 전구체는 C_1-C_{20} 금속 알콕시화물 및 실리케이트계 화합물 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

예를 들어, 상기 나노 골격 전구체는 테트라메틸오르쏘실리케이트(tetramethyl orthosilicate; TMOS), 테트라에틸오르쏘실리케이트(tetraethyl

orthosilicate; TEOS), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide; TTIP), 티타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 알루미늄 트리-sec-부톡사이드(aluminum tri-sec-butoxide) 및 소듐 실리케이트(sodium silicate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

다음으로, 상기 습윤 젤과 극성 용매를 혼합하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 상기 극성 용매로 치환한다. 이는 카테콜 표면 처리를 위한 전단계로서, 잔여 전구체와 촉매를 제거하며, 젤 내외부의 표면 처리를 위한 용매 조건으로 치환하는 것이다.

상기 극성 용매는 극성 양성자성 용매 또는 극성 비양성자성 용매일 수 있다.

구체적으로, 상기 극성 양성자성 용매는 물, 에탄올, 메탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 극성 비양성자성 용매는 아세톤, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate; PGMEA), 테트라하이드로퓨란(THF), 에틸 아세테이트, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디메틸포름아마이드 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

이어서, 상기 극성 용매로 치환된 상기 습윤 젤과 카테콜 계열 화합물을 혼합하여 나노 골격의 표면을 개질한다. 이는 망상형의 골격 구조를 가진 습윤 젤의

표면이 카테콜 계열 화합물로 개질되는 단계이다. 이때, 개질된 에어로젤의 표면은 소수성(hydrophobic)을 띄게 된다.

상기 카테콜 계열 화합물의 구체적인 종류 및 특성은 앞서 에어로젤에서 설명한 바와 같다.

상기 카테콜 계열 화합물은 0.005 내지 5 mmol/ml, 보다 구체적으로, 0.01 내지 2 mmol/ml 함량으로 첨가될 수 있다.

상기 카테콜 계열 화합물의 함량이 상기 범위일 경우, 다공성 에어로젤의 표면이 소수성을 띄고, 물리적 강도를 증대시키는데 유리할 수 있다.

상기 카테콜 계열 화합물 첨가시, 아민 계열 화합물을 함께 첨가할 수 있다. 구체적으로, 상기 아민 계열 화합물은 1차 아민 계열 화합물 및 다이아민 계열 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

더욱 구체적으로, 상기 아민 계열 화합물은 헥실아민, 옥틸아민(1-octylamine), 도데실아민(dodecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥타데실아민(Octadecylamine), 올레일아민(Oleylamine), 트리옥사트리데케인다이아민(4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanediamine) 및 헥사메틸렌다이아민(hexamethylenediamine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 카테콜 계열 화합물에 아민 계열 화합물을 함께 첨가할 경우, 소수성의 얇은 개질 막을 형성하고, 카테콜 계열 화합물과의 고분자화를 통하여 개질 막의 내구성을 높이는데 유리하다.

다음으로, 상기 표면 개질된 습윤 젤을 제1 유기 용매로 세척한다. 이는 미반응 개질제와 그 밖의 유기물을 제거하는 단계이다.

상기 제1 유기 용매는, 에탄올, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (propylene glycol monomethyl ether acetate; PGMEA), 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤, 에틸 아세테이트, 이소프로판올, 메탄올, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디메틸포름아마이드 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

이어서, 상기 세척된 습윤 젤 내의 용매를 제2 유기 용매로 치환한다. 이는 낮은 표면 장력을 갖는 제2 유기 용매로 습윤 젤 내의 용매를 치환함으로써, 상압 건조시 모세압으로 인한 골격의 수축을 최소화하기 위함이다.

상기 제2 유기 용매는 표면장력이 낮은 유기 용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 유기 용매의 표면 장력은 50 dyn/cm 이하일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 제2 유기 용매의 표면 장력은 10 내지 35 dyn/cm일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 제2 유기 용매의 표면 장력은 10 내지 20 dyn/cm일 수 있다.

상기 제2 유기 용매의 표면장력이 상기 범위일 때, 상압 건조시 모세압으로 인한 골격의 수축을 최소화하는데 유리하다.

예를 들어, 상기 제2 유기 용매는 헥산, 펜탄, 헵탄, 이소프로판올, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에테르, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란(THF)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

마지막으로, 상기 제2 유기 용매로 치환된 상기 습윤 젤을 0℃ 내지 200℃에서 건조시킨다.

상기 건조를 통해 상기 습윤 젤에서 내부 용매를 제거함으로써 최종 에어로젤을 얻을 수 있다. 상기 용매의 제거는 종래에 수행하였던 초임계 조건이 아닌 상압 조건에서 가능하다.

상기 방법으로 수득된 최종 에어로젤의 구성 성분, 표면적, 공극의 부피, 공극의 평균 직경, 공극률 및 열전도율은, 앞서의 에어로젤에서 설명된 바와 같다.

이상의 표면 개질된 에어로젤의 제조방법에 따르면, 상압 조건에서 합성이 가능하고, 비교적 저렴한 카테콜 계열 화합물을 사용하므로 비용이 절감되며, 안전하게 제조할 수 있다. 또한, 상기 표면 개질된 에어로젤의 제조방법은 카테콜 계열 화합물을 사용하므로 친환경적인 에어로젤의 제조가 가능하다.

특히, 상기 표면 개질된 에어로젤의 제조방법은 트리메틸클로로실란(TMCS)과 같은 실릴화제를 사용하지 않는다는 점에 특징이 있다. 만약 상기 표면 개질된 에어로젤을 제조하는 방법에 실릴화제를 사용하는 경우, 실릴화제의 반응성이 높아 위험하고 반응할 때 염소 가스 등 유독한 가스가 발생하기 때문에, 반응기를 설계함에 있어 추가적인 비용이 발생할 수 있다. 그러나 상기 구현예에 따른 표면 개질된 에어로젤의 제조방법은 친환경적이고 경제적이며, 부반응이 일어나지 않는다는 이점을 가질 수 있다.

【실시예】

이하, 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명하나, 이들 범위로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : 우루시올로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 제조

테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS) 4.7 g, 에탄올 10 ml, 물 1.3 ml 및 36% 염산 2.8 ㎕를 혼합하고, 10분간 가수분해 과정을 거친 후, 30% 수산화암모늄 수용액 9.3㎕를 첨가하여, 습윤 젤을 제조하였다. 제조된 습윤 젤을 50℃에서 48시간 동안 숙성시키고 파쇄한 다음, 소량의 에탄올을 이용하여 세척하였다. 상기 습윤 젤과 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)를 혼합하여, 상기 습윤 젤 내의 용매를 PGMEA로 치환하였다. 상기 PGMEA로 치환된 습윤 젤을, 우루시올과 PGMEA의 혼합 용액 20 ml에 넣고, 24시간 동안 나노 골격의 표면을 개질하였다. 상기 표면 개질된 습윤 젤을 PGMEA로 세척하고, 100℃에서 12시간 동안 열처리하였다. 상기 습윤 젤 내의 용매를 헥산으로 치환하고, 60℃에서 건조시켜, 표면 개질된 실리카 에어로젤을 얻었다.

실시예 2 : TBC로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 제조

TEOS 4.7 g, 에탄올 10 ml, 물 1.3 ml 및 36% 염산 2.8 ㎕를 혼합하고, 10분간 가수분해 과정을 거친 후, 30% 수산화암모늄 수용액 9.3㎕를 첨가하여, 습윤 젤을 제조하였다. 제조된 습윤 젤을 50℃에서 48시간 동안 숙성시키고 파쇄한 다음, 소량의 에탄올을 이용하여 세척하였다. 상기 습윤 젤과 PGMEA를 혼합하여 상기

습윤 젤 내의 용매를 PGMEA로 치환하였다. 상기 PGMEA로 치환된 습윤 젤을, pH 8의 4-tert-부틸카테콜(TBC)과 PGMEA의 혼합 용액 20 ml에 넣고, 24시간 동안 나노 골격의 표면을 개질하였다. 상기 표면 개질된 습윤 젤을 PGMEA로 세척하고, 세척된 습윤 젤 내의 용매를 헥산으로 치환하였다. 이후 60℃에서 건조시켜 표면 개질된 실리카 에어로젤을 얻었다.

실시예 3 : 도파민과 TBC로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 제조

실리카 함량이 5 중량%인 소듐 실리케이트 용액 6.6 ml와 산촉매로서 1.15 M 염산 3.3 ㎕를 혼합한 후, 50℃에서 48시간 동안 숙성시켜 습윤 젤을 제조하였다. 상기 습윤 젤을 파쇄한 후, 물과 혼합하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 물로 치환하였다. 상기 물로 치환된 습윤 젤을, 도파민 4 mg과 TBC 3.5 mg이 녹아 있는 에탄올 40 ml에 넣고, 12시간 동안 표면 개질을 진행하였다. 상기 표면 개질된 습윤 젤을 에탄올로 세척하고, 이소프로판올과 헥산을 이용하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 치환하였다. 이후 60℃에서 건조시켜 표면 개질된 실리카 에어로젤을 얻었다.

실시예 4 : 도파민, TBC 및 헥실아민으로 표면 개질된 실리카 에어로젤의 제조

실리카 함량이 5 중량%인 소듐 실리케이트 용액 6.6 ml와 산촉매로서 1.15 M 염산 3.3 ㎕를 혼합한 후, 50℃에서 48시간 동안 숙성시켜 습윤 젤을 제조하였다. 상기 습윤 젤을 파쇄한 후, 물과 혼합하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 물로 치환하였다. 상기 물로 치환된 습윤 젤을, 도파민 1.3 mg과 TBC 5.8 mg이 녹아 있는 에탄올 40 ml 및 헥실아민 0.11 ml의 혼합 용액에 넣고, 12시간 동안 표면 개질을

진행하였다. 상기 표면 개질된 습윤 젤을 에탄올로 세척하고, 이소프로판올과 헥산을 이용하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 치환하였다. 이후 60℃에서 건조시켜 표면 개질된 실리카 에어로젤을 얻었다.

비교예 1 : 카테콜 계열 화합물로 표면 개질되지 않은 실리카 에어로젤의 제조

실리카 함량이 5 중량%인 소듐 실리케이트 용액 6.6 ml와 산촉매로서 1.15 M 염산 3.3 ㎕를 혼합한 후, 50℃에서 48시간 동안 숙성시켜 습윤 젤을 제조하였다. 상기 습윤 젤을 파쇄한 후, 물과 혼합하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 물로 치환하였다. 상기 표면 개질된 습윤 젤을 에탄올로 세척하고, 이소프로판올과 헥산을 이용하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 치환하였다. 이후 60℃에서 건조시켜 최종 에어로젤을 얻었다.

평가예 1 : 에어로젤의 표면적

상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 에어로젤의 표면적을 BET(Brunauer, Emmett and Teller) 방법을 통해 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

평가예 2 : 에어로젤에 형성된 공극의 부피

상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 에어로젤에 형성된 공극의 부피를 BET 방법을 통해 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

평가예 3 : 에어로젤에 형성된 공극의 평균 직경

상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 에어로젤에 형성된 공극의 평균 직경을 BET 방법을 통해 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

평가예 4 : 에어로젤의 열전도율

상기 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 에어로젤의 열전도율을 MTPS(Modified Transient Plane Source) 방법에 기반한 기기(C-Therm Thermal Conductivity Analyzer)를 통해 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

구 분	평가예 1	평가예 2	평가예 3	평가예 4
	표면적 (m^2/g)	공극의 부피 (cm^3/g)	공극의 평균 직경 (nm)	열전도율 (mW/m.K)
실시예 1	697	2.17	12.47	-
실시예 2	523	2.35	18.0	-
실시예 3	369	2.2	23.87	-
실시예 4	377	1.93	20.51	48.5
비교예 1	290	1.00	11.8	65.6

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4는 비교예 1에 비해 표면적이 넓고, 공극의 부피가 크고 공극의 평균 직경이 길어서 공극률이 높으며, 열전도율 또한 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 실시예 1 내지 4의 SEM 사진을 나타낸 도 1 내지 4를 통해 공극이 존재하는 표면 개질된 에어로젤을 확인할 수 있었다.

【청구범위】

【청구항 1】

카테콜(catechol) 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 개질된 에어로젤의 표면이 소수성(hydrophobic)인, 에어로젤.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 카테콜 계열 화합물이 카테콜기를 갖는 화합물인, 에어로젤.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 카테콜 계열 화합물이 카테콜, 4-tert-부틸카테콜(4-tert-butylcatechol; TBC), 우루시올(urushiol), 도파민(dopamine), 알리자린(alizarin), 타닌산(tannic acid), 파이로갈롤(pyrogallol), 갈산(gallic acid), 에피갈로카테킨(epigallocatechin), 에피카테킨 갈레이트(epicatechin gallate) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 에어로젤이 실리카, 티타니아(titania) 및 알루미나로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 에어로젤의 표면적이 300 내지 1,500 m^2/g인, 에어로젤.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 에어로젤에 형성된 공극의 평균 직경이 12 내지 100 nm인, 에어로젤.

【청구항 8】

나노 골격 전구체의 졸-젤 반응을 이용하여 습윤 젤을 제조하는 단계;

상기 습윤 젤과 극성 용매를 혼합하여 상기 습윤 젤 내의 용매를 상기 극성 용매로 치환하는 단계;

상기 극성 용매로 치환된 상기 습윤 젤과 카테콜 계열 화합물을 혼합하여 나노 골격의 표면을 개질하는 단계;

상기 표면 개질된 습윤 젤을 제1 유기 용매로 세척하는 단계;

상기 세척된 습윤 젤 내의 용매를 제2 유기 용매로 치환하는 단계; 및

상기 제2 유기 용매로 치환된 상기 습윤 젤을 0℃ 내지 200℃에서 건조시키는 단계;를 포함하는, 카테콜 계열 화합물로 표면 개질된 에어로젤의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 나노 골격 전구체는 C_1-C_{20} 금속 알콕시화물 및 실리케이트계 화합물 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 10】

제8항에 있어서,

상기 나노 골격 전구체는 테트라메틸오르쏘실리케이트(tetramethyl orthosilicate; TMOS), 테트라에틸오르쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide; TTIP), 티타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 알루미늄 트리-sec-부톡사이드(aluminum tri-sec-butoxide) 및 소듐 실리케이트(sodium silicate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 11】

제8항에 있어서,

상기 극성 용매는 극성 양성자성 용매 또는 극성 비양성자성 용매이고,

상기 극성 양성자성 용매는 물, 에탄올, 메탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 극성 비양성자성 용매는 아세톤, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate; PGMEA), 테트라하이드로퓨란(THF), 에틸 아세테이트, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디메틸포름아마이드 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 12】

제8항에 있어서,

상기 카테콜 계열 화합물이 카테콜기를 갖는 화합물인, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 13】

제8항에 있어서,

상기 카테콜 계열 화합물이 카테콜, 4-tert-부틸카테콜(4-tert-butylcatechol; TBC), 우루시올(urushiol), 도파민(dopamine), 알리자린(alizarin), 타닌산(tannic acid), 파이로갈롤(pyrogallol), 갈산(gallic acid), 에피갈로카테킨(epigallocatechin), 에피카테킨 갈레이트(epicatechin gallate) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 14】

제8항에 있어서,

상기 제1 유기 용매가 에탄올, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트

(propylene glycol monomethyl ether acetate; PGMEA), 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤, 에틸 아세테이트, 이소프로판올, 메탄올, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디메틸포름아마이드 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 15】

제8항에 있어서,

상기 제2 유기 용매의 표면 장력이 50 dyn/cm 이하인, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 제2 유기 용매가 헥산, 펜탄, 헵탄, 이소프로판올, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에테르, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란(THF)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 17】

제8항에 있어서,

상기 에어로젤의 표면적이 300 내지 1,500 m^2/g인, 에어로젤의 제조방법.

【청구항 18】

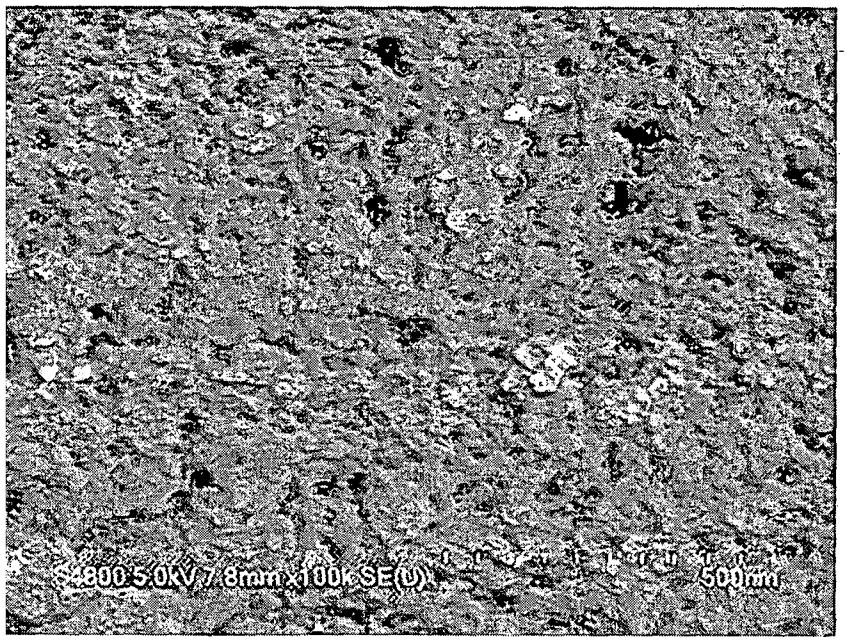
제8항에 있어서,

상기 에어로젤에 형성된 공극의 평균 직경이 12 내지 100 nm인, 에어로젤의 제조방법.

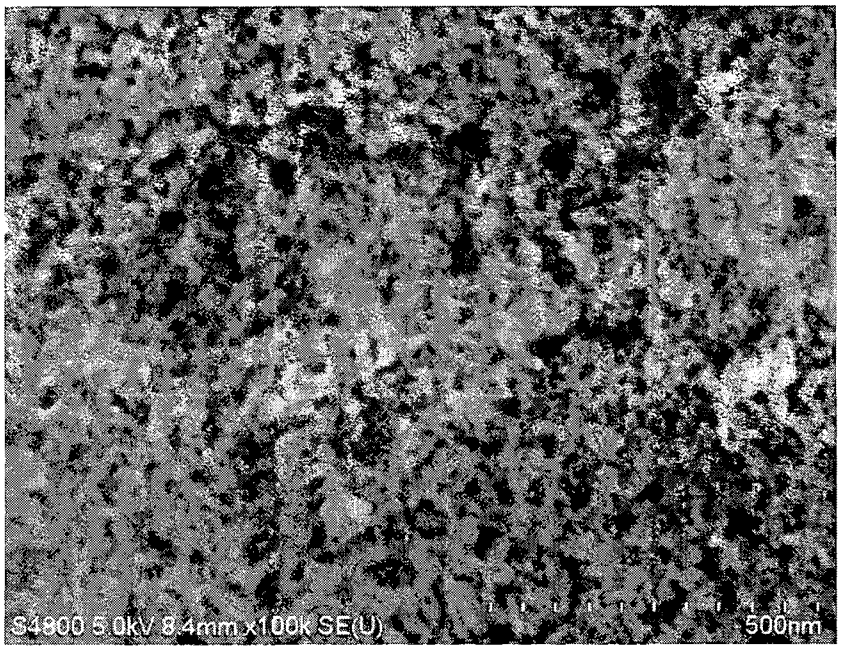
【도 1】



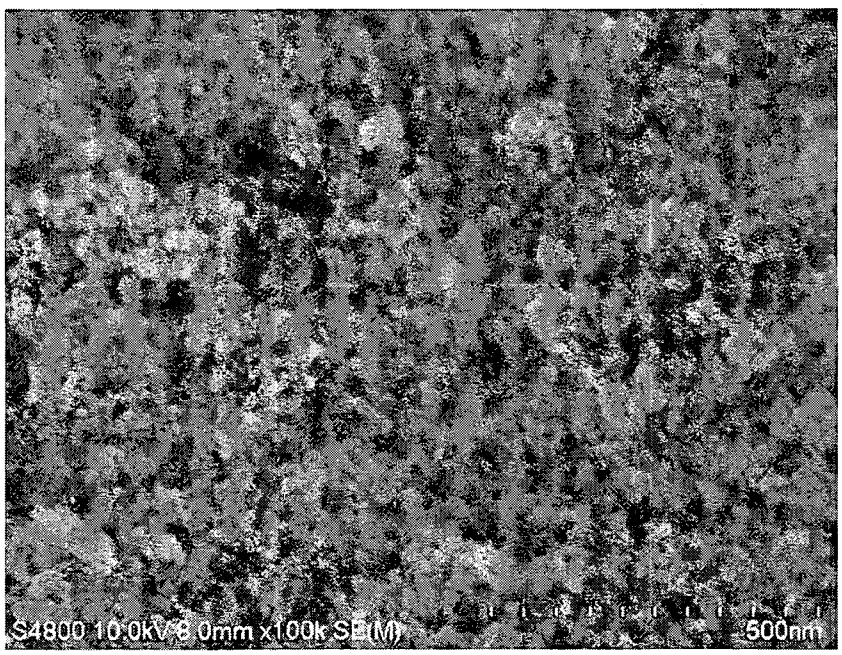
【도 2】



【도 3】


S4800 5.0kV 8.4mm x100k SE(U)
500nm

【도 4】


S4800 10.0kV 8.0mm x100k SE(M)
500nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/001122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/158(2006.01)i, C01B 33/159(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/158; A61K 9/00; E04B 1/80; A61L 27/14; C09D 7/12; C09D 163/00; C01B 33/159

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: nano skeleton precursor, sol-gel reaction, moist gel, polar solvent, catechol series compound, first organic solvent, second organic solvent, aerogel, surface modification

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105038500 A (DANGTU KEHUI TRADE CO., LTD.) 11 November 2015 See abstract; paragraphs [0002], [0006]-[0008]; and claims 1-2.	1-7
Y		8-18
Y	JP 2012-172378 A (TOKUYAMA CORP.) 10 September 2012 See paragraphs [0038]-[0040], [0042].	8-18
X	LI, F. et al., "Dopamine/Silica Nanoparticle Assembled, Microscale Porous Structure for Versatile Superamphiphobic Coating", ACS Nano, 01 February 2016., vol. 10, pages 2910-2921 See abstract; page 2911, right column-page 2912, left column; page 2913, right column; and figure 1.	1-7
X	LEWANDOWSKI, D. et al., "SBA-15 Mesoporous Silica Modified with Gallic Acid and Evaluation of Its Cytotoxic Activity", PLOS ONE, 07 July 2015., vol. 10, no. 7, E0132541, inner pages 1/10-10/10 See abstract; inner pages 3/10-4/10; and figure 1.	1-7
A	KR 10-2015-0118248 A (THE CATHOLIC UNIVERSITY OF KOREA INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 22 October 2015 See the entire document.	1-18

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 APRIL 2018 (20.04.2018)	**20 APRIL 2018 (20.04.2018)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/001122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-514324 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 07 December 1999 See the entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/001122

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 105038500 A	11/11/2015	NONE	
JP 2012-172378 A	10/09/2012	JP 5669617 B2	12/02/2015
KR 10-2015-0118248 A	22/10/2015	KR 10-1654972 B1	07/09/2016
JP 11-514324 A	07/12/1999	EP 0868402 A1	07/10/1998
		EP 0868402 B1	12/01/2000
		JP 4107395 B2	25/06/2008
		US 6017505 A	25/01/2000
		WO 97-13721 A1	17/04/1997

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/001122

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 33/158(2006.01)i, C01B 33/159(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 33/158; A61K 9/00; E04B 1/80; A61L 27/14; C09D 7/12; C09D 163/00; C01B 33/159

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: 나노 골격 전구체, 졸-젤 반응, 습윤 젤, 극성 용매, 카테콜 계열 화합물, 제1 유기 용매, 제2 유기 용매, 에어로젤, 표면 개질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 105038500 A (DANGTU KEHUI TRADE CO., LTD.) 2015.11.11 요약; 단락 [0002], [0006]-[0008]; 및 청구항 1-2 참조.	1-7
Y		8-18
Y	JP 2012-172378 A (TOKUYAMA CORP.) 2012.09.10 단락 [0038]-[0040], [0042] 참조.	8-18
X	LI, F. 등, "Dopamine/Silica Nanoparticle Assembled, Microscale Porous Structure for Versatile Superamphiphobic Coating", ACS Nano, 2016.02.01., 10권, 페이지 2910-2921 초록; 페이지 2911, 우측 칼럼-페이지 2912, 좌측 칼럼; 페이지 2913, 우측 칼럼; 및 도면 1 참조.	1-7
X	LEWANDOWSKI, D. 등, "SBA-15 Mesoporous Silica Modified with Gallic Acid and Evaluation of Its Cytotoxic Activity", PLOS ONE, 2015.07.07., 10권, 7호, E0132541, 내부페이지 1/10-10/10 초록; 내부페이지 3/10-4/10; 및 도면 1 참조.	1-7
A	KR 10-2015-0118248 A (가톨릭대학교 산학협력단) 2015.10.22 전체 문헌 참조.	1-18

☒ 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
2018년 04월 20일 (20.04.2018)	2018년 04월 20일 (20.04.2018)

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

심사관
남의호
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2018/001122

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 11-514324 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1999.12.07 전체 문헌 참조.	1-18

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/001122

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 105038500 A	2015/11/11	없음	
JP 2012-172378 A	2012/09/10	JP 5669617 B2	2015/02/12
KR 10-2015-0118248 A	2015/10/22	KR 10-1654972 B1	2016/09/07
JP 11-514324 A	1999/12/07	EP 0868402 A1	1998/10/07
		EP 0868402 B1	2000/01/12
		JP 4107395 B2	2008/06/25
		US 6017505 A	2000/01/25
		WO 97-13721 A1	1997/04/17