



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월15일

(11) 등록번호 10-2637770

(24) 등록일자 2024년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 13/00 (2018.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(52) CPC특허분류
B01J 13/0091 (2013.01)
C01B 33/1585 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0115669

(22) 출원일자 2021년08월31일

심사청구일자 2021년08월31일

(65) 공개번호 10-2023-0032627

(43) 공개일자 2023년03월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080101264 A*

JP2021514406 A

A New Solventless Process to Hydrophobize
 Silica Powders in Fluidized Beds, AIChE
 Journal, April 2008 Vol. 54, No. 4

A novel process for coating of silica aerogel
 microspheres for controlled drug release
 applications, Microporous and Mesoporous
 Materials 160 (2012) 167-173

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박형호

서울특별시 강남구 압구정로29길 23 현대아파트
208-402

김영훈

경기도 김포시 중봉로58번길 20, 102-1005

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 11 항

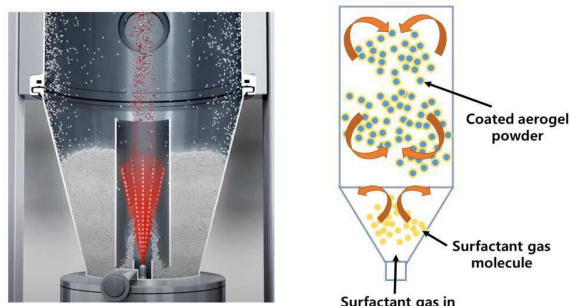
심사관 : 김선희

(54) 발명의 명칭 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법 및 상기 방법으로 제조된 표면 친수화된 에어로겔 입자

(57) 요약

본 발명에 따른 표면 친수화된 에어로겔 입자는 유동층 코팅법을 이용하여 계면활성제를 입자의 외표면에 선택적으로 코팅함에 따라 입자의 내부공극에 계면활성제의 코팅을 방지함으로써, 수용성 바인더와의 분산성 및 혼합성이 우수하면서도 내부 기공 구조에 대한 높은 구조 안정성을 가지는 효과가 있다. 또한 입자에 코팅되는 친수층의 두께 제어가 정밀하며, 도료 조성물에 사용 시 종래 대비 요구 분산성을 유지하면서도 에어로겔 입자의 사용 함량을 극대화할 수 있다. 뿐만 아니라 내부 기공의 높은 구조 안정성을 통해, 상분리 방지 및 가사시간 증가에 의한 높은 상업성 확보와 함께 단열성, 내열성 및 경량성이 우수한 도료를 제공할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01B 33/159 (2013.01)

C09D 5/00 (2019.08)

C09D 7/61 (2018.01)

(72) 발명자

김태희

서울특별시 서대문구 신촌로11길 50, 206호

최하령

서울특별시 강동구 올림픽로 664 대우한강베네시티
102-2204

이규연

서울특별시 송파구 올림픽로 435 파크리오
225-2101

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135252
과제번호	2020R1A5A1019131
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro)(ERC)에어로겔소재연구센터(1/3,1단계)(2020.7.1~2024.2.29)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.07.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

유동층 코팅법을 이용하여 에어로겔 입자의 표면을 가스상의 계면활성제로 코팅하는 표면 처리 단계를 포함하는 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법으로서,

상기 상기 표면 처리 단계는,

상기 에어로겔 입자가 유동하는 유동층 영역에 계면활성제가 기상으로 공급되는 공급 단계; 및

상기 계면활성제가 기체 상태에서 상기 에어로겔 입자의 외표면에 접촉하여 표면 코팅되는 코팅 단계;를 포함 하되,

상기 표면 처리 단계에서,

상기 계면활성제는 상기 에어로겔 입자의 내부공극으로 침투하지 않으며, 상기 내부공극을 이루는 내부면이 소수성 표면을 가지며, 상기 에어로겔 입자의 외표면이 친수성 표면을 가지는 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에어로겔 입자의 내부는 열린 기공을 포함하는 내부공극 구조를 갖는 것인 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 에어로겔 입자는 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 비표면적, 80 % 이상의 기공률 및 0.2 g/cm^3 이하의 밀도 및 100 nm 이하의 내부공극 크기를 가지는 것인 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유동층 영역이 내부에 형성되는 반응부; 및 상기 반응부의 하측과 연결되며, 상기 계면활성제가 공급되는 공급부;를 포함하는 반응 장치를 통해 상기 표면 처리 단계가 수행되며,

상기 표면 처리 단계에서, 기상의 상기 계면활성제가 상기 반응부의 하측에서 상측으로 유입되어 상기 반응부 내부에 유동층 영역을 형성하는 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 유동층 영역에서,
 상기 계면활성제의 유동 선 속도는 10 내지 300 m/s이고,
 상기 에어로겔 입자의 유동 선 속도는 10 내지 300 m/s이며,
 유동온도는 5 내지 100 ℃인 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 계면활성제는 승화 또는 기화 가능한 양이온성 화합물 또는 음이온성 화합물인 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
 상기 계면활성제는 C8-C16 지방족 계면활성제인 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
 상기 에어로겔 입자의 외표면은 수 접촉각이 90 도 이하인 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 에어로겔 입자는 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화주석, 산화갈륨, 산화철, 산화마그네슘, 산화이트륨, 산화인듐, 알루미늄실리케이트, 티타노실리케이트 및 인듐주석산화물 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법.

청구항 13

제1항, 제2항, 제5항, 제7항 내지 제12항 중 어느 한 항의 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법으로 제조되는 표면 친수화된 에어로겔 입자.

청구항 14

제13항의 표면 친수화된 에어로겔 입자 및 분산매를 포함하는 도료.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법 및 상기 방법으로 제조된 표면 친수화된 에어로겔 입자에 관한 것으로, 상세하게는, 구조 안정성이 높고 분산성이 우수한 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법 및 상기 방법으로 제조된 표면 친수화된 에어로겔 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

에어로겔(Aerogel)은 나노기공구조로 인한 넓은 비표면적, 낮은 밀도, 높은 내열성과 높은 열안정성 등의 획기적인 특성으로 인해 차세대 소재로 각광받아 왔다. 물유리를 기반으로 하는 실리카 에어로겔은 내부의 90% 이상이 공기로 이루어진 물질로, 건조 및 소성 과정에서 기체 및 액체 사이 계면의 힘에 의한 구조의 변형

없이 모세관력에 의해 물질 내부의 용매가 소멸되어 만들어진다. 따라서 일반적인 건조 과정을 거친 물질과 다르게 자체 구조를 그대로 유지하면서도 내부에 많은 기공을 가지는 물질이다. 이러한 특성으로 인해 에어로겔은 수 백 m^2/g 이상의 비표면적과 90% 이상의 높은 기공율, 그리고 $0.003\sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ 의 매우 낮은 밀도를 가지는 초경량 다공성 나노 소재로 주목받아 왔다. 또한 에어로겔은 $0.013\sim 0.04 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 의 매우 낮은 열전도율을 가져 단열성이 매우 우수한 소재로 사용되고 있다. 하지만 높은 기공률로 인하여 기계적인 강도가 매우 취약하여 실질적인 적용에 한계가 있다.

[0003] 에어로겔은 비용절감을 위해 주로 상압건조를 통해 소수화된 분말 형태로 생산되며, 이를 다양한 단열 소재에 적용하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만 소수성의 에어로겔 분말은 친유성 바인더와 혼합 시 분산성이 좋은 장점이 있으나, 친유성 바인더와 혼합할 경우 기공구조의 붕괴로 인해 에어로겔의 단열성을 유지하지 못하는 한계가 있다.

[0004] 소수성의 에어로겔 분말과 친수성 바인더의 혼합은 에어로겔의 단열 특성 확보가 가능하지만 표면 특성 차이로 혼합 및 분산이 힘들다는 단점이 존재한다. 이는 에어로겔이 소수성의 표면을 보유하여 친수성의 수지와 혼합하기가 어려운 것에 기인한다. 따라서 이를 해결하기 위한, 종래의 에어로겔의 혼합 방법으로는 열처리를 통한 친수성 실리카 에어로겔화, 친수-소수성 기능기를 모두 포함하고 있는 알코올, 계면활성제, 친수성 폴리머를 이용한 친수성 수지와의 혼합 등이 있다. 종래의 기술에서 기존 에어로겔과 바인더의 복합화 시에 단열재에 삽입된 에어로겔이 유실되는 현상이 발생하고, 열전도도를 조절하기 위해 원하는 만큼의 에어로겔을 삽입하지 못하며, 기공 내로 바인더 혹은 첨가물이 삽입되어 높은 기공 특성 및 낮은 열전도도 특성을 유지하지 못하는 문제가 발생한다.

[0005] 에어로겔은 주로 수지를 혼합하여 액체 형태의 단열 도료로서 산업 현장에서 많은 부분을 차지하는 파이프, 밸브뿐만 아니라 저장탱크, 열교환기, 압력용기, 스팀라인 등의 수송을 위한 부품들에 적용이 되고 있고, 대부분의 산업 설비는 복잡하고 정교한 모양을 가지고 있기 때문에 도료 형태의 단열 소재 적용이 필수적이다.

[0006] 따라서 에어로겔을 도료에 적용하기 위하여, 친수성 부분과 소수성 부분을 갖는 계면활성제를 통해 에어로겔의 혼합성 및 분산성을 높이하고자 하는 연구가 최근 진행되고 있다. 하지만 액상의 계면활성제는 소수성의 에어로겔 내부 기공구조에 침투하여 기공구조를 붕괴시키고 단열성을 저하시키는 단점이 있다. 이러한 계면활성제의 단점을 보완하기 위해 소수성 에어로겔 분말과 친수성의 바인더를 물리적인 고속 혼합을 통해 분산을 시키는 연구가 진행된 바 있지만, 물리적인 혼합으로는 분산성의 확보가 불가능하고 단시간 내에 상분리가 진행되는 문제가 있어 가사시간(pot-life)가 짧아진다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1268396호 (2013.05.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 에어로겔 입자의 내부공극에 친수층을 형성하지 않으면서 동시에 상기 입자의 외표면에 친수층이 형성됨에 따라 수용성 바인더와의 분산성 및 혼합성이 우수하면서도 내부 기공 구조에 대한 높은 구조 안정성을 가지는 표면 친수화된 에어로겔 입자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 입자의 외표면에만 선택적으로 친수층을 코팅할 수 있을 뿐만 아니라, 입자에 코팅되는 친수층의 두께 제어가 정밀한 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 에어로겔 입자의 표면 친수화를 통해 도료 조성물에 적용 시 종래 대비 요구 분산성을 유지하면서도 에어로겔 입자의 사용 함량을 극대화할 수 있으며, 내부 기공의 높은 구조 안정성과, 상분리 방지 및 가사시간 증가에 의한 높은 상업성 확보와 함께 단열성, 내열성 및 경량성이 우수한 도료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명에 따른 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법은 유동층 코팅법을 이용하여 에어로겔 입자의 표면을 가스상의 계면활성제로 코팅하는 표면 처리 단계를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 에어로겔 입자의 내부는 열린 기공을 포함하는 내부공극 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 표면 친수화된 에어로겔 입자는, 열린 기공을 포함하는 내부공극을 가지는 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 외표면부에 코팅되며, 계면활성제로 형성되는 친수성층;을 포함하며, 상기 코어 입자의 내부공극을 이루는 내부 면이 소수성 표면을 가질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 표면 처리 단계에서, 상기 계면활성제는 상기 에어로겔 입자의 내부공극으로 침투하지 않는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 표면 처리 단계를 거쳐 수득되는 친수화된 에어로겔 입자는 내부공극을 이루는 내부면이 소수성 표면을 가질 수 있으며, 상기 입자의 외표면이 친수성 표면을 가질 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 에어로겔 입자는 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 비표면적, 80 % 이상의 기공률, $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이하의 밀도 및 100 nm 이하의 내부공극 크기를 가질 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 표면 처리 단계는, 상기 에어로겔 입자가 유동하는 유동층 영역에 계면활성제가 기상으로 공급되는 공급 단계; 및 상기 계면활성제가 기체 상태에서 상기 에어로겔 입자의 외표면에 접촉하여 표면 코팅되는 코팅 단계;를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 유동층 영역이 내부에 형성되는 반응부; 및 상기 반응부의 하측과 연결되며, 상기 계면활성제가 공급되는 공급부;를 포함하는 반응 장치를 통해 상기 표면 처리 단계가 수행될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 표면 처리 단계에서, 기상의 상기 계면활성제가 상기 반응부의 하측에서 상측으로 유입되어 상기 반응기 내부에 유동층 영역을 형성할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 유동층 영역에서, 상기 계면활성제의 유동 선 속도는 10 내지 300 m/s 일 수 있고, 상기 에어로겔 입자의 유동 선 속도는 10 내지 300 m/s일 수 있으며, 유동온도는 5 내지 100 °C일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 계면활성제는 승화 또는 기화 가능한 양이온성 화합물 또는 음이온성 화합물일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 계면활성제는 C8-C16 지방족 계면활성제일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 에어로겔 입자의 외표면은 수 접촉각이 90 도 이하일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 에어로겔 입자는 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화주석, 산화갈륨, 산화철, 산화마그네슘, 산화이트륨, 산화인듐, 알루미늄실리케이트, 티타노실리케이트 및 인듐주석산화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 도료는 상기 에어로겔 입자 및 분산매를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 표면 친수화된 에어로겔 입자는 입자의 내부공극에 친수층을 형성하지 않으면서 동시에 입자의 외표면에 친수층이 형성됨에 따라 수용성 바인더와의 분산성 및 혼합성이 우수하면서도 내부 기공 구조에 대한 높은 구조 안정성을 가지는 효과가 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법은 입자의 외표면에만 선택적으로 친수층을 코팅할 수 있을 뿐만 아니라, 입자에 코팅되는 친수층의 두께 제어가 정밀한 효과가 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 표면 친수화된 에어로겔 입자는 도료 조성물에 사용 시 종래 대비 요구 분산성을 유지하면서도 에어로겔 입자의 사용 함량을 극대화할 수 있으며, 내부 기공의 높은 구조 안정성을

통해, 상분리 방지 및 가사시간 증가에 의한 높은 상업성 확보와 함께 단열성, 내열성 및 경량성이 우수한 도료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 기상의 계면활성제를 통한 에어로겔 입자의 표면개질 메커니즘을 모식화하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 에어로겔 입자의 표면 친수화 수단을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 유동층 코팅법을 이용하여 에어로겔 입자의 표면에 가스상의 계면활성제가 코팅되는 원리를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 친수화된 에어로겔 입자의 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR spectroscopy) 스펙트럼과 광학 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법 및 상기 방법으로 제조된 표면 친수화된 에어로겔 입자를 상세히 설명한다.

[0031] 본 명세서에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0034] 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0035] 본 명세서에서 언급되는 ‘포함한다’는 ‘구비한다’, ‘함유한다’, ‘가진다’, ‘특징으로 한다’ 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0036] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 별다른 정의가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0037] 본 명세서에서 언급되는 “층” 또는 “막”의 용어는 각 재료가 연속체(continuum)를 이루며 폭과 길이 대비 두께가 상대적으로 작은 디멘전(dimension)을 가짐을 의미하는 것이다. 이에 따라, 본 명세서에서 “층” 또는 “막”의 용어에 의해, 2차원의 편평한 평면으로 해석되어서는 안 된다.

[0039] 에어로겔(Aerogel) 입자의 표면에 계면활성제(Surfactant)를 코팅하는 종래의 친수화 방법은 액상의 계면활성제를 이용하여 코팅하는 수단이 사용됨으로써 에어로겔 입자의 내부 기공까지 액상의 계면활성제가 침투하여 내부 기공이 붕괴되고 구조 안정성이 저하되며 단열성이 떨어지는 한계가 있었다.

[0040] 이에, 본 발명에서는 소수성을 갖는 에어로겔 입자의 표면에 기상화된 계면활성제를 유동층(Fluidized bed) 영역에서 짧은 시간 접촉 및 도포하여 에어로겔 입자의 외부 표면만 선택적으로 친수화시키는 수단을 통해 수용성 물질(바인더)과의 분산성 및 혼합성을 높인다. 따라서 본 발명에 따른 방법으로 제조된 표면 친수화된 에어로겔 입자는 수용성 바인더와의 분산성 및 혼합성이 우수하면서도 내부 기공 구조에 대한 높은 구조 안정성을 가지는 효과가 있다. 또한 도료 조성물에 적용 시 종래 대비 요구 분산성을 유지하면서도 에어로겔 입자의 사용 함량을 극대화할 수 있다. 뿐만 아니라 내부 기공의 높은 구조 안정성을 통해, 상분리 방지 및 가사시간(pot-life) 증가에 의한 높은 상업성 확보와 함께 단열성, 내열성 및 경량성이 우수한 도료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0041] 이하, 본 발명에 따른 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법을 구체적으로 설명한다.

- [0042] 본 발명에 따른 에어로겔 입자의 표면 친수화 방법은 유동층 코팅법을 이용하여 에어로겔 입자의 표면을 가스상의 계면활성제로 코팅하는 표면 처리 단계를 포함한다.
- [0043] 상기 ‘유동층 코팅법’은 피도포 물질이 유동층 영역에서 유동하는 상태에서 도포 물질이 상기 피도포 물질의 표면에 접촉하여 코팅되는 수단으로서, 본 발명에서는 유동층 영역에서 에어로겔 입자의 표면에 계면활성제가 코팅된다. 본 발명에서는 피도포 물질인 에어로겔 입자에 도포물질로 계면활성제를 사용할 경우, 계면활성제가 에어로겔 입자의 내부 공극에는 침투하지 못하고 입자의 외부 표면에만 선택적으로 코팅되는 새로운 효과가 구현된다. 비교적 높은 분자량을 가지는 화합물인 계면활성제는 통상적인 코팅 수단으로 액상의 상태에서 에어로겔 입자의 표면에 접촉할 경우, 에어로겔 입자의 외부 표면뿐만 아니라 내부 기공까지 액상의 계면활성제가 침투하여 내부 기공을 이루는 내부 표면까지 코팅된다. 따라서 소수성의 내부 표면도 친수화됨으로써 기공 구조에 대한 안정성이 현저히 저하되며, 이에 따라 비표면적 저하, 기공률 저하, 내구성 저하 등의 문제가 발생하고, 도료에 적용 시 친수화 전 에어로겔 입자의 단열 특성을 만족할 수 없다.
- [0044] 이에 반해, 유동층 영역에서 기상의 계면활성제가 에어로겔 입자의 표면에 접촉할 경우, 낮은 표면 에너지를 가지는 소수성 에어로겔 입자의 표면에만 계면활성제가 증착되며, 나노 사이즈의 내부 기공으로는 침투가 불가능하여 에어로겔 입자의 외부 표면에만 선택적으로 코팅된다. 따라서 에어로겔 입자의 내부 공극의 면은 코팅 전 초기 에어로겔 입자의 상태와 실질적으로 동일한 소수성 표면을 갖는다. 이는 초기 안정성이 높은 내부 기공 구조를 그대로 확보할 수 있으면서 동시에 친수성 매질에 대한 분산성 및 혼합성도 함께 확보할 수 있는 기술이다.
- [0045] 이와 같이, 유동층 반응 영역에서 기상으로 계면활성제를 에어로겔 입자에 접촉시키는 수단을 사용할 경우, 에어로겔 입자의 기공은 그대로 보존하면서 입자의 외부 표면만 선택적으로 소수성에서 친수성으로 표면 개질된다. 이를 통해 제조된 에어로겔 입자는 도료에 적용 시 혼합 및 분산에 소요되는 시간 및 비용을 최소화할 수 있고, 상분리를 막아 저장 안정성이 현저히 향상된다. 또한 본 발명에 따른 방법으로 친수화된 에어로겔 입자는 도료 적용 시 에어로겔 입자의 사용 함량을 종래 대비 크게 증가시키고, 교반 속도 및 강도를 크게 증가시키더라도 에어로겔 입자의 기공 구조가 붕괴되지 않는다. 따라서 본 발명에 따른 방법으로 표면 친수화된 에어로겔 입자를 통해 단열성, 내열성 및 경량성이 우수한 도료 및 도막을 제공할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 표면 친수화된 에어로겔 입자는 내부공극을 가지는 내부기공 구조를 가지며, 구체적으로, 입자의 내부는 열린 기공을 포함하는 내부공극 구조를 갖는 것일 수 있다. 상기 열린 기공은 예컨대 penetrating pore, link-bottle pore 등의 다양한 형태의 것일 수 있다. 상세하게는, 상기 에어로겔 입자는 열린 기공을 포함하는 내부공극을 가지는 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 외표면부에 코팅되며, 계면활성제로 형성되는 친수성층;을 포함할 수 있다. 이때 친수성층은 상기 표면 처리 단계에서, 유동층 영역에서 기상의 계면활성제가 코팅되어 형성되는 층이며, 상기 코어 입자의 내부공극을 이루는 내부 면이 소수성 표면을 가진다.
- [0047] 전술한 바와 같이, 유동층 영역에서 계면활성제를 기상으로 코팅하는 표면 처리 단계를 통해, 계면활성제가 에어로겔 입자의 내부공극으로 침투하지 않아, 내부공극을 이루는 면이 초기와 실질적으로 동일한 소수성 표면을 가진다. 따라서 코팅 전 초기 에어로겔 입자의 내부 기공 구조의 높은 안정성을 그대로 보존할 수 있다. 이와 같은 표면 처리 단계를 거쳐 획득되는 친수화된 에어로겔 입자는 내부공극을 이루는 내부면이 소수성 표면을 가질 수 있으며, 상기 입자의 외표면이 친수성 표면을 가질 수 있다.
- [0048] 내부공극을 형성하는 내부면이 소수성 표면인 에어로겔 입자는 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 비표면적, 80 % 이상의 기공률, $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이하의 밀도 및 100 nm 이하의 내부공극 크기를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 에어로겔 입자는 50 내지 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$, 100 내지 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$, 300 내지 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 500 내지 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적, 80 내지 99 %, 85 내지 99 %, 90 내지 99 % 또는 95 내지 99 %의 기공률, 0.001 내지 $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, 0.01 내지 $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, 0.03 내지 $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 또는 0.05 내지 $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 밀도 및 1 내지 100 nm의 내부공극 크기를 가질 수 있다.
- [0049] 상기 표면 처리 단계를 더 구체적으로 설명하면, 상기 표면 처리 단계는, 상기 에어로겔 입자가 유동하는 유동층 영역에 계면활성제가 기상으로 공급되는 공급 단계; 및 상기 계면활성제가 기체 상태에서 상기 에어로겔 입자의 외표면에 접촉하여 표면 코팅되는 코팅 단계;를 포함할 수 있다. 상기 공급 단계를 통해 계면활성제는 기체 상태로 유동층 영역에 공급되며, 상기 유동층 영역에서 유동하는 에어로겔 입자는 기체 상태의 상기 계면활성제와 접촉하는 코팅 단계가 수행된다. 이때 코팅 단계에서 기상의 계면활성제는 에어로겔 입자의 내부

공극으로는 침투하지 못하고 외부 표면에만 선택적으로 코팅된다.

[0050] 상기 표면 처리 단계를 실질적으로 수행하기 위해 유동층 반응기(Fluidized bed reactor)를 사용할 수 있으며, 일 예로, 상기 유동층 반응기는 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 유동층 영역이 내부에 형성되는 반응부; 및 상기 반응부의 하측과 연결되며, 상기 계면활성제가 공급되는 공급부;를 포함하는 반응 장치를 통해 상기 표면 처리 단계가 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 표면 처리 단계에서, 기상의 상기 계면활성제가 상기 반응부의 하측에서 상측으로 유입되어 상기 반응부 내부에 유동층 영역을 형성할 수 있다. 캐리어 가스를 상기 반응부 내 유동층 영역으로 공급하여 에어로겔 입자를 유동시켜 유동층 영역을 형성할 수 있으며, 상기 유동층 영역에 기체 상태의 계면활성제를 공급하여 코팅이 수행될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 반응기는 계면활성제를 기화 또는 승화시켜 기상의 계면활성제를 상기 반응부로 공급하는 계면활성제 가열부를 더 포함할 수 있다. 통상 계면활성제는 상온에서 고체이므로, 상기 계면활성제 가열부는 계면활성제를 기상화시켜 상기 반응부에 공급할 수 있도록 열처리 수단을 구비하여 기상의 계면활성제를 상기 반응부로 공급할 수 있다.

[0052] 상기 표면 처리 단계에서, 계면활성제 및 에어로겔 입자의 유동 속도는 에어로겔 입자의 외부 표면에만 선택적으로 계면활성제가 코팅될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 상기 유동층 영역에서, 상기 계면활성제의 유동 선 속도는 10 내지 300 m/s 또는 30 내지 250 m/s일 수 있고, 상기 에어로겔 입자의 유동 선 속도는 10 내지 300 m/s 또는 30 내지 250 m/s일 수 있다.

[0053] 상기 표면 처리 단계에서, 유동온도는 에어로겔 입자의 외부 표면에만 선택적으로 계면활성제가 코팅될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 5 내지 100 °C, 15 내지 80 °C 또는 25 내지 70 °C일 수 있다.

[0054] 상기 표면 처리 단계에서, 유동시간, 즉, 도포시간은 에어로겔 입자 및 계면활성제의 공급속도, 공급량, 요구 도포 두께 등을 고려하여 적절히 설정될 수 있으며, 에어로겔 입자의 외부 표면에만 선택적으로 계면활성제가 코팅될 수 있을 정도라면 무방하다. 구체적인 일 예로, 도포시간은 예컨대 10 내지 1,200 초일 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0055] 상기 계면활성제는 유동층 영역에서 기상으로 공급되어 에어로겔 입자의 표면에 친수성층을 형성할 수 있는 것이라면 무방하며, 예를 들어 승화 또는 기화 가능한 양이온성 화합물, 음이온성 화합물, 양성 화합물 중 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 계면활성제는 탄소수 C8-C16 의 지방족 계면활성제일 수 있으며, 구체적으로, 탄소수 C12-C16의 지방족 이온성 계면활성제일 수 있다. 보다 구체적으로, 음이온성 계면활성제는 지방산이온, 황산이온, 아황산이온 및 인산이온 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 음이온기를 가질 수 있으며, 양이온성 계면활성제는 암모늄이온 등의 양이온기를 가질 수 있다. 또한 이온성 계면활성제의 반대이온(counter-ion)으로는 알칼리금속 또는 할로젠족 원소일 수 있다.

[0056] 상술한 바와 같이, 상기 에어로겔 입자의 내부 기공을 이루는 내부 면은 소수성 표면을 가지며, 입자의 외부 면은 친수성 표면을 가진다. 구체적인 일 예로, 친수성 표면으로 개질되기 전의 외부 면은 수 접촉각이 90 도 초과, 구체적으로 150 도 초과, 보다 구체적으로 170 도 초과의 소수성 표면을 가질 수 있다. 반면, 상기 친수성 표면으로 개질된 외부 면은 수 접촉각이 90 도 이하, 구체적으로 150 도 이하, 보다 구체적으로 170 도 이하의 친수성 표면을 가질 수 있다. 즉, 상기 코어 입자의 내부면은 계면활성제의 친수성층이 코팅되지 않은 것을 의미한다.

[0057] 상기 에어로겔 입자는 앞서 설명한 바와 같이, 내부공극을 가지는 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 외 표면에 코팅되며, 계면활성제로 형성되는 친수성층;으로 이루어질 수 있으며, 이때 상기 코어 입자의 내부공극을 이루는 내부 면이 소수성 표면을 가진다.

[0058] 상기 친수성층의 평균두께는 에어로겔 입자가 친수성 매질에 분산 시 높은 혼합성 및 분산성을 가지도록 할 정도라면 크게 제한되지 않으나, 일 예로 10 nm 이하, 구체적으로 0.1 내지 10 nm일 수 있다.

[0059] 상기 코어는 소수성인 것이라면 다양한 조성 및 조성비를 가져도 무방하다. 구체적인 일 예로, 상기 에어로겔 입자, 구체적으로 상기 코어는 이산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화주석(SnO_2), 산화칼슘(CaO), 산화철(Fe_2O_3 , Fe_3O_4), 산화마그네슘(MgO), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화인듐(In_2O_3), 알루미늄실리케이트(Aluminosilicate), 티타노실리케이트(Titanosilicate) 및 인듐주석산화물(Indium tin oxide, ITO) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 다양한 조성의 소수성 물질이 사용될 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되어

해석되는 것은 아니다.

[0060] 상기 에어로겔 입자의 평균입경은 통상 알려진 에어로겔 입자의 입경을 가질 수 있으며, 예를 들어 평균입경이 0.01 내지 50 μm , 구체적으로, 0.05 내지 10 μm 일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0061] 본 발명에 따른 방법으로 표면 친수화된 에어로겔 입자는 에어로겔 내 기공 구조에 의한 특성을 이용하는 분야라면 다양한 분야에 적용될 수 있다. 예를 들어, 고온이 요구되는 극한환경에서 가용될 수 있는 세라믹 기반 내화 단열용 도료로서 단열, 경량, 내열, 내식 등의 다양한 특성을 가지는 단열 소재로 사용될 수 있다.

[0062] 즉, 본 발명은 상기 방법으로 표면 친수화된 에어로겔 입자를 포함하는 도료 조성물을 제공할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 도료 조성물은 베이스 수지 및 상기 에어로겔 입자를 포함할 수 있으며, 이 외에 다양한 첨가제를 더 포함할 수 있음은 물론이다. 구체적인 일 예로, 상기 도료 조성물의 조성비는 크게 제한되는 것은 아니며, 예컨대 도료 조성물은 고형분 기준으로 베이스 수지 40 내지 95 중량% 및 상기 에어로겔 입자 5 내지 60 중량%를 포함할 수 있다. 첨가제를 더 포함할 경우, 베이스 수지 35 내지 94 중량%, 상기 에어로겔 입자 5 내지 60 중량% 및 첨가제 0.01 내지 5 중량%를 포함할 수 있다.

[0063] 상기 베이스 수지는 도료 분야에서 사용되는 통상적인 바인더가 사용될 수 있으며, 예컨대 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 우레탄계 수지, 우레아계 수지, 에폭시계 수지, 에스테르계 수지 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0064] 상기 첨가제는 요구 기능의 부여 또는 향상을 위한 것이라면 다양한 것들이 사용될 수 있으며, 예를 들어 조막제, 분산제, 강도 증진제, 충전제, 증점제, 점도 안정화제, 소포제, 방부제, 항균제, 침강방지제, 동결방지제 및 pH 조절제 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0065] 이와 같이, 에어로겔 입자의 표면 친수화 수단을 통해 내부 기공 특성으로부터 기인하는 효과를 이용하는 도료에 사용될 수 있으며, 친수성 바인더와의 분산성 및 복합 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 도료에 적용 시 에어로겔 입자의 함량 향상을 통해 에어로겔 입자만 가질 수 있는 다양한 잠재 특성을 구현하여 고온 안정성, 내식성, 단열성 등을 극대화하고 단열 도료의 대량 생산을 가능하게 하여 기존의 복합 기술이 구현하지 못했던 극한 물성을 효과적으로 제시할 수 있다. 또한, 이렇게 극대화된 물성을 통해 육상 플랜트뿐만 아니라 해양, 선박 플랜트, 우주 등의 다양한 환경 분야로의 진출이 가능한 고온 액상 단열 소재로서 도약할 기반을 마련할 수 있다. 기존의 단열재에 에어로겔이 포함된 액상형태의 단열 소재를 적용하여 난연성뿐만 아니라 단열성도 극대화하는 소재로 건축물 시장에도 진입하여 시장 진입 분야를 확대해 나갈 수 있다. 에어로겔 기반의 저온 및 고온용 단열 소재를 기존 단열재가 적용되기 어려운 부위에 시공하거나 대체 및 보완용으로 판매됨에 따라 해당 소재 개발에 따른 경제적 가치는 산술 할 수 없을 정도로 클 것이며, 국가 과학기술 전략 분야에도 크게 기여할 수 있다.

[0067] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0068] 도 3과 같은 순환유동층 반응기의 내부에 에어로겔 입자(조성 : SiO_2 , 비표면적 : $600 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공률 : 97 %, 밀도 : 0.07 g/cm^3)를 장입하고, 반응기의 하부로부터 설폰네이트기를 함유하는 음이온 계면활성제인 라우릴황산나트륨(SLS)을 기상으로 공급하여 에어로겔 입자의 표면에 계면활성제를 코팅하였다.

[0069] 구체적으로, 진공 오븐에서 건조를 시킨 상기 에어로겔 입자 1.5 kg을 상기 반응기 내에 충전시키고, 진공 펌프로 30 분 동안 약 1.3 Pa까지 진공을 건다. 이후 일정 압력을 유지하면서 원하는 유량을 질량흐름제어기를 이용하여 유입시키고 반응기와 유입 불순물들을 제거하기 위해 10 분 동안 비활성(아르곤) 기체를 흘린다. 그리고 반응기 내 유동온도가 65°C 가 되도록 유지하면서 상기 에어로겔 입자의 유동 선 속도가 200 m/s 가 되도록 조절하고, 기상화된 계면활성제를 200 m/s 의 유동 선 속도로 공급하였다. 이와 같은 방법을 통해 기체 상태로 공급되는 계면활성제는 에어로겔 입자의 외부 표면에 접촉하여 표면 코팅이 수행되었다.

실시예 2

[0070] 실시예 1에서 음이온 계면활성제 대신 암모늄기를 함유하는 양이온 계면활성제인 브롬화 도데실트리메틸암모늄(CTAB)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅을 수행하였다.

실시예 3

[0071] 실시예 1에서 SiO₂ 대신 TiO₂ 조성을 가지는 에어로겔 입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅을 수행하였다.

[0072] [비교예 1]

[0073] 실시예 1에서 유동층 반응기를 사용하지 않고 통상적인 방법으로 계면활성제를 액상으로 에어로겔 입자에 접촉시켜 코팅한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에어로겔 입자의 표면에 계면활성제를 코팅하였다.

[0074] 상기 계면활성제로 Span 80(HLB : 4.5)이 사용되었으며, 상기 계면활성제를 액상 내 균일하게 분산시키기 위하여 n-Hexane 용매에 계면활성제를 3 중량% 농도로 희석하여 계면활성제 용액을 준비한 후, 이 용액에 상기 에어로겔 입자를 첨가하고 일정 시간 동안 교반기로 교반하여 계면활성제 분자들이 에어로겔 내 흡착되도록 하였다. 이와 같은 방법으로 표면 처리된 에어로겔 입자 분말을 60 ℃로 예열된 건조기에서 6 시간 동안 건조시켜 최종적으로 표면 처리된 건조 에어로겔 분말을 수득하였다.

<FT-IR 분석>

[0077] 실시예 1의 계면활성제가 코팅된 에어로겔 입자와 대조군으로 실시예 1에서 코팅 처리되기 전의 아무 처리되지 않은 초기 에어로겔 입자에 대하여, 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR spectroscopy)법을 이용하여 계면활성제 코팅 유무를 분석하였다.

[0078] 구체적으로, 도 2는 실시예 1의 계면활성제가 코팅된 에어로겔 입자와 아무 처리되지 않은 초기 에어로겔 입자(대조군)에 대한 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼이다. 도 2의 스펙트럼을 참조하면, 표면 친수화 처리된 실시예 1의 경우는 표면 친수화 처리되지 않은 경우인 대조군과 비교하여 700-800 cm⁻¹, 1,300-1,400 cm⁻¹ 그리고 2,800-3,000 cm⁻¹에서 피크(CH₃기)가 감소됨에 따라 700-800 cm⁻¹, 1,600-1,700 cm⁻¹ 그리고 3,200-3,500 cm⁻¹에서 피크(OH기)가 현저히 증가됨을 확인할 수 있다. 따라서 에어로겔 입자의 표면에 계면활성제가 코팅층을 형성하여 존재함을 알 수 있다.

<광학적 특성분석>

[0081] 실시예 1의 계면활성제가 코팅된 에어로겔 입자를 육안으로 관찰하여 광학적 특성을 분석하였다.

[0082] 도 3의 우측에 도시된 이미지를 참조하면, 계면활성제로 처리되지 않은 에어로겔 입자는(Unmodified aerogel)는 투명하였으나, 실시예 1의 경우(Modified aerogel)는 불투명하였다.

<내부 면의 계면활성제 코팅 유무>

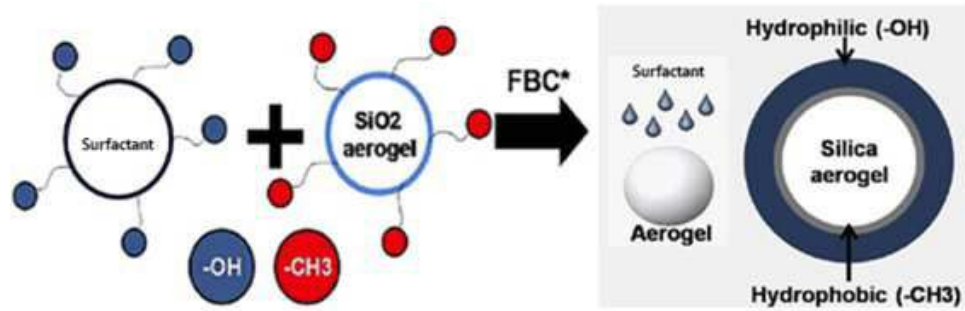
[0085] 실시예 1 및 비교예 1의 표면 친수화된 에어로겔 입자의 내부 면으로의 계면활성제 침투 유무를 확인하였다.

[0086] 그 결과, 액상으로 계면활성제가 에어로겔 입자에 접촉하여 표면 친수화된 비교예 1의 경우는 입자의 외부 면 및 내부 면 모두 계면활성제가 코팅되어 있음을 확인하였다. 에어로겔 입자의 내부 면으로의 계면활성제 침투 여부를 파악 하고자 밀도 및 BET 분석을 실시하여 에어로겔 기공 구조 보존을 파악하였다. 비교예 1의 경우 밀도는 0.19 g/cm₃(기공률: 93%)로 증가되었으며 비표면적은 482 m²/g을 보유하였다. 이와 같이 유동층 반응기를 사용하지 않고 액상으로 에어로겔 입자 표면에 계면활성제를 코팅하는 경우 균일한 분산을 위하여 용매에 희석을 통하여 진행하게 되는데, 이때 에어로겔 입자의 기공 내부까지 분포되어 있는 용매가 건조되면서 친수화된 에어로겔 기공구조의 붕괴가 야기됨을 알 수 있다. 반면, 유동층 영역 내에서 기상으로 계면활성제가 에어로겔 입자에 접촉하여 표면 친수화된 실시예 1의 경우는 에어로겔 입자의 외부 표면에 계면활성제가 5 nm 이하 수준으로 친수성층이 형성되어 있음에도, 내부면에는 상기 계면활성제에 의한 친수성층이 실질적으로 형성되

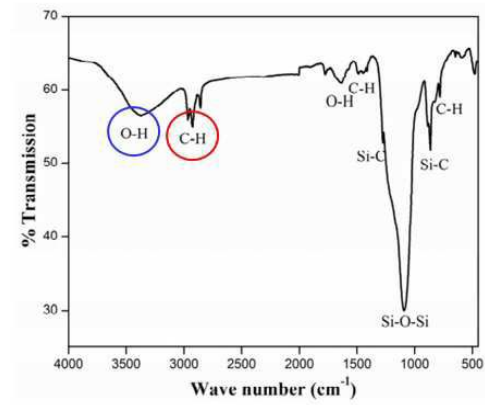
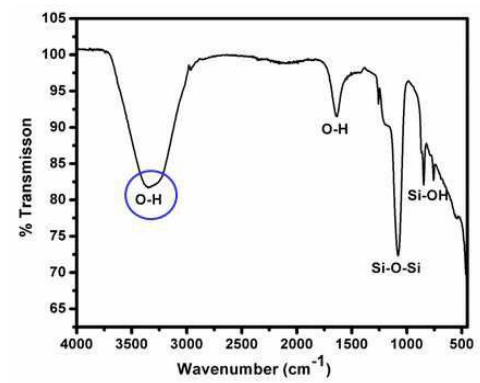
지 않음을 확인하였다. 따라서 표면 처리 전 에어로겔 입자의 초기 높은 구조 안정성을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

