(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0109598
(43) 공개일자 2011년10월06일

(51) Int. Cl.
C04B 35/66 (2006.01) *B01F 17/52* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0029391
(22) 출원일자 2010년03월31일
심사청구일자 2010년03월31일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
황규홍
경상남도 진주시 주약동156 한주럭키타운 5-1105
주기태
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
황주명, 위병갑, 성정현

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제

(57) 요 약

본 발명은 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 내화성을 갖는 세라믹 물질로 이루어진 캐리어 입자; 상기 캐리어 입자와 결합된 유기질 혼화제; 및 상기 캐리어 입자와 유기질 혼화제를 결합시키기 위한 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 포함하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제에 관한 것이다. 본 발명의 입자상 분산제는 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 사용함으로써 세라믹 캐리어 입자에 고기능성 유기질 혼화제를 고농도로 부착시킬 수 있으며, 이러한 입자상 분산제를 이용함으로써 캐스터블 내화물의 미분부 조성물 중에 혼화제의 분산을 향상시켜 균일하게 분산시킬 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

정두화

경상북도 포항시 남구 연일읍 유강리 유강우방타운 102동 802호

박상환

서울특별시 강남구 일원본동 삼호아파트 111-1101

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2M23830-09-124

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 신재생에너지

연구과제명 가스화 조건에서 코팅 내화재의 내침식성 및 내마모도 조사(1차년도)

기여율

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2009년 4월 1일~2010년 3월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

내화성을 갖는 세라믹 물질로 이루어진 캐리어 입자;

상기 캐리어 입자와 결합된 유기질 혼화제; 및

상기 캐리어 입자와 유기질 혼화제를 결합시키기 위한 알칼리 또는 알칼리토류 황산염

을 포함하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 캐리어 입자는 알루미나, 마그네시아, 크로미아, 지르코니아, 실리카, 플라이애시, 메타카올린, 슬래그 및 실리카흄 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 캐리어 입자는 캐스터블의 미분부 조성물 중에서 사용되는 시멘트의 입자경 중앙값(Median particle size)의 1/10 내지 1/2 범위의 입자경 중앙값을 갖는 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 황산염은 황산나트륨, 황산칼슘, 황산칼륨, 황산리튬, 황산마그네슘, 황산바륨 및 황산스트론튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 황산염은 상기 캐리어 입자에 대하여 5 부피% 이하의 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기질 혼화제는 상기 캐리어 입자에 대하여 10 ~ 30 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기질 혼화제는 유동학적 특성 개질제(rheological property modifier), 응결 개질제(set modifier), 공기 동반제(air entraining agent)를 포함하는 계면활성제 및 경화된 캐스터블의 성질을 변형시키는 혼화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제.

청구항 8

캐리어 입자와 유기질 혼화제를 공동 밀링함으로써 유기질 혼화제를 캐리어 입자에 결합시키는 단계를

포함하며,

상기 캐리어 입자와 유기질 혼화제를 결합시키기 위한 물질로 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 사용하는 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 입자상 분산제를 캐스터블의 미분부 내에 미분부에 포함된 알루미나 시멘트 성분의 15 ~ 50 부피%의 양으로 첨가하여 분산상의 미분부 조성물을 형성하는 단계; 및

상기 미분부 조성물을 내화성 골재 내에 첨가한 후, 물을 첨가하고 조성물 전체를 혼합하여 상기 혼화제가 완전히 분산되어 있는 캐스터블 조성물을 형성하는 단계

를 포함하는 캐스터블 내화물 성형체의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 미분부 조성물 중에 유기질 혼화제를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 캐스터블 내화물의 유동성을 향상시키기 위한 세라믹 기반의 입자상 분산제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 캐스터블 내화물의 핵심 성분은 알루미나, 마그네시아, 크로미아 등의 내화성 골재부(aggregate)와 내화성 미립자 및 알루미나 시멘트 등의 무기질 결합제로 구성되는 미분부(matrix)로 구성되며, 첨가되는 수분으로 유동성 및 성형성을 갖게 된다. 그러나 높은 압력으로 치밀하게 성형되는 내화벽돌과는 달리 진동이나 자체 유동성 만에 의해 치밀하게 성형되어야 하므로 골재부 및 분산부의 수(水) 분산성이 매우 중요하며, 건조후 기공을 생성시키는 수분을 가급적 소량 첨가하면서도 분산성을 향상시킬 수 있는 방안이 매우 중요하게 된다.

[0003] 따라서 종래에는 분산부의 입도분포를 다양화시킬 수 있는 실리카흄(silica fume)이나 반응성 알루미나(reactive alumina)와 같은 초미립의 무기질 혼화재를 치밀화 및 유동성 향상을 위해 미분부에 혼입하였으며, 또한, 특성 개선을 위해 감수제(plastisizer), 공기연행제(air entraining agent), 응결 개질제(set modifier)와 같은 유기질 혼화제를 첨가하기도 하였다.

[0004] 캐스터블은 모르타르 믹서 및 내화물의 조성에 따라 혼합된 다음 내화물 형상으로 성형된다. 예비 혼합된 캐스터블의 경우에는 성형 전에 훨씬 더 긴 시간 동안 혼련될 수 있다. 이때, 혼화제는 새로 공급되거나 일부 혼합 제조된 캐스터블의 성질을 개질하기 위해 사용된다. 혼화제가 모든 또는 임의의 고체상(골재 및 미분부 입자)과 액체상(수분) 및 이들 고체상 사이의 반응에 작용함으로써 개질이 이루어진다. 혼화제는 영향력이 높은(high-leverage) 성분으로서, 통상 그것이 작용하는 고체상에 비해 적은 양으로 사용되며, 특히 분산을 촉진하기 위한 혼화제는 통상 농축된 수용액으로서 공급된다. 혼화제가 효과적으로 작용하기 위해서는, 골재 입자 수준 이상인 매크로-레벨(macro-level) 및 혼화제가 작용하는 수준인 마이크로-레벨(micro-level) 모두에 해당하는 레벨로 혼화제를 적절히 분산시켜야 한다.

[0005] 한편, 내화물 산업에서 일반적으로 사용되는 혼합 공정은 마이크로-레벨로 분산시키는 측면에서는 비교적 효율이 낮다. 예를 들면, 물과 혼합할 때 알루미나시멘트 또는 미분부 입자는 표면 장력 효과로 인해 시멘트 입자 직경의 10배 내지 30배 크기인 응집체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이들 응집체는 종래의 믹서로는 분쇄되기 어렵다. 따라서 혼화제를 정상적 방식으로 첨가하면, 혼화제는 이들 응집체에 침투할 수 없으므로, 그 내부의 시멘트 또는 그 밖의 미분부 입자에 작용할 수 없어 적절한 기능을 할 수 없다.

[0006] 또한, 예를 들면, 실리카흄(silica fume)과 같은 더 작은 입자는 반데르발스의 힘(Van der Waal's force)으로 알려진 입자간 인력으로 인해 집중적인 혼합으로도 완전히 분쇄되지 않는 응집을 형성하는 것으로 알려져 있다. 작은 입자를 분산시키거나 그러한 입자가 응집되지 않도록 작용되는 유동학적 보조제와 같은 혼화제를 정상적 방식으로 혼합하면 혼화제가 응집체에 침투할 수 있을지라도, 인력이 매우 강하기 때문에 응집체 내부의 입자에 대해 충분히 작용할 수 없으므로 적절한 기능을 할 수 없다. 또한, 캐스터블이 충분한 시간 동안 혼합되지 않으면, 혼화제가 마크로-레벨로도 분산되지 않을 위험성이 있다.

[0007] 한편, 완화 기법(mitigation technique)은 종래의 믹서에서 골재와 혼련하기 전에 미분부, 물 및 혼화제를 고전단력(high-shear) 믹서에서 혼합하는 방법이다. 이 기법은 응집에 있어서는 기술적으로 효과가 있지만, 추가의 공정 단계 및 추가의 자본 설비를 필요로 하는 단점이 있다. 이 기법에 대한 변형은 실리카흄과 같은 매우 미세한 미분부 성분을 슬러리 형태로 공급하는 것인데, 응집 형성에 있어서는 기술적으로 효과가 있지만, 이 방법 또한 현장 외부의(off-site) 추가적 처리와 자본 설비 및 현장에서의(on-site) 추가적 자본 설비를 필요로 하는 단점이 있다.

[0008] 또 다른 완화 기법은 미분부 및 골재와 혼합되어 있는 물에 혼화제를 예비 희석하여 캐스터블을 만드는 것이다. 그러나 소요되는 물의 양이 배치마다 변동되는 반면에 소요되는 혼화제의 양은 불변이므로, 필요한 물의 충분한 양에 혼화제가 예비 희석될 수 없으며, 이것은 불균일성에 대한 원인이 된다. 또한, 유동학적 보조제와 같은 일부 혼화제는 이러한 방식으로 첨가되어도 미분부 입자에 너무 일찍 선택적으로 흡수되어 유효성이 떨어진다. 물을 가하고 미분부 입자가 습윤된 이후에 혼화제를 첨가하는 방법은 이러한 문제를 완화시키지만, 반면에 혼합 사이클 기간을 상당히 연장시키게 된다. 예비 혼합된 캐스터블에서는 혼화제를 현장에서 첨가함으로써 이 문제를 해결할 수 있지만, 이는 혼화제 투입 시간 및 혼합 시간의 정확성에 대한 제어 수준을 저하시킨다. 또한, 이들 기법은 어느 것이나 미분부 응집 형성의 문제를 완화시키지 못한다는 문제점이 있다.

[0009] 통상적 완화 기법은 단순히 과량의 혼화제를 첨가하는 것이다. 그러나, 혼합 공정이 매크로-레벨에서 불균일할 경우, 상기 문제는 가중될 것이며, 이것은 결합제 응집 형성의 문제를 완화시키지 못한다. 많은 혼화제는 과량으로 사용될 때 부정적 효과를 가진다. 예를 들면, 전술한 유동학적 보조제가 과량으로 사용될 경우, 시멘트가 수화(hydration)되는 속도를 떨어뜨리며, 금속성 알칼리가 과량으로 사용될 경우, 특정 형태의 골재와 반응을 일으킬 수 있으며, 이에 따라 캐스터블의 균열을 야기할 수 있다. 일반적으로 과도한 투여량은 구조를 위태롭게 할 수 있으며, 과도한 국부적 농도는 캐스터블의 국부적 성능을 구조에 위험성을 일으킬 정도로 저하시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에 본 발명자들은 상기 종래 문제점들을 해결하기 위하여, 유기 혼화제를 초미립의 세라믹 입자와 융합화(hybrid)시킴으로써 혼화제를 알루미나 시멘트를 포함하는 미분부 조성물 중에 균질하게 분산시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 세라믹 입자와 유기질 혼화제 간의 결합을 증대시킬 수 있는 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 함유하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 입자상 분산제를 이용한 캐스터블 내화물 성형체의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 내화성을 갖는 세라믹 물질로 이루어진 캐리어 입자; 상기 캐리어 입자와 결합된 유기질 혼화제; 및 상기 캐리어 입자와 유기질 혼화제를 결합시키기 위한 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 포함하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제를 제공한다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 캐리어 입자는 알루미나, 마그네시아, 크로미아, 지르코니아, 실리카, 플라이애시, 메타카올린, 슬래그 및 실리카흄 중 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 캐리어 입자는 캐스터블의 미분부 조성물 중에서 사용되는 시멘트의 입자경 중앙값(Median particle size)의 1/10 내지 1/2 범위의 입자경 중앙값을 갖을 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 황산염은 황산나트륨, 황산칼슘, 황산칼륨, 황산리튬, 황산마그네슘, 황산바륨 및 황산스트론튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 황산염은 상기 캐리어 입자에 대하여 5 부피% 이하의 양으로 첨가될 수 있

다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유기질 혼화제는 상기 캐리어 입자에 대하여 10 ~ 30 중량%로 첨가될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유기질 혼화제는 유동학적 특성 개질제(rheological property modifier), 응결 개질제(set modifier), 공기 동반제(air entraining agent)를 포함하는 계면활성제 및 경화된 캐스터블의 성질을 변형시키는 혼화제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 캐리어 입자와 유기질 혼화제를 공동 밀링함으로써 유기질 혼화제를 캐리어 입자에 결합시키는 단계를 포함하며, 상기 캐리어 입자와 유기질 혼화제를 결합시키기 위한 물질로 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 사용하는 것을 특징으로 하는 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제의 제조방법을 제공한다.

[0021] 나아가, 본 발명은 상기 입자상 분산제를 캐스터블의 미분부 내에 미분부에 포함된 알루미나 시멘트 성분의 15 ~ 50 부피%의 양으로 첨가하여 분산상의 미분부 조성물을 형성하는 단계; 및 상기 미분부 조성물을 내화성 골재 내에 첨가한 후, 물을 첨가하고 조성물 전체를 혼합하여 상기 혼화제가 완전히 분산되어 있는 캐스터블 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 캐스터블 내화물 성형체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 사용함으로써 세라믹 입자와 유기질 혼화제 간의 결합을 증대시킨 입자상 분산제를 제공할 수 있으며, 이러한 입자상 분산제를 이용함으로써 캐스터블 내화물에서 알루미나 시멘트를 포함하는 미분부 조성물과 물이 혼합될 때 미분부 조성물 중에 혼화제의 분산을 향상시켜 균일하게 분산시켜 캐스터블 내화물의 유동성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 일반적으로 수경성(hydraulic) 알루미나 시멘트를 함유하는 캐스터블 내화물의 유동성을 향상시키기 위한 세라믹 기반의 입자상 분산제로써, 구체적으로는 캐스터블 내화물에서 알루미나 시멘트를 포함하는 미분부 조성물과 물이 혼합될 때 유기질 혼화제(admixture)가 높은 유동성을 제공하도록 미분부 조성물 중에 혼화제를 균질하고 편리하게 분산시키기 위한 입자상 분산제 조성물에 관한 것이다.

[0024] 본 발명에서 입자상 분산제의 캐리어 입자는 내화성 세라믹 물질로 사용하되, 혼화제의 부착량을 증대시키기 위해 비표면적이 큰 미립자를 사용하며, 캐리어 입자와 유기질 혼화제 간의 결합을 증대시키기 위하여 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 첨가하는 것을 특징으로 한다. 또한, 입도조정을 통한 추가적인 분산성 향상을 위해 입자상 분산제의 캐리어 입자는 캐스터블 미분부 조성물 중에 사용되는 알루미나 시멘트 입자의 입자경 중앙값의 1/10 ~ 1/2 범위의 입자경 중앙값을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명에서는 내화물 및 캐스터블 산업에서 일반적으로 사용되는 여러 가지 용어를 사용한다. 본 명세서에 사용되는 하기 용어는 다음과 같은 의미를 가진다.

[0026] 본 발명에서 “캐스터블” 은 내화성 골재에 미분부가 함께 경화되거나 들러붙어서 형성되는 고형물이다. 캐스터블이라는 용어는 통상적으로 결합제, 세골재(미세한 골재(aggregate)) 및 조골재(거친 골재)를 함유하는 내화성 콘크리트를 지칭하는 데 사용된다. 한편, 모르타르라는 용어는 캐스터블과 유사한 조성물이지만 조골재를 함유하지 않은 것을 지칭하는 데 통상적으로 사용된다. 본 발명에서 캐스터블이라는 용어는 보다 구체적인 의미에서 모르타르와 콘크리트형 캐스터블을 모두 포함하는 것으로 사용된다.

[0027] 상기 내화성 골재는 일반적으로 불활성 재료이다. 골재는 가볍거나 보통 무게를 갖는다. 일반적인 골재는 보통 내화성을 고려하여 알루미나, 마그네시아, 스피넬 등의 산화물이 많이 사용되나, SiC 등의 인공 재료로 만들어질 수도 있다.

[0028] “알루미나 시멘트 등의 수경성 결합제” 는 물과 혼합되면 응결(경화)되어 고체 물질을 생성하는 분말 상 물질이다.

[0029] “페이스트” 는 미분부와 물이 균일하게 혼합된 조성물이다.

[0030] “미분부(matrix)”는 수경성 시멘트와 기타 유사한 크기 또는 더 미세한 크기의 분말상 물질로 이루어진 캐스터블 조성물이다. 분산상은 통상 75㎛ 체(sieve)를 통과하는 조성물 전체 중의 건조 고체 입자의 조합으로 정의된다.

[0031] “혼화제(admixture)”는 제조된 페이스트에 결합되어 페이스트가 가진 모든 또는 어느 한 가지 유동학적 성질, 수화 반응, 경화 반응 또는 경화 캐스터블의 성질 등에 영향을 주는 재료이다. 혼화제는 종래에(필수적인 것은 아니지만) 수성 혼합물로 조제된다. 혼화제는 페이스트의 항복 강도 또는 점도의 제어, 수화 반응 중 열 방출 속도의 제어, 캐스터블의 응결 또는 경화 속도의 제어, 골재 입자와 페이스트 사이의 결합력 증각, 골재 입자와 페이스트 사이의 전이 구역(transition zone)의 밀집화, 캐스터블의 강도 또는 내구성 증대, 시멘트질 조성물과 그 밖의 임의의 함유물, 예를 들면 와이어, 메쉬, 매트, 스트랜드 또는 섬유 사이의 반응의 조절, 시간 경과 후 시멘트질 조성물에 침투할 수 있는 임의의 물질의 본성 또는 확산 속도의 조절 등에 이용될 수 있다.

[0032] 본 발명에서는 혼화제를 캐스터블 조성물 내에 분산시키기 위해 두 가지 주요 기구, 즉 희석(dilution) 및 위치선정(location)을 이용한다. 먼저, 유기질 혼화제를 캐리어 입자 내에 희석하고 결합시켜 입자상 분산제를 형성한다. 이때, 유기질 혼화제를 고농도로 캐리어 입자에 부착시키기 위하여 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 사용한다. 다음으로, 입자상 분산제를 캐스터블의 미분부 내에 희석하여 분산상을 형성한다. 이어서 미분부 조성물을 내화성 골재 내에 희석하고 응결용 물을 첨가하고, 조성물 전체를 혼합하여 상기 혼화제가 완전히 분산되어 있는 캐스터블 조성물을 형성한다.

[0033] 본 발명의 캐스터블 내화물의 성형성 개선을 위한 입자상 분산제는 내화성을 갖는 세라믹 물질로 이루어진 캐리어 입자, 캐리어 입자와 결합된 유기질 혼화제 및 캐리어 입자와 유기질 혼화제를 결합시키기 위한 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명에서 입자상 분산제의 캐리어 입자는 내화성의 세라믹 물질을 사용하며, 혼화제의 부착량을 증대시키기 위하여 비표면적이 큰 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 캐리어 입자는 일반적으로 적어도 50 부피%, 바람직하게는 적어도 80 부피%의 세라믹 물질을 포함한다. 이러한 세라믹 물질로는 알루미나, 마그네시아, 크로미아, 지르코니아, 실리카, 슬래그 및 실리카흄 중에서 선택된 어느 하나 이상의 물질을 사용할 수 있으며, 저내화도 캐스터블의 경우에는 메타카올린, 플라이애시 등을 사용할 수도 있다.

[0035] 미세하게 분말화되면, 캐리어 입자는 물의 존재 하에서 알루미나 시멘트의 성분 또는 수화 생성물 등과 반응하여 응결 지연 효과나 추가적 결합 효과, 또는 그 두 효과를 모두 제공한다. 이것은 그렇지 않은 경우에 비해 시멘트에 상대적으로 더 많은 체적의 캐리어를 사용할 수 있게 한다. 이것은 또한 캐스터블 조성물 내 혼화제의 분산을 향상시키며, 통상적으로 상기 혼합물의 투입량을 더욱 줄일 수 있게 한다.

[0036] 본 발명에서 캐리어 입자의 입자경 중앙값(Median particle size)은 미분부 조성물 중에서 사용되는 시멘트의 입자경 중앙값의 1/10 내지 1/2, 바람직하게는 1/10 내지 1/3 범위로 함으로써, 입도분포에 의한 미분부의 유동성 향상을 도모한다. 가장 바람직한 입자경 중앙값은 시멘트 입자경 중앙값의 1/5 내지 1/3 범위이다. 예를 들면, 입자경 중앙값이 12㎛인 알루미나 시멘트의 경우, 캐리어 입자는 1.2 ~ 4㎛ 범위, 바람직하게는 2.4 ~ 4㎛ 범위의 입자경 중앙값을 갖는다. 입자경 중앙값이 10㎛인 알루미나 시멘트의 경우, 캐리어 입자는 1 ~ 3.3㎛ 범위, 바람직하게는 2~3.3㎛ 범위의 입자경 중앙값을 갖는다. 이것은 입자상 분산제 입자를 미분부의 알루미나 시멘트 입자들 간에 존재하는 공극 내에 위치시킬 수 있게 하며, 그에 따라 혼화제의 위치선정 및 미분부의 고밀도화를 가능하게 한다. 혼화제의 위치선정은 혼화제가 작용하는 입자상으로 혼화제의 접근을 개선하거나 용이하게 한다.

[0037] 입자상 분산제 입자 크기의 중앙값은 너무 낮으면 안되는데, 그 이유는 실리카흄과 같이 초미세 입자는 시멘트 입자 표면에 부착하여 페이스트의 유동학적 성질을 저해하기 쉽고, 입자 상호간 부착하여 유효 크기를 증대시킴으로써, 시멘트 입자 사이에 위치 선정 및 분산을 못하게 되고 페이스트의 모든 또는 어느 한 가지 유동학적 성질, 수화 반응, 경화 반응 및 경화 캐스터블의 성질에 대한 최적 효과를 갖지 못하게 되기 때문이다.

[0038] 또한, 본 발명의 입자상 분산제는 유기질 혼화제를 고농도로 캐리어 입자에 부착시키기 위하여 알칼리 또는 알칼리토류 황산염을 포함하는데, 황산염으로는 황산나트륨, 황산칼슘, 황산칼륨, 황산리튬, 황산마그네슘, 황산바륨, 황산스트론튬 중에서 선택된 물질을 사용할 수 있다. 이러한 황산염은 캐리어 입자의 5 부피% 이하의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0039] 또한, 본 발명의 캐리어 입자에는 고기능성 유기질 혼화제가 결합되는데, 이러한 유기질 혼화제는 상기 캐리어 입자와 함께 기계적으로 분쇄하는 방법에 의해 캐리어 입자에 결합된다.

[0040] 본 발명에서 유기질 혼화제의 성분은 수분 감소, 정상적 응결, 응결 지연, 응결 촉진, 수분 감소와 응결 감소 또는 수분 감소와 응결 촉진 혼화제를 제공하는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 정상적, 지연형, 또는 가속화 응결 특성을 제공하기 위해 광범위 수분 감소제와 조합을 이용할 수 있다. 구체적으로, 유동학적 특성 개질제(rheological property modifier), 응결 개질제(set modifier), 공기 동반제(air entraining agent)를 포함하는 계면활성제, 경화된 캐스터블의 성질을 변형시키는 혼화제 중에서 선택하여 사용한다.

[0041] 상기 페이스트의 유동학적 성질을 제어하는 유동학적 특성 개질제(rheological property modifier)로 적합한 것은 리그노설포네이트와 같은 수분 감수제, 설폰화 멜라민포름알데히드 축합물, 설폰화 나프탈렌-포름알데히드 축합물, 폴리카르본산 등과 같은 광범위 수분 감소제(초가소제(superplasticiser)라고도 함), 프로필렌 카보네이트, 셀룰로오스 에테르 등과 같은 증점제, 스테아레이트, 빈솔 수지(vinsol resin) 등과 같은 계면활성제(공기 동반 혼화제를 포함)가 포함된다.

[0042] 수화 반응을 제어하는 혼화제로서 적합한 것은 응결 개질제(set modifier)[응결 촉진제 및 응결 지연제]를 포함한다. 적합한 응결촉진제는 아질산염, 포름산염, 티오시안산염, 규산염, 알루민산염, 플루오르화물 및 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 상대 이온(counter ion)의 나트륨 및 칼륨염; 염화칼슘, 아질산염, 질산염, 알루민산염 및 포름산염; 염화알루미늄; 트리에탄올아민 등을 포함한다. 적합한 시멘트 응결 지연제는 일반적으로 칼슘과 함께 킬레이트(chelate)를 형성하는 화합물로, 석고, 당, 탄수화물 유도체, 하이드록시카르복시산, 칼슘 리그노설포네이트 및 소듐 리그노설포네이트와 같은 리그노설포네이트, 아미노트리(메틸렌 포스폰산)과 같은 유기 포스폰산염과 그의 염, 용해성 아연염, 용해성 붕산염 등이 포함된다.

[0043] 유기질 혼화제는 캐스터블에 물을 가한 후 즉시 또는 조금 후에 캐리어 입자로부터 방출되도록 작용할 수 있다. 이와는 다른 형태에서, 혼화제는 미분부 조성물을 형성하는 동안 제어되는 방식으로 방출되도록 설계될 수 있다. 이것은 혼화제를 캐리어 구조 내에 흡수하거나, 입자상 조성물을 코팅하는 외측의 서방형(徐放形) 수용성 멤브레인을 포함하거나, 또는 혼화제의 용해도 특성의 변형 등을 통해 이루어질 수 있다.

[0044] 캐리어 입자에 대한 유기질 혼화제의 비율은 입자상 혼화제의 효능(potency), 제조하고자 하는 미분부 조성물에서의 소망되는 결과 및 시멘트 또는 결합제에 대한 캐리어의 비율에 좌우될 것이다. 이러한 상호작용은 복잡하지만, 혼화제가 경화 반응에 영향을 주도록 설계될 경우, 결정적인 관계는 혼화제와 캐리어인 세라믹 성분 사이의 관계가 되기 쉽고, 캐리어에 대한 혼화제의 비율은 시멘트에 대한 캐리어의 비율에 의해 결정될 것이라고 일반적으로 말할 수 있다. 혼화제가 수화 반응에 영향을 주도록 설계될 경우, 결정적 관계는 혼화제와 시멘트 사이의 관계가 되기 쉽고, 캐리어에 대한 혼화제의 비율은 시멘트에 대한 캐리어의 비율에 의해 결정될 것이다. 혼화제가 페이스트의 유동학적 성질에 영향을 주도록 설계될 경우, 결정적 관계는 혼화제와 미분부 사이가 되기 쉽고, 캐리어에 대한 혼화제의 비율은 미분부에 대한 캐리어의 비율에 의해 결정될 것이다. 이들 중 어느 경우에나 일반적으로 혼화제의 총량은 캐리어 입자에 대하여 10 ~ 30 중량% 범위인 것이 바람직하다.

[0045] 캐리어 입자가 미분부의 실질적 부분을 형성하는 것이 일반적이며 또한 바람직하다. 이러한 방식으로 캐리어 입자는 미분부를 결합제와 혼합하기 전, 그리고 캐스터블 조성물을 물과 혼합하기 전에 혼화제를 최대한 희석함으로써 미분부 조성물 내에 혼화제의 분산을 촉진시키는 작용을 한다. 실제로 이용할 수 있는 미분부에 대한 캐리어 입자의 비율은 캐리어의 물리적, 화학적 본성, 시멘트의 물리적, 화학적 분성, 혼화제의 효능, 및 제조하고자 하는 결합제에서 소망되는 결과 등에 좌우될 것이다. 본 발명에서는 일반적으로 캐리어 입자가 시멘트 성분의 15 ~ 50 부피% 범위를 차지하도록 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일실시예에서는 캐리어 입자의 입자경 중앙값이 비교적 폭이 좁은 입도분포를 가지며, 캐리어 입자의 입자경 중앙값은 시멘트의 입자경 중앙값의 1/3 수준이고, 캐리어의 입도분포는 대략 정규분포이고 비교적 폭이 넓으며, 최적의 충전 밀도와 아울러 최적의 결합제의 입도분포를 제공함으로써 최적의 페이스트의 유동학적 성질 및 경화 캐스터블의 성질을 제공하는, 시멘트에 대한 캐리어 입자의 비율은 10 부피% 수준이었다.

[0046] 유기질 혼화제와 세라믹 캐리어 입자 사이의 결합의 본성은 물리적, 화학적, 또는 전기적이거나, 이들 중 두 가지 또는 세 가지 전부일 수 있다. 예를 들어, 한 형태에서, 혼화제는 캐리어 입자의 표면에 코팅된다. 이러한 코팅은 표면을 완전히 덮을 수도 있고 단지 일부분에 그칠 수도 있다. 또 다른 형태에서, 혼화제는 캐리어 입자에서 분리되어 있으면서도 여전히 결합을 이루고 있을 수 있다. 혼화제가 캐리어 입자에 결합되는 공정은 기계적 밀링, 침지 및 건조, 유동상 코팅 등을 포함하는 임의의 적절한 수단에 의해 이루어질 수 있다. 본 발명의 일실시예에서는 혼화제를 건조 혼화제와 함께, 또는 용매가 밀링 공정 중에 증발될 정도로 용매량이 적은 경우 액체 형태의 혼화제와 함께 캐리어를 기계적으로 밀링하여 제조할 때 본 발명의 조성물이 특히 효과적임을 확인하였다. 또한 이 방법이 융통성과 효율성이 있으며, 캐리어 입자의 중앙값과 입도분포(필요할 경우)를 모두 조

절하는 수단을 제공하며, 캐리어 입자에 확고히 결합되는 혼화제를 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0047] 본 발명에서 "기계적 밀"이란 볼밀, 누테이팅밀(nutating mill), 타워밀(tower mill), 유성밀(planetary mill), 진동밀, 애트리션밀(attrition mill), 중력 의존형 볼밀, 제트밀, 봉상밀(rod mill), 고압 미분밀 등을 포함하는 것으로 이해해야 한다. 예로서, 볼밀은 기계적 에너지를 인가함으로써 연속적 상대 운동을 하는 상태로 유지되는 분쇄 매체가 채워진 용기이다. 상기 분쇄 매체는 일반적으로 강구 또는 세라믹 볼이다. 볼밀 내부에서는 볼-입자-볼 방식의 충돌 및 볼-입자-밀 방식의 충돌에 의해 충분한 에너지가 입자에 부여되어 혼화제의 마찰, 캐리어 입자의 마찰 및/또는 마멸, 캐리어에 대한 혼화제의 결합이 일어난다.

[0048] 본 발명에서의 결합의 가장 바람직한 본성은 화학적 또는 전기적이 아닌 물리적인 것이며, 이것이 혼화제를 시멘트질 조성물 중에 분산했을 때 보다 효과적으로 방출될 수 있다고 사료된다. 침지하고 건조시키는 공정을 포함하는 기술이 적절하지만, 몇 가지 제약이 있다. 예를 들면, 메타카올린이나 제올라이트와 같은 다공성 캐리어를 아질산나트륨과 같은 액상 혼화제 중에 침지시킨 다음 표면 또는 기공 내에 무수 혼화제를 유지하도록 건조시킬 수 있다. 그러나 이러한 기술은 추가적 처리 단계를 필요로 한다. 또한, 금속성 알칼리 수산화물 및 그 염과 같은 혼화제의 일부는 수화 반응(또는 포졸란 반응)중이 아닌 결합 공정중에 캐리어와 반응하거나 혼화제가 서로 반응할 수 있으므로, 의도된 목적을 달성하지 못하거나 충분히 달성하지 못한다. 통상 상기 방법에 의해 모든 혼화제가 캐리어에 완전히 결합되는 것은 아니며 혼화제 중 소량은 캐리어 내에 느슨하게 분산되어 있을 수 있음을 이해해야 한다.

[0049] 본 발명의 입자상 분산제의 제조에서, 이들 성분을 공동 밀링(co-milling)함으로써 혼화제를 캐리어 입자에 결합시키는 것이 더욱 바람직하다. 혼화제는 건조 고체 또는 밀링 공정중에 증발하는 농축된 용액의 형태인 것이 더욱 바람직하며, 그 이유는 이러한 형태가 결합 및 캐스터블의 성능을 달성하는 데 우수한 결과를 제공하기 때문이다. 이때, 밀링은 교반형 애트리션밀(마찰밀) 또는 볼밀을 이용하여 수행하는 것이 바람직하다. 애트리션밀에 사용되는 분쇄 매체는 2~5㎜의 직경을 가지는 것이 바람직하며, 교반 암(stirring arm)의 원주 속도는 일반적으로 2~10m/s 범위이다. 밀의 내부 온도는 일반적으로 250℃ 이하이고 100℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명은 또 다른 측면에서, 전술한 방법 중 어느 하나의 형태로 사용되도록 설계되어 있는 입자상 조성물을 제공한다. 바람직한 형태에서, 캐리어 입자는 알루미나 또는 복수의 세라믹이며, 건조 고체 또는 밀링 공정 중에 증발하는 농축 용액 형태의 혼화제와 함께 상기 캐리어를 애트리션밀 또는 볼밀에서 공동 미분함으로써 압자상 분산제가 제조된다. 상기에서 설명한 범위의 입자경 중앙값 및 결합제의 최적 충전 밀도와 입도분포를 제공하는 입도분포를 갖는 캐리어를 제공하며, 이러한 캐리어에 혼화제를 결합시킨다. 더욱 바람직하게는, 캐리어 입자는 다공성의 알루미나이며, 밀링은 물을 첨가하지 않고 행하는 것이 바람직하다.

[0051] 또 다른 바람직한 형태에서, 캐리어 및 코팅 공정은 전술한 바와 같고, 캐리어 입자는 적어도 한 가지 이상의 혼화제로 코팅되며, 여기서 보조 혼화제로 칭하는 것은 전술한 혼화제 중 하나 이상과 함께 코팅 반응성을 높이는 작용을 하는 것이다. 보조 혼화제는, 자체로는 시멘트질이 아닌 첨가제로 시멘트가 대체될 때 일어나는 응결 및 경화 공정의 부분적 또는 완전한 지연(retardation)을 보상한다. 이에 따라 미분부에 상대적으로 큰 체적의 캐리어를 사용할 수 있다. 이것은 미분부 조성물 내에서, 결합제의 고밀도화 및 캐리어에 결합될 수 있는 유기 혼화제의 분산을 더욱 개선하거나 개선하도록 촉진한다. 특히 바람직한 형태에서, 보조 혼화제는 황산나트륨 및/또는 황산칼슘이며, 이것들은 포졸란 반응성을 높이는 것으로 생각된다. 보조 혼화제용 황산칼슘의 사용은 그 화합물이 저가이고, 알루미나와 같은 세라믹 캐리어에 용이하게 결합하기 때문에 유리하다.

[0052] 이러한 배열은, 입자상 첨가제를 형성하기 위해 적절한 조성, 입자경 및 입도분포를 가진 입자로 이루어지는 캐리어와 혼화제를 조합함으로써, 얻어지는 미분부 조성물의 성질에 영향을 주는 데에 캐리어와 혼화제 양자의 효율성을 향상시킬 수 있다는 점에서 실질적인 이점을 갖는다.

[0053] 나아가, 본 발명은 캐스터블의 제조에 사용되는 미분부 조성물로서, 미분부가 본 발명의 알루미나 시멘트 및 입자상 분산제를 포함하며, 미분부에 대한 캐리어 입자의 비율이 15 ~ 50 부피%, 바람직하게는 25 ~ 40 부피% 범위인 미분부 조성물을 제공한다. 상기 미분부는, 예를 들면 실리카흄과 같이, 미분부에 사용되는 일반적으로 종래에 공지되어 있는 형태의 추가적 성분을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법이 갖는 위치선정 및 분산 공정에서의 이점을 이용하도록 첨가제 내에 실리카흄을 포함하는 것이 일반적으로 바람직함을 알아야 한다.

[0054] 또한, 본 발명은 입자상 분산제 및 알루미나 시멘트, 가능하게는 실리카흄과 같은 기타 성분을 포함하는 미분부 조성물을 제공하는 단계, 상기 미분부 조성물을 내화성 골재 및 물과 혼합하는 단계, 및 상기 조성물을 혼합하여 캐스터블을 형성하는 단계를 포함하는 내화물 성형체의 제조 방법을 제공한다.

[0055] 이러한 방법은 실제적인 이점을 갖는다. 상기 방법은 위치선정하고 분산시키고 고밀도화하는 캐리어의 성질을 캐리어와 함께 미분부 내부에 운반되는 혼화제의 다양한 성질과 조합한다. 이러한 결합된 형태에서, 혼화제는 가장 효과적인 위치에 놓일 수 있고, 가장 효율적으로 분산될 수 있으며, 그에 따라 낭비될 위험성을 줄일 수 있다. 그렇지 않으면 혼합 공정 중에 농축된 형태로 미분부 조성물에 첨가될 때 일어날 수 있는 일반적 알루미나시멘트 수화 공정에 대해 바람직하지 않은 효과를 일으킬 수 있다.

[0056] 본 발명에서는 최적 입자경 및 입도분포를 갖는 세라믹 캐리어 입자를 사용함으로써, 비교적 다량의 캐리어를 사용할 수 있고, 입자상 분산제를 시멘트 또는 미분부 조성물에 첨가하기 전에 혼화제를 유의적으로 희석할 수 있다. 이것은 소량의 혼화제가 다량의 미분부 조성물에 첨가되고 캐스터블의 혼합에 통상 이용되는 혼합 공정에 비해 짧은 시간 동안 혼합될 때 일어날 수 있는 불균일성의 위험성을 감소시키는 이점을 갖는다.

[0057] 수용성 혼화제를 캐리어 내에 분산시켜 혼화제를 캐리어 입자에 결합하는 것은 혼합 이전 또는 혼합 중에 형성되는 미분부 응집체에 물이 침투하는 것에 도움이 된다. 이에 따라 응집체를 분쇄하는 데 도움이 되며 혼합 공정 중에 결합제와 혼화제 모두의 분산이 개선된다.

[0058] 캐리어 중에 실리카흄과 같은 미세한 입자를 포함하여 이들 입자를 본 발명의 방법으로 처리함으로써, 종래 수단에 의해 혼합될 때에 일어나기 쉬운 상기 입자의 응집을 완화시키고, 그러한 입자에 대한 혼화제의 작용을 더욱 효과적으로 만들며 상기 입자 자체가 보다 효과적으로 기능할 수 있게 한다.

[0059] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0060] **<실시예 1>**

[0061] **본 발명에 따른 입자상 분산제의 제조**

[0062] 본 발명자들은 다공성을 가지며 평균입도가 12㎛인 스미토모(Sumitomo)사의 알루미나 입자(AM-28)를 캐리어 입자로 사용하였으며, 유기질 혼화제로는 초가소제를 기재로 한 멜라민 설포네이트 포름알데히드(상품명 Perimen PSMF10)를 건조 분말 형태로 사용하였다. 이때, Perimen의 나트륨 함량은 제조사에 의해 13% Na_2O로 주어졌다.

[0063] 우선, 캐리어 입자를 유기질 혼화제인 액상 멜라민 설포네이트 포름알데히드와 혼합한 다음 애트리션밀(attrition mill)을 이용하여 고형화하였다. 이때, 캐리어 입자에 유기질 혼화제를 고농도로 부착시키기 위하여 0.5% 황산나트륨($NaSO_4$)과 0.5% 황산칼슘($CaSO_4$)을 각각 사용하였다.

[0064] 상기 방법으로 형성된 입자상 분산제에 대해, 주사전자 현미경(SEM) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0065] 분석 결과, 캐리어 입자의 표면은 캐리어 입자 본체에 비해 혼화제가 많았고, 혼화제는 희박하게 분산된 형태로 존재할 수 없는 것으로 나타났다. 이러한 SEM 분석 결과를 통해 개개의 캐리어 입자에 대한 균일한 코팅이라는 가설은 현실적이 아니라는 것을 확인하였으며, 혼화제 입자가 응집체(agglomerate) 내에 박혀 있으며 일부의 경우에는 개개의 캐리어 입자에 부착되어 있었다.

표 1

[0066]

샘플	캐리어 입자경 중앙값(μ)	첨가제	흡착된 혼화제 중 Na의 표면농도(중량%)	세척 후 Na의 표면농도(중량%)
1	9.8	0.5% Na_2SO_4	5.0	1.2
2	9.8	0.5% Ca_2SO_4	7.4	2.0

[0067] 상기와 같은 결과는 본 발명의 방법을 이용하여 소정 범위의 혼화제를 소정 범위의 캐리어 입자에 결합시키고 또한 그로부터 방출시킬 수 있음을 나타낸다. 또한 특정 혼화제는 화학적 수단이 아닌 물리적 수단에 의해 캐리어에 결합되며, 본 발명의 방법에 의해 유의적으로 변화되지 않고, 따라서 미분부 조성물에서 정상적 성능을 나

타낼 것으로 기대할 수 있음을 나타낸다. 나아가, 상기 결과는 본 발명의 방법이 대부분의 혼화제와 함께 사용될 수 있을 것으로 기대할 수 있음을 나타낸다.

[0068] **<실시예 2>**

[0069] **본 발명에 따른 입자상 분산제의 특성 확인**

[0070] 본 실시예에서는 애트리션밀(attrition mill)을 이용하여, 입자경 중앙값이 15㎛인 미세 등급(fine class F)의 플라이 애시를 건조 후 미분쇄하여 입자경 중앙값을 4㎛으로 낮추고, 그 입도분포를 대략 정규 분포이고 비교적 폭 넓게 되도록 조절하였다. 유기질 혼화제는 상기 실시예 1에서와 같이 멜라민 설포네이트 포름알데히드를 사용하였다.

[0071] 종래의 슬럼프 테스트용 알루미나질 캐스터블에 상기 조건으로 제조된 입자상 분산제를 사용하여 슬럼프를 100㎜로 일정하게 유지하였을 때, 입자상 분산제의 첨가량이 많을수록 강도를 증가시키면서 물의 요구량을 감소시키는 효과가 있는 것으로 나타났으며, 이 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0072]

입자상 분산제	물(%)	초기강도(Mpa)	건조강도(MPa)
		3일	7일
1.0% 첨가	6.8	28.5	50.75
2.0% 첨가	6.4	32.25	63.25

[0073] 여기서, 알루미나 등 미분부에 사용되는 입자상 분산제의 양을 변화시키더라도 물의 혼입량을 분산제 대비 33%로 고정하여 물-분산제 비율을 0.33으로 일정하게 유지하면서 실험을 수행하였다.

[0074] 그 결과, 초기와 후기 강도를 25% 내지 50% 범위로 증가시키면서 슬럼프를 70㎜에서 100㎜로 증가시키는 효과가 나타났다.

[0075] 이러한 결과는 본 발명의 방법에 의해 캐스터블 중의 미분부에 대해 증가된 캐리어 입자의 비율을 사용할 수 있음을 나타낸다.

[0076] **<실시예 3>**

[0077] 본 실시예에서는 애트리션밀을 이용하여, 입자경 중앙값이 4.0㎛인 반응성 알루미나(AM-21) 및 1 중량%의 무수 황산칼슘을 건조 미분하여 입자상 분산제를 만들고, 캐리어 입자 내의 혼화제를 희석하여 캐리어 입자에 결합시키고자 하였다. 알루미나에 대한 황산칼슘의 비율은 앞선 테스트에서 캐스터블의 초기 강도의 증가율에 대해 최적인 결과보다 더 높은 것으로 나타났다.

[0078] 모래, 시멘트(입자경 중앙값 12.5㎛), 첨가제 및 물로 만들어진 캐스터블(물/결합제 비율이 0.48이고, 총 결합제 함량은 총 건조 혼합물 성분의 25질량%임)의 건조 압축 강도를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0079]

혼합물	건조 압축강도(MPa)
27.8% 알루미나(12㎛)	56.0
27.8% 알루미나(4.0㎛)	62.5
27.8% 알루미나(4.0㎛) + 1% 황산칼슘	64.5

[0080] 이러한 결과는 혼화제가 본 발명의 방법으로 처리된 후, 정상적으로 기능하며 황산칼슘 등의 황산염 첨가가 유기 혼화제의 부착량 증가를 가져와 캐스터블에서 유리하게 작용하는 것을 나타낸다.

[0081] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.