

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 10월 18일 (18.10.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/141467 A2

- (51) 국제특허분류:
C03C 13/06 (2006.01) *D02G 3/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002684
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 9일 (09.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0033853 2011년 4월 12일 (12.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION CO.,LTD)** [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초동 1301-4, 137-858 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **주석재 (JOO, Seok-Jae)** [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83, 446-912 Gyeonggi-do (KR). **석인식 (SEOG, In-Sik)** [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83, 446-912 Gyeonggi-do (KR). **이정재 (LEE, Jung-Je)** [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83, 446-912 Gyeonggi-do (KR). **허균용 (HUR, Kyun Yong)** [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83, 446-912 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **유성우 (YOU, Sung Woo)**; 서울특별시 강남구 역삼동 832-41 현죽빌딩 13층, 135-936 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: BIOSOLUBLE MINERAL-WOOL FIBER COMPOSITION, AND MINERAL-WOOL FIBER

(54) 발명의 명칭 : 생용해성 미네랄을 함유 조성물 및 미네랄을 함유

(57) Abstract: The present invention relates to a biosoluble mineral-wool fiber composition which can be more easily dissolved in a physiological medium. The present invention also relates to a biosoluble mineral-wool fiber. More particularly, the present invention relates to a biosoluble mineral-wool fiber composition and biosoluble mineral-wool fiber made from the composition, wherein the composition comprises a total SiO₂ and Al₂O₃ content of 45 to 67 wt %, and a total content of CaO, MgO, Na₂O and K₂O and other components of 20.1 to 50 wt %, thus maintaining the thermal characteristics and physical properties of existing products and exhibiting improved biosolubility.

(57) 요약서: 본 발명은, 생리 매질에 보다 더 용해될 수 있는 생용해성 미네랄을 함유 조성물 및 생용해성 미네랄을 함유를 제공한다. 더욱 상세하게는 SiO₂ 및 Al₂O₃의 합계 함유량 45~67 중량%, CaO, MgO, Na₂O, 및 K₂O의 합계 함유량 20.1~50 중량%, 기타 성분을 포함하여, 기존 제품의 열적 특성과 물성은 유지하되, 보다 우수한 생용해성을 갖는 생용해성 미네랄을 함유 조성물 및 이를 이용하여 제조된 생용해성 미네랄을 함유를 제공한다.



WO 2012/141467 A2

명세서

발명의 명칭: 생용해성 미네랄을 함유 조성물 및 미네랄을 함유 기술분야

- [1] 본 기재는 생용해성 미네랄을 함유 조성물 및 미네랄을 함유에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 세라믹 섬유, 특히 미네랄울(Mineral Wool / Rock Wool / 암면(岩綿))은 현무암, 안산암 등의 규산염계 광석을 1,500~1,700°C의 고열로 용융하고, 고속기류 또는 스피너의 고속회전력을 이용하여 섬유화 한 인조광물섬유이다. 일반적으로 널리 보급된 통상 미네랄울은 그 성분이 SiO_2 30~50 중량%, Al_2O_3 5~20 중량%, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 1~15 중량%, CaO 15~45 중량%, MgO 1~20 중량%를 주성분으로 하여 제조되며, 단열성, 불연 및 내열성이 뛰어나 보온, 단열, 흡음, 방음재등 기타 여러 가지 용도로 사용되는 제품이다. 종래에는 상기 조성에 MgO 및 Fe_2O_3 를 증가 및 알칼리 금속을 최소화하여 내열성이 보다 뛰어난 미네랄울 제품을 만들기 위한 연구가 대부분이었으나, 최근에 들어서는 MMVF(Man-Made Vitreous Fibers) 제품의 미세섬유가 호흡기를 통해서 폐에 장기간 축적될 경우 폐에 질환을 야기할 수 있다는 가능성에 대한 논의가 대두되기 시작하였다.
- [3] 일반적으로 세라믹 섬유는 인체의 질병과 관계가 있다는 직접적인 증거는 없으나, 파쇄된 섬유가 호흡에 의해서 폐에 흡입되어 축적될 경우 인체에 해를 초래할 가능성은 있다. 하지만 생리학적 매질에 대한 용해도를 증가시켜 축적된 섬유를 체외로 배출시켜서 유해 가능성을 최소화할 수 있다. 이러한 생용해성의 향상과 동시에 기존의 미네랄울 조성이 가지고 있는 기본적인 특징, 즉 섬유화가 가능해야 하며, 사용 중에 내열온도가 1000~1100°C에 이르도록 내열성을 향상시킨, 그리고 충분한 내구성과 단열성을 가지는 미네랄울 조성에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다.
- [4] 한편, Al_2O_3 의 함량을 감소시킴으로써 KI(Numerical Index) 값을 증가시켜 생용해성을 높일 수 있다고 알려져 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 그러나, Al_2O_3 조성이 불가피하게 포함되어있는 규산염계 광석을 피상으로 사용하는 Cupola Furnace 용융공정에서는 KI값을 높이는 데 한계가 있으며 현실적으로 접근하기 어려운 조건일 수 밖에 없다. 이에 따라, Al_2O_3 함량이 증가되어 KI(Numerical Index)값이 30 미만, 때로는 20미만이더라도 생용해성과 내수성이 우수한 세라믹 섬유의 제조가 필요하다.
- [6] 본 발명은 체내 흡수 시, 좀 더 효과적으로 체액에 용해되어 쉽게 체외로 배출될 수 있는 특성을 가진 미네랄을 함유 조성물 및 미네랄을 섬유를 개발하여, 인체에 미치는 영향을 최소화하는 것을 목적으로 한다.

- [7] 또한, Al_2O_3 함량이 증가되어 KI 값이 낮아도 생용해도가 우수한 미네랄을 함유 조성물 및 미네랄을 함유를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한, 기존의 미네랄을 함유 조성을 개질하여 내열성, 내수성, 열전도율, 복원력이 종래의 미네랄을 함유 수준을 유지하면서 용해속도 상수가 $300\text{ng}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상으로 생용해성이 우수한 미네랄을 함유 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명에 따른 생용해성 미네랄을 함유 조성물은 SiO_2 및 Al_2O_3 의 합계 함유량 45~67 중량%, CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O 의 합계 함유량 20.1~50 중량%, 기타 성분을 포함할 수 있다.
- [10] 또한, SiO_2 30~45 중량%, Al_2O_3 15~22 중량%, 산화철(FeO 및 Fe_2O_3 중에서 적어도 하나 이상 포함) 8~12 중량%, CaO 15~30 중량%, MgO 5~15 중량%, R_2O (Na_2O 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함) 0.1~5 중량%를 포함하는 생용해성 미네랄을 함유 조성물일 수 있다.
- [11] 또한, 상기 Al_2O_3 17~20 중량%, R_2O (Na_2O 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함) 1~2 중량%를 포함하는 생용해성 미네랄을 함유 조성물일 수 있다.
- [12] 또한, R_2O (Na_2O 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함)/ Al_2O_3 중량비가 0.5 미만인 생용해성 미네랄을 함유 조성물일 수 있다.
- [13] 또한, SiO_2 및 Al_2O_3 를 필수로 포함하고, Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O 중에서 3종 이상 포함되는 생용해성 미네랄을 함유 조성물로서, 인공체액에 대한 용해속도상수가 $300\text{ ng}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상인 생용해성 미네랄을 함유 조성물일 수 있다.
- [14] 또한, 함유연신점도온도와 액상온도의 차이가 80°C 이상인 생용해성 미네랄을 함유 조성물일 수 있다.
- [15] 또한, 내수성이 0.8% 이하인 생용해성 미네랄을 함유 조성물일 수 있다.
- [16] 또한, SiO_2 및 Al_2O_3 를 필수로 포함하고, Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O 중에서 3종 이상 포함되는 생용해성 미네랄을 함유 조성물로서, Al_2O_3 가 10 중량% 이상 포함되고, 식 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) - 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 값(중량%로 계산함)이 20이하이며, 인공체액에 대한 용해속도상수가 $300\text{ ng}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상인 생용해성 미네랄을 함유 조성물일 수 있다.
- [17] 본 발명에 따른 생용해성 미네랄을 함유는 상기 생용해성 미네랄을 함유 조성물을 이용하여 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 따른 생용해성 미네랄을 조성물 및 이를 이용하여 제조된 생용해성 미네랄을 함유는 조성의 개질 및 최적화를 통해 인공 체액에 대한 생용해도가 월등히 향상되어 인체의 폐에 흡입시에도 쉽게 용해, 제거될 수 있어 인체에 대한 유해성을 크게 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 우수한 내수성을 가지고 있으며 기존 로터리(Rotary) 공정에 적용 가능한 장점을 가지고 있다.

- [19] 또한 생분해 성능을 나타내는 기존 세라믹 섬유들은 KI 값을 높이기 위해 Al_2O_3 의 함량을 인위적으로 낮추고 순도가 높은 비교적 고가의 원료를 사용했던 것에 비해서, 본 발명의 조성은 순도가 낮은 Al_2O_3 를 어느 정도 포함하는 저렴한 원료를 사용하면서도 기존 제품들에 비해 동등하거나 우수한 생분해 성능을 나타내기 때문에 사용 원료의 폭을 넓힐 수 있으며, 원료 원가를 절감할 수 있다는 장점이 있다. 그리고 수분에 대한 내구성이 우수하고 기존 조성보다 낮은 액상온도와 섬유 연신 온도($\log \eta 3.0$)를 나타내어 섬유화 시 필요한 에너지를 절약하여 원가 절감을 유도할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [20] 이하, 본 발명에 따른 생용해성 미네랄을 섬유 조성물 등을 상세하게 설명한다.

[21]

- [22] 본 발명은 SiO_2 및 Al_2O_3 를 필수로 포함하고, Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O 중에서 3종 이상 포함되는 생용해성 미네랄을 섬유 조성물을 제공한다.

- [23] 상기 생용해성 미네랄을 섬유 조성물은 SiO_2 및 Al_2O_3 의 합계 함유량 45~67 중량%, CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O 의 합계 함유량 20.1~50 중량%, 기타 잔여 성분을 포함할 수 있다.

- [24] 상기 생용해성 미네랄을 섬유 조성물은 SiO_2 30~45 중량%, Al_2O_3 15~22 중량%, 산화철(FeO 및 Fe_2O_3 중에서 적어도 하나 이상 포함) 8~12 중량%, CaO 15~30 중량%, MgO 5~15 중량%, R_2O (Na_2O 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함) 0.1~5 중량%를 포함할 수 있다.

[25]

- [26] 본 발명은 생용해성을 향상시키나 공정상 가공성 등의 다른 문제를 야기시킬 수 있는 기타 산화물인 P_2O_5 , SO_3 등의 첨가없이 기존 미네랄을 섬유의 조성 중 알루미늄함량을 증가시키고, 다른 산화물의 조합을 통해 내열성 등의 물성 저하없이 생용해성을 증가시킨 새로운 생용해성의 미네랄을 섬유 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 생용해성 미네랄을 섬유 조성물을 구성 성분에 따라 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

- [27] 먼저, 미네랄을 섬유의 주성분인 SiO_2 는 유리의 기본 구조를 형성하는 망목구조 형성제(Network Former)의 역할을 하며, 전체 섬유 조성물 중에 30 ~ 45 중량%를 함유하는 것이 바람직한데, 만일 그 함유량이 30 중량% 미만이면 상대적으로 Al_2O_3 및 알칼리토금속 산화물이나 알칼리 금속 산화물의 증가로 원재료비가 상승하며 이렇게 제조된 섬유는 내수성 등 기계적인 물성이 저하되며, 45 중량%를 초과하면 용융 조성물의 용융온도 및 섬유 연신 점도 온도가 증가하므로 제조된 섬유는 직경이 크고 섬유화에 어려움이 있다.

- [28] 망목 형성 산화물인 SiO_2 를 바탕으로 내수성을 가지는 중간 산화물인 Al_2O_3 를 첨가하고, 용융 온도를 낮추고 망목 형성 산화물이 만드는 망목에 들어가 유리의 성질에 영향을 미칠 수 있는 수식 산화물로서 R_2O (Na_2O , K_2O), RO (CaO , MgO)

등을 첨가할 수 있다.

- [29] 중간형성 산화물인 Al_2O_3 는 10 중량% 이상 30중량% 이하로 함유될 수 있다. 종기로는 15 ~ 22 중량% 함유하는 것이 바람직하다. 특히 상기 Al_2O_3 는 17~20 중량% 함유될 수 있다, Al_2O_3 는 액상선 근처의 유리용융물의 점도를 증가시켜 유리의 결정화를 제어하고 섬유의 내수성을 향상시키며, 특히 Al_2O_3 의 적절한 함량은 생용해성 및 내열도에 많은 영향을 주므로 다른 조성과 적절한 구성이 요구되어진다.
- [30] 섬유 조성물 중 수식 산화물인 R_2O 는 유리의 비가교 산소를 생성시키는 것에 의해 유리용융시 용융을 원활히 진행시키는 용융제로써 작용한다. 여기서 R_2O 은 알칼리 금속 산화물이 될 수 있다. 일례로는 Na_2O , K_2O 등을 들 수 있다. 이 두 알칼리 금속산화물은 생용해성을 크게 증가시키나 섬유의 내수성에 나쁜 영향을 미치고 섬유의 부스러짐 및 복원율에도 영향을 주는 성분들이다. 따라서 이러한 생용해성, 내수성 및 경제적인 측면을 고려해 보면 섬유 조성물 중 Na_2O+K_2O 는 0.1 ~ 5 중량%를 사용하는 것이 좋다. 특히 1~2 중량%일 수 있다. 또한, $R_2O(Na_2O$ 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함)/ Al_2O_3 중량비가 0.5 미만일 수 있다. 0.5 이상의 경우에는 내수성이 저하될 수 있다.
- [31] 섬유 조성물 중 또 다른 수식 산화물인 RO 는 제조된 섬유의 생용해성을 높여주며 유리 용융액의 점도를 감소시켜 섬유화에 도움을 주는 효과가 있다. 여기서 RO 는 알칼리 토금속 산화물이 될 수 있다. 일례로는 CaO 와 MgO 를 들 수 있다. 또한 알칼리 금속 산화물 도입에 의해 저하되는 화학적 내구성을 개선하는 효과를 가질 수 있다. 그리고 MgO 는 결정화가 발생하는 온도를 감소시키며, CaO 보다 생용해성에 더 많은 효과를 줄 수 있는 조성물이다. 이러한 CaO 와 MgO 는 섬유 조성물 중 각각 15 ~ 30 중량%, 5 ~ 15 중량% 사용할 수 있다. 특히, CaO 와 MgO 의 혼합 사용량이 전체 조성물 중에 20 ~ 45 중량%로 함유하는 것이 바람직하며, 만일 그 함유량이 20 중량% 미만일 경우 용융온도의 급격한 상승을 초래하며, 45 중량%를 초과하면 섬유화 온도와 결정화 온도의 차이가 감소하여 섬유화 작업시 결정의 생성 가능성이 증가하므로 안정적인 섬유 제조가 곤란한 문제점이 있을 수 있다.
- [32] 상기의 조성을 만족하는 생용해성 미네랄을 섬유 조성물은 인공체액에 대한 용해속도상수가 $300 \text{ ng/cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상인 생용해성 미네랄을 섬유를 제공할 수 있다.
- [33] 또한, 섬유연신점도온도와 액상온도의 차이가 80°C 이상으로서, 섬유화시 스피너의 결정화 생성 등 공정상의 문제없이 안정적인 섬유 생산이 가능하다.
- [34] 또한, Al_2O_3 가 10 중량% 이상 포함되고, 식 $(Na_2O + K_2O + CaO + MgO) - 2 \times Al_2O_3$ 의 값(중량%로 계산함)이 20이하이면서, 인공체액에 대한 용해속도상수가 $300 \text{ ng/cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상일 수 있다.
- [35] 본 발명에 따른 유리 섬유는 통상의 로터리 공정에 적용하여 제조 가능하며, 이렇게 제조된 본 발명에 따른 생용해성 유리 섬유는 기존 조성을 크게 변화시키지 않고 개질하여 섬유평균입경이 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 으로 인공체액에 대한

용해도가 높고, 내수성 또한 우수한 것을 특징으로 한다.

[36]

[37] 이하, 실험예 및 비교실험예에 의하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명한다.
그러나, 이하의 실험예 및 비교실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[38]

[39] 실험예 1 ~ 6 및 비교실험예 1 ~ 7

[40] 다음 표 2(실험예) 및 표 3(비교실험예)와 같은 성분과 함량을 가진 미네랄을 섬유 조성물을 제조하고 미네랄을 섬유 조성물을 용광로(smelter)에서 용융시켜 용융물을 내부에 작은 구멍이 뚫린 스피너(spinner)라는 회전 장치로 떨어뜨려 원심력을 이용하여 섬유를 생산하는 로터리 공정을 이용하여 유리 섬유를 제조하였다. 그 후 얻어진 유리 섬유의 물성을 다음과 같은 방법으로 측정하였으며 그 결과를 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[41]

[42] 1. 용해속도상수(K_{dis})

[43] 상기 실험예 및 비교실험예에 의해 제조된 섬유의 체액에 대한 용해도를 평가하기 위해 아래와 같은 방법으로 인공체액 용해속도상수를 구하였다. 유리 섬유의 체내 생용해성은 인공체액에 대한 섬유의 용해도를 기준으로 평가하는데, 상기 용해도를 기준으로 한 체내 잔류시간을 비교한 후 다음에 나타낸 수학식 1을 이용하여 용해속도 상수(K_{dis})를 계산하였으며, 그 결과를 상기 표 1 및 2에 나타내었다.

[44] <수학식 1>

[45] $K_{dis} = [d_0\rho(1 - M/M_0)^{0.5}]/2t$

[46] 상기 수학식 1에서, d_0 는 초기 평균 섬유경, ρ 는 섬유의 초기밀도, M_0 는 초기 섬유의 질량, M 은 용해되고 남은 섬유의 질량, t 는 실험시간을 나타낸다.

[47] 섬유의 용해속도를 측정하기 위해 사용한 인공체액(겜블 용액: Gamble solution) 1L에 들어 있는 조성성분의 함량(g)을 다음 표 1에 나타내었다.

[48]

[49] 표 1

[Table 1]

조성 성분	함 량 (g/L)
NaCl	7.120
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.212
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.029
Na ₂ SO ₄	0.079
Na ₂ HPO ₄	0.148
NaHCO ₃	1.950
Na ₂ -tartrate·2H ₂ O	0.180
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.152
90% Lactic Acid	0.156
H ₂ NCH ₂ COOH	0.118
C ₃ H ₃ O ₃ Na	0.172

- [50] 상기 실험에 및 비교실험에의 유리 섬유를 플라스틱 필터 지지대로 고정된 0.2 μm 폴리카보네이트 멤브레인 필터(polycarbonate membrane filter) 사이의 얇은 층 사이에 놓고 이 필터 사이로 상기 인공체액을 여과시켜 용해속도를 측정하였다. 실험이 진행되는 동안 계속하여 인공 체액의 온도를 37 °C, 유량을 135 ml/일로 조절하고, HCl을 이용하여 pH를 4.5 $\pm$ 0.1로 유지시켰다. 오랜 기간동안에 일어나는 섬유의 용해도를 정확히 측정하기 위하여 섬유를 21일간 침출(leaching)시키면서, 특정 간격(1, 4, 7, 11, 14, 21일) 으로 여과된 인공체액을 유도 결합 플라즈마 분석법(ICP, Inductively Coupled Plasma Spectrometer)을 이용해서 용해된 이온들을 분석한 후 이 결과를 이용해서 상기 수학식 1로 용해속도상수(K_{dis})를 구하였다.

[51]

[52] 2. 열간하중온도

- [53] 일정 규격의 미네랄울 패드를 가열용기에 넣고 그 위에 단위 cm^2 당 무게 5g 이 되도록 조정하 하중판 및 측정봉을 설치하고, 실온에서 측정봉 앞끝의 높이를 스케일로 읽고 기록한다. 다음에 가열로를 가열하고 열전대에 의하여 로내온도를 측정한다. 열전대의 위치는 수직방향에서는 가열용기의 중앙부, 수평 방향에서는 가열용기의 바깥면에서 20mm 떨어진 곳으로 한다. 가열,승온 속도는 시료의 열간 수축온도의 가정치에서 약 200°C 낮은 온도까지는 약 5°C/분, 그 후에는 약 3°C/분으로 한다. 가열 개시부터 10분 간격으로 로내온도 및 측정봉 앞끝의 높이를 측정하여 기록한다. 시료의 열간 수축온도의 가정치 근처에서는 이것을 3분 간격으로 측정한다. 열팽창에 의한 측정봉 자체의 신장을 보정하기

위하여 미리 로내온도에 대한 측정봉의 신장을 측정하여 보정곡선을 작성하고, 이것에 따라 측정봉 앞끝위치를 보정한다.

[54] 두께 수축률은 다음 수학적식 2를 이용하여 구한다.

[55] <수학적식 2>

[56] 두께 수축률(%) =
$$\frac{A - B}{A} \times 100$$

[57] A: 상온에서 하중판 및 측정봉을 올려놓았을 때의 시료의 두께(mm)

[58] B: 가열 중의 시료의 두께(mm)

[59] 측정된 두께 수축율이 10% 되는 온도를 측정하여 열간하중온도를 구한다.

[60] 3. 열간선수축률

[61] (1) Slow heating method

[62] 미네랄울 섬유를 열간 선수축율을 측정하기 위해 섬유를 패드(Pad) 형태의 시편으로 제조한 후 실험에 사용하였다. 먼저, 섬유 220 g을 0.2 % 녹말 용액에서 충분히 해면한 후, 300·300 mm 주형에 부어 넣고, 해면된 섬유를 고르게 하여 면편차를 적게 한 후 주형 바닥을 통해 배수함으로써 패드를 제조하였다. 상기 패드를 100 °C의 오븐에서 24시간 이상 충분히 건조시킨 후 100 × 100 × 25 mm의 크기로 절단하여 시편을 제조하고, 백금 또는 세라믹 등의 충분한 내열성을 가진 재료를 이용하여 측정점을 표시한 다음 버니어 캘리퍼스를 이용하여 측정점 사이의 거리를 면밀히 측정한 후 상기 패드를 노(furnace)에 위치시켜 1000 °C에서 24시간 동안 각각 가열한 다음 서서히 냉각시켰다. 상기 냉각된 시편의 측정점 사이의 거리를 측정하여 열처리 전후의 측정결과를 비교하였으며 다음 수학적식 3를 이용하여 선수축율을 계산하였다.

[63] <수학적식 3>

[64] 열간 선수축율(%) =
$$(l_0 - l_1) / l_0 \times 100$$

[65] 여기서, l_0 는 시험편 마크 사이의 최초 거리(mm), l_1 은 가열후의 시험편 마크 사이의 길이(mm)를 나타낸다.

[66] (2) Hot surface method

[67] 미네랄울 섬유를 열간 선수축율을 측정하기 위해 섬유를 패드(Pad) 형태의 시편으로 제조한 후 실험에 사용하였다. 먼저, 섬유 220 g을 0.2 % 녹말 용액에서 충분히 해면한 후, 300·300 mm 주형에 부어 넣고, 해면된 섬유를 고르게 하여 면편차를 적게 한 후 주형 바닥을 통해 배수함으로써 패드를 제조하였다. 상기 패드를 100 °C의 오븐에서 24시간 이상 충분히 건조시킨 후 100 × 100 × 25 mm의 크기로 절단하여 시편을 제조하고, 백금 또는 세라믹 등의 충분한 내열성을 가진 재료를 이용하여 측정점을 표시한 다음 버니어 캘리퍼스를 이용하여 측정점 사이의 거리를 면밀히 측정한 후 상기 패드를 1000 °C로 가열된 노(furnace)에 위치시켜 1시간 동안 각각 가열한 다음 상온에서 냉각시켰다. 상기 냉각된 시편의 측정점 사이의 거리를 측정하여 열처리 전후의 측정결과를

비교하였으며 상기 수학적 식 3을 이용하여 선수축율을 계산하였다.

[68]

[69] 4. 내수성(%)

[70] DGG 무게감량 방법을 사용하였으며, 이 방법은 10 g 정도의 유리(360 ~ 400 μm)를 100 ml 증류수에서 5시간 동안 끓인 후, 급속 냉각시켜 여과(filtering) 후 여액을 150 °C에서 건조하고 감량된 중량을 측정하여 백분율로 나타내는 방법이다.

[71]

[72] 5. 액상온도(Liquidus temperature, °C)

[73] 액상온도는 유리내의 결정이 생성될 수 있는 최대 온도로써 정의될 수 있으며, ASTM C829-81에 따라 측정하였다.

[74]

[75] 6. 섬유연신점도온도($\log\eta_{3.0}$, °C)

[76] 섬유 연신 점도 온도는 유리 용융물의 점도가 대략 1000 poise가 되는 온도를 측정함으로써 얻어지며, 이 온도 근처에서 섬유화 작업이 이루어진다.

[77]

[78] 표 2

[Table 2]

성분(중량%)	실험예					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	36.41	36.98	35.25	37.95	38.37	39.40
Al ₂ O ₃	18.00	16.30	15.30	15.20	21.63	19.20
Fe ₂ O ₃	8.60	11.60	8.85	9.40	10.10	7.30
CaO	24.25	24.10	20.50	28.30	15.90	16.80
MgO	7.48	5.90	14.80	6.05	8.90	12.40
Na ₂ O	3.80	4.12	3.40	1.30	3.10	2.30
K ₂ O	0.75	0.60	1.30	0.90	1.30	2.00
TiO ₂	0.71	0.40	0.60	0.90	0.70	0.60
용해속도상수(Kdis)(ng/cm ² ·hr)	390	372	417	312	305	307
열간하중온도(°C)	696	687	666	688	697	685
Slow heating method	3.4	3.1	3.0	3.2	3.4	3.4
hot surface method	5.8	5.6	5.6	3.3	5.9	6.1
내수성(%)	0.55	0.68	0.69	0.69	0.43	0.39
액상온도(°C)	1300	1297	1317	1302	1368	1358
섬유연신점도온도(logη3.0)	1389	1379	1400	1386	1440	1420

[79]

[80] 표 3

[Table 3]

성분(중량%)	비교실험예						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	45.30	48.6	33.97	35.74	39.74	38.12	36.48
Al ₂ O ₃	14.70	17.51	15.88	15.38	23.42	18.24	17.38
Fe ₂ O ₃	12.50	10.59	10.53	8.60	10.19	7.59	7.30
CaO	18.60	13.61	19.58	31.78	17.40	16.88	16.80
MgO	4.00	5.30	15.92	5.59	5.44	12.59	12.40
Na ₂ O	2.90	3.39	2.22	1.48	2.28	3.70	6.04
K ₂ O	1.20	0.60	1.33	0.74	1.22	2.40	3.00
TiO ₂	0.80	0.40	0.57	0.69	0.31	0.48	0.60
용해속도상수(Kdis)(ng/cm ² ·hr)	277	287	382	390	265	198	381
열간하중온도(°C)	603	639	589	517	647	589	555
Slow heating method	4.2	2.0	6.9	6.9	4.1	5.4	6.9
hot surface method	7.2	3.2	8.9	8.5	7.4	8.8	10.4
내수성(%)	0.29	0.68	0.99	0.98	0.34	0.36	1.23
액상온도(°C)	1300	1427	1255	1274	1448	1320	1310
섬유연신점도온도(log η _{3.0})	1380	1470	1287	1285	1456	1400	1384

[81]

[82] 상기 표 2의 실험예 1 ~ 6에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 조성영역에서는 산화알루미늄의 함량이 높은 이유 등으로 KI Index의 값이 20이하로 낮게 나오지만, 용해속도상수값이 300 ng/cm²·hr 이상, 구체적으로 용해속도상수값이 305 ~ 417 ng/cm²·hr 의 값을 보이고 있어 생용해도가 우수함을 볼 수 있다. 이는 KI Index의 값이 30이상인 되어야 생용해성이 우수해진다는 상식의 틀을 깨는 것이다.

[83]

[84] 비교실험예 1의 경우 SiO₂의 함량이 다소 높고, MgO의 함량이 낮아 생용해성이 상대적으로 떨어지는 것을 볼 수 있다.

[85] 또한 비교실험예 2의 경우는 높은 SiO₂ 함량과 상대적으로 용해속도 상수값에 도움을 주는 CaO 등의 함량 감소로 인해 비교적 낮은 용해속도 상수값을 나타내었고, 높은 SiO₂ 함량으로 인해 섬유 연신 점도 온도가 높아짐을 알 수

있다. 이는 낮은 섬유 연신 온도로 인해 스피너의 수명을 연장할 수 있을 뿐만 아니라 섬유 생산 공정 중에 문제가 될 수 있는 결정의 석출 가능성을 낮게 하여 안정한 섬유 생산을 할 수 있게 한다는 측면에서 단점으로 작용된다.

[86] 비교실험에 3, 4는 SiO_2 및 Al_2O_3 함량이 낮은 미네랄을 섬유 조성물로서 용해속도 상수값은 비교적 높은 값을 가지고 있으나, 높은 RO 및 R_2O 함량으로 인하여 내수성이 저하되며, 원재료비 상승의 원인이 된다.

[87] 비교실험에 5는 Al_2O_3 함량이 23.42중량%로 함량이 크게 높아져 용해도가 급격히 나빠지는 것을 볼 수 있다. 또한, 섬유 연신 점도 온도($\log \eta_{3.0}$)와 액상온도의 차이가 80°C 미만, 즉 8°C 로 유리 조성물이 스피너 내에서 결정화 되는 등 섬유공정에 악영향을 미칠 수 있다.

[88] 비교실험에 6은 Fe_2O_3 의 함량이 적고, R_2O 의 함량이 5중량%를 초과하는 특수 조건으로 인해 용해도가 급격히 나빠지는 것으로 추측된다.

[89] 비교실험에 7은 미네랄을 섬유 조성물에서 $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.5$ 이상이 되어 내수성이 급격히 저하됨을 알 수 있다.

[90]

[91] 본 발명에 따른 미네랄을 섬유 조성물은 각 산화물들의 함량을 적절히 변화시켜 물성에는 큰 변화를 주지 않으면서도 생용해성 및 내수성이 우수한 섬유를 제조할 수 있고, 섬유 연신 점도 온도($\log \eta_{3.0}$)와 액상온도도 낮은 특성을 보이고 있으며 섬유화 온도 영역으로 $\log \eta_{3.0}$ 와 액상온도의 차이도 80°C 이상으로 섬유화시 스피너의 결정화 생성 등 공정상의 문제없이 안전정인 섬유 생산이 가능하다.

[92]

[93] 상술한 실시예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[94]

산업상 이용가능성

[95] 본 발명에 따른 생용해성 미네랄을 조성물 및 이를 이용하여 제조된 생용해성 미네랄을 섬유는 조성의 개질 및 최적화를 통해 인공 체액에 대한 생용해도가 월등히 향상되어 인체의 폐에 흡입시에도 쉽게 용해, 제거될 수 있어 인체에 대한 유해성을 크게 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 우수한 내수성을 가지고 있으며 기존 로터리(Rotary) 공정에 적용 가능한 장점을 가지고 있고, 원료 원가를 절감, 에너지 절감이 가능하여 산업적으로 유용하다.

청구범위

- [청구항 1] SiO_2 및 Al_2O_3 의 합계 함유량 45~67 중량%, CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O 의 합계 함유량 20.1~50 중량%, 기타 성분을 포함하는 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 SiO_2 30~45 중량%, Al_2O_3 15~22 중량%, 산화철(FeO 및 Fe_2O_3 중에서 적어도 하나 이상 포함) 8~12 중량%, CaO 15~30 중량%, MgO 5~15 중량%, R_2O (Na_2O 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함) 0.1~5 중량%를 포함하는 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 Al_2O_3 17~20 중량%, R_2O (Na_2O 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함) 1~2 중량%를 포함하는 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 R_2O (Na_2O 및 K_2O 중에서 적어도 하나 이상 포함)/ Al_2O_3 중량비가 0.5 미만인 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 인공체액에 대한 용해속도상수가 $300 \text{ ng/cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상인 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 함유연신점도온도와 액상온도의 차이가 80°C 이상인 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 내수성이 0.8% 이하인 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 8] SiO_2 및 Al_2O_3 를 필수로 포함하고, Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O 중에서 3종 이상 포함되는 생용해성 미네랄을 함유 조성물로서,
 Al_2O_3 가 10 중량% 이상 포함되고, 식 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) - 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 값(중량%로 계산함)이 20이하이며, 인공체액에 대한 용해속도상수가 $300 \text{ ng/cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상인 생용해성 미네랄을 함유 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 생용해성 미네랄을 함유 조성물을 이용하여 제조된 생용해성 미네랄을 함유.