

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011년 6월 3일 (03.06.2011)



(10) 국제공개번호
WO 2011/065698 A2

- (51) 국제특허분류: *C04B 35/30* (2006.01) *C04B 35/03* (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01) *C04B 35/10* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/008129
- (22) 국제출원일: 2010년 11월 17일 (17.11.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0115682 2009년 11월 27일 (27.11.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초동 1301-4, 137-070 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이진혁 (LEE, Jin Heuk) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83 케이씨씨 중앙연구소, 446-912 Gyeonggi-do (KR). 이시무 (LEE, Si Moo) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83 케이씨씨 중앙연구소, 446-912 Gyeonggi-do (KR). 김홍겸 (KIM, Hong Kyeom) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83 케이씨씨 중앙연구소, 446-912 Gyeonggi-do (KR). 정원식 (JUNG, Won Sik) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 마북동 83 케이씨씨 중앙연구소, 446-912 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 5층, 135-080 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, RO, RS, RU, 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, 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: CERAMIC FIBER COMPOSITION WHICH IS SOLUBLE IN SALT

(54) 발명의 명칭: 염용해성 세라믹 섬유 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a biodegradable ceramic fiber composition for a high-temperature thermal insulator, the composition comprising: 58 to 67 wt % of SiO₂, 26 to 34 wt % of CaO, 2 to 8 wt % of MgO, 0 to 1 wt % of Al₂O₃, 0 to 5 wt % of B₂O₃, 0 to 3 wt % of Na₂O + K₂O, and 1 wt % or less of an impurity selected from TiO₂ and Fe₂O₃, wherein the composition has a linear thermal contraction coefficient of 3% or less (when maintained at 1100°C for 24 hours) and a dissolution rate constant of 700 ng/cm²hr or more in synthetic body fluid. Also, the ceramic fiber composition of the present invention, when compared to publicly known biodegradable ceramic fibers, has a significantly improved solubility in synthetic body fluid such that it can easily be dissolved and removed even when breathed into human lungs, and is thereby less harmful to the human body. [Keywords] SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, K₂O, TiO₂, Fe₂O₃, high-temperature thermal insulator, biodegradable, ceramic fiber composition, linear thermal contraction coefficient, dissolution rate constant.

(57) 요약서: 본 발명은, SiO₂ 58~67 중량%, CaO 26~34 중량%, MgO 2~8 중량%, Al₂O₃ 0~1 중량%, B₂O₃ 0~5 중량%, Na₂O+K₂O 0~3 중량% 및 TiO₂ 및 Fe₂O₃ 중에서 선택되는 불순물이 1 중량% 이하로 포함되는 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에 관한 것으로, 열간선수축율(1100°C/24 시간 유지)이 3% 이하이고, 인공체액에 대한 용해속도상수가 700 ng/cm²hr 이상인 특징을 가진다. 또한 본 발명은, 공지된 생분해성 세라믹 섬유와 비교할 때, 인공체액에 대한 용해도가 현저히 향상되어 체내의 폐에 흡입되어도 쉽게 용해되고 제거될 수 있어, 인체에 대한 유해성이 감소되는 효과를 얻을 수 있다. [색인어] SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, K₂O, TiO₂, Fe₂O₃, 고온 단열재, 생분해성, 세라믹 섬유 조성물, 열간선수축율, 용해속도상수

WO 2011/065698 A2

명세서

발명의 명칭: 염용해성 세라믹 섬유 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 고온 단열재용 염용해성 세라믹 섬유 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 염용해성이 우수한 고온 단열재용 세라믹 섬유조성물을 조성함에 있어 망목 형성 산화물인 SiO_2 , 수식 산화물인 CaO , MgO , 그리고 중간산화물인 Al_2O_3 , 조성 내에서 용제(flux) 및 망목산화물 역할을 동시에 하는 B_2O_3 , 용제 역할을 하는 Na_2O , K_2O 를 적정 비율로 함유 시켜 섬유 조성물의 인공 염류 채액에 대한 용해도를 향상시킨 조성물에 관한 것이다. 또한 용제(flux)로서, 함유되는 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 의 함량 조절을 통하여 고온 내열성을 유지하면서도 기존 염용해성 세라믹 섬유 조성물 대비 염류 채액에 대한 용해성(생분해성)이 향상됨과 동시에 고온 제조 과정에서 생산 수율이 향상된 조성물이다.

[2]

배경기술

- [3] 세라믹 섬유는 낮은 열전도율과 가늘고 긴 형상을 가지고 있어, 보온재, 보냉재, 단열재, 방음재, 흡음재 및 필터재 등의 재료로 사용되고 있다.
- [4] 단열재로서, '내화성 단열재용 섬유'는 통상 미네랄 울(mineral wool) 사용온도 600°C 이상에서 사용될 수 있는 내화 섬유를 통칭하며, ASTM C982는 고온용 섬유상 블랭킷 단열재를 고온에서의 열간수축율을 기준으로 타입 1(type 1, 732°C)에서부터 타입 5(type 5, 1649°C)로 분류하고 있다. 통상 섬유의 「안전 사용온도」는 해당 온도에서 24시간 유지시 5% 이하의 열간선수축을 갖는 온도로 규정하고 있다.
- [5] 현재 가장 일반적으로 사용되는 내화성 단열재용 섬유는 Al_2O_3 - SiO_2 (RCF-AS)계이며, 이 섬유의 안전 사용온도는 $1100 \sim 1260^\circ\text{C}$ 이다. Al_2O_3 - SiO_2 계 섬유와 관련되어 공지된 종래의 기술은 다음과 같다. 미국특허 제 2,873,197호 및 미국특허 4,555,492호에는 Al_2O_3 - SiO_2 계 조성에 일정량의 ZrO_2 성분을 첨가한 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 계(RCF-ASZ계)섬유가 공지 되어 있고, 이 섬유의 안전사용온도가 1430°C 까지 증가한다고 기술하고 있다.
- [6] 미국특허 제 4,055,434호에는 Al_2O_3 - SiO_2 계 조성에 CaO 와 MgO 의 원료로서 최고 16%의 하소 백운석(Burned Dolomite)을 첨가한 섬유조성이 공지되어 있고, 이 섬유는 $760 \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 내열온도를 가지는 것으로 기술하고 있다. 미국특허 제 3,687,850호에는 SiO_2 , Al_2O_3 , R_2O , RO , B_2O_3 로 구성된 섬유 조성에 산을 첨가하여 RO , R_2O , B_2O_3 성분을 용해시켜 제조한 것으로, SiO_2 76 ~ 90%와 Al_2O_3 4 ~ 8% 함량의 실리카 섬유가 결정질의 석출없이 1093°C 의 내열성을 갖는다고 기술하고 있다. 그러나 상기한 종래 내화성 단열재용 섬유를 조성함에 있어서는 내열성 및 산에 대한 용해 특성은 고려하고 있지만, 인공채액과 같은 염류

용액에 대한 용해 특성은 전혀 고려되어 있지 않으며, 또한 Al_2O_3 함량이 4% 이상으로 높아 생리학적 매질에 대해 용해도가 낮은 문제가 야기될 수밖에 없다.

- [7] 최근에 보고된 자료에 따르면, 생리학적 매질에 대해 용해도가 낮은 섬유는 파쇄된 미세섬유 상태로 호흡에 의하여 폐에 흡입되어 축적되면 인체에 해를 초래할 수도 있다는 보고가 있었다. 따라서 생리학적 매질에 대한 용해도를 증가시켜 유해성의 가능성을 최소화하고 동시에 고온 물성을 만족시키기 위한 무기 섬유 조성에 대한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다.
- [8] 생리학적인 매질에서 쉽게 용해되는 유리섬유 조성에 대한 공지 기술은 다음과 같다. 예를 들면, CaO , P_2O_5 이외에도 CaF_2 , ZnO , SrO , Na_2O , K_2O , Li_2O 등이 함유된 생흡수성(Bioabsorbable) 유리섬유 조성[미국특허 제4,604,097호], 기존의 소다라임 보로실리케이트(Soda Lime Boro Silicate) 유리섬유 조성에 P_2O_5 등을 첨가한 섬유조성[국제공개특허 WO92/0781호], 소다라임 보로실리케이트(Soda Lime Boro Silicate) 조성에서 B_2O_3 양을 증가시키고 기타 Na_2O 등을 첨가한 섬유조성[미국특허 제5,055,428호] 등이 있다. 그러나 이러한 조성은 상대적으로 R_2O 성분이 많은 조성영역으로 구성되어 있어 내열성이 낮은 단점이 있고, 안전사용온도에 대한 언급이 없거나 실제로 350°C 이하에서 사용되는 건축용 단열재에 불과하며, 고온에서 사용 가능한 생분해성 재료로 사용하는 데는 한계가 있다.
- [9] 또한, 고온에서 사용 가능한 내화섬유로서 인공체액에 대한 용해도가 뛰어난 섬유 조성의 예로는 다음과 같다. 예를 들면, CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 계 조성을 이루고 있는 기존 미네랄 울 조성에서, Al_2O_3 함량을 줄이고 CaO 와 MgO 의 함량을 증가시켜 인공체액에 대한 용해도와 내화특성을 향상시킨 변형된 섬유조성[국제공개특허 WO87/05007호], SiO_2 와 CaO 에 선택적으로 MgO , 알칼리 산화물, Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 , Fe_2O_3 등을 첨가한 섬유조성 [국제공개특허 WO89/12032호], SiO_2 , CaO , MgO 계에 Al_2O_3 양을 줄여 사용온도가 800°C 내지 1000°C 인 섬유조성[국제공개특허 WO93/15028호] 등이다. 그러나 상기 조성은 최고 안전사용온도가 815°C , 1000°C (24시간 유지시 5% 이하의 열간선수축율)로 규정되는 분야에 한정되어 사용할 수 있는 섬유 조성에 불과하다. 또한 상기와 같은 섬유조성의 경우에는 용제(flux) 성분을 포함하고 있지 않아 제조 수율 및 생분해성의 성능 저감은 피할 수 없다.
- [10] 또한, 최고 안전사용온도가 1260°C 이고 인공체액에 대한 용해성이 우수한 섬유 조성의 예로는 다음과 같다. 국제공개특허 WO94/15883호에서는 SiO_2 , CaO , MgO 계에 Al_2O_3 과 ZrO_2 를 첨가하여, 잔류 SiO_2 함량이 21.8 mol% 이상인 섬유 조성영역을 규정하면서, SiO_2 함량이 70.04 mol%, 73.09 mol%, 78.07 mol%로 높은 영역에서는 섬유화가 어렵거나(미섬유물의 함량이 높음), 불가능함을 언급하고 있다. 국제공개특허 WO97/16386호에서는 SiO_2 의 함량이 높은 영역에서 MgO 와 SiO_2 를 주성분으로 하고, CaO 가 1% 이하이며, 기타 점도 조정제로 Al_2O_3 , ZrO_2 및 B_2O_3 을 0 ~ 2% 첨가한 조성으로서, 1260°C 에서 4.5%

이하의 열간선수축율을 갖는 섬유화가 용이한 생분해성 섬유조성이 공개되어 있으나, 이 영역의 섬유제품은 평균섬유경이 굵어 열전도율이 높고, 안전사용온도에서의 열간선수축율도 비교적 높은 편(3%이상)이다. 또한 안전사용온도를 상승시키기 위해 과도한 SiO_2 함량을 사용하기 때문에 본 발명을 통해 제조된 섬유에 비하여 생분해성이 현격하게 낮다는 문제점이 있고, 제조수율의 감소, 섬유 제조시 분진 증가, 제품 인장강도 감소 등 품질 저하를 피할 수 없다.

- [11] 이상에서는 현재까지 개발된 세라믹 섬유 조성의 대표적인 예를 예시 설명하였다. 이상의 종래 기술을 근간으로 하여 세라믹 섬유 조성상에 요구되는 물성을 정리하여 보면 다음과 같다.
- [12] 세라믹 섬유조성물을 섬유화하는 방법으로는 압축공기 또는 압축스팀으로 섬유화하는 블로잉(Blowing) 공법과 고속으로 회전하는 실린더에 용융물을 떨어뜨려 섬유화하는 스피닝(Spinning) 공법 등이 있다. 스피닝 공법 또는 블로잉 공법에 의해 섬유화 하기에 적합한 섬유조성의 이상적인 점도는 20 ~ 100 포아즈(poise) 정도로 낮거나, 기존 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계 조성의 점도와 유사하거나 차이가 크지 않아야 한다. 만약, 섬유화 온도에서 점도가 너무 높으면 섬유직경은 커지고 이와 동시에 굵은 미섬유물(Shot)도 많아지며, 반면에 점도가 과도하게 낮으면 섬유가 짧고 가늘어질 뿐만 아니라 미세한 미섬유물(Shot)이 많이 생성된다. 일반적으로 유리 용탕의 점도는 유리 조성과 온도에 의해 좌우되므로, 적절한 섬유화 점도를 유지하기 위해서는 적절한 조성 설계가 필요하고, 고점도 조성의 경우는 보다 높은 온도에서 섬유화해야 하므로 섬유화 온도 부근에서는 적절한 점도의 제어가 필요하다.
- [13] 또한, 고온 단열을 목적으로 사용되는 세라믹 섬유는 열저항이 커야 할 뿐만 아니라, 노재(爐材)와 같이 반복적인 열응력이 가해지는 경우에도 이에 대한 내구성이 우수하여야 하므로 사용온도 정도의 열에 노출된 후에도 이러한 물성의 변화는 적어야 한다. 세라믹 섬유의 사용 온도는 그 온도에서의 수축과 관련되어 있다. 섬유제품의 수축은 유리상인 섬유 조성의 고온에서의 점도, 제품 사용 중 열에 노출되어 생성, 성장하는 결정의 종류와 양, 결정석출 온도 및 결정이 석출된 후 잔류하는 유리상의 고온점도에 의해 영향을 받는다. 고온에서 석출하는 결정은 통상 유리상 섬유의 비중보다는 높기 때문에 결정 석출 및 성장에 의해 결정 계면에서 응력이 발생하게 되고 이 응력에 의해 섬유가 잘리거나 변형이 생겨 수축이 일어난다. 고온에서 결정이 석출되지 않고 섬유가 유리상으로 존재할 경우, 섬유는 유리와 같이 비교적 낮은 온도에서 점차적으로 점도가 낮아지게 되므로 수축이 증가하게 된다. 또한 결정석출 후 잔류하는 유리상의 고온점도가 낮을 경우도 점도흐름 (Viscous Flow)에 의한 액상 소결 및 변형에 의해 섬유수축이 증가하게 된다. 따라서 고온에서 낮은 수축율을 가지는 조성의 섬유는 적절한 결정 석출 양과 속도 및 석출온도를 가져야 한다. 또한 고온에 노출된 세라믹 섬유의 인공체액 내에서의 용해도 또한 변화가 적어야 할

것이다. 따라서 인공체액에서의 용해도가 높은 동시에 용융 및 섬유화가 용이하고, 고온에서의 열간선수축율이 작은 조성의 선택이 중요하다.

- [14] 또한, 유리면, 미네랄 올 및 세라믹 섬유는 발암물질로 증명된 석면보다는 인공체액에 대해 우수한 용해특성을 가지기 때문에 현재까지 인간에 대한 유해성이 입증된 바는 없다. 동물시험을 통한 독성학적인 시험결과, 섬유의 인공체액에 대한 용해도와 동물시험의 유해성과는 일정한 상관관계가 있는 것으로 알려져 있으나, $100 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$ 이상의 용해속도상수(Kdis) 값을 가지는 섬유는 동물 흡입 시험에서 섬유증(Fibrosis) 또는 종양(Tumor)을 발생시키지 않는다고 보고되어 있다[Inhalation Toxicology, 12:26~280, 2000, Estimating in vitro glass fiber dissolution rate from composition., Walter Eastes]. 최근까지 개발된 생분해성 섬유들의 용해속도상수(Kdis) 값은 $300 \sim 600 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$ 수준에 머물고 있으나, 본 발명에서는 세라믹 섬유조성물의 인공체액에 대한 용해도 기준치를 $700 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$ 이상으로 설정하고, 기존 생분해성 세라믹 섬유보다 인체에 대한 유해성을 최소화 할 수 있는 섬유 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

[15]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명은 세라믹 섬유가 인체에 흡입될 경우에도 인체에 대한 유해성을 최소화 시킬 수 있고, 내열성 등 우수한 열적 특성을 가지고 있어 고온에서 사용이 가능하며, 기존 제조 설비를 활용하더라도 용이하게 섬유를 제조할 수 있고, 수율을 향상 시켜 경제적인 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [17] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 수단으로서, 고온 단열재용 무기섬유의 주성분으로 사용되는 망목 형성 산화물(SiO_2), 수식산화물(CaO , MgO), 중간 산화물(Al_2O_3), 망목산화물과 용제역할을 동시에 하는 B_2O_3 및 용제(Na_2O , K_2O)를 적정 비율로 조절하여 섬유 조성물을 배합 시킴으로써 고온 물성이 우수하고 생분해성이 향상된 세라믹 섬유를 제공한다. 특히 B_2O_3 와 Na_2O 의 함량 조절을 통해 기존 생분해성 세라믹 섬유보다 용해속도상수를 현저히 향상시키며, 생산 시 수율을 향상시켜 보다 경제적인 세라믹 섬유를 제공한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 조성물에 의하여 제조된 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유는 인공체액에 대한 용해도가 공지의 세라믹 섬유 및 공지의 생분해성 세라믹 섬유와 비교할 때 월등히 향상되어 체내의 폐에 흡입 시에도 쉽게 용해되어 제거될 수 있어 인체에 대한 유해성을 감소시킬 수 있다. 또한 우수한 생분해성을 가진 동시에 열간선수축율(1100°C , 24시간 유지)이 3% 미만으로서, 기존의 고온 단열재가 가지는 특성 대비 동등 수준의 열적, 기계적 특성을

가진다. 추가적으로, 적정량의 용제를 포함시켜 세라믹 섬유 제조 시 발생할 수 있는 미섬유 물질함량을 줄이고, 생산 수율을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

[19]

발명의 실시를 위한 형태

[20] 본 발명은 SiO_2 58 ~ 67 중량%, CaO 26 ~ 34 중량%, MgO 2 ~ 8 중량%, Al_2O_3 0 ~ 1 중량%, B_2O_3 0 ~ 5 중량%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0 ~ 3 중량% 및 TiO_2 및 Fe_2O_3 중에서 선택되는 불순물 0 ~ 1 중량%가 포함된 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에 관한 것으로서, 1100°C에서의 열간선수축율이 3% 이하이며, 인공체액에 대한 용해속도상수가 $700 \text{ ng/cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상인 특징을 가진다.

[21] 이하, 본 발명의 고온 단열재용 생분해성 세라믹 조성물을 상세히 설명한다.

[22] 본 발명에 따른 세라믹 섬유의 주성분인 SiO_2 는 전체 섬유 조성물 중에 58 ~ 67 중량% 함유하는 것이 바람직하다. SiO_2 함량이 58 중량% 미만이면, 고온 단열재용 세라믹 섬유의 가장 기본적인 물성인 내열성이 급격히 악화되는 현상이 발생하며, 고온 점도 감소로 인해 미섬유화 비율이 증가하게 되기 때문에 생산성 저하를 초래한다. 반면에 그 함량이 67 중량%를 초과하는 경우에는 조성물의 섬유화 점도가 상승하여, 섬유 제조 시 섬유 직경이 증가하고, 이와 동시에 미섬유화 물질(shot) 발생량이 증가하게 되며, 이로 인해 물리적인 특성인 제품 축감, 인장강도 등에서도 품질 저하가 발생한다.

[23] 또한, 본 발명에 따른 고온단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에는, 제조된 섬유의 인공체액에 대한 용해도를 우수하게 하기 위해 수식 산화물인 CaO 와 MgO 가 일정 함량으로 함유된다. CaO 는 전체 섬유조성물 중에 26 ~ 34 중량% 함유되는 것이 바람직하다. 만일 그 함유량이 26 중량% 미만이면 섬유의 인공체액에 대한 생분해성이 감소되는 문제가 있고, 34 중량%를 초과하면 섬유 제조 시에 석출되는 결정량이 증가하므로 제조된 섬유의 SiO_2 의 함량이 상대적으로 낮아져서 고온안정성 및 열간선수축율이 커지는 문제가 있다. 섬유의 생분해성을 증가시키기 위하여 첨가되는 또 다른 수식 산화물인 MgO 는 전체 섬유 조성물에 대하여 2 ~ 8 중량%가 함유되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 4 ~ 7 중량%가 함유되어야 한다. 만일 MgO 의 함유량이 2 중량% 미만이면 섬유의 인공체액에 대한 생분해성이 감소되거나 섬유 제조시 혼합 알칼리 효과에 의한 결정성장 억제효과가 감소되며, 8 중량%를 초과하면 디옵사이드(Diopside)와 윌라스토나이트(Wollastonite)의 공융점 영역에 가까워져 섬유화 점도가 상승하고 섬유 용융온도가 낮아지는 문제가 있다. 또한, 본 발명의 섬유 조성물을 조성함에 있어, MgO 성분으로는 순수 화합물을 대신하여 백운석, 석회석 등 비교적 저렴하게 구입이 가능한 원료를 선택 사용하여도 본 발명의 목적 효과를 달성할 수 있다.

[24] 본 발명에서는 중간 산화물로서 Al_2O_3 을 함유한다. Al_2O_3 은 전체 섬유 조성물에 대하여 0 ~ 1 중량% 함유되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 0.7

중량% 함유되어야 한다. 1 중량%를 초과하면 섬유의 인공체액에 대한 용해도가 감소되고 동시에 내열온도가 저하되는 문제가 있다.

- [25] 또한, 본 발명의 섬유 조성물에는 제조된 섬유의 인공체액에 대한 용해성을 더욱 향상시키기 위하여 저융점 유리형성 산화물인 B_2O_3 , Na_2O , K_2O 또는 이들이 동시에 추가적으로 함유될 수 있다. B_2O_3 은 0 ~ 5 중량%, Na_2O+K_2O 는 0 ~ 3 중량% 범위 내에서 각각 첨가될 수 있고, 바람직하게는 $B_2O_3+Na_2O+K_2O$ 의 함량이 0.1 ~ 5 중량%가 되도록 첨가하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 2.0 중량%가 첨가되어야 한다. 특히, 상기한 B_2O_3 과 Na_2O 는 첨가됨으로써, 세라믹 섬유의 제조공정에서 섬유화 점도를 낮춰 생산성 향상 및 미섬유화 비율을 낮추는 역할을 하며, 제품화 된 경우에는 염류 인공체액에 대한 생분해성을 향상 시키는 효과가 있다. 또한 B_2O_3 의 경우 고온 용융시에는 용제의 역할로 섬유화 공정의 열비를 낮춰주고, 세라믹 섬유 조성에서는 구조산화물 역할을 하여 구조적 안정성을 유지시킨다.

- [26] 그리고, 본 발명에 따른 섬유 조성물의 생분해성을 향상시키기 위해서는, 하기의 일반식 1을 만족하여야 한다.

[27] [일반식 1]

$$[28] \quad 1 \leq (\text{MgO 중량\%}) / (\text{B}_2\text{O}_3 \text{ 및 Na}_2\text{O의 합계 중량\%}) \leq 23$$

- [29] 상기 일반식 1의 구성성분 중량비가 1 미만이면, 섬유의 내열성 감소로 인해 내화단열제로의 사용이 어려우며, 구성성분 중량비가 23을 초과하면, 섬유화 점도가 상승하고, 섬유경 증가로 인해 제조 수율 감소가 유발된다..

- [30] 그리고, 본 발명에 따른 고온단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에는 TiO_2 및 Fe_2O_3 과 같은 불순물이 전체 섬유 조성물에 대하여 1 중량% 이하로 함유될 수 있다. 상기한 불순물은 상기 섬유 조성물을 제조하기 위해 사용되는 원료의 순도에 의해 유입될 수 있지만, 1 중량% 를 초과하여 포함될 경우 상기 섬유 조성물 성분의 반응이 저해되는 문제가 있으며, 제조된 섬유의 물성이 저해될 수 있다.

- [31] 상기와 같은 구성성분과 함량이 포함된 섬유 조성물로 제조된 본 발명에 따른 세라믹 섬유는 미섬유 물질(shot) 함량이 40% 미만이고, 섬유평균입경이 $6 \mu m$ 이하이며, 열간선수축율($1100^\circ C$, 24시간 유지)이 3% 이하이고, 인공체액에 대한 용해속도상수가 $700 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$ 이상이다. 또한, 본 발명에 따른 세라믹 섬유는 상기와 같은 우수한 특징을 가지면서도 종래 세라믹 섬유 제조공정을 그대로 사용하여 제조할 수 있으므로 경제적이다.

- [32] 한편, 상기한 본 발명의 세라믹 섬유 조성물을 섬유화하는 방법은 종래 방법으로서 블로잉법 또는 스피닝법을 적용할 수 있다. 상기한 섬유화 방법을 적용하는데 있어 섬유 조성물에 요구되는 점도범위는 20 ~ 100 포아즈 (poise)이다. 용융물의 점도는 온도와 해당 조성의 함수로서 표현할 수 있는 바, 동일 조성을 가지는 용융물의 점도는 온도에 의존하게 된다. 섬유화시 용융액의 온도가 높을 경우, 점도가 낮아지고, 반대로 섬유화 온도가 낮을 경우에는

점도가 높아지게 되어 섬유화에 영향을 준다. 만일, 섬유화 온도에서 섬유 조성물의 점도가 너무 낮을 경우에는 생성된 섬유의 길이가 짧고 가늘 뿐만 아니라 미세한 미섬유 물질(shot)이 많이 생성되어 섬유화 수율이 낮아지게 된다. 또한 너무 높을 경우에도 섬유의 직경이 큰 섬유가 형성되고 굵은 미섬유 물질(shot)이 증가하는 문제가 있다. 따라서, 적정한 섬유화 특성을 파악하기 위한 방법으로서, 제조된 섬유의 특성(섬유경, 미섬유 물질의 함량)을 기존 RCF(Al_2O_3 - SiO_2 계)와 비교하여 측정할 수 있다.

[33] 〔실시예〕

[34] 이하 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[35] 〔측정방법〕

[36] 1. 섬유평균입경 : 전자현미경을 이용하여 1000배 이상의 고배율로 확대하여 500회 이상 반복 측정하여 평균 섬유경을 측정하였다.

[37] 2. 미섬유 물질의 함량 : ASTM C892에 따라 미섬유 물질의 함량을 측정하였다. 즉, 세라믹 섬유를 1260°C 에서 5시간동안 열처리시킨 후 약 10 g의 시료를 0.0001 g 까지 정확히 무게(W_0)를 측정하였다. 그 후, 30 mesh 체에 상기 시료를 담고 고무 막대를 이용하여 눌러서 체를 통과시켰다. 상기의 체에 통과된 것을 다시 차례로 50 mesh, 70 mesh 체를 통과시킨 후 각 체에 남은 입자의 무게(W_1)를 측정한 후 다음 수학적 식 1을 이용하여 미섬유 물질의 함량(W_s)을 계산하였다.

[38]

[39] 수학적 식 1

$$[40] \quad W_s = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

[41]

[42] 상기 수학적 식 1에서, W_s 는 미섬유 물질의 함량을 나타내고, W_0 는 초기 입자의 무게를 나타내고, W_1 는 남은 입자의 무게를 나타낸다.

[43]

[44] 3. 제조수율 : 일정시간 동안 출탕된 용융물 총량 중에서 섬유화 된 총량의 비율을 수학적 식 2를 이용하여 계산하였다.

[45]

[46] 수학적 식 2

[47] 제조수율(%) = [섬유화 총량 / 시간] / [출탕 용융물 총량 / 시간]

[48]

[49] 4. 열간선수축율 : 제조된 고온 내화 단열재 섬유의 고온에서의 물성은 통상 제조된 섬유로 된 성형물의 고온에서 길이변화로 측정되는 열간선수축율로 측정한다. 세라믹 섬유의 열간선수축율을 측정하기 위해 섬유를 패드(Pad) 형태의 시편으로 제조한 후 실험에 사용하였다. 먼저, 섬유 220 g을 0.2% 녹말

용액에서 충분히 해면한 후 300×200 mm 주형에 부어 넣고, 해면된 섬유를 고르게 하여 면 편차를 적게 한 후 주형 바닥을 통해 배수함으로써 패드를 제조하였다. 상기 패드를 50 °C의 오븐에서 24시간 이상 충분히 건조시킨 후 150×100×25 mm의 크기로 절단 하여 시편을 제조하고, 백금 또는 세라믹 등의 충분한 내열성을 가진 재료를 이용하여 측정점을 표시한 다음 버어니어 캘리퍼스를 이용하여 측정점 사이의 거리를 면밀히 측정한 후 상기 패드를 노(furnace)에 위치시켜 1100°C에서 24시간과 168시간, 가열한 다음 서서히 냉각시켰다. 상기 냉각된 시편의 측정점 사이의 거리를 측정하여 열처리 전후의 측정결과를 비교하였으며, 다음 수학적식 3을 이용하여 선수축율을 계산하였다.

[50]

[51] 수학적식 3

[52]

$$\text{열간수축율(\%)} = \frac{\ell_0 - \ell_1}{\ell_0} \times 100$$

[53]

상기 수학적식 3에서, ℓ_0 는 시험편 마크 사이의 최소 거리(mm)를 나타내고, ℓ_1 는 시험편 마크 사이의 가열 후의 길이(mm)를 나타낸다.

[54]

[55]

5. 인공체액에 대한 용해속도상수 : 제조된 섬유의 인공체액에 대한 용해도를 평가하기 위해 아래와 같은 방법으로 인공체액에 대한 용해도를 구하였다. 실험의 구체적인 방법은 Law et al.(1990)에 자세히 묘사되어 있다. 세라믹 섬유의 체내 생분해성은 인공체액에 대한 섬유의 용해도를 기준으로 평가하는데, 상기 용해도를 기준으로 한 체내 잔류시간을 비교한 후, 하기의 수학적식 4를 이용하여 용해속도상수(K_{dis})를 계산하였다.

[56]

[57]

[58]

$$K_{dis} = \frac{d_0 \rho \sqrt{1 - \frac{M}{M_0}}}{2t}$$

[59]

상기 수학적식 4에서, d_0 는 초기 평균섬유경을 나타내고, ρ 는 섬유의 초기밀도, M_0 는 초기 섬유의 질량을 나타내며, M 은 용해되고 남은 섬유의 질량을 나타내고, t 는 실험시간을 나타낸다. 초기 섬유의 질량은 비표면적을 기준으로 정량 되며, 비표면적 측정기(BET)를 통하여 측정하였다.

[60]

섬유의 용해속도를 측정하기 위해 사용한 인공체액(젼블 용액: Gamble solution) 1 L에 들어 있는 조성성분의 함량(g)을 하기의 표 1에 나타내었다.

[61]

표 1

인공체액의 조성 성분	함량 (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
소듐 타르트레이트·2H ₂ O	0.180
쇼듐 시트레이트·2H ₂ O	0.152
90% 락트산	0.156
글리신	0.118
소듐 피루베이트	0.172

[62]

[63]

본 발명의 세라믹 섬유 및 상용의 무기섬유를 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 인공체액의 온도를 37°C, 유량을 135 mL/일로 조절하고, CO₂/N₂(5/95%) 가스를 이용하여 pH를 7.4 $\pm$ 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 4로 용해속도 상수(Kdis)를 구하였다.

[64]

[65]

[시험예 1: 미섬유 물질 및 제조 수율]

[66]

하기의 표 2에 나타낸 바와 같은 조성성분과 함량을 사용하여 통상의 방법으로 세라믹 섬유 조성물을 제조한 다음, 기존의 RCF계 무기섬유의 제조공정으로 세라믹 섬유를 제조하였다. 제조된 세라믹 섬유의 섬유평균입경, 미섬유물질 함량, 제조수율을 측정하여 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[67]

하기의 표 2에서 비교예 1(Al₂O₃-SiO₂계 섬유) 및 비교예 4(Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂계 섬유)는 기존 일반 세라믹 섬유의 예이며, 비교예 5(Al₂O₃-SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂계 섬유)의 경우는 기존 개발되어왔던 생분해성 세라믹 섬유의 대표조성이다.

[68]

표 2

	구분	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5
조성 성분(중량 %)	SiO ₂	66.3	62.1	62.5	66.5	59.8	49.5	62.8	67.2	64.9	77.5
	CaO	26.5	31.2	30.7	29.3	33.5		31.3	20.1		14.9
	MgO	6.5	5.6	5	2.9	6		5.2	12.5		4.9
	Al ₂ O ₃	0.1	0.6	0.6	0.5	0.2	49.9	0.5		19.8	0.2
	B ₂ O ₃	0.5	0.2	1.1	0.6	0.2					0.3
	Na ₂ O		0.1			0.2					
	ZrO ₂									14.9	1.8
	불순 물	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.6	0.2	0.2	0.4	0.4
	합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
평균입경 (μm)		3.7	3.8	3.7	3.9	3.8	3.7	3.9	3.4	3.8	4.5
미섬유물질 (%)		32	30	28	33	31	30	36	40	32	40
제조수율 (%)		72	73	77	75	76	80	63	67	52	60

[69]

[70]

[71] 일반적으로 섬유 평균입경이 크고 단면이 거친 경우 단열효과가 감소될 뿐만 아니라, 취급시 파gap다는 단점을 가지고 있다. 그러나, 본 발명의 조성범위에서 제조된 섬유의 평균입경은 대체로 3.7 ~ 3.9 μm 수준으로 나타나 통상 제조되고 있는 상용 세라믹 섬유의 평균 6 μm 보다 작기 때문에 양질이라 볼 수 있으며, 섬유 평균입경이 작으므로 이를 이용하여 제조된 섬유의 단열효과가 우수할 것으로 예상된다.

[72] 미섬유 물질 함량을 비교해 보면, 본 개발 조성의 경우 28 ~ 33% 수준으로 기존 세라믹 섬유인 비교예 1, 4 및 5의 30 ~ 40% 수준과 비교할 때 미섬유 물질함량이 감소함을 알 수 있다. 제조 수율 측면에서도 72~80% 수준으로 기존 세라믹 섬유 제조 수율 대비 52 ~ 80% 과 비교했을 때 동등 이상 수준을 달성할 수 있다.

[73] 비교예 2의 경우에는 SiO₂, CaO, MgO의 함량을 본 발명에 따른 조성 범위에서 조합하여 제조 하였으나, 용제인 B₂O₃ 및 Na₂O를 포함시키지 않은 조성이다. 미섬유 물질은 36% 수준으로 증가하였으며, 제조 수율은 63% 수준으로

확인되었다. 상기와 같이 용제가 포함되지 않은 경우에는 고온 섬유화 점도의 상승으로 인하여 섬유화 공정에 불리하게 작용하며, 미섬유화 물질의 증가, 제조 수율의 감소가 발생함을 확인할 수 있다.

[74]

[75] [시험예 2: 열간선수축율 및 생분해성]

[76] 하기의 표 3은 상기 표 2의 실시예 및 비교예와 동일한 섬유 조성물 각각의 열간선수축율과 인공체액에 대한 용해속도 상수(Kdis) 값을 측정하여 나타내었다.

[77] 표 3

	구분	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5
조성성 분(중 량%)	SiO ₂	66.3	62.1	62.5	66.5	59.8	49.5	62.8	67.2	64.9	77.5
	CaO	26.5	31.2	30.7	29.3	33.5		31.3	20.1		14.9
	MgO	6.5	5.6	5	2.9	6		5.2	12.5		4.9
	Al ₂ O ₃	0.1	0.6	0.6	0.5	0.2	49.9	0.5		19.8	0.2
	B ₂ O ₃	0.5	0.2	1.1	0.6	0.2					0.3
	Na ₂ O		0.1			0.2					
	ZrO ₂									14.9	1.8
	불순 물	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.6	0.2	0.2	0.4	0.4
	합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
110°C 선수축 률(%)	24시 간	1.2	1.4	1.3	1.2	1.5	1.2	1.2	3.2	1.1	1.3
	168시 간	1.5	1.7	1.6	1.4	1.8	1.4	1.5	3.5	1.7	2.1
용해도 상수(Kdis)ng/ cm ² ·hr		720	850	920	840	880	10	650	600	15	355

[78]

[79]

[80] 상기 표 3에 언급된 실시예 1 ~ 5의 조성으로 제조된 세라믹 섬유는 1100°C의 고온에서 24시간 동안 열처리 된 경우, 열간선수축율은 1.2 ~ 1.5% 수준으로 고온

열 안정성 기준 수준인 3% 미만을 달성하였으며, 상기 온도에서 168 시간 동안 장기간 열처리를 진행한 경우에도 열간선수축율이 소폭 증가하지만, 1.4 ~ 1.8% 수준의 비교적 낮은 열간 선수축율을 나타내었다. 기존 세라믹 섬유들인 비교예 1, 4 및 5의 경우에도 1100°C의 고온에서 24시간 동안 열처리한 경우, 열간선수축율이 1.2 ~ 2.1% 수준으로 개발 제품과 동등한 수준이었다.

[81] 또한 통상적으로 용제인 B_2O_3 와 Na_2O 의 첨가에 의해서 고온 내열 성능이 저하되는 것으로 알려져 있으나, 비교예 2와 같이 용제를 포함하지 않은 제품 역시 1.2~1.5%의 수축율을 나타냄을 확인 할 수 있었으며, 본 발명에서는 적절한 용제 사용 비율의 조절을 통하여, 내열 성능의 저하를 최소화 할 수 있었다.

[82]

[83] 상기 표 3에 언급된 비교예 1, 4는 기존 RCF계 섬유 조성물로서 용해속도 상수가 20 ng/cm²hr 미만으로 섬유가 분진형태로 인체에 흡입되는 경우에 생분해성이 매우 낮을 것으로 예상된다. 이와는 달리 본 발명의 섬유 조성물은 용해속도 상수가 720 ~ 920 ng/cm²hr로서, 체액에서의 용해도가 급격히 증가되었음을 알 수 있었다. 기존에 생분해성 섬유로 개발된 비교예 5의 조성의 경우에도 용해속도 상수가 355 ng/cm²hr 수준으로 일반적인 생분해성 요구 조건에는 만족하나, 본 발명에 따른 조성과의 비교하여 1/2 내지 1/3 수준의 용해도를 보이고 있을 뿐이다.

[84] 또한 비교예 2의 조성물의 경우, 본 발명에 따른 조성 중에서 용제(B_2O_3 및 Na_2O)만을 포함하지 않은 조성이다. 이 조성의 용해도 상수는 650 ng/cm²hr으로 기존 유사 조성군으로 제조된 섬유의 용해도 상수인 720 ~ 920 ng/cm²hr 수준 대비 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이, 용제인 B_2O_3 및 Na_2O 는 세라믹 섬유의 생분해성 향상에 효과적이다.

[85] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 조성물로 제조된 세라믹 섬유는 인공체액에 대한 우수한 생분해성 및 섬유화 특성을 가지고, 높은 섬유화 수율로 인해 생산성이 증가한다. 또한 1100°C의 고온에서 24시간 열처리시에도 낮은 선수축율을 가져 고온 단열재용으로 유용함을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] SiO_2 58~67 중량%, CaO 26~34 중량%, MgO 2~8 중량%, Al_2O_3 0~1 중량%, B_2O_3 0~5 중량%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0~3 중량% 및 TiO_2 및 Fe_2O_3 중에서 선택되는 불순물이 1 중량% 이하로 포함되는 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 섬유 조성물은 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 를 0.1 ~ 5 중량% 로 포함하는 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 0.1 ~ 2.0 중량% 로 포함되는 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 섬유 조성물은 하기의 일반식 1을 만족하는 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물:
[일반식 1]
 $1 \leq (\text{MgO 중량\%}) / (\text{B}_2\text{O}_3 \text{ 및 } \text{Na}_2\text{O} \text{의 합계 중량\%}) \leq 23.$
- [청구항 5] 제 1 항 내지 제 4 항 중에서 어느 한 항에 따른 섬유 조성물로 제조된 것으로, 미섬유 물질(shot) 함량이 40 중량% 미만이고, 섬유평균입경이 $6\mu\text{m}$ 이하인 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유.
- [청구항 6] 제 1 항 내지 제 4 항 중에서 어느 한 항에 따른 섬유 조성물로 제조된 것으로, 열간선수축율($1100^\circ\text{C}/24\text{시간}$ 유지)이 3% 이하이며, 인공체액에 대한 용해속도상수가 $700 \text{ ng/cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상인 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유.
- [청구항 7] 제 5 항에 따른 세라믹 섬유를 포함하는 단열재.
- [청구항 8] 제 6 항에 따른 세라믹 섬유를 포함하는 단열재.