

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 10월 23일 (23.10.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/171561 A1

- (51) 국제특허분류:
C03C 13/00 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003160
- (22) 국제출원일: 2013년 4월 15일 (15.04.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]; 137-855 서울시 서초구 서초동 1301-4, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 우봉기 (WOO, Bong Ki); 138-170 서울시 송파구 송파동 163-14 현대아파트 102동 1405호, Seoul (KR). 이병원 (LEE, Byung Won); 331-735 충청남도 천안시 서북구 불당동 757 현대아파트 105동 303호, Chungcheongnam-do (KR). 이남수 (LEE, Nam Su); 220-745 강원도 원주시 문막읍 동화리 부영아파트 115동 1402호, Gangwon-do (KR). 허균용 (HUR, Kyun Yong); 446-723 경기도 용인시 기흥구 동백동 654 호수마을 동보노빌리티 1206동 1701호, Gyeonggi-do (KR). 정원식 (JUNG, Won Sik); 448-992 경기도 용인시 수지구 풍덕천2동 현대성우아파트 813동 604호, Gyeonggi-do (KR). 주석재 (JOO, Seok Jae); 461-800 경기도 성남시 수정구 단대동 6번지 선경논골아파트 103동 1010호, Gyeonggi-do (KR). 강성호 (KANG, Sung Ho); 157-928 서울시 강서구 화곡6동 1148 우장산 롯데3차 아파트 104동 803호, Seoul (KR).

- (74) 대리인: 최규팔 (CHOI, Kyu Pal); 135-080 서울시 강남구 역삼동 824-11 한라클래식빌딩 4층, 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, 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, KR, 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, PA, 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, 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:

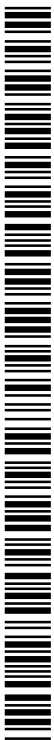
- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: GLASS FIBRE PRODUCING COMPOSITION AND BIOSOLUBLE GLASS FIBRE PRODUCED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 유리 섬유 제조용 조성물 및 그로부터 제조된 생체용해성 유리 섬유

(57) Abstract: The present invention relates to a glass fibre producing composition and to biosoluble glass fibre produced therefrom, and more specifically relates to: a glass fibre producing composition whereby glass fibre having outstanding biosolubility, water resistance, working properties and the like can easily be produced by means of an existing rotary process, by including SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, B₂O₃ and P₂O₅ in adjusted ratios; and to biosoluble glass fibre produced therefrom.

(57) 요약서: 본 발명은 유리 섬유 제조용 조성물 및 그로부터 제조된 생체용해성 유리 섬유에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, B₂O₃ 및 P₂O₅를 조절된 비율로 함유함으로써, 우수한 생분해성, 내수성, 가공성 등을 갖는 유리 섬유를 기존 로터리 공정으로 용이하게 제조할 수 있도록 하는, 유리 섬유 제조용 조성물 및 그로부터 제조된 생체용해성 유리 섬유에 관한 것이다.



WO 2014/171561 A1

명세서

발명의 명칭: 유리 섬유 제조용 조성물 및 그로부터 제조된 생체용해성 유리 섬유

기술분야

- [1] 본 발명은 유리 섬유 제조용 조성물 및 그로부터 제조된 생체용해성 유리 섬유에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , B_2O_3 및 P_2O_5 를 조절된 비율로 함유함으로써, 우수한 생분해성, 내수성, 가공성 등을 갖는 유리 섬유를 기존 로터리(rotary) 공정으로 용이하게 제조할 수 있도록 하는, 유리 섬유 제조용 조성물 및 그로부터 제조된 생체용해성 유리 섬유에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유리 섬유는 원료를 1400°C 이상의 고온에서 용융하여 $3\sim 10\mu\text{m}$ 굵기의 섬유상으로 가공 처리하여 제조된 비정질의 인조 광물 무기질 섬유로서 보온, 단열, 보냉, 흡음, 방음 및 기타 여러 가지 용도로 사용되는 제품이다. 일반적으로 유리 섬유 단열재는 혼합된 소다 석회 알루미나 붕규산 유리 섬유를 바인더로 결합하여 제조된다. 바인더로는 통상 페놀-포름알데히드 수지나 우레아 포름알데히드 수지가 이용된다. 유리 섬유는 고속 원심법을 이용하여 제조할 수 있는데, 이러한 고속 원심법의 예로는 통상 스피너(spinner)라 불리는 회전 장치로부터 섬유를 생산하는 로터리 공정(Rotary process)을 들 수 있다. 로터리 공정에 있어서, 제섬화하는 동안 유리 섬유가 스피너 내에서 결정화하는 것을 막기 위해서 유리 섬유의 액상 온도(liquidus temperature)가 섬유 연신 점도 온도(또는, 섬유화 작업 온도라고도 함)($\log \eta$ 3)보다 100°C 이상 낮은 것이 바람직하다.
- [3] 일반적으로 유리 섬유가 인체의 질병과 관계 있다는 증거는 없으나, 파쇄되어 미세한 섬유로 호흡에 의하여 폐에 흡입되어 축적될 경우 인체에 해를 초래할 수도 있어, 최근에 생리학적 매질에 대한 용해도를 증가시켜 유해성의 가능성을 최소화하고 동시에 섬유화가 가능하고, 사용 중에 충분한 내구성과 단열성을 가지는 유리 섬유 조성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다(예컨대, 한국공개특허 제2011-0097010호).
- [4] 특히, 하기 KI 값이 40 이상이면 유리 섬유의 인체에 대한 유해성을 불식시킬 수 있다고 알려져 있다.
- [5] $\text{KI} = [\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO}] \text{ 함량} - 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 함량}$
- [6] 여기서 각 산화물들의 함량은 유리 조성물 내의 해당 물질의 중량 퍼센트로 나타낸다.
- [7] 상기 KI 값은 조성물 내 Na_2O , K_2O , CaO , MgO , B_2O_3 , BaO 의 함량을 증가시키거나 Al_2O_3 의 함량을 감소시킴으로써 증가시킬 수 있다. 하지만 이러한

방식은 유리 용융점 및 제섬 온도의 감소로 제조 공정상의 이점은 있지만, 내열성 저하, 내수성저하, 제섬 시의 실투 현상, 제조 원료 단가의 상승, 및 섬유화하기가 어렵거나 불가능할 수 있다는 등의 역효과도 발생시킬 수 있다.

- [8] 따라서 KI 값이 40 미만이라도 생분해성과 내구성이 우수한 유리섬유를 제조할 수 있는 기술의 개발이 여전히 요청되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로서, 비교적 저렴한 원료를 사용하면서도 내열성, 내수성, 단열성의 저하 없이 생분해성이 크게 향상된 유리 섬유를 기존의 로터리 공정으로 제조할 수 있도록 하는, 유리 섬유 제조용 조성물 및 그로부터 제조된 생체용해성 유리 섬유를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 기술적 과제를 달성하고자 본 발명은, SiO_2 62~65중량%, Al_2O_3 0.2~2중량%, CaO 6.5~8.5 중량%, MgO 2.5~4.5 중량%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 15.5~18.7중량%, B_2O_3 4~7중량% 및 P_2O_5 0.2~2중량%를 포함하는, 유리 섬유 제조용 조성물을 제공한다.
- [11] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 상기 유리 섬유 제조용 조성물의 KI 지수가 40미만이다.
- [12] 본 발명의 바람직한 다른 구체예에 따르면, 상기 유리 섬유 제조용 조성물 내의 CaO/MgO 가 1.6~2.5이며, $\text{MgO}+\text{CaO}$ 가 9.2~12.5중량%이다.
- [13] 본 발명의 바람직한 또 다른 구체예에 따르면, 상기 유리 섬유 제조용 조성물 내의 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 가 3~7이며, $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 가 5.5~8.6중량%이다.
- [14] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 생체용해성 유리 섬유가 제공된다.
- [15] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 생체용해성 유리 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 단열재 제품이 제공된다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따르면, 비교적 저렴한 원료를 사용하면서도 내열성, 내수성, 단열성의 저하 없이 생분해성이 크게 향상된 유리 섬유를 기존의 로터리 공정으로 제조할 수 있으며, 섬유화 생산시 용융 및 섬유화시 필요한 에너지를 절약할 수 있는 장점도 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [17] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [18] 본 발명에 있어서, SiO_2 는 유리의 기본 구조를 형성하는 망목구조 형성제(Network Former)의 역할을 한다. 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물에는 SiO_2 가 62~65중량% 포함되며, 보다 바람직하게는 63.5 내지 64.5 중량%

포함된다. 조성물 내의 SiO_2 함량이 62중량% 미만이면 제조된 섬유의 내열성, 내수성 등 기계적인 물성이 저하되며, 상대적으로 알칼리 토금속산화물이나 알칼리 금속 산화물의 증가로 원재료비가 상승한다. 반대로, 그 함량이 65중량%를 초과하면 용융 조성물의 용융온도 및 섬유화 작업 온도가 증가하여 섬유화에 어려움이 있고, 제조된 섬유의 직경이 커지는 문제가 있다.

[19] 본 발명에 있어서, Al_2O_3 는 중간 산화물(Intermediate oxide)로서 액상선 근처의 유리용융물의 점도를 증가시켜 유리의 결정화를 제어하고, 섬유의 내수성을 향상시킨다. 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물에는 Al_2O_3 가 0.2~2중량% 포함되며, 보다 바람직하게는 1 내지 2 중량% 포함된다. 조성물 내의 Al_2O_3 함량이 0.2중량% 미만이면 조성물 점도 조절효과 및 유리 섬유의 내수성이 저하될 수 있고, 2 중량%를 초과하면 생분해성이 저하될 수 있다.

[20] 본 발명에 있어서 CaO 와 MgO 는 수식 산화물(Modifier oxide)로서 제조된 유리 섬유의 생분해성을 높여주며 유리 용융액의 점도를 감소시켜 섬유화에 도움을 주는 역할을 한다. 또한 알칼리 금속 산화물 도입에 의해 저하되는 화학적 내구성을 개선하는 효과를 가지고 있다. 또한 MgO 는 결정화가 발생하는 온도를 감소시키며, CaO 보다 생분해성에 더 많은 기여를 한다. 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물에는 CaO 가 6.5~8.5 중량%, MgO 가 2.5~4.5 중량% 포함되며, 보다 바람직하게는 CaO 가 7.0 내지 7.5 중량%, MgO 가 3.5 내지 4.0 중량% 포함된다. 조성물 내의 CaO 및 MgO 각각의 함량이 상기한 수준에 못 미치면 용융온도가 상승하여 용융에 필요한 열량 소모가 커지는 문제점이 있고, 이를 초과하면 섬유화시 결정 발생 가능성이 증가하는 문제가 있다.

[21] 본 발명의 일 구체예에 따르면, $\text{MgO}+\text{CaO}$ 는 9.2~12.5중량%인 것이 바람직하고, 10.5 내지 11.5 중량%인 것이 보다 바람직하다. 조성물 내 MgO 와 CaO 의 합계량이 9.2중량% 미만에서는 용융점도가 올라가거나 생분해성능이 저하될 수 있고, 12.5중량%를 초과하는 경우에는 유리용융물 결정화도가 높아져서 섬유화 공정시 공정트러블을 초래하거나 섬유품질을 저하시킬 수 있다. 또한, 조성물 내의 CaO/MgO 는 1.6~2.5인 것이 바람직하고, 1.75 내지 2.5인 것이 보다 바람직한데, 이 비율이 1.6에 못 미치면 제조비용 상승을 초래할 수 있고, 2.5를 초과하면 섬유화시 결정화도가 증가될 수 있다. 본 발명에서는 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 양의 변화 없이 CaO/MgO 의 비를 적절히 조정하는 것에 의해서도 유리 섬유의 생체용해도 및 내수성을 보다 향상시킬 수 있다.

[22] 본 발명의 조성물에는 또 다른 수식 산화물로서 Na_2O 및 K_2O 가 포함된다. 이들은 유리의 비가교산소를 생성시키는 것에 의해 유리용융 시 용융을 원활히 진행시키는 용융제로서 작용하며, 섬유의 생분해성을 향상시키는 역할도 한다.

[23] 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물에는 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 의 합계량으로 15.5~18.7중량%가 포함되며, 보다 바람직하게는 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 16.0 내지 17.0 중량% 포함된다. Na_2O 및 K_2O 각각의 함량은 상기한 합계량의 범위를 만족시키는 범위 내에서 자유롭게 선택될 수 있다. 예컨대, Na_2O 및 K_2O 각각의

함량은 0 내지 18.7중량%(예컨대, 0.1 내지 18.6 중량%) 범위 내일 수 있으나, 그 합계량은 상기와 같다.

- [24] 조성물 내의 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 합계량이 15.5중량% 미만이면 유리 점도를 증가시켜 섬유화에 어려움을 주고 생분해성을 감소시키며, 18.7중량%를 초과할 경우에는 내수성 및 내화학성이 저하되고 경제적인 측면에서도 나쁜 영향을 준다.
- [25] 본 발명의 조성물에 포함되는 B_2O_3 는 제조된 유리 섬유의 생분해성 향상에 기여하며, 유리 용융시 용제로서 유리 용융에 도움을 주는 성분이다. 또한 B_2O_3 는 유리 섬유의 탄성을 좋게 하여 섬유 제품의 복원력을 증가시키는 역할을 하고, 알칼리 금속 산화물의 첨가로 인하여 발생가능한 섬유의 부스러짐을 감소시키는 역할도 한다. 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물에는 B_2O_3 가 4~7중량% 포함되며, 보다 바람직하게는 5.5 내지 6.5 중량% 포함된다. 조성물 내의 B_2O_3 함량이 4중량% 미만이면 유리 섬유의 생분해성 및 기계적 물성이 저하될 수 있고, 7 중량%를 초과하면 용융불안정이 야기될 수 있으며, 제조 원가가 상승하는 문제가 있다.
- [26] 본 발명의 조성물에 포함되는 P_2O_5 는 B_2O_3 와 더불어 섬유의 생분해성 향상에 기여하며, 특히 B_2O_3 의 사용으로 인한 용융불안정성과 원료 고단가의 문제점을 상쇄할 수 있다. 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물에는 P_2O_5 가 0.2~2중량% 포함되며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량% 포함된다. 조성물 내의 P_2O_5 함량이 0.2중량% 미만이면 유리 섬유의 생분해성이 저하될 수 있고, 2중량%를 초과하는 경우에는 유리 섬유의 결정화도를 증가시켜 공정 트러블과 섬유품질저하를 초래할 수 있다.
- [27] 본 발명은, 생분해성에는 아주 긍정적이지만 용융과정에서 휘발성이 강해 용융불안정을 야기하는 B_2O_3 양을 줄이는 대신, P_2O_5 를 첨가하여 생분해성 및 용융안정성 모두 향상시킨 것을 특징으로 한다.
- [28] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 유리 섬유 제조용 조성물 내의 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 는 5.5~8.6중량%인 것이 바람직하며, 6.0 내지 8.0 중량%인 것이 보다 바람직하다. 조성물 내 B_2O_3 와 P_2O_5 의 합계량이 5.5중량% 미만이면 생분해성 저하 문제가 있을 수 있고, 8.6중량%를 초과하는 경우에는 용융불안정과 제조원가 상승 또는 내열성 저하의 문제가 있을 수 있다. 또한, 조성물 내의 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 는 3~7인 것이 바람직하고, 3.7 내지 6.5 인 것이 보다 바람직한데, 이 비율이 3에 못 미치면 유리섬유의 섬유화시 결정화도 증가의 문제가 있을 수 있고, 7을 초과하면 B_2O_3 과량에 의한 용융불안정을 초래할 수 있다. 조성물 내 B_2O_3 와 P_2O_5 의 합계량 및 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 상기한 수준을 만족시키는 경우 용융 안정성과 원료 단가적인 면에서 가장 우수할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일 구체예에서 P_2O_5 와 B_2O_3 의 총합은 7중량%인데, 그 중에서 P_2O_5 는 1중량%이고 B_2O_3 는 6중량%이다.
- [29] 한편 본 발명에 따른 유리 섬유 제조용 조성물에는, 사용되는 원료에 따라 TiO_2 , Fe_2O_3 , BaO 등과 같은 성분들이 불순물로서 포함될 수 있으나, 그 총량을 전체

조성물 중에 2 중량% 이하의 수준으로 유지하면, 그로 인해 섬유의 물성이 저하되지는 않는다.

[30] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 유리 섬유 제조용 조성물의 하기 KI 지수가 40미만이다.

[31] $KI = [Na_2O + K_2O + CaO + MgO + B_2O_3 + BaO]$ 함량 - $2 \times Al_2O_3$ 함량

[32] 본 발명에 따른 유리 섬유 제조용 조성물을 제조하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 상기한 성분들을 상기 함량범위로 사용하여 통상의 유리 섬유용 조성물을 제조하는 방법에 의해 제조가능하다. 예컨대 전기 용융공법과 같은 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[33] 본 발명의 미네랄을 섬유 제조용 조성물을 섬유화하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 바람직하게는 기존의 로터리 공정(즉, 스피닝법)을 이용할 수 있다. 이러한 섬유화 방법을 이용하는데 있어 섬유화 작업시 요구되는 조성물의 점도는 $\log \eta$ 3 즉, 1000 포아즈 (poise) 점도 부근이 바람직하다. 용융물의 점도는 온도와 해당 조성의 함수로서, 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 섬유조성물의 점도가 너무 낮을 경우 생성된 섬유의 길이가 짧고 가늘 뿐만 아니라 미세한 미섬유 물질(shot)이 많이 생성되어 섬유화 수율이 낮아지고, 또한 너무 높을 경우에도 섬유의 직경이 큰 섬유가 형성되고 굵은 미섬유 물질(shot)이 증가하는 문제가 있다.

[34] 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 설명한 바와 같은 본 발명의 유리 섬유 제조용 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 생체용해성 유리 섬유가 제공된다.

[35] 본 발명의 유리 섬유는 바람직하게는, 1) $300 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 이상, 보다 바람직하게는 $400 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 이상의, 인공체액에 대한 용해속도상수, 2) 1000°C 이하, 보다 바람직하게는 950°C 이하의 액상온도(liquidus temperature), 3) 액상온도 대비 100°C 이상, 보다 바람직하게는 110°C 이상 높은 섬유화 작업 온도($\log \eta$ 3), 4) 3% 이하, 보다 바람직하게는 2.7% 이하의, 내수성 테스트($100^\circ\text{C}/5$ 시간 유지)시 감량을 조건들 중 하나 이상을 만족시키며, 보다 바람직하게는 둘 이상을, 보다 더 바람직하게는 셋 이상을, 가장 바람직하게는 이들 조건을 모두 만족시킨다. 또한, 본 발명의 생체용해성 유리 섬유의 바람직한 섬유평균입경은 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 이다.

[36] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 설명한 바와 같은 본 발명의 유리 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 단열재 제품이 제공된다. 단열재 제품의 구체적인 형태에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대 판상, 보드, 블랭킷, 파이프 커버, 또는 그 외의 다른 형태가 모두 가능하다.

[37] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[38] [실시예]

[39] 실시예 1~6 및 비교예 1~5

[40] 삼상 전극봉을 이용한 전기 통전 방식의 용융공법으로 하기 표 1(실시예) 및 표 2(비교예)에 나타난 성분 및 함량을 갖는 유리 섬유 제조용 조성물을 제조한 다음, 기존의 유리 제조용 로터리 공정(용융물을 원심회전하는 디스크 형태의 스피너 표면에 떨어뜨려 섬유를 인장시키고, 동시에 후면에서 고압의 에어를 분사하여 섬유를 세섬유화시키는 방식)으로 유리 섬유를 제조하였다(섬유경: 약 4~8 μ m). 각 성분의 함량 분석에는 EDS 및 ICP 분석장비를 사용하였다.

[41] 또한, 실시예 및 비교예에서 제조된 유리 섬유들에 대하여 인공체액에 대한 용해속도상수(K_{dis}) 값, 액상온도(liquidus temperature), 섬유화 작업 온도($\log \eta$ 3), 및 내수성 테스트시 감량율을 하기와 같은 방법으로 측정 내지 계산하여, 하기 표 1(실시예) 및 표 2(비교예)에 나타내었다.

[42] 인공체액 용해속도상수(K_{dis})

[43] 제조된 섬유의 생체용해성을 평가하기 위해 아래와 같은 방법으로 인공체액에 대한 용해도를 구하였다. 세라믹 섬유의 체내 생분해성은 인공체액에 대한 섬유의 용해도를 기준으로 평가하는데, 상기 용해도를 기준으로 한 체내 잔류시간을 비교한 후 하기 식을 이용하여 용해속도상수(K_{dis})를 계산하였다.

[44]

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

[45] 상기 식에서, d_0 는 초기 평균섬유입경(μ m), ρ 는 섬유의 초기밀도(g/cm^3), M_0 는 초기 섬유의 질량(mg), M 은 용해되고 남은 섬유의 질량(mg), 그리고 t 는 실험시간(hr)을 나타낸다.

[46] 측정 대상 섬유를 플라스틱 필터 지지대로 고정된 0.2 μ m 폴리카보네이트 멤브레인 필터(polycarbonate membrane filter) 사이의 얇은 층 사이에 놓고 이 필터 사이로 인공체액을 여과시켜 용해속도를 측정하였다. 실험이 진행되는 동안 계속하여 인공체액의 온도를 37 $^{\circ}C$, 유량을 135 mL/일로 조절하고, CO_2/N_2 (5%/95%) 가스를 이용하여 pH를 7.4 $\pm$ 0.1로 유지시켰다.

[47] 장시간 동안 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 수학적식으로 용해속도 상수(K_{dis})를 구하였다.

[48] 섬유의 용해속도를 측정하기 위해 사용한 인공체액(갬블 용액) 1 L에 들어 있는 조성성분의 함량(g)은 다음과 같았다.

[49]

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

[50] 액상온도(liquidus temperature)

[51] 액상온도는 유리 섬유 내에 결정이 생성될 수 있는 최대 온도로 정의될 수 있으며, ASTM C829-81에 따라 측정하였다.

[52] 섬유화 작업 온도(logn 3)

[53] 섬유화 작업 온도란 유리 용융물의 점도가 대략 1000poise가 되는 온도로서, 이 온도 근처에서 섬유화 작업이 이루어진다. 본 발명에서 섬유화 작업 온도는 백금 Bushing에서 유리 조성물을 용융하면서 온도 제어하에 백금 Spindle로 점도측정을 하는 방식으로 측정하였다. 이 방법은 유리산업 및 유리섬유산업에서 일반적으로 사용하는 방법이다.

[54] 감량율(내수성 테스트)

[55] DGG(Deutschen Glastechnischen Gesellschaftev) 무게감량 방법을 사용하였다. 10g 정도의 유리 섬유(길이: 360~400 μ m)를 100ml 증류수에서 5시간동안 끓인 후, 급속 냉각시켜 필터링하였다. 그 후 필터 채로 150°C에서 건조시킨 뒤 초기 중량대비 감량된 중량을 측정하여 백분율로 나타내었다.

[56]
$$\text{감량율 (\%)} = \left(1 - \frac{F_1 - F_2}{W}\right) * 100$$

W: 시료 무게

F_1 : W + 알루미나 도가니

F_2 : 건조 후 시료무게 + 알루미나 도가니

[57]

[58] 표 1

[Table 1]

성분 [중량%]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
SiO ₂	63.71	63.53	62.11	62.16	64.89	62.33
Al ₂ O ₃	1.51	1.67	1.67	1.85	1.51	1.59
Na ₂ O	16.03	15.81	19.10	17.21	16.03	16.49
K ₂ O	0.52	0.46	0.54	0.51	0.52	0.49
CaO	7.7	7.18	6.32	6.32	6.7	8.0
MgO	3.32	4.16	3.75	3.20	3.14	4.5
B ₂ O ₃	6.00	5.5	5.3	6.57	6.00	5.41
Fe ₂ O ₃	0.21	0.19	0.21	0.18	0.21	0.19
P ₂ O ₅	1.0	1.5	1.0	2.0	1.0	1.0
B ₂ O ₃ + P ₂ O ₅	7.0	7.0	6.3	8.57	7.0	6.41
R ₂ O	16.55	16.27	19.64	18.72	16.55	16.98
RO(CaO+MgO)	11.02	11.34	10.07	9.52	9.84	12.5
CaO/MgO	2.3	1.7	1.7	2.0	2.1	1.8
B ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	6.0	3.7	5.3	3.3	6.0	5.41
KI Index	30.55	29.77	31.09	30.11	29.37	32.21
액상온도[℃]	935	933	904	895	915	975
log n ₃ [℃]	1035	1036	1016	996	1052	1075
감량율 [%]	2.4	2.0	2.6	2.7	2.4	2.7
K _{dis} [ng/cm ² hr]	449	425	365	625	435	468

[59]

[60] 표 2

[Table 2]

성분 [중량%]	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
SiO ₂	67.56	62.55	62.21	64.21	64.15
Al ₂ O ₃	2.07	1.51	1.51	1.51	1.57
Na ₂ O	14.98	19.2	15.08	16.03	16.15
K ₂ O	0.52	0.52	0.52	0.57	0.57
CaO	7.66	6.7	9.55	7.15	7.15
MgO	3.34	2.81	4.56	3.32	3.20
B ₂ O ₃	3.65	5.5	5.36	7.00	-
Fe ₂ O ₃	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21
P ₂ O ₅	-	1.0	1.0	-	7.00
B ₂ O ₃ + P ₂ O ₅	3.65	6.5	6.36	7.0	7.0
R ₂ O	15.5	19.72	15.6	16.6	16.72
RO(CaO+MgO)	11.0	9.51	14.11	10.47	10.35
CaO/MgO	2.3	2.4	2.1	2.2	2.2
B ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	-	5.5	5.4	-	0
KI Index	26.01	31.71	32.05	31.05	23.93
액상온도[℃]	945	890	1010	935	940
log n ₃ [℃]	1045	1017	1025	1028	1021
감량율 [%]	2.3	3.1	2.6	2.4	2.3
K _{dis} [ng/cm ² hr]	150	365	625	380	490

[61]

- [62] 상기 실험결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 유리 섬유 제품의 경우 K_{dis} 값 300 ng/cm²h 이상의 우수한 생분해성을 나타내는 동시에 우수한 내수성(즉, 낮은 감량율)을 나타내었으며, 섬유화 작업 온도(log η 3)와 액상온도의 차이도 100°C 이상을 나타내어 섬유화시 스피너에서의 결정화 생성 등 공정상 문제가 없이 안전하게 섬유를 생산할 수 있었다.
- [63] 반면, 비교예 1의 경우 종래의 일반 유리 섬유 제품과 유사한 조성으로 생체용해도가 매우 열악하였음을 알 수 있다. 비교예 2의 경우 내수성이 취약하여 단열재에의 적용이 불가능하였으며, 비교예 3의 경우 액상온도가 높아 에너지 비용이 상승하였고, 액상온도와 섬유화 작업 온도의 차이가 크지 않아 섬유화 공정시 결정화도가 높아지고, 그에 따라 섬유품질이 떨어졌다. 비교예 4 및 5의 경우 액상온도와 섬유화 작업 온도의 차이가 크지 않아 섬유화 공정시 결정화도가 높아지고, 그에 따라 섬유품질이 떨어졌다.

청구범위

- [청구항 1] SiO_2 62~65중량%, Al_2O_3 0.2~2중량%, CaO 6.5~8.5 중량%, MgO 2.5~4.5 중량%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 15.5~18.7중량%, B_2O_3 4~7중량% 및 P_2O_5 0.2~2중량%를 포함하는, 유리 섬유 제조용 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, KI 지수가 40미만인 것을 특징으로 하는, 유리 섬유 제조용 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, CaO/MgO 가 1.6~2.5이며 $\text{MgO}+\text{CaO}$ 가 9.2~12.5중량%인 것을 특징으로 하는, 유리 섬유 제조용 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 가 3~7이며 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 가 5.5~8.6중량%인 것을 특징으로 하는, 유리 섬유 제조용 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유리 섬유 제조용 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 생체용해성 유리 섬유.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 다음 1) 내지 4) 중 하나 이상의 물성을 만족시키는 것을 특징으로 하는 유리 섬유:
 1) $300 \text{ ng}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 이상의, 인공체액에 대한 용해속도상수
 2) 1000°C 이하의 액상온도(liquidus temperature),
 3) 액상온도 대비 100°C 이상 높은 섬유화 작업 온도($\log \eta$ 3)
 4) 3% 이하의, 내수성 테스트($100^\circ\text{C}/5$ 시간 유지)시 감량율.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 1) 내지 4)의 물성 모두를 만족시키는 것을 특징으로 하는 유리 섬유.
- [청구항 8] 제5항에 따른 생체용해성 유리 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 단열재 제품.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 판상, 보드, 블랭킷 또는 파이프 커버 형태인 것을 특징으로 하는 단열재 제품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 13/00(2006.01)i, C03C 3/097(2006.01)i, C03C 3/091(2006.01)i, C03C 3/087(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)

C03C 13/00; C03C 3/091; C03C 3/097; C03C 13/06; C08K 7/14; C03C 4/00; C03C 3/087

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: glass fiber, silicon dioxide, aluminum oxide, calcium oxide, oxide of magnesium, potassium oxide, sodium oxide, boric oxide, phosphorus pentoxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0167763 B1 (ISOVER, Saint Gobain) 15 January 1999 See abstract; page 8-4; claims 1-7; table 6.	1-9
A	US 6852656 B1 (LA GRECA, M. et al.) 08 February 2005 See abstract; claims 1-9.	1-9
A	KR 10-2003-0058921 A (KCC CORPORATION) 07 July 2003 See abstract; pages 8, 9; claims 1-6; tables 3, 4.	1-9
A	WO 95-32926 A1 (ISOVER, Saint Gobain) 07 December 1995 See abstract; claims 1-6.	1-9
A	KR 10-2011-0107816 A (ISOVER, Saint Gobain) 04 October 2011 See abstract; claims 1, 11.	1-9



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

21 NOVEMBER 2013 (21.11.2013)

Date of mailing of the international search report

22 NOVEMBER 2013 (22.11.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0167763 B1	15/01/1999	CA 2022446 A1	12/02/1991
		CA 2022446 C	24/10/2000
		CA 2043699 A1	02/12/1991
		CA 2043699 C	17/04/2001
		CN 1026778 C	30/11/1994
		CN 1035937 C	24/09/1997
		CN 1041511 C	06/01/1999
		CN 1049834 A	13/03/1991
		CN 1049834 C	18/09/1994
		CN 1059135 A	04/03/1992
		CN 1059135 C	04/03/1992
		CN 1093066 A	05/10/1994
		CN 1093066 C	05/10/1994
		EP 0412878 A1	13/02/1991
		EP 0412878 B2	04/03/1998
		EP 0459897 A1	04/12/1991
		EP 0459897 B1	19/04/1995
		JP 03-093650 A	18/04/1991
		JP 03121374 B2	25/12/2000
		JP 03192652 B2	30/07/2001
		JP 04-228455 A	18/08/1992
		KR 10-0198907 B1	15/06/1999
		US 5108957 A	28/04/1992
		US 5250488 A	05/10/1993
US 6852656 B1	08/02/2005	AR 025933 A1	18/12/2002
		AT 264276 T	15/04/2004
		AU 2000-79446 A1	30/04/2004
		AU 2000-79446 B2	24/06/2004
		CA 2386082 A1	05/04/2001
		DE 60009934 D1	19/05/2004
		DE 60009934 T2	24/03/2005
		DK 1218304 T3	16/08/2004
		EP 1218304 A1	03/07/2002
		EP 1218304 B1	14/04/2004
		ES 2219406 T3	01/12/2004
		IT 1313655 B1	09/09/2002
		IT M1992040 A1	30/03/2001
		WO 01-23316 A1	05/04/2001
KR 10-2003-0058921 A	07/07/2003	AU 2002-324024 A1	22/07/2004
		AU 2002-324024 B2	07/10/2004
		AU 2002-324024 C1	17/08/2006
		AU 2002-324024 C1	07/10/2004
		AU 2002-324024 C9	25/10/2007
		AU 2002-324024 C9	07/10/2004
		EP 1323687 A2	02/07/2003
		EP 1323687 A3	10/12/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 95-32926 A1	07/12/1995	AT 156786 T	15/08/1997
		AU 2670795 A	21/12/1995
		AU 682271 B2	25/09/1997
		BR 9506232 A	12/08/1997
		CA 2167826 A1	07/12/1995
		CN 1041512 C	06/01/1999
		CN 1128984 A	14/08/1996
		CN 1128984 C	14/08/1996
		CZ 9600404 A3	14/05/1997
		DE 29521626 U1	20/11/1997
		EP 0711257 A1	15/05/1996
		EP 0711257 A1	02/01/1997
		EP 0711257 B1	13/08/1997
		FI 960378 A0	26/01/1996
		FI 960378 D0	26/01/1996
		HU 74721 A2	28/02/1997
		HU 9600036 D0	28/03/1996
		JP 09-501141 A	04/02/1997
		KR 10-1996-0704417 A	31/08/1996
		MX 9600324 A	29/11/1998
		NO 960337 A	26/01/1996
		NO 960337 D0	26/01/1996
		PL 312697 A1	13/05/1996
		SK 11996 A3	08/05/1996
		WO 95-32926 A1	07/12/1995
KR 10-2011-0107816 A	04/10/2011	AU 2009-334578 A1	08/07/2010
		CA 2748547 A1	08/07/2010
		EP 2384315 A1	09/11/2011
		JP 2012-514141 A	21/06/2012
		US 2011-0266488 A1	03/11/2011
		WO 2010-076533 A1	08/07/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C03C 13/00(2006.01)i, C03C 3/097(2006.01)i, C03C 3/091(2006.01)i, C03C 3/087(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C03C 13/00; C03C 3/091; C03C 3/097; C03C 13/06; C08K 7/14; C03C 4/00; C03C 3/087 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: 유리 섬유, 이산화규소, 산화알루미늄, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화칼륨, 산화나트륨, 산화붕소, 오산화인		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0167763 B1 (이소베 생-코벵) 1999.01.15 요약; 페이지 8-4; 청구항 1-7; 표 6 참조.	1-9
A	US 6852656 B1 (LA GRECA, M. 외 2인) 2005.02.08 요약; 청구항 1-9 참조.	1-9
A	KR 10-2003-0058921 A (주식회사 금강고려화학) 2003.07.07 요약; 페이지 8,9; 청구항 1-6; 표 3,4 참조.	1-9
A	WO 95-32926 A1 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 1995.12.07 요약; 청구항 1-6 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0107816 A (생-코벵 이조베르) 2011.10.04 요약; 청구항 1,11 참조.	1-9
☐ 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 2013년 11월 21일 (21.11.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 11월 22일 (22.11.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 홍성란 전화번호 +82-42-481-5405 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0167763 B1	1999/01/15	CA 2022446 A1	1991/02/12
		CA 2022446 C	2000/10/24
		CA 2043699 A1	1991/12/02
		CA 2043699 C	2001/04/17
		CN 1026778 C	1994/11/30
		CN 1035937 C	1997/09/24
		CN 1041511 C	1999/01/06
		CN 1049834 A	1991/03/13
		CN 1049834 C	1994/09/18
		CN 1059135 A	1992/03/04
		CN 1059135 C	1992/03/04
		CN 1093066 A	1994/10/05
		CN 1093066 C	1994/10/05
		EP 0412878 A1	1991/02/13
		EP 0412878 B2	1998/03/04
		EP 0459897 A1	1991/12/04
		EP 0459897 B1	1995/04/19
		JP 03-093650 A	1991/04/18
		JP 03121374 B2	2000/12/25
		JP 03192652 B2	2001/07/30
		JP 04-228455 A	1992/08/18
		KR 10-0198907 B1	1999/06/15
		US 5108957 A	1992/04/28
		US 5250488 A	1993/10/05
US 6852656 B1	2005/02/08	AR 025933 A1	2002/12/18
		AT 264276 T	2004/04/15
		AU 2000-79446 A1	2001/04/30
		AU 2000-79446 B2	2004/06/24
		CA 2386082 A1	2001/04/05
		DE 60009934 D1	2004/05/19
		DE 60009934 T2	2005/03/24
		DK 1218304 T3	2004/08/16
		EP 1218304 A1	2002/07/03
		EP 1218304 B1	2004/04/14
		ES 2219406 T3	2004/12/01
		IT 1313655 B1	2002/09/09
		IT MI992040 A1	2001/03/30
		WO 01-23316 A1	2001/04/05
KR 10-2003-0058921 A	2003/07/07	AU 2002-324024 A1	2004/07/22
		AU 2002-324024 B2	2004/10/07
		AU 2002-324024 C1	2006/08/17
		AU 2002-324024 C1	2004/10/07
		AU 2002-324024 C9	2007/10/25
		AU 2002-324024 C9	2004/10/07
		EP 1323687 A2	2003/07/02
		EP 1323687 A3	2003/12/10

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/003160

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 95-32926 A1	1995/12/07	AT 156786 T	1997/08/15
		AU 2670795 A	1995/12/21
		AU 682271 B2	1997/09/25
		BR 9506232 A	1997/08/12
		CA 2167826 A1	1995/12/07
		CN 1041512 C	1999/01/06
		CN 1128984 A	1996/08/14
		CN 1128984 C	1996/08/14
		CZ 9600404 A3	1997/05/14
		DE 29521626 U1	1997/11/20
		EP 0711257 A1	1996/05/15
		EP 0711257 A1	1997/01/02
		EP 0711257 B1	1997/08/13
		F I960378 A0	1996/01/26
		F I960378 D0	1996/01/26
		HU 74721 A2	1997/02/28
		HU 9600036 D0	1996/03/28
		JP 09-501141 A	1997/02/04
		KR 10-1996-0704417 A	1996/08/31
		MX 9600324 A	1998/11/29
		NO 960337 A	1996/01/26
		NO 960337 D0	1996/01/26
		PL 312697 A1	1996/05/13
		SK 11996 A3	1996/05/08
		WO 95-32926 A1	1995/12/07
KR 10-2011-0107816 A	2011/10/04	AU 2009-334578 A1	2010/07/08
		CA 2748547 A1	2010/07/08
		EP 2384315 A1	2011/11/09
		JP 2012-514141 A	2012/06/21
		US 2011-0266488 A1	2011/11/03
		WO 2010-076533 A1	2010/07/08