(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0016048
(43) 공개일자 2022년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 38/00 (2006.01) *A61F 2/28* (2006.01)
A61L 27/10 (2006.01) *A61L 27/56* (2006.01)
C04B 38/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 38/0058 (2013.01)
A61F 2/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7035726
(22) 출원일자(국제) 2020년06월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년11월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/021717
(87) 국제공개번호 WO 2020/246451
국제공개일자 2020년12월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-104303 2019년06월04일 일본(JP)

(71) 출원인
각코우호우징 치바고교다이가쿠
일본국 치바켄 나라시노시 츠다누마 2쵸메 17-1
다이오 페이퍼 코퍼레이션
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 2반 60고
(72) 발명자
하시모토 카즈아키
일본국 치바켄 나라시노시 츠다누마 2쵸메 17-1 각코우호우징 치바고교다이가쿠 내
오카와 준야
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 5반 1고 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
사사키 히로토
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 5반 1고 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 7 항

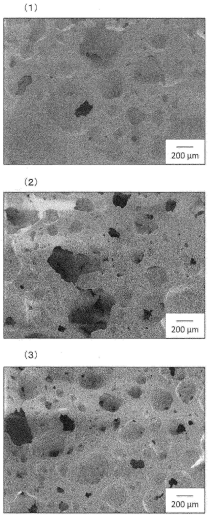
(54) 발명의 명칭 **다공질 세라믹스 및 다공질 세라믹스의 제조 방법**

(57) 요 약

골보전재 등의 수요에도 적합한 다공질 세라믹스를 제공한다.

기공을 가지는 세라믹스이고, 상기 기공으로서 개기공과 폐기공을 가지며, 상기 개기공으로서, 공경 20~600㎛의 범위 내에 있는 대경의 개기공과, 공경 1.0㎛ 이하의 범위 내에 있는 미소경의 개기공을 각각 다수 가지며, 상기 세라믹스의 전체에 걸쳐 실질 균일하게 상기 대경의 개기공이 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 다공질 세라믹스, 및 다공질 세라믹스의 제조 방법에 의해 해결할 수 있다.

대 표 도 - 도12



(52) CPC특허분류
A61L 27/10 (2013.01)
A61L 27/56 (2013.01)
C04B 38/10 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기공(氣孔)을 가지는 세라믹스이고,

상기 기공으로서 개(開)기공과 폐(閉)기공을 가지며,

상기 개기공으로서 공경(孔徑) 20~600㎛의 범위 내에 있는 대경(大徑)의 개기공과, 공경 1.0㎛ 이하의 범위 내에 있는 미소경(微小徑)의 개기공을 각각 다수 가지며,

상기 세라믹스의 전체에 걸쳐 실질 균일하게 상기 대경의 개기공이 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 다공질 세라믹스.

청구항 2

제1항에 있어서,

기공률이 40~90%인, 다공질 세라믹스.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기공에서 차지하는 상기 개기공의 비율이 80% 이상인, 다공질 세라믹스.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기공으로서, 추가로 공경 1.0㎛ 초과~10.0㎛의 범위 내에 있는 소경(小徑)의 개기공을 다수 가지는, 다공질 세라믹스.

청구항 5

세라믹스 원료 및 기포조제를 혼합하여 혼합물을 얻는 공정과,

상기 혼합물에 기포제를 첨가하여 기포 형성체를 형성하는 공정과,

상기 기포 형성체를 소결하여 개기공(開氣孔)을 다수 가지는 세라믹스를 얻는 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 다공질 세라믹스의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 혼합물은 상기 세라믹스 원료 100질량부 및 상기 기포조제 1~200질량부를 혼합하여 얻는 것인, 다공질 세라믹스의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 기포조제가 셀룰로오스 나노 파이버, 및 평균 섬유 폭 0.5~50㎛의 셀룰로오스 섬유 중 적어도 어느 하나인, 다공질 세라믹스의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 골보전재(骨補塡材) 등으로서 이용 가능한 다공질 세라믹스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 골보전재 등에 이용하는 다공질 세라믹스의 제법예에, β-인산칼슘을 원료로 사용하고, 발포 성형 후, 건조시키고 소결하여 형성하는 제법이 있다. 이 제법에서는 기공(氣孔)의 크기가 50~1000㎛인 다공질 세라믹스가 제조된다(특허문헌 1). 이 제법에 따르면, 기공은 발포된 기포를 소결시켜서 형성하게 된다.

[0003] 발포 형성의 과정에서는 크고 작은 다양한 지름이 형성되는데, 건조가 완료될 때까지의 과정에서 소경(小徑)의 기공이 하나로 합쳐져 대경(大徑)의 기공이 되거나, 대경의 기포는 발포 형성체의 상부에 떠올라서 파포(破泡)된다.

[0004] 따라서, 대경의 기공은 형성된 다공질 세라믹스 전체에 걸쳐 균일하게 분포되지 않고, 다공질 세라믹스의 상부에 많이 분포하게 된다. 그 결과, 형성된 다공질 세라믹스는 기공 지름 분포가 치우치게 된다.

[0005] 한편, 특허문헌 2에서는 기공이 전체에 균일하게 분포된 다공질 세라믹스를 제안하고 있다.

[0006] 구체적으로는 골보전재 등의 다공질 세라믹스로서, "0.05~1.3㎜의 미세하고 연속된 공공(空孔)이 전체에 걸쳐 균일하게 분포"된 인산칼슘 다공체를 제안하고 있다. 이 인산칼슘 다공체는 "하이드록시아파타이트 미세 분말 또는 β-트리칼슘포스페이트 미세 분말에 해교제를 첨가하고, 기포제(起泡劑)를 더 첨가"함으로써 제조할 수 있다고 여겨진다.

[0007] 그런데 골보전재, 특히, 미소 기공과 이보다도 상대적으로 대경인 대기공을 가지며, 대기공이 실질 균일하게 분포되는 다공질상의 골보전재는 일정 수요가 있다. 대기공은 세포 신전(伸展)의 양호한 기반이 되고, 미소 기공은 약제나 조직액의 침입, 고정화 등에 관여하며, 미소 기공이 존재하지 않으면 골형성이 느리다고 여겨진다. 또한, 골보전재의 기공 지름 분포, 특히 대기공의 분포에 치우침이 있으면 골보전재에 대한 세포나 혈관의 침입이 순조롭게 이루어지지 않을 우려가 있어, 골결손의 수복이 느려지는 원인이 된다.

[0008] 이들 관점에서, 기공 분포가 치우친 다공질 세라믹스나, "0.05~1.3㎜의 미세하고 연속된 공공이 전체에 걸쳐 균일하게 분포"하는 다공질 세라믹스로는 상기 수요에 적합하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2002-282285호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개소63-40782호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 주된 과제는 골보전재 등의 수요에도 적합한 다공질 세라믹스를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 양태는 다음과 같다.

[0012] <제1 양태>

[0013] 기공을 가지는 세라믹스이고,

[0014] 상기 기공으로서 개(開)기공과 폐(閉)기공을 가지며,

[0015] 상기 개기공으로서, 공경(孔徑) 20~600㎛의 범위 내에 있는 대경의 개기공과, 공경 1.0㎛ 이하의 범위 내에 있는 미소경(微小徑)의 개기공을 각각 다수 가지며,

[0016] 상기 세라믹스의 전체에 걸쳐, 실질 균일하게 상기 대경의 개기공이 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 다공질

세라믹스.

[0017] <제2 양태>

[0018] 제1 양태에 더하여,

[0019] 기공률이 40~90%인, 다공질 세라믹스.

[0020] <제3 양태>

[0021] 제1 양태에 더하여,

[0022] 상기 기공에서 차지하는 상기 개기공의 비율이 80% 이상인, 다공질 세라믹스.

[0023] <제4 양태>

[0024] 제1 양태에 더하여,

[0025] 상기 기공으로서, 추가로 공경 1.0㎛ 초과~10.0㎛의 범위 내에 있는 소경의 개기공을 다수 가지는, 다공질 세라믹스.

[0026] <제5 양태>

[0027] 세라믹스 원료 및 기포조제를 혼합하여 혼합물을 얻는 공정과,

[0028] 상기 혼합물에 기포제(氣泡劑)를 첨가하여 기포 형성체를 형성하는 공정과,

[0029] 상기 기포 형성체를 소결하여, 개기공을 다수 가지는 세라믹스를 얻는 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 다공질 세라믹스의 제조 방법.

[0030] <제6 양태>

[0031] 제5 양태에 더하여,

[0032] 상기 혼합물은 상기 세라믹스 원료 100질량부 및 상기 기포조제 1~200질량부를 혼합하여 얻는 것인, 다공질 세라믹스의 제조 방법.

[0033] <제7 양태>

[0034] 제5 양태에 더하여,

[0035] 상기 기포조제가 평균 섬유 폭 0.5~50㎛의 셀룰로오스 섬유 및 셀룰로오스 나노 파이버 중 적어도 어느 하나인, 다공질 세라믹스의 제조 방법.

[0036] (주된 작용 효과)

[0037] 본 발명에 따르면, 공경이 다른 복수종의 공공(기공)을 필요로 하는 다공질 세라믹스의 수요에 적합하다. 구체적으로는 예를 들면, 골보전재라면, 대경의 개기공과 미소경의 개기공이 병존하는 다공질 세라믹스나, 대경의 개기공이 실질 균일하게 분포되는 다공질 세라믹스의 수요가 존재하는데, 본 형태는 이 수요에 적합한 것이다. 이 점에서, 전술한 특허문헌 1의 인산칼슘 다공체의 제조 방법은 제조물에 구비되는 대경의 개기공 분포에 치우침이 생길 우려가 있다. 또한, 특허문헌 2는 기포제를 사용하는 것이기 때문에 기공의 공경을 복수종으로 할 수 없고, 복수종으로 하고자 하는 발상 자체도 없다.

[0038] 기공률(기공의 용적/다공질 세라믹스의 용적×100(%))이 40~90%이므로, 혈관이나 세포 등의 신전, 영양분이나 단백질 등의 유동, 흡착이 스트레스 없이 이루어진다고 생각된다.

[0039] 또한, 기공에서 차지하는 개기공의 비율이 80% 이상이면 개기공률(개기공의 용적/다공질 세라믹스의 용적×100(%))을 종래와 동일한 정도, 또는 그 이상으로 할 수 있고, 다공질 세라믹스의 강도를 소정으로 유지할 수 있어, 수요를 따르는 것이 된다.

[0040] 추가로, 기공이 연속된 공공(개기공)이 존재하면 혈관이나 세포, 영양분, 단백질 등에 보다 대응이 가능해진다.

[0041] 또한, 기포조제에 셀룰로오스 섬유를 사용하면 이들 기포조제는 기포가 파포되든지 해서 소실되는 것을 억제하는 효과(파포의 억제 효과)가 있다고 발명자는 추측하고 있다. 즉, 기포조제를 혼합함으로써 기포가 소실되기 어려워, 형성된 기포의 형상이 장시간 유지되는 효과가 있다. 아마, 기포조제가 기포를 형성하는 계면활성제 분

자상호가 유동하는 것을 억제하는 역할을 하고 있기 때문이라고 생각된다. 즉, 포막(泡膜)에 기포조제가 다수 부착되어 파포를 억제한다. 또한, 기포조제에 셀룰로오스 섬유를 사용하면 전술한 효과 외에, 소경의 개기공이나 미소경의 개기공이 형성되는 효과도 있다고 생각된다.

[0042] 대경의 개기공은 주로 기포로부터 형성된 것, 미소경의 개기공은 주로 셀룰로오스 나노 파이버의 소실의 결과, 형성된 것으로 추측된다. 또한, 소경의 개기공은 주로 셀룰로오스 섬유나 셀룰로오스 나노 파이버군의 소실 결과, 형성된 것으로 추측된다. 소경의 개기공이나 미소경의 개기공은 기포제 유래의 기포로부터 형성된 대경의 개기공에 비해 공경이 균일화되어 있다. 미소경부터 대경까지 복수종의 개기공을 가지기 때문에 골보전재의 사용 용도에 적합한 것이다.

[0043] 추가로, 소결에 의한 셀룰로오스 섬유 단체(單體)의 소실이나 세라믹스 원료 상호의 고착화에 의해 형성되었다고 추측되는 미소경의 개기공은 약제나 조직액이 침입, 고정화되어서 다공질 세라믹스의 자가골화에 기여한다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따르면, 골보전재 등의 수요에도 적합한 다공질 세라믹스가 된다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 β-TCP의 SEM상이다.

도 2는 셀룰로오스 나노 파이버의 SEM상이다.

도 3은 다공체의 XRD 패턴이다.

도 4는 다공체의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 5는 다공체의 SEM상이다.

도 6은 다공체의 SEM상이다.

도 7은 다공체의 SEM상이다.

도 8은 다공체의 SEM상이다.

도 9는 기포력 시험을 나타내는 도면이다.

도 10은 기포력 시험을 나타내는 도면이다.

도 11은 건조체의 SEM 화상이다.

도 12는 다공체의 SEM상이다.

도 13은 다공체의 SEM상이다.

도 14는 다공체의 SEM상이다.

도 15는 다공체의 SEM상이다.

도 16은 기공의 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 다음으로, 본 발명을 실시하기 위한 형태를 설명한다. 또한, 본 실시형태는 본 발명의 일례이다. 본 발명의 범위는 본 실시형태의 범위에 한정되지 않는다.

[0047] (제조 방법)

[0048] 본 형태의 다공질 세라믹스의 제조 방법에서는 우선, 세라믹스 원료와 기포조제를 혼합한다.

[0049] 세라믹스 원료로는 예를 들면, 알루미나, 지르코니아, 멀라이트, 코디에라이트, 티타니아, 사이알론, 카본, 탄화규소, 질화규소, 스피넬, 알루민산니켈, 티탄산알루미늄, 인산칼슘 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, 본 형태의 다공질 세라믹스를 골보전재로서 사용하는 경우에는 인산칼슘을 사용하는 것이 바람직하다.

[0050] 인산칼슘으로는 예를 들면, 하이드록시아파타이트, 인산3칼슘, 제2인산칼슘, 인산4칼슘, 인산8칼슘, 인산칼슘계 유리 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 단, β형 인산3칼슘(β-$Ca_3(PO_4)_2$)(이하, 간단히 "β-TCP"라고도 함)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0051] 세라믹스 원료는 평균 입경 1㎛ 이하의 분말상인 것이 바람직하고, 평균 입경 0.3~0.5㎛의 분말상인 것이 보다 바람직하다.

[0052] β-TCP의 분말은 다음의 방법에 의해 제조하면 알맞다.

[0053] 우선, 탄산칼슘($CaCO_3$) 및 인산수소칼슘2수화물($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)에 순수(純水)를 첨가하고, 볼 밀, 니더 등의 혼합기를 사용하든지 해서 혼합한다. 이 혼합은 예를 들면, 24~48시간 실시하면 알맞다. 또한, 순수는 필요에 따라 70~90℃로 가온(加溫)하여 두면 알맞다.

[0054] 다음으로, 이 혼합에 의해 얻어진 혼합물을 건조한다. 이 건조는 예를 들면, 60~70℃에서 실시하면 알맞다. 또한, 이 건조는 24~48시간 실시하면 알맞다.

[0055] 이 건조에 의해 얻어진 건조체는 일단 분쇄한다. 이 분쇄는 평균 입경이 예를 들면, 0.3~0.5㎛가 될 때까지 실시하면 알맞다. 이 분쇄는 예를 들면, 마노 막자사발, 자동 막자사발, 스탬프 밀, 건식 볼 밀, 해머 밀 등의 분쇄 기구를 사용하여 실시할 수 있다.

[0056] 다음으로, 이 분쇄에 의해 얻어진 분쇄물을 가소(假燒)한다. 이 가소는 예를 들면, 700~800℃에서 실시하면 알맞다. 이때, 승온(昇溫) 속도는 예를 들면, 3℃/분으로 할 수 있다. 이 가소는 8~24시간 실시하면 알맞다.

[0057] 이 가소에 의해 얻어진 가소체는 다시 분쇄한다. 이 분쇄는 평균 입경이 예를 들면, 0.3~0.5㎛가 될 때까지 실시하면 알맞다. 이 분쇄도 전술한 분쇄 기구를 사용하여 실시하면 알맞다.

[0058] 이상과 같이 하여, 분말상의 β-TCP가 얻어진다.

[0059] 한편, 세라믹스 원료와 혼합하는 기포조제로는 예를 들면, 섬유 폭이 다른 복수종의 셀룰로오스 섬유, 혹은 셀룰로오스 섬유 및 셀룰로오스 섬유의 응집물을 사용할 수 있다. 또한, 셀룰로오스 섬유는 열분해성을 가지며, 가열하면 기화되든지 해서 소실되는 특성을 가진다.

[0060] 여기서, "섬유 폭이 다른 복수종의 셀룰로오스 섬유"의 의미에 대해 설명을 추가한다. 본 형태에서 섬유 폭이 다른 복수종의 셀룰로오스 섬유란, 평균 섬유 폭이 소정 범위 내에 있는 셀룰로오스 섬유를 1종류로 하여 카운트하고, 평균 섬유 폭이 이것과는 다른 범위 내에 있는 셀룰로오스 섬유를 다른 1종류로 하여 카운트하며, 이와 같은 전제 하에 셀룰로오스 섬유가 복수 종류가 되는 경우를 의미한다.

[0061] 섬유 폭이 다른 복수종의 셀룰로오스 섬유의 예로는 예를 들면, 평균 섬유 폭이 10~50㎛인 펄프 등의 셀룰로오스 섬유와, 리파이너에 걸든지 해서 평균 섬유 폭이 0.5~50㎛, 바람직하게는 0.5~2.0㎛가 된 셀룰로오스 섬유와, 추가로 고압 호모지나이저에 걸든지 해서 평균 섬유 폭이 0.1㎛ 이하가 된 셀룰로오스 나노 파이버(CNF)의 혼재물을 예시할 수 있다.

[0062] 셀룰로오스 나노 파이버를 포함한 셀룰로오스 섬유의 원료로는 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펄프, 짚·버개스 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 회수 폐지, 손지 등을 원료로 하는 폐지 펄프(DIP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0063] 단, 불순물의 혼입을 가급적 피하기 위해, 목재 펄프를 사용하는 것이 바람직하다. 목재 펄프로는 예를 들면, 활엽수 크라프트 펄프(LKP), 침엽수 크라프트 펄프(NKP) 등의 화학펄프, 기계펄프(TMP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 한편, 활엽수 크라프트 펄프는 활엽수 표백 크라프트 펄프이어도 되고 활엽수 미표백 크라프트 펄프이어도 되며 활엽수 반표백 크라프트 펄프이어도 된다. 마찬가지로, 침엽수 크라프트 펄프는 침엽수 표백 크라프트 펄프이어도 되고 침엽수 미표백 크라프트 펄프이어도 되며 침엽수 반표백 크라프트 펄프이어도 된다. 또한, 기계펄프로는 예를 들면, 스톤 그라운드 펄프(SGP), 가압 스톤 그라운드 펄프(PGW), 리파이너 그라운드 펄프(RGP), 케미 그라운드 펄프(CGP), 써모 그라운드 펄프(TGP), 그라운드 펄프(GP), 써모 메카니컬 펄프(TMP), 케미 써모 메카니컬 펄프(CTMP), 리파이너 메카니컬 펄프(RMP), 표백 써모 메카니컬 펄프(BTMP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0064] 셀룰로오스 나노 파이버는 이상의 원료를 미세화(해섬(解纖))함으로써 얻을 수 있다. 상기 해섬에 앞서서는 화학적 수법에 의해 전처리할 수도 있다. 화학적 수법에 의한 전처리로는 예를 들면, 산에 의한 다당의 가수분해

(산 처리), 효소에 의한 다당의 가수분해(효소 처리), 알칼리에 의한 다당의 팽윤(알칼리 처리), 산화제에 의한 다당의 산화(산화 처리), 환원제에 의한 다당의 환원(환원 처리) 등을 예시할 수 있다.

[0065] 해섬에 앞서 알칼리 처리하면 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 수산기가 일부 해리되고, 분자가 음이온화됨으로써 분자 내 및 분자 간 수소결합이 약해지며, 해섬에서의 셀룰로오스 섬유의 분산이 촉진된다.

[0066] 알칼리 처리에 사용하는 알칼리로는 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨, 암모니아 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄 등의 유기 알칼리 등을 사용할 수 있다. 단, 제조 비용의 관점에서는 수산화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.

[0067] 해섬에 앞서 효소 처리나 산 처리, 산화 처리를 실시하면 셀룰로오스 나노 파이버의 보수도(保水度)를 낮게, 결정화도를 높게 할 수 있으면서 균질성을 높게 할 수 있다. 이 점에서, 셀룰로오스 나노 파이버의 보수도가 낮으면 건조하기 쉬워지고, 세라믹스 원료 및 셀룰로오스 나노 파이버의 혼합물을 건조할 때에 세라믹스 원료에 균열 등이 생기는 것을 방지하기 쉬워진다. 이와 같은 관점에서, 셀룰로오스 나노 파이버의 보수도는 500% 이하인 것이 바람직하고 300~480%인 것이 보다 바람직하다. 한편, 보수도는 원료의 선정, 전처리, 해섬 등으로 임의로 조정할 수 있다.

[0068] 한편, 효소 처리나 산 처리, 산화 처리에 따르면, 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 비정(非晶) 영역이 분해되고, 그 결과, 미세화 처리의 에너지를 저감할 수 있으며, 섬유의 균일성이나 분산성을 향상시킬 수 있다. 섬유의 균일성은 기공의 균일성에 직결된다. 또한, 이상의 전처리에 의해, 결정 영역의 섬유 전체에서 차지하는 비율이 오르기 때문에 셀룰로오스 나노 파이버의 분산성이 향상된다. 단, 전처리는 셀룰로오스 나노 파이버의 애스펙트비를 저하시키기 때문에 과도한 전처리는 피하는 것이 바람직하다.

[0069] 원료의 해섬은 예를 들면, 비터, 고압 호모지나이저, 호모지나이저, 그라인더, 마쇄기 등의 맷돌식 마찰기, 단축 혼련기, 다축 혼련기, 니더 리파이너, 제트밀 등을 사용하여 원료를 고해(叩解)함으로써 실시할 수 있다. 단, 리파이너나 제트밀을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0070] 셀룰로오스 나노 파이버 결정화도는 50% 이상인 것이 바람직하고, 55% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 나노 파이버의 결정화도는 90% 이하인 것이 바람직하고, 86% 이하인 것이 보다 바람직하다. 셀룰로오스 나노 파이버의 결정화도가 이상의 범위 내이면 셀룰로오스 나노 파이버를 기포조제로 사용함에 있어서 알맞은 것이 된다. 한편, 결정화도는 예를 들면, 원료의 선정, 전처리, 해섬 등으로 임의로 조정할 수 있다.

[0071] 또한, 셀룰로오스 나노 파이버의 펄프 점도는 1.5cps 이상인 것이 바람직하고, 2.0cps 이상인 것이 보다 바람직하다. 펄프 점도가 이상의 범위 내이면 셀룰로오스 나노 파이버를 기포조제로 사용함에 있어서 알맞은 것이 된다.

[0072] 셀룰로오스 나노 파이버를 물에 분산시켜 얻어지는 슬러리(농도 1%)의 B형 점도는 1~100000cps가 바람직하고, 5~80000cps가 보다 바람직하며, 100~10000cps가 특히 바람직하다. 셀룰로오스 나노 파이버 슬러리의 B형 점도를 이상의 범위 내로 하면 세라믹스 원료와의 혼합이나 혼합물의 건조, 성형 가공 등이 용이해진다.

[0073] 한편, 큰 지름의 기공(대기공)을 형성하기 위해서는 예를 들면, 기포제를 사용하는 것을 생각할 수 있는데, 추가로 분산제 등의 첨가제의 양을 컨트롤하여 개기공의 지름이 커지도록 하는 것도 생각할 수 있다. 또한, 보다 큰 지름의 기공을 형성하기 위해서는 셀룰로오스 섬유의 응집물의 사용도 생각할 수 있다. 단, 셀룰로오스 섬유의 응집물을 사용하는 것보다도 기포제를 사용하는 편이 바람직하다. 기포제를 사용하는 편이 개기공이 되기 쉽고, 또한 지름의 크기가 균일화되기 쉬워진다. 대경의 개기공의 공경은 20~600㎛, 바람직하게는 50~400㎛로 하면 된다. 20㎛보다 작으면 세포 진전의 양호한 기반이 되기 어렵다. 600㎛보다 크면 세포 진전 시에 데드 스페이스(dead space)가 생길 우려가 있다.

[0074] 또한, 대기공은 대경의 개기공 및 대경의 폐기공을 포함시킨 개념이고, 소기공은 소경의 개기공 및 소경의 폐기공을 포함시킨 개념이며, 미소 기공은 미소경의 개기공 및 미소경의 폐기공을 포함시킨 개념이다.

[0075] 기포제의 사용(발포법)에는 많은 경험칙이 존재하는 메리트가 있다. 사용하는 기포제(발포제)로는 비이온성 계면활성제, 구체적으로는 예를 들면, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리에틸렌글리콜지방산에스테르, 알칸올아미드, 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 비이온성 계면활성제에는 산화에틸렌을 첨가하여 기포제로 할 수도 있다.

[0076] 상기 기포제 중 비이온성 계면활성제는 일반적으로 그 소수성(疎水性)과 친수성(親水性)의 지침으로서 HLB값을

이용하여 표현하고, HLB값은 10보다 높은 것이 바람직하다. HLB값이 8보다 적으면, 같은 비이온성 계면활성제의 소수성이 강해지고, 물 슬러리계에서는 발포되기 어려워, 원하는 기공률을 갖춘 다공질 세라믹스가 얻어지지 않는다.

[0077] 기공률은 40~90%, 바람직하게는 55~80%, 보다 바람직하게는 65~80%이면 된다. 기공률이 이 범위를 상회하면 다공질 세라믹스의 압축 강도가 약하고, 그 다공질 세라믹스를 골보전재에 이용하는 데 있어서 문제가 된다. 또한, 기공률이 이 범위를 하회하면, 같은 다공질 세라믹스를 골보전재에 이용하는 데 있어서 세포의 신전이 양호하게 이루어지지 않을 우려가 있다.

[0078] 특히, 폴리옥시에틸렌알킬에테르는 상당히 독성이 약하고, 약(弱)기포성이며 적당한 크기의 거품이 다수 생기므로, 다공질 세라믹스의 대기공의 공경이 지나치게 커지지 않아 알맞게 사용할 수 있다.

[0079] 통상 세라믹스 원료, 기포조제를 혼합하고 분산제 등을 혼합한 후, 핸드 블렌더나 멀티 스틱 블렌더 등의 혼합기를 사용하든지 해서 혼합한다. 이 혼합은 예를 들면, 5~10분간 실시하면 알맞다. 한편, 이 혼합과 동시에 혼합물에 초음파를 조사시키면 보다 균일하게 혼합되어 바람직하다.

[0080] β-TCP 등의 세라믹스 원료와 기포조제의 혼합물에는, 혹은 세라믹스 원료와 기포조제를 혼합함에 있어서는 전술한 분산제를 첨가하면 된다.

[0081] 분산제로는 수용성 고분자 화합물, 예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산암모늄염 등의 폴리아크릴산 유도체, 폴리카르복실산암모늄 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0082] 단, 분산제로는 셀룰로오스 섬유의 분산 기능을 가지면서 세라믹스 원료의 분산 기능도 가지는 분산제를 사용하는 것이 알맞다. 이와 같은 분산제로는 폴리아크릴산암모늄(PAA)을 사용하는 것이 바람직하다. PAA는 기공 형성을 위해 기포제를 사용하는 경우에 세라믹스 원료의 해교제로서 사용되고 있는데, 기포조제로서 셀룰로오스 섬유를 사용하는 경우에도 유용한 것을 지견했다.

[0083] 단, PAA의 농도는 높게 하는 것이 바람직하고, 알맞게는 10용량% 이상, 보다 알맞게는 25~45용량%, 특히 알맞게는 30~40용량%이다. 농도를 높게 하지 않고 첨가량으로 분산성을 조정해도 된다.

[0084] 30~40용량%의 분산제를 예를 들면, 세라믹스 원료 100질량부(g)에 대하여 50~300㎖ 첨가하면 된다. 50㎖를 하회하면 원하는 분산성이 얻어지지 않는다. 300㎖를 상회하면 이어서 실시하는 건조의 부하가 올라가고, 건조 시간을 길게 하거나 건조 온도를 높게 할 필요가 생긴다. 그런데 이들 대응에 따르면, 세라믹스 원료가 수축되기 쉬워져 균열이 생기는 원인이 된다.

[0085] 한편, PAA의 농도가 너무 높으면 얻어질 다공질 세라믹스가 흐슬부슬해지기 쉽다.

[0086] 이상, 세라믹스 원료, 기포조제, 및 분산제를 혼합하여 얻어진 혼합물에 기포제를 혼합하여, 핸드 블렌더나 멀티 스틱 블렌더 등의 혼합기를 사용하든지 해서 혼합한다. 이 혼합은 예를 들면, 5~10분간 실시하면 알맞다. 한편, 이 혼합과 동시에 혼합물에 초음파를 조사시키면 보다 균일하게 혼합되어 바람직하다. 이 혼합에 의해 기포 형성체가 형성된다. 형성된 기포의 개념도를 도 16(a)에 나타낸다. 기포는 기체가 내포되어서 거의 구형을 이루고, 기포를 형성하는 곡면은 소수성 부분의 기포제(30)로 이루어지며, 이 기포제(30)의 친수성 부분에 기포조제(20)와 세라믹스 원료(10)가 부착되어 있다.

[0087] 다음으로, 이 혼합에 의해 얻어진 기포 형성체는 매우 크게 발포된 기공을 제거하기 위해 태핑(tapping)을 실시한 후, 저온에서 건조한다. 건조 온도는 예를 들면 35~70℃, 알맞게는 40~60℃이다. 또한, 건조 시간은 예를 들면 2~5일, 알맞게는 3일이다. 이 점에서, 본 형태에서는 셀룰로오스 나노 파이버를 사용함으로써, 미소공경의 개기공을 형성할 수 있는 사양이 되어 있어, 완만한 건조가 적합하다. 한편, 이 건조를 급격하게 실시하면 세라믹스 원료의 균열의 원인이 된다.

[0088] 여기서, 기포조제를 사용하지 않고, 세라믹스 원료, 기포제(비이온 계면활성제), 및 분산제를 혼합하여 얻은 기포 형성체를 건조시키면 기공의 분포에 치우침이 발생한다. 즉, 대기공이 혼합물의 상부에 많이 분포되고, 하부에 적게 분포된다. 이것은 다음과 같이 생각할 수 있다. 상기 혼합물 중에 존재하는 기포의 기액계면이 비이온성 계면활성제로 구성되면 기포 외면이 친수성이 된다. 이 혼합물이 건조되는 사이에 친수성의 기포가 이 혼합물(물 슬러리계 혼합체) 안에서 떠오르거나 파포된다.

[0089] 한편으로, 추가로 기포조제가 혼합되어 얻어진 혼합물에서는 기포조제에 의해 기포의 떠오름이 억제되거나, 파포가 억제되(기포의 형상이 유지되)거나, 큰 기포의 형성이 촉진된다. 이는 기포조제가 가지는 친수성과 기포제

(비이온 계면활성제)의 친수성의 상호작용이 영향을 준다고 생각된다.

[0090] 또한, 기포조제의 첨가량을 바꿈으로써 대기공의 공경을 제어할 수 있다. 친수성의 기포조제의 첨가량을 많게 함으로써, 친수성의 기공 표면의 표면적이 증가하여 생성되는 기공경이 작아진 것으로 생각된다.

[0091] 기포조제의 첨가량은 세라믹스 원료 100질량부에 대하여 1~200질량부, 바람직하게는 10~150질량부, 보다 바람직하게는 20~100질량부 혼합시키면 된다. 1질량부보다도 적으면 파포의 억제 효과가 부족하다. 200질량부보다도 크면 혼합물 안에서의 기포조제의 분산성이 악화된다.

[0092] 건조에 의해 얻어진 건조체는 소결한다. 이 소결은 2단 이상의 복수 단(단계)으로 실시하는 것이 바람직하고, 4단으로 실시하는 것이 보다 바람직하다. 소결을 4단으로 실시하는 경우는 제1 온도가 150~200℃(알맞게는 160~180℃)에서 2~6시간의 소결과, 이에 이어지는 제2 온도가 250~350℃(알맞게는 280~320℃)에서 2~6시간의 소결과, 계속되는 제3 온도가 350~450℃(알맞게는 380~420℃)에서 2~6시간의 소결과, 그 후, 제4 온도가 950~1100℃(알맞게는 1000~1050℃)에서 0.5~24시간의 소결이면 알맞다. 이 형태에 따르면, 제1 온도~제3 온도의 소결에서는 주로 셀룰로오스 섬유 등의 기포조제가 기화 제거되고, 제4 온도의 소결에서는 세라믹스 원료가 소결된다. 단계적으로 승온함으로써 기포조제 등의 제거가 실시된 후에 세라믹스 원료가 소결되어 가기 때문에 큰 지름의 기공, 작은 기름의 기공이 확실하게 형성된다.

[0093] 만일, 단계적으로 승온시켜서 소결시키지 않고 고온에서 단숨에 기포조제를 제거해버리면, 세라믹스 원료의 균열 등이 발생하는 원인이 된다. 한편, 승온 속도는 예를 들면, 1~5℃/분으로 할 수 있다.

[0094] (다공질 세라믹스)

[0095] 이상과 같이 하여 제조된 본 형태의 다공질 세라믹스는 다수의 기공을 가진다. 제조된 다공질 세라믹스에서의 기공의 개념도를 도 16(b)에 나타낸다. 기공은 그 외주면(外周面)이 세라믹스(11)로 형성되어 이루어진다. 소결에 의해, 기포조제나 기포제는 소실된다. 제조된 다공질 세라믹스는 전체에 걸쳐, 실질 균일하게 대기공(대경의 개기공, 대경의 폐기공 중 적어도 어느 하나)이 분포된 형태가 된다. 상기 기공으로서 개기공 및 폐기공이 존재한다. 또한, 전술한 특허문헌 2에는 소결품은 모두 폐기공이 없는 개기공이었다는 취지의 기재가 존재한다. 그러나 본 발명자들은 기포조제로서 기포제를 사용한 종래의 방법(발포법)에 따르면, 폐기공률이 30% 정도나 되는 것을 지견했다.

[0096] 한편, 본 형태의 다공질 세라믹스는 기공에서 차지하는 개기공의 비율이 80% 이상(알맞게는 90% 이상)이며, 기공에서 차지하는 폐기공의 비율은 20% 이하(알맞게는 10% 이하, 보다 알맞게는 5% 이하)로 억제되어 있다. 이와 같이 개기공의 비율을 높게 함으로써 기공률(전체 기공의 용적/다공질 세라믹스의 용적×100(%))을 극단적으로 높게 하지 않고, 개기공률(개기공의 용적/다공질 세라믹스의 용적×100(%))을 종래와 같은 정도, 또는 그 이상으로 할 수 있다. 따라서, 다공질 세라믹스의 강도가 저하될 우려가 없다. 이 점에서 예를 들면, 골보전재의 경우라면 골보전재는 골결손부에 보전되고, 상기 골결손부가 수복될 때까지의 초기 단계에서는 골결손부의 보강을 실시하고, 골결손부의 수복 후에는 생체골에 흡수된다. 따라서, 골보전재의 강도는 극히 중요하다. 또한, 이와 같이 개기공률을 높게 할 수 있으면, 이어서 설명하는 바와 같이, 마이크로 개기공 및 매크로 개기공의 병존이 가능해진다.

[0097] 본 형태의 다공질 세라믹스는 개기공으로서, 공경이 소정 범위 내에 있는 대경의 개기공과, 공경이 대경의 개기공보다도 소경인 미소경의 개기공이 병존하고 있다. 이와 같이 대경의 개기공과 미소경의 개기공을 병존시킴으로써, 예를 들면, 본 형태의 다공질 세라믹스를 골보전재로서 이용하는 경우에는 혈관이나 세포 등과 영양분이나 단백질 등 양쪽에 대응한 다공질 세라믹스가 된다. 한편, 미소경의 개기공의 공경은 1㎛ 이하, 바람직하게는 0.5㎛ 이하이다.

[0098] 본 형태의 다공질 세라믹스의 개기공률은 바람직하게는 55% 이상, 보다 바람직하게는 65% 이상이다. 본 형태의 세라믹스 원료는 상기한 바와 같이 폐기공의 비율을 낮게 억제하고 있기 때문에, 이와 같은 높은 개기공률로 했다고 해도 강도의 점에서 문제를 발생시킬 우려가 극히 적다.

[0099] 본 형태의 다공질 세라믹스는 보다 알맞게는 개기공으로서, 대경의 개기공과, 대경의 개기공과 미소경의 개기공의 중간 범위인 소경의 개기공이 병존한다. 이 형태에서는 미소경의 개기공, 소경의 개기공, 및 대경의 개기공의 3종류가 되고, 예를 들면, 본 형태의 다공질 세라믹스를 골보전재로서 사용하는 경우에는 보다 수요에 적합한 것이 된다. 소경의 개기공의 공경은 바람직하게는 1.0㎛ 초과~10.0㎛, 보다 바람직하게는 1.0㎛ 초과~2.0㎛이다.

[0100] 본 형태의 다공질 세라믹스는 입방체(예를 들면, 1변 1㎝.), 직방체(3~4×3~4×2㎝) 등의 육면체, 구체(球體) 등으로 제공할 수 있다. 이 크기의 다공질 세라믹스를 얻음에 있어서는 예를 들면, 큰 다공질 세라믹스를 제조하고, 적당한 크기로 잘라내면 된다. 크게 제조하고, 작게 잘라내는 편이 다공질 세라믹이 균질화된다.

[0101] (용도)

[0102] 본 형태의 다공질 세라믹스는 알맞게는 골보전재로서 이용할 수 있다. 단, 골보전재 등의 생체 재료로서의 외에, 예를 들면, 필터, 연료전지나 가스·습도 센서 등의 전극, 촉매 담체, 단열재, 경구투여약, 가공 식품, 음료, 각종 흡착 컬럼재, 화장료, 치마제, 소취제, 탈취제, 입욕제, 세안제, 샴푸, 토일리트리(toiletry) 용품 등의 첨가제 등으로도 이용할 수 있다.

[0103] (기타)

[0104] 본 명세서에서 개기공이란, 다공질 세라믹스의 표면으로부터 연통되는 기공을 말한다. 한편, 폐기공이란, 다공질 세라믹스의 내부에 존재하는 기공이며, 다공질 세라믹스의 표면으로부터 연통되지 않는 기공을 말한다. 따라서, 본 형태의 다공질 세라믹스를 골보전재로서 이용하는 경우에는 개기공이 중요한 역할을 한다.

[0105] 본 명세서에서 개기공률은 아르키메데스법으로 측정한 값이다. 또한, 폐기공률((폐기공의 용적/다공질 세라믹스의 용적)×100(%))은 기공률로부터 개기공률로 뺀 값이며, 기공률은 아르키메데스법으로 구한 부피 비중과 계산 밀도(이론 밀도)를 이용하여 계산한 값이다.

[0106] 본 명세서에서 골보전재란, 생체의 임플란트재로서 뼈, 이, 치근 등의 보전용에 사용하는 다공질 세라믹스를 말한다.

[0107] 본 명세서에서 셀룰로오스 나노 파이버를 포함하는 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 폭(지름)은 다음과 같이 하여 측정한 값이다.

[0108] 우선, 고형분 농도 0.01~0.1질량%의 셀룰로오스 섬유의 수분산액 100㎖를 테프론(등록상표)제 멤브레인 필터로 여과하고, 에탄올 100㎖로 1회, t-부탄올 20㎖로 3회 용매 치환한다. 다음으로, 동결 건조하고 오스뮴 코팅하여 시료로 한다. 이 시료에 대해, 구성하는 섬유의 폭에 따라 5000배, 10000배 또는 30000배 중 어느 하나의 배율로 전자현미경 SEM 화상에 의한 관찰을 실시한다. 구체적으로는, 관찰 화상에 2개의 대각선을 긋고, 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 3개 긋는다. 추가로, 이 3개의 직선과 교착하는 합계 100개의 섬유의 폭을 육안으로 계측한다. 그리고 계측값의 중위경을 평균 섬유 폭으로 한다.

[0109] 본 명세서에서 결정화도는 JIS-K0131(1996)의 "X선 회절 분석 통칙"에 준거하여 X선 회절법에 의해 측정한 값이다. 또한, 셀룰로오스 섬유는 비정질 부분과 결정질 부분을 가지며, 결정화도는 셀룰로오스 섬유 전체에서의 결정질 부분의 비율을 의미한다.

[0110] 본 명세서에서 펄프 점도는 JIS-P8215(1998)에 준거하여 측정한다. 또한, 펄프 점도가 높을수록 셀룰로오스 섬유의 중합도가 높은 것을 의미한다.

[0111] 본 명세서에서 셀룰로오스 나노 파이버 슬러리(1%)의 B형 점도는 JIS-Z8803(2011)의 "액체의 점도 측정 방법"에 준거하여 측정한 값이다.

[0112] 본 명세서에서 보수도는 JAPAN TAPPI No.26:2000에 준거한 보수도의 측정법에 의해 측정한 값이다.

[0113] 본 명세서에서 기공의 공경은 SEM 화상으로부터 기공을 임의로 100개 선택하고, 그 기공경을 원형의 직경으로 하여 육안으로 측정하고 평균한 것이다.

[0114] **실시예**

[0115] 다음으로, 본 발명의 실시예에 대해 설명한다.

[0116] <실험 1>

[0117] β-TCP 분말 및 셀룰로오스 나노 파이버(CNF)로부터 다공질 세라믹스(다공체)를 제조하고, 얻어진 다공체에 존재하는 기공의 평균 공경이나, 개기공률, 폐기공률, 및 부피 밀도를 측정하는 실험을 실시했다. 이 실험에서는 기포제(폴리옥시에틸렌알킬에테르(닛코 케미칼즈 가부시키가이샤 NIKKOL BT-7))의 첨가량을 변화시켰다. 또한, 비교 실험으로서 β-TCP 분말(셀룰로오스 나노 파이버를 혼합시키지 않은 것)로부터 다공질 세라믹스(다공체)를 제조했다. 상세한 내용은 다음과 같다.

[0118] (β-TCP 분말의 합성)

[0119] β-TCP 분말은 다음 순서로 합성했다.

[0120] 우선, 탄산칼슘(0.075㏖) 및 인산수소칼슘2수화물(0.15㏖)(Ca/P=1.50)에 80℃의 순수 450㎖를 첨가하고, 볼 밀 및 지르코니아제 볼을 사용하여 24시간 혼합했다. 다음으로, 이 혼합물을 70℃에서 24시간 건조했다. 얻어진 건조체는 마노 막자사발을 사용하여 분쇄하고, 추가로 750℃에서 10시간 가소했다. 승온 속도는 3℃/분으로 했다. 얻어진 가소체는 분쇄하여 분말상으로 했다(β-TCP 분말). 이 분말의 SEM 화상을 도 1에 나타냈다.

[0121] (다공체의 제작)

[0122] 이상과 같이 하여 얻어진 β-TCP의 분말 30g 및 셀룰로오스 나노 파이버 30g을 혼합한 것에 30% 폴리아크릴산암모늄(PAA) 수용액 30㎖를 첨가하고, 핸드 블렌더(멀티 핸드 블렌더)를 사용하여, 초음파 조사 하에서 5분 혼합하여 제1 혼합물을 얻었다. 이어서, 폴리옥시에틸렌알킬에테르(BT-7)를 이 제1 혼합물에 첨가하여, 다시 멀티 핸드 블렌더를 사용하여 초음파 조사 하에서 5분 혼합하여 제2 혼합물(기포 형성체)을 얻었다. 이때, BT-7의 첨가량은 1.0㎖(0.95g), 2.0㎖(1.90g), 3.0㎖(2.85g), 4.0㎖(3.80g)로 변화시켰다. 이어서, 이 제2 혼합물(기포 형성체)을 각형 도가니에 넣고, 태핑했다(시료 형상: 60㎜×60㎜×태핑 높이 25㎜). 이 태핑에 의해 기포를 적절히 파포했다. 그 후, 40℃에서 72시간 건조했다. 이 건조한 것에 대해 4단 소결했다. 이 소결의 공정은 180℃(제1 온도)에서 4시간, 이어서 300℃(제2 온도)에서 4시간, 이어서 400℃(제3 온도)에서 4시간, 이어서 1000℃에서 40분, 그 후 매분 5℃로 강온(降溫)하여 상온으로 하는 공정으로 했다. 각 단계로의 승온 속도는 모두 매분 5℃로 했다. 한편, 상기 제2 혼합물(기포 형성체)을 건조한 것(표 1의 실험예 4의 중간 생성물)의 SEM 화상이 도 11이다.

[0123] 사용한 셀룰로오스 나노 파이버의 SEM 화상을 도 2에 나타냈다. 그 도면에 나타내는 셀룰로오스 나노 파이버(CF-(4))는 통상의 펄프를 리파이너에 걸어서 얻은 셀룰로오스 섬유에 대해, 추가로 제트밀에 3~4회 걸어서 얻은 셀룰로오스 나노 파이버이다. 이 셀룰로오스 나노 파이버는 평균 섬유 폭이 0.069㎛이었다.

[0124] 얻어진 다공체의 XRD 패턴을 도 3에, FT-IR 스펙트럼을 도 4에 나타냈다. 이들 도면으로부터 본 실험예의 세라믹스는 β-TCP이며, 하이드록시아파타이트가 아닌 것을 알 수 있다.

[0125] 얻어진 다공체의 SEM 화상을 도 5~8에 나타내고, 얻어진 다공체(시험예 1~6)의 물성을 표 1에 나타냈다. 도 5(1)은 BT-7을 1㎖ 첨가한 경우를 나타낸다. 도 5(2)는 BT-7을 2㎖ 첨가한 경우를 나타낸다. 도 5(3)은 BT-7을 3㎖ 첨가한 경우를 나타낸다. 도 6(1)은 BT-7을 4㎖ 첨가한 경우를 나타낸다. 도 6(2)는 BT-7을 첨가하지 않은 경우를 나타낸다. 도 6(3)은 셀룰로오스 나노 파이버를 혼합하지 않고, BT-7을 4㎖ 첨가한 경우를 나타낸다.

[0126] 도 7(1)~(3) 각각의 SEM 화상은 시험예 1~3 각각의 SEM 화상이다. 마찬가지로, 도 8(1)~(3) 각각의 SEM 화상은 시험예 4~6 각각의 SEM 화상이다.

표 1

	CNF	BT-7	PAA 농도	기공률	개기공률	기공에서 차지하는 개공의 비율 ②/①×100	폐기공률	기공에서 차지하는 폐공의 비율 ③/①×100	부피 밀도	평균 공경
	g	-	%	%	%	%	%	%	g/cm^3	μm
시험예 1	30	1	30	69.2	66.3	95.8	2.9	4.2	0.95	397
시험예 2	30	2	30	74.5	70.2	94.2	4.3	5.8	0.78	329
시험예 3	30	3	30	73.4	68.5	93.3	4.9	6.7	0.82	285
시험예 4	30	4	30	75.7	75.1	99.2	0.6	0.8	0.74	223
시험예 5	30	0	30	47.2	47.1	99.8	0.1	0.2	1.62	70
시험예 6	0	4	30	76.5	69.4	90.7	7.1	9.3	0.72	170

[0127]

[0128] 이상의 결과로부터, 기포제(BT-7)의 첨가량을 증가시키면 기공의 평균 공경이 작아져 가는 것을 알 수 있다. 따라서, 기포조제로서 셀룰로오스 나노 파이버를 사용하고 기포제의 첨가량을 바꿈으로써, 공경이 다른 복수종의 기공을 형성할 수 있다고 추정할 수 있다. 또한, 도 11의 SEM 화상의 결과로부터, 셀룰로오스 나노 파이버를 첨가한 것은 기포조제를 첨가하지 않은 것과 비교하여 건조체의 기공 형성의 형상에는 큰 변화는 없었다.

[0129] <실험 2>

[0130] 다음으로, 기포 높이 실험을 실시했다. 이 실험은 BT-7을 4㎖(3.80g) 첨가하여 얻은 상기 제2 혼합물(기포 형성체)의 전량을 메스실린더에 넣고 정치(靜置)하여, 시간 경과에서의 기포의 높이를 측정하는 실험이다. 결과를 도 9, 10에 나타낸다. 도 9(1) 및 (2)는 셀룰로오스 나노 파이버를 혼합하지 않은 것, 도 9(3) 및 (4)는 셀룰로오스 나노 파이버를 혼합한 것이다. 도 9(1) 및 (3)은 경과 시간이 0분인 것이고, 도 9(2) 및 (4)는 경과 시간이 60분인 것이다. 도 10의 도면 중, 가로축은 경과 시간, 세로축은 기포의 높이이다. 경과 시간 0분에서는 도 9(1) 및 (3) 각각의 기포 높이는 모두 168㎜이었다. 셀룰로오스 나노 파이버를 혼합한 기포 형성체(40)는 60분

경과해도 대부분 기포의 높이가 일정했다. 한편, 셀룰로오스 나노 파이버를 혼합하지 않은 기포 형성체(50)는 시간 경과와 함께 기포의 거품면 높이가 낮아졌다.

[0131] 이 결과로부터, 셀룰로오스 나노 파이버가 파포를 억제하여 기포의 유지를 촉진한 것을 알 수 있다.

[0132] <실험 3>

[0133] β-TCP 분말 및 셀룰로오스 나노 파이버(CNF)로부터 다공질 세라믹스(다공체)를 제조하고, 얻어진 다공체에 존재하는 개기공률, 폐기공률, 및 용적 밀도를 측정하는 실험을 실시했다. 이 실험에서는 기포조제의 첨가량을 변화시켰다. 상세한 내용은 다음과 같다.

[0134] (β-TCP 분말의 합성)

[0135] β-TCP 분말은 시료 1과 동일한 순서로 합성했다.

[0136] (다공체의 제작)

[0137] 이상과 같이 하여 얻어진 β-TCP의 분말 30g 및 셀룰로오스 나노 파이버를 혼합한 것에 30% 폴리아크릴산암모늄(PAA) 수용액 30㎖를 첨가하고, 핸드 블렌더(멀티 핸드 블렌더)를 사용하여 초음파 조사 하에서 5분 혼합하여 제1 혼합물을 얻었다. 이어서, 기포제(폴리옥시에틸렌알킬에테르) 4㎖(3.80g)를 이 제1 혼합물에 첨가하고, 다시 멀티 핸드 블렌더를 사용하여 초음파 조사 하에서 5분 혼합하여 제2 혼합물(기포 형성체)을 얻었다. 이때, 셀룰로오스 나노 파이버의 양을 10g, 20g, 30g, 0g으로 변화시켰다. 사용한 기포제는 닛코 케미칼즈 가부시키가이샤 NIKKOL BT-7이다. 이어서, 이 제2 혼합물(기포 형성체)을 각형 도가니에 넣고 태핑했다(시료 형상: 60㎜×60㎜×태핑 높이 25㎜). 이 태핑에 의해, 기포를 적절하게 파포했다. 그 후, 40℃에서 72시간 건조했다. 이 건조한 것에 대해 4단 소결했다. 이 소결의 공정은 180℃(제1 온도)에서 4시간, 이어서 300℃(제2 온도)에서 4시간, 이어서 400℃(제3 온도)에서 4시간, 이어서 1000℃에서 40분, 그 후 매분 5℃로 강온하여 상온으로 하는 공정으로 했다. 각 단계로의 승온 속도는 모두 매분 5℃로 했다.

[0138] 제작한 다공체 자체를 회전시키지 않고, 높이방향으로 3등분으로 구분(절단)하고, 위에서부터 순서대로 다공체 상부, 다공체 중부, 다공체 하부로 했다.

[0139] 실험 3에 사용한 셀룰로오스 나노 파이버는 실험 1과 동일한 것으로 했다.

[0140] 얻어진 다공체의 SEM 화상을 도 12~15에 나타내고, 얻어진 다공체(시험예 7~10)의 물성을 표 2에 나타냈다. 도 12는 시험예 7이며, 셀룰로오스 나노 파이버 10g을 혼합한 화상이다. 도 12(1)은 다공체 상부, 도 12(2)는 다공체 중부, 도 12(3)은 다공체 하부의 SEM 화상이다.

표 2

	CNF		BT-7	PAA 농도	기공률 ①	개기공률 ②	기공에서 차지하는 개공의 비율 ②/①×100	폐기공률 ③	기공에서 차지하는 폐공의 비율 ③/①×100	부피 밀도
	g		ml	%	%	%	%	%	%	g/cm^3
시험예 7	10		4	30	75.1	72.9	97.1	2.2	2.9	0.76
시험예 8	20		4	30	74.7	69.8	93.4	4.9	6.6	0.78
시험예 9	30		4	30	75.7	75.1	99.2	0.6	0.8	0.74
시험예 10	0		4	30	76.5	69.4	90.7	7.1	9.3	0.72

[0141]

[0142] 도 13은 시험예 8이며, 셀룰로오스 나노 파이버 20g을 혼합한 것이다. 도 13(1)은 다공체 상부, 도 13(2)는 다공체 중부, 도 13(3)은 다공체 하부의 SEM 화상이다.

[0143] 도 14는 시험예 9이며, 셀룰로오스 나노 파이버 30g을 혼합한 것이다. 도 14(1)은 다공체 상부, 도 14(2)는 다공체 중부, 도 14(3)은 다공체 하부의 SEM 화상이다.

[0144] 시험예 7의 다공체 상부, 다공체 중부, 및 다공체 하부 각각에서, 기공(특히 상대적으로 큰 지름의 기공, 즉 대기공)은 실질 균일하게 분포되어 있었다. 그리고 시험예 7의, 다공체 상부보다도 다공체 하부 쪽이, 또는 다공체 중부보다도 다공체 하부 쪽이 기공(특히 상대적으로 큰 지름의 기공, 즉 대기공)의 수가 극단적으로 적다는 것은 아님을 알 수 있다. 시험예 8 및 시험예 9 각각의 다공체 상부, 다공체 중부, 및 다공체 하부 각각에 대해서도 시험예 7과 동일한 것을 알 수 있다.

[0145] 또한, 시험예 7과 시험예 9를 비교하면, 시험예 7에 보여지는 상대적으로 큰 지름의 기공이 시험예 9에서는 시

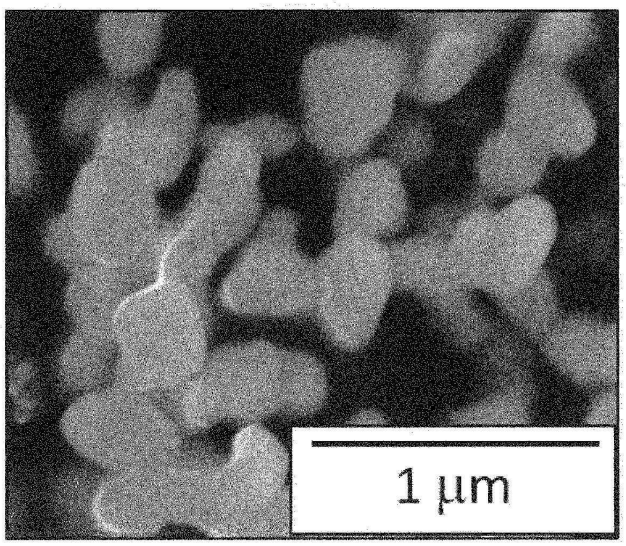
험예 7만큼 많이 보여지지 않았다.

산업상 이용가능성

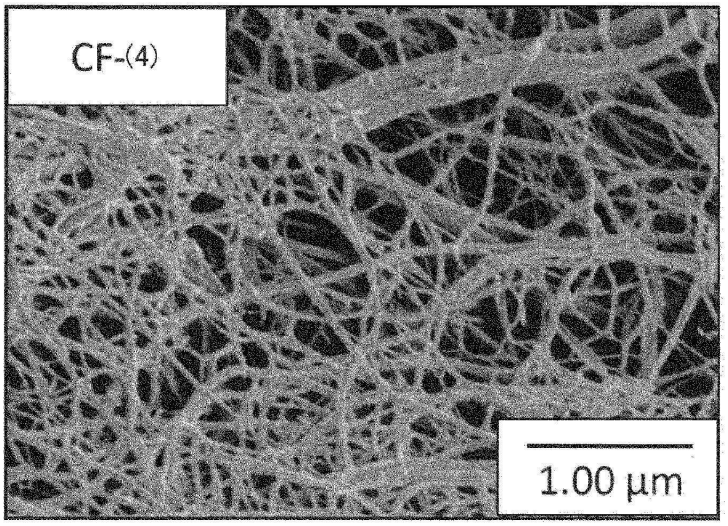
[0146] 본 발명은 골보전재 등으로서 이용 가능한 다공질 세라믹스로서 이용 가능하다.

도면

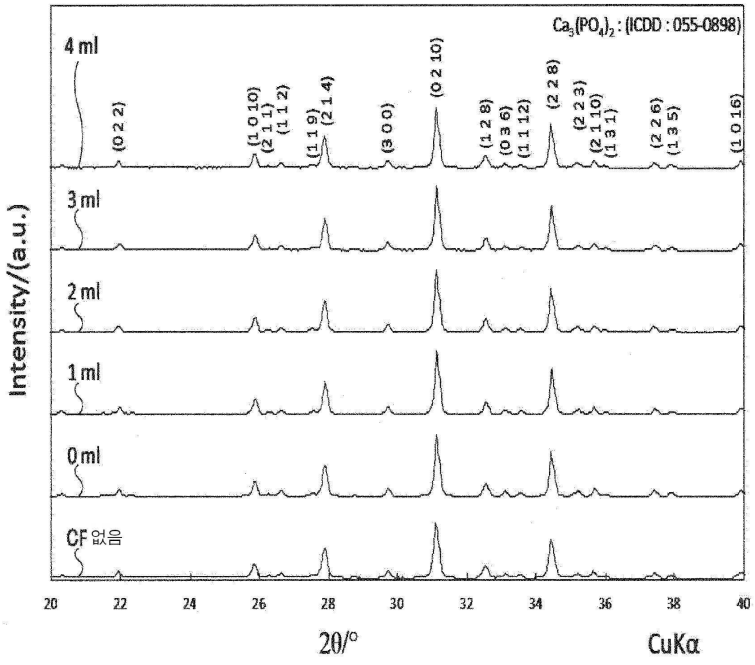
도면1



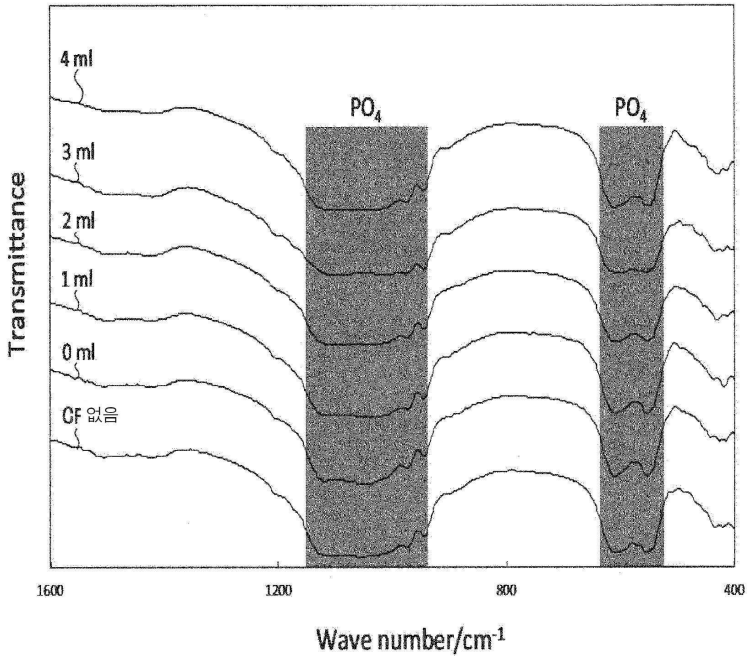
도면2



도면3

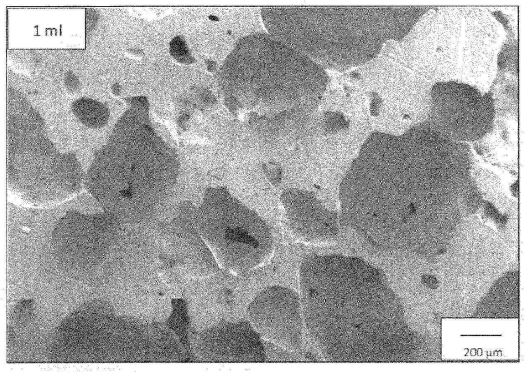

Ca3(PO4)2 : (ICDD : 055-0898)
4 ml
3 ml
2 ml
1 ml
0 ml
CF 없음
(0 2 2)
(1 0 10)
(2 1 1)
(1 1 2)
(1 1 9)
(2 1 4)
(3 0 0)
(0 2 10)
(1 2 8)
(0 3 6)
(1 1 12)
(2 2 8)
(2 2 3)
(2 1 10)
(1 3 1)
(2 2 6)
(1 3 5)
(1 0 16)
Intensity/(a.u.)
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
2θ/°
CuKα

도면4

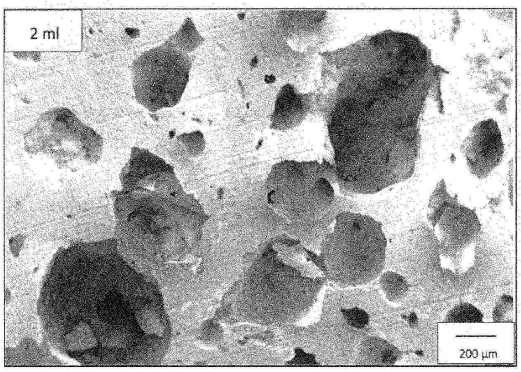

4 ml
3 ml
2 ml
1 ml
0 ml
CF 없음
PO4
PO4
Transmittance
1600
1200
800
400
Wave number/cm-1

도면5

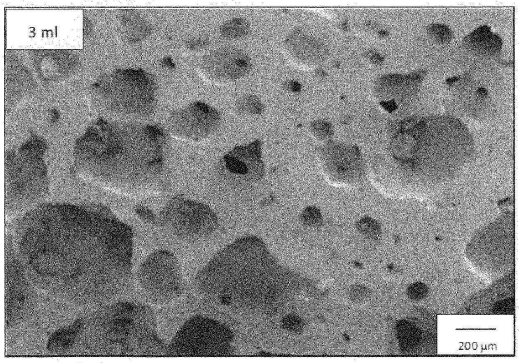
(1)



(2)

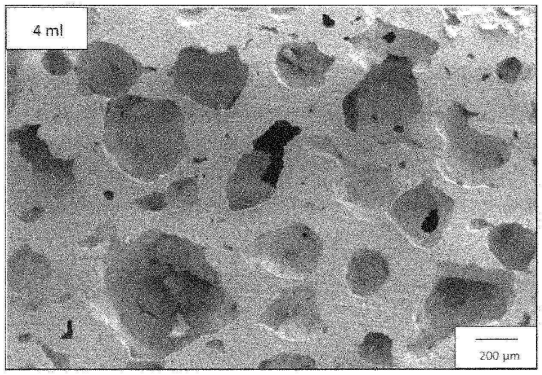


(3)

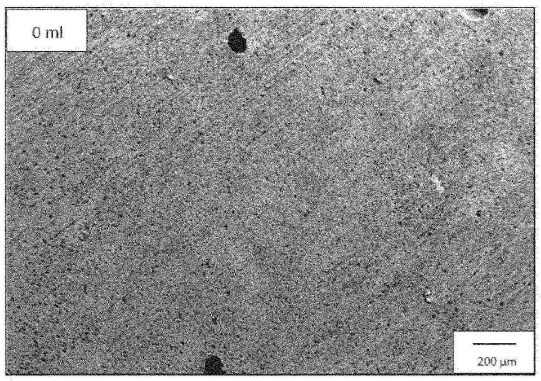


도면6

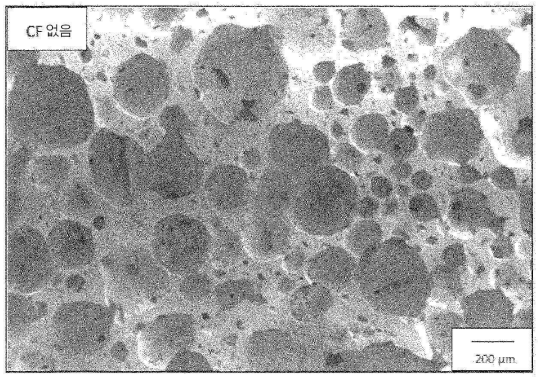
(1)



(2)

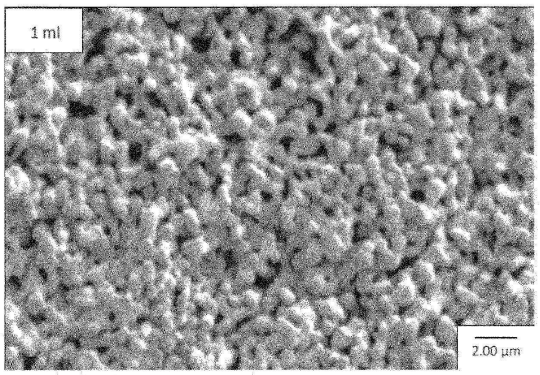


(3)

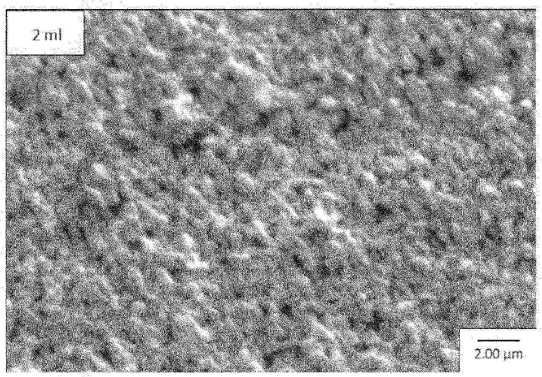


도면7

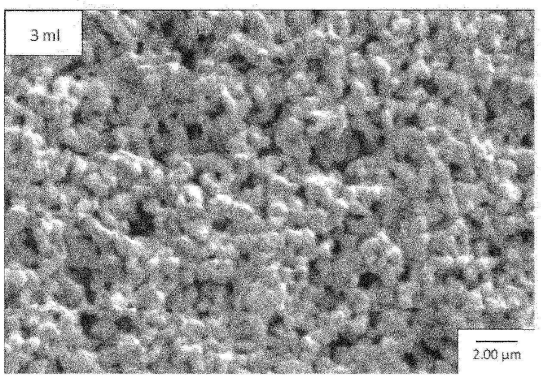
(1)



(2)

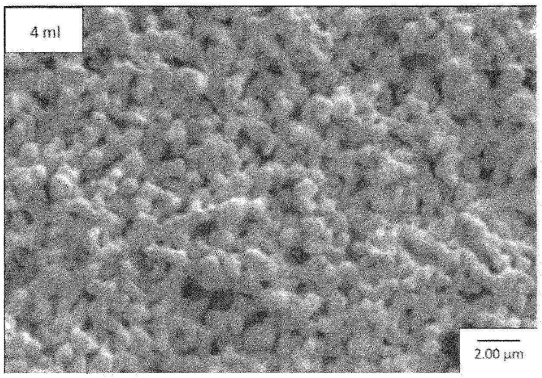


(3)

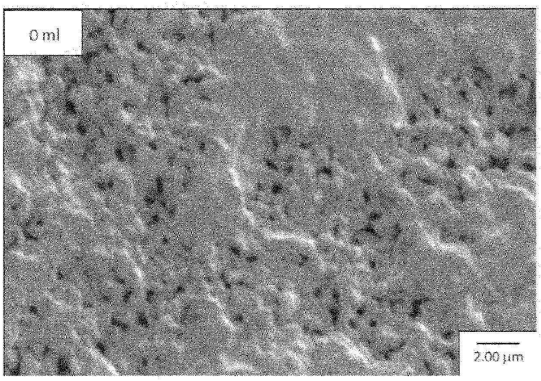


도면8

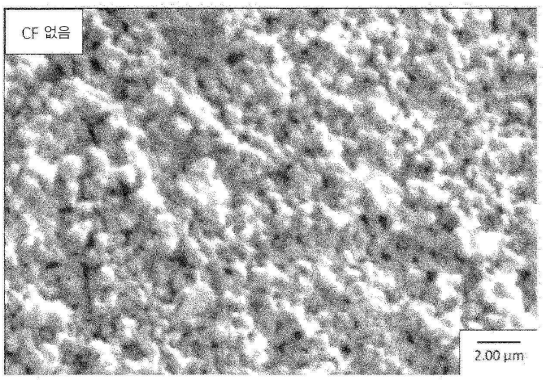
(1)



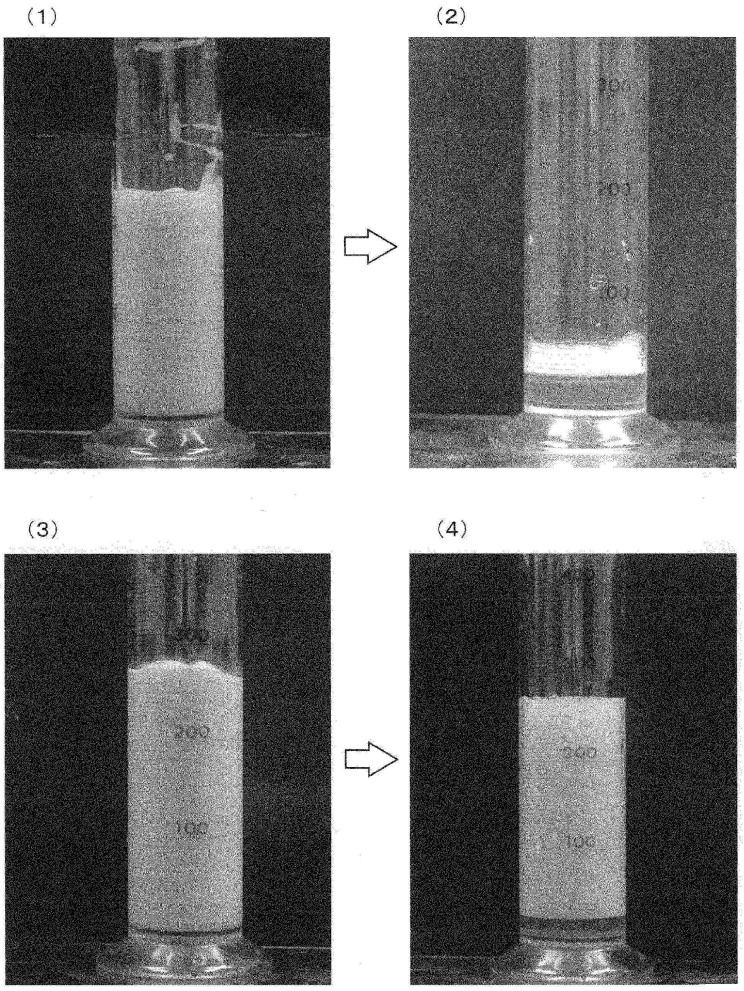
(2)



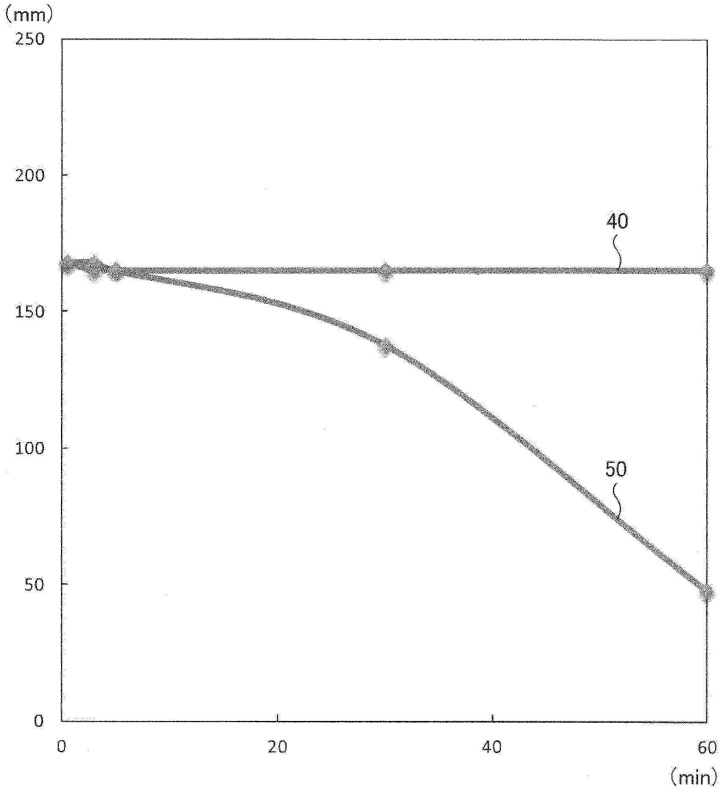
(3)



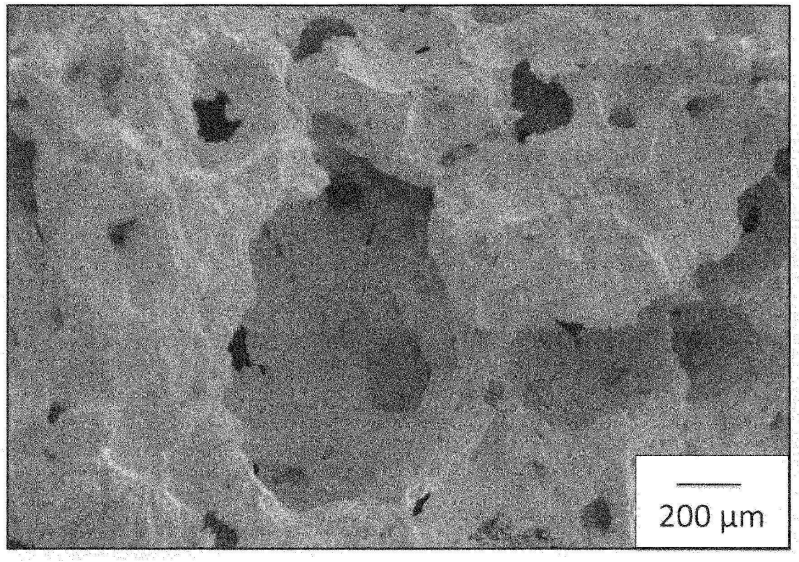
도면9



도면10

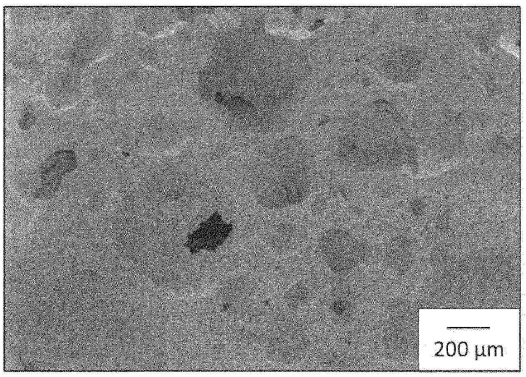


도면11

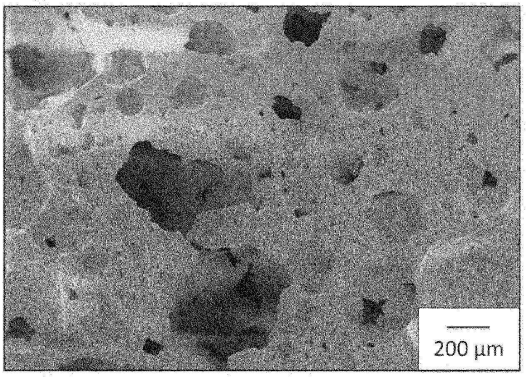


도면12

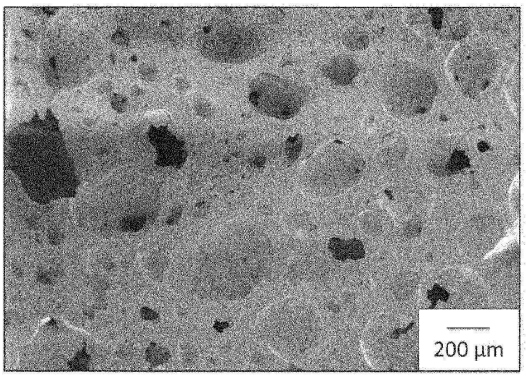
(1)



(2)

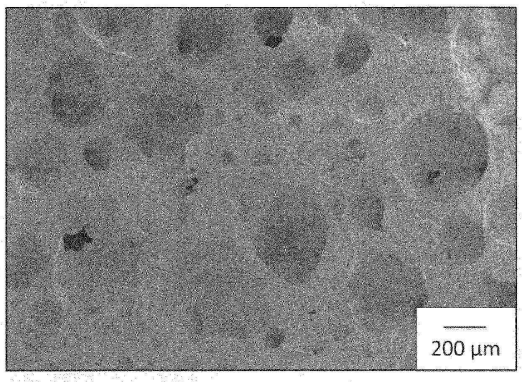


(3)

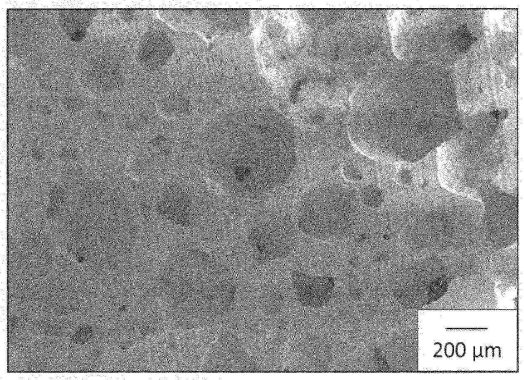


도면13

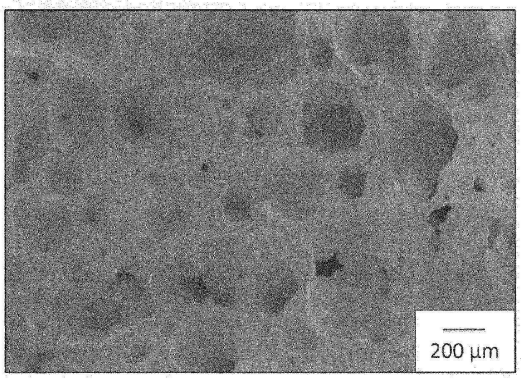
(1)



(2)

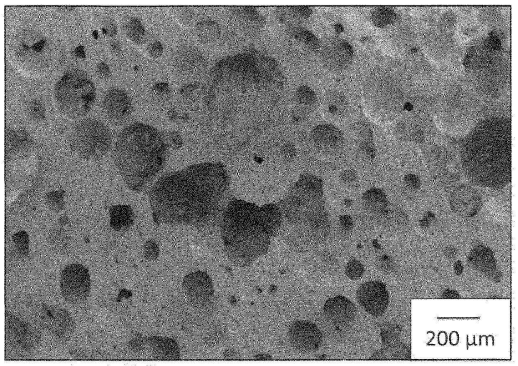


(3)

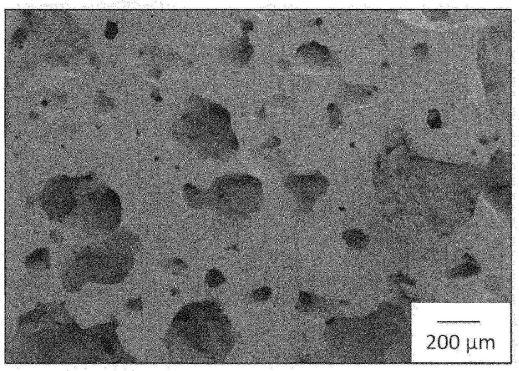


도면14

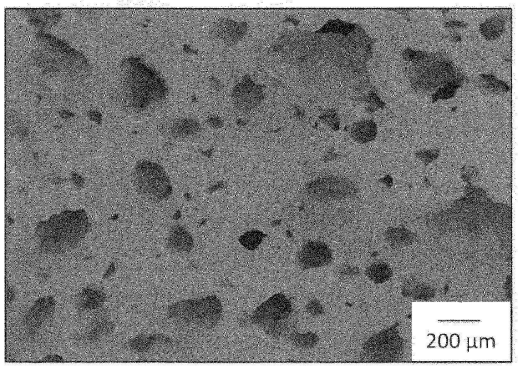
(1)



(2)

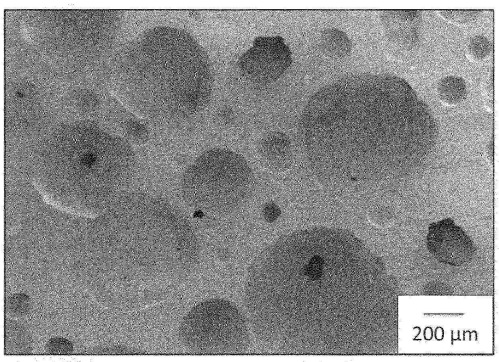


(3)

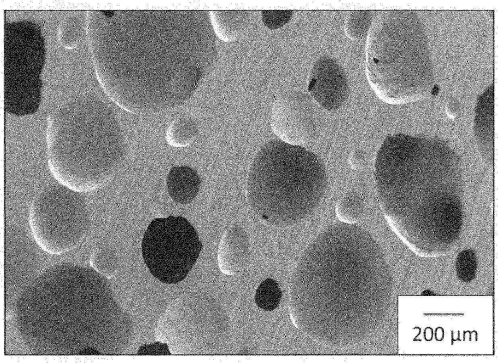


도면15

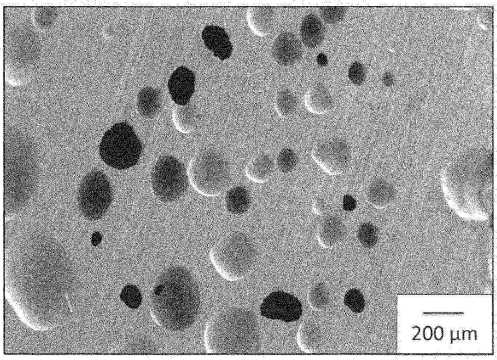
(1)



(2)



(3)



도면16

