(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0069071
(43) 공개일자 2010년06월24일

(51) Int. Cl.
C04B 20/00 (2006.01) *C04B 20/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0127639
(22) 출원일자 2008년12월16일
심사청구일자 2008년12월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
대보페인트 주식회사
인천 남동구 고잔동 654
(72) 발명자
조원승
인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 세라믹공학과
이기주
인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 세라믹공학과
이건신
인천광역시 남동구 고잔동 654번지 109블럭 1롯트
(74) 대리인
김순웅

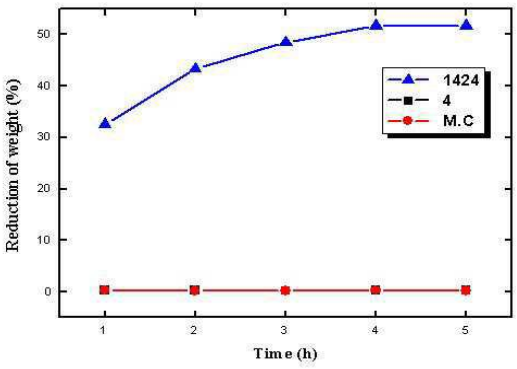
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드의 제조방법 및 이로부터 제조된 세라믹 칼라샌드 및 그 용도

(57) 요 약

본 발명은 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드의 제조방법 및 이로부터 제조된 세라믹 칼라샌드에 관한 것으로, 제조된 칼라 샌드는 내산성 실험을 행한 결과 무게감량이 거의 없을 뿐 아니라 화학적 안정성이 우수하였다. 그리고 기존의 유기안료에 비해 고온에서 제조되므로 내구성, 내후성, 내열성 측면에서 우수하였다.

대 표 도 - 도24



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	36426
부처명	산업자원부-중소기업청
연구사업명	산학연 컨소시엄(산학공동기술개발)
연구과제명	석재상 도료용 세라믹 칼라 샌드 개발
주관기관	인하대학교
연구기간	2007년 07월 01일 ~ 2007년 12월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

규사, 운모, 석재가루로부터 선택된 1종 이상의 샌드를 건조시키는 제1 단계;

상기 건조시킨 샌드에 도자기용 무기안료를 코팅시키는 제2 단계;

상기 코팅물을 소성하는 제3 단계; 및

상기 제2 단계와 제3 단계를 1-2회 반복하여 세라믹 칼라샌드를 수득하는 제4 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 건조 조건은 상기 샌드 코팅량 200g을 기준으로 130~180℃ 범위내에서 3~6시간인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 단계 직후, 제2 단계로서 코팅하기에 앞서 체에 걸러내는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도자기용 무기안료로는 Glass color 5000-25000 Series를 샌드 200g을 기준으로 35-55g의 함량으로 사용하되 오일과의 혼합물로서 적용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 코팅 조건은 상기 샌드 코팅량 200g을 기준으로 150℃에서 회전 속도 200rpm하에 3시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 무기안료로서 1424사 및 4호사를 사용시 무기안료와 오일의 비율은 최소 40:9의 무게비로, 그리고 M.C사를 사용할 경우에는 최소 50:11.2의 무게비를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 소성은 온도 530-580℃ 범위내, 시간 10-60분이고, 가열속도는 5℃/min이고, 공기 분위기하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 소성은 상기 소성온도까지 승온가능한 튜브로 혹은 회전 튜브로내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제4 단계 직후, 체에 걸러내는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 흡수율(1424(1.3-2.4%), 4(0.04-0.5%), M.C(0.02-0.18%)) 및 내산성(10% 염산)(1424(40-50%), 4(0.9-5.4%), M.C(1.7-3.8%))을 동시에 갖는 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드.

청구항 11

아크릴 에멀젼 10 내지 20 중량%, 아크릴 칼라칩 1 내지 10 중량%, 맥반석 10 내지 30 중량%, 방해석(80 mesh) 20 내지 30 중량%, 방해석(60 mesh) 10 내지 20 중량%, 방해석(40 mesh) 5 내지 15 중량%, 산화아연

(ZnO) 1 내지 3 중량%, 제10항의 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드 5~10중량%, 물 1 내지 15 중량%, 소포제(실리콘계/비실리콘계) 0.1~0.2 중량%, 동결안정제(PG) 0.1~0.2중량%, 및 우레탄계 증점제 0.1~0.2중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 내후성 및 내구성이 우수한 석재상 페인트 뿜칠재 조성물.

청구항 12

아크릴 에멀젼 40 내지 45 중량%, 탄산칼슘 10 중량%, 규사 7호사 10 내지 30 중량%, 제10항의 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드 5~10, 물 1 내지 15 중량%, 소포제(실리콘계/비실리콘계) 0.1~0.2 중량%, 동결안정제(PG/EG) 0.1~0.2 중량%, 및 셀룰로스계 증점제 0.1~0.2 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 내후성, 내구성 및 마모성이 우수한 도로포장 로드마킹용 조성물.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드의 제조방법 및 이로부터 제조된 세라믹 칼라샌드 및 그 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 페인트는 도장이라는 과정으로 보호하고자 하는 물체에 도막을 형성함으로 본래의 기능을 발휘한다. 페인트(도료)는 분체상태의 것도 있지만 도장의 용이성으로 아직도 액체상태의 것이 대부분을 차지하고 있다. 그 중에서도 다양한 칼라를 갖는 석재상 도료는 최근 고급빌라, 아파트 등에 시공되고 있으며, 이는 기존의 도료에 비해 고부가가치의 도료로 알려져 있으며, 국내시장규모도 약 1000억에 달하고 있다. 페인트의 조성은 수지, 무기계통의 안료, 첨가제 등으로 구성되어 있으며, 전체 제조공정은 배합, 분산, 조색, 조정, 검사, 포장의 공정으로 이루어진다. 배합은 페인트의 조성인 원재료를 혼합하여 주는 공정이고, 분산은 균일하고 안정한 액상상태로 만들어 주며, 조색은 색상을 부여하는 공정으로 여기서 무기계통의 세라믹 칼라샌드 등을 이용하여 고객이 요청한 색상이 부여된다.

[0003] 현재 본 과제의 위탁기관에서는 수백여종의 특수페인트이외에도 다양한 칼라를 갖는 무기계통의 세라믹 칩을 첨가한 고부가가치의 석재상 도료를 생산하고 있으며, 그 중에 대표적인 제품의 특성은 다음과 같다.

[0004] ○ 콤비스톤(Combistone)

[0005] 콤비스톤은 특수 아크릴 emulsion 수지와 천연규사를 주성분으로 하여 제작되며, 접착력, 내수성, 내후성, 내구성 및 내변 색성이 우수하여 건축물의 벽체면에 뿜칠하여 천연의 화강석과 느낌을 나타내는 내·외장용 마감재이며, 호텔, 미술관, 콘도미니엄, 아파트 등 고급스러운 이미지를 표현하고자 하는 건축물에 적합하다.

[0006] ○ 콤비마블(Combimarble)

[0007] 콤비 마블은 특수 아크릴 수지 emulsion과 초 내후성 안료를 사용하여 제조한 뿜칠재로서 내후성, 내알칼리성, 방수성, 내변색성, 내수성, 내크랙성이 우수하며 2가지 색상을 동시에 뿜칠하여 천연대리석과 같은 무늬를 형성할 수 있는 내,외장 건축용 다채색 탄성 도장재이며, 호텔, 오피스텔, 콘도미니엄, 고급주택 등의 벽면에 대리석 질감을 나타내고자 할 때 사용할 수 있다.

[0008] 현재 생산중인 벽체마감용 특수페인트는 일반 수성 및 유성페인트와는 달리 소비자가 요구하는 질감의 표현을 위하여 다양한 칼라의 세라믹 샌드 및 기타 첨가제 등을 첨가하여 제조하고 있다. 다양한 칼라의 세라믹 샌드를 사용하여 제조한 석재상 도료는 천연석재의 질감을 완벽하게 구현할 수 있으며, 세라믹 입자의 파쇄로 적절한 분체크기를 조절하고 안,밖의 색상이 동일하고 자연스런 스톤요철을 형성하고 영구적으로 색상을 유지할 수 있으며, 내후성, 내약품성이 우수하고 내구성이 뛰어나다. 그리고 고온에서 제조한 세라믹 입자로서 유기안

료와는 달리 자외선 노출시 황변이나 변색이 없으며, 우수한 내오염성으로 오염이 많은 도심에서 외장재로서의 조건을 만족하고 건축물의 뛰어난 개성을 연출할 수 있다.

[0009] 석재상 도료에 사용되는 세라믹 칼라 샌드는 현재 일본에서 수입하고 있다. 그러나, 가격이 전반적으로 비싸고 소비자의 다양한 요구에 즉각적으로 대응하기 위해서는 다양한 색상이 필요하며, 경우에 따라서는 특수칼라의 세라믹 샌드가 요구되나, 현재는 수입 특성상 사용되고 있는 것이 일부칼라에 한정되어 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 따라서 본 연구에서는 규사에 도자기용 무기질 유약을 코팅하여 칼라 샌드를 개발하고자 한다. 규사(硅砂, SiO_2)는 천연규사와 인조규사로 구분되는데, 석영 알갱이만으로 구성된 천연규사는 해안규사와 산(山)규사로 다시 나뉘며, 인조규사는 규석을 가루처럼 잘게 부스러뜨려 분급(分級)한 것이다. 규사는 오래 전부터 콘크리트 또는 건축재료로 사용되어 왔으며 질이 좋은 규사는 유리·사기그릇의 재료로 쓰이며 실리콘 금속의 원료, 전자산업·제철·주물·요업·연마재료 등의 원료로 사용된다. 주관기관에서는 자체 보유중인 세라믹 분말 분쇄 및 분급처리기술, 도자기 유약 코팅기술, 소결기술을 활용하여 규사에 도자기용 무기질 유약을 코팅하여 비교적 저온(600°C이하)에서 제조하여 사용자의 수요에 상응하는 다양한 칼라의 세라믹 샌드를 개발하고자 하였다.

과제 해결수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 견지에 의하면,

[0012] 규사, 운모, 석재가루로부터 선택된 1종 이상의 샌드를 건조시키는 제1 단계;

[0013] 상기 건조시킨 샌드에 도자기용 무기안료를 코팅시키는 제2 단계;

[0014] 상기 코팅물을 소성하는 제3 단계; 및

[0015] 상기 제2 단계와 제3 단계를 1-2회 반복하여 세라믹 칼라샌드를 수득하는 제4 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 제조하는 방법을 제공하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 나아가, 본 발명의 제2 견지에 의하면, 상기 제1 견지의 방법에 의해 제조된, 흡수율(1424(1.3-2.4%), 4(0.04-0.5%), M.C(0.02-0.18%)) 및 내산성(10% 염산)(1424(40-50%), 4(0.9-5.4%), M.C(1.7-3.8%))을 동시에 갖는 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 제공하는 것을 일 특징으로 한다.

[0017] 나아가, 본 발명의 제3 견지에 의하며, 상기 제1 견지의 방법에 의해 제조된 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 세라믹 칩으로서 이용하여 수득되는, 내후성 및 내구성이 우수한 석재상 페인트 뿜칠재 조성물을 제공하는 것을 일 특징으로 한다.

[0018] 나아가, 본 발명의 제4 견지에 의하면, 상기 제1 견지의 방법에 의해 제조된 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 이용하여 수득되는, 내후성, 내구성 및 마모성이 우수한 도로포장 로드마킹용 조성물을 제공하는 것을 일 특징으로 한다.

[0019] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명에서는 규사, 운모, 석재가루 등을 원료로 사용한다. 이때 제조된 물품의 물성 개선을 감안하여 세척한 다음 사용하는 것이 바람직하며, 이에 한정하는 것은 아니나, 하기 실시예에서 규명된 바와 같이, 1424사, 4호사, M.C사 등을 사용하면 충분하다.

[0021] 선택된 1종 이상을 건조시키게 된다. 이때 건조 조건은 130~180℃ 범위내에서 3~6시간동안 수행하는 것

이 좋다. 이는 상기 온도 범위 이하에서는 오일의 증발이 거의 일어나지 않으므로 바람직하지 않고, 상기 온도 범위내이면 충분히 건조가능하기 때문이다. 또한 건조 시간의 경우 샌드 코팅량에 따라 다르나 일반적인 샌드 코팅량 200g을 기준으로 할 때, 최소 3시간 동안 코팅한 다음 추가로 3시간 동안 2차 건조하는 것이 보다 바람직하다.

[0022] 특히, 건조 직후, 다음 공정을 수행하기에 앞서 입도 조건을 만족하도록 체에 걸러내는 단계; 를 더 포함하는 것이 바람직하며, 상기 추가 체질 단계는 예를 들어, 1424사 및 4호사의 경우에는 입도 분석 결과 300㎛ ~ 2㎜사이에 분포하였기 때문에, 원료별 입도 조건이 50mesh(300㎛)~16mesh(1.18㎜)의 범위내를 만족하도록 추가 체질을 수행하는 것이 바람직한 것으로, 이에 반해, 예를 들어, M.C사의 경우에는 입도분석결과 주로 150㎛에 위치하므로 추가 체질이 필요하지 않는 것인 바, 따라서 원료의 입도 조건에 따라 추가 체질 수행여부를 결정하게 된다.

[0023]

[0024] 그런 다음 상기 건조물에 도자기용 무기안료를 코팅시키게 되는데, 상기 도자기용 무기안료로는 Glass color 5000-25000 Series, 즉 5000, 25000 Serier 등을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 코팅 조건은 일반적인 샌드 코팅량 200g을 기준으로 할 때 대략 150℃에서, 회전 속도 200rpm하에 3시간정도 수행하는 것이 좋으며, 특히 상기 무기안료의 함량은 이에 한정하는 것은 아니나 샌드 200g을 기준으로 하여 35-55g의 범위로 첨가하는 것이 좋으며, 일례로서 1424 천연규사 및 4호사의 천연규사 200g에 대하여는 무기안료 35-45g 범위내(나아가 오일 8.5-9.5g 범위내)이면 충분하고, M.C사 천연규사 200g에 대하여는 무기안료 45-55g 범위내(나아가 오일 11.0-11.5g 범위내)이면 충분한 것으로, 즉 상기 무기안료는 일반적인 샌드 코팅량 200g을 기준으로 할 때, 예를 들어 1424사 및 4호사를 사용할 경우는 무기안료와 오일의 비율은 최소 40:9의 무게비로, 그리고 M.C사를 사용할 경우에는 최소 50:11.2의 무게비로 오일과 함께 적용하는 것이 바람직한 것이다. 한편, 상기 함량보다 오일의 혼합비가 적을 경우에는 회전하여 코팅시 일부 샌드가 코팅이 되지않는 경우가 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 이때 배합되는 오일로는 이에 한정되는 것은 아니나, 하기 실시예의 표 6내에 기재된 바와 같이 Terpineol 및 Cellulose의 95:5 무게비 혼합오일을 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 이어서 상기 코팅물을 소성시킨다. 이때 상기 소성은 온도 530-580℃ 범위내, 시간 10-60분이고, 가열속도는 5℃/min이고, 공기 분위기하에서 수행되는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 무기 안료로서 5000series를 사용하고, 소성을 위하여 튜브로를 사용할 경우 약 530℃에서 1시간정도 소성하면 충분하며, 튜브로 대신 회전튜브로를 사용할 경우에는 회전속도를 10rpm으로 고정하고, 약 530에서 10~30분간 소성하면 충분하다.

[0026] 또한, 무기 안료로서 25000series를 사용하고, 소성을 위하여 튜브로를 사용할 경우 약580℃에서 1시간정도 소성하면 충분하며, 튜브로 대신 회전튜브로를 사용할 경우에는 회전속도를 10rpm으로 고정하고, 약580℃에서 10~30분간 소성하면 충분하다.

[0027] 참고로, 상기 소성 온도조건은 경제성 측면에서 볼 때, 낮은 온도에서 소성시킬수록 바람직한 것으로, 종래에는 800℃ 정도에서 소성시키는 것이 가장 낮은 온도였던 반면, 본 발명에서는 그 온도를 530℃ 혹은 580℃와 같이 600℃이하로 낮춘데 일 특징을 갖는 것이다.

[0028]

[0029] 또한, 상기 언급한 바와 같이, 소성 장치로는 튜브로(Tube Furnace) 혹은 회전 튜브로(Rotary Tube Furnace)등을 사용할 수 있는 것으로, 이에 한정하는 것은 아니나, 튜브로의 경우에는 모델명(KF-T600)의 제품으로 사용온도: 1000℃(max)인 대명기업 제작 제품을 사용할 수 있으며, 회전튜브로의 경우에는 상기 튜브로에 회전속도 100rpm(max)을 부여할 수 있도록 조작한 제품(도 12의 외곽 및 단면도 참조) 등을 사용할 수 있다. 이뿐 아니라 소성온도까지의 승온이 가능한 튜브로이면 어떠한 제품이든지 사용가능하다.

[0030] 또한 원하는 물성 및 색상을 얻을 때까지 1차코팅 및 소성 후 소성한 샌드를 2차 코팅 및 소성하는 방식으로, 상기 코팅 및 소성 단계를 1-2회 반복하여 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 수득할 수 있는 것으로, 1회의 코팅만으로도 소정의 색상을 얻을 수 있으며, 2회를 초과하여 수행하면 경제성 측면에서 바람직하지 않다.

[0031] 한편, 수득된 세라믹 칼라샌드에 입도 조건을 만족하도록 체에 걸러내는 단계; 를 더 포함할 수도 있다. 상기 추가 단계는 예를 들어, 1424사 및 4호사의 경우 50mesh(300㎛)~16mesh(1.18㎜)의 범위내, 그리고 M.C사의 경우 150㎛의 입도조건을 만족하지 않을 경우 필요에 따라 추가 체질을 수행할 수 있다.

[0032] 이같이 하여 얻어진, 흡수율(1424(1.3-2.4%), 4(0.04-0.5%), M.C(0.02-0.18%)) 및 내산성(10% 염산)(1424(40-50%), 4(0.9-5.4%), M.C(1.7-3.8%))을 동시에 갖는 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 제공할 수 있다.

[0033]

[0034] 또한, 이같이 하여 얻어진 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 세라믹 칩으로서 이용하여 아크릴 에멀젼 10 내지 20 중량%, 아크릴 칼라칩 1 내지 10 중량%, 맥반석 10 내지 30 중량%, 방해석(80 mesh) 20 내지 30 중량%, 방해석(60 mesh) 10 내지 20 중량%, 방해석(40 mesh) 5 내지 15 중량%, 산화아연(ZnO) 1 내지 3 중량%. 칼라샌드 5~10 중량%, 물 1 내지 15 중량%, 소포제 0.1~0.2 중량%, 동결안정제 0.1~0.2 중량%, 우레탄계증점제 0.1~0.2 중량%를 포함하는 석재 페인트 뿜칠재 조성물을 제공할 수 있다.

[0035] 이때 사용가능한 소포제로는 도료에 사용하는 일반적인 실리콘계 소포제와 비실리콘계(탄화수소계) 소포제를 사용할 수 있으며, 어느 것을 사용하여도 무방하나 소포제의 사용량이 0.1중량% 이하일 경우 소포가 되지 않아 도막 형성시 핀 홀 등이 발생 할 수 있고, 0.2% 이상일 경우 도막 형성시 cratering 등이 발생할 수 있으므로 사용량을 조절하여야한다. 동결안정제로는 P.G(프로필렌글리콜)이나 E.G(에틸렌글리콜) 중에 선택하여 사용이 가능하며, 환경 규제에 대한 대비로 P.G(프로필렌글리콜)을 사용하는 것이 바람직하다. 동결안정제 사용시 0.1중량% 이하일 경우 동절기시 결빙현상이 발생할 수 있고, 0.2중량%이상일 경우 도장 후 건조 시간이 늦어지는 문제점이 나타날 수 있다. 우레탄계 증점제로는 RM-825(ROHM&HASS사)를 사용하며, 0.1중량% 이하일 경우 점도가 낮아 벽체에 도장시 작업성이 저하되고 sagging현상이 나타날 수 있으며, 0.2중량% 이상을 사용시 도료의 점도가 상승하여 도장 작업성의 저하와 무늬의 형성이 이루어지지 않을 수 있다.

[0036] 또한, 이같이 하여 얻어진 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 이용하여 아크릴 에멀젼 40 내지 45 중량%, 탄산칼슘 10 중량%, 규사 7호사 10 내지 30 중량%, 산화아연(ZnO) 1 내지 3 중량%. 칼라샌드 5~10 중량%, 물 1 내지 15 중량%, 소포제 0.1~0.2 중량%, 동결안정제 0.1~0.2 중량%, 셀룰로스계증점제 0.1~0.2 중량%를 포함하는 도로포장 로드마킹용 페인트를 제공할 수 있다. 소포제로는 도료에 사용하는 일반적인 실리콘계 소포제와 비실리콘계(탄화수소계) 소포제를 사용할 수 있으며, 어느 것을 사용하여도 무방하나 소포제의 사용량이 0.1중량% 이하일 경우 소포가 되지 않아 도막 형성 시 핀 홀 등이 발생 할 수 있고, 0.2% 이상일 경우 도막 형성시 cratering 등이 발생 할 수 있으므로 사용량을 조절하여야한다. 동결안정제로는 P.G(프로필렌글리콜)이나 E.G(에틸렌글리콜) 중에 선택하여 사용이 가능하며, 환경 규제에 대한 대비로 P.G(프로필렌글리콜)을 사용하는 것이 바람직하다. 동결안정제 사용시 0.1중량% 이하일 경우 동절기 시 결빙현상이 발생 할 수 있고, 0.2중량%이상일 경우 도장후 건조 시간이 늦어지는 문제점이 나타날 수 있다. 셀룰로스계 증점제로는 이에 한정하는 것은 아니나, natrasol 250NHR을 사용하면 충분하며, 0.1중량% 이하로 사용시 도료의 점도가 낮아 도장 작업성이 저하되며, 도막의 두께 조절이 어려워 균일한 도막 형성이 되지 않아 최종 품질의 저하를 초래할 수 있으며, 0.2중량% 이상 사용시 점도가 높고, 흐름성이 낮아 작업의 어려움이 있으며, 건조 시 crack이 발생할 수 있다.

[0037] 이밖에도 이같이 하여 얻어진 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 이용하여 건축자재를 제공할 수 있다.

효 과

[0038] 본 발명에서 제조한 칼라 샌드는 내산성 실험을 행한 결과 무게감량이 거의 없는 것으로 나타내었으며, 화학적 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 그리고 기존의 유기안료에 비해 고온에서 제조되므로 내구성, 내후성, 내열성 측면에서 우수할 것으로 판단되었다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0039] **<실시예 1: 출발원료 및 물성평가>**

[0040] 출발원료

[0041] 본 실험에서는 출발원료로써 하기표 1에 나타낸 바와 같이 3종의 천연규사와 13종의 무기안료(Glass color, 신세라믹 주식회사)를 사용하였다.

표 1

[0042]

Sand			1424, 4호사, M.C사
무기안료	Series	sample	Color
	5000 Series	5105	Red
		5140-1	Orange
		5220	Yellow
	25000 Series	25380	White
		25420	Fanta Green
		25434	Green
		25527	Fanta Blue
		25536	Blue
		25591	Dark Blue
		25612	Brown
		25620	Dark Brown
		25701	Black
		25785	Gray

[0043] 도 2에는 천연규사의 외관 및 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. 3종의 천연규사는 모두 불규칙한 형상을 나타내고 있으며, 1424와 4호사의 경우 입자크기가 매우 조대함을 관찰할 수 있었고, 상대적으로 M.C사의 경우 작은 입자들로 이루어져 있었다. 또한 SEM image에서 나타낸 바와 같이 1424의 경우 표면이 매우 거칠었으며, 이에 비해 4호사는 외관 사진에서도 알 수 있듯이 광택을 나타낼 정도의 매끄러운 표면 상태를 관찰할 수 있었다.

[0044] 도 3에는 신세라믹 회사에서 제공하는 도자기용 무기안료의 기준색상표를 나타내었으며, 본 실험에서는 이중 총 13종의 무기안료를 선택하여 실험을 진행하였다. 참고로, 도 4에는 본 실험에 사용한 무기안료의 다양한 색상을 나타내고 있다.

[0045] 물성평가

[0046] **1. 입도분석**

[0047] MC사의 입자크기분포를 측정하기 위하여 Laser 회절법을 이용한 입도분석기(Laser Particle Size Analyzer, Mastersizer 2000)를 사용하여 입도분석(vol.%)을 실시하였다. 입자크기가 큰 1424, 4호사의 경우 입도분석기의 분석범위를 초과하기 때문에 50 mesh(300 ㎛) ~ 10 mesh(2 ㎜)범위의 sieve를 사용하여 체질하여 각 메쉬에 남아있는 천연규사의 무게를 측정하여 입도분석(wt.%)을 실시하였다.

[0048] **2. 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)**

[0049] 무기안료의 소성온도를 조사하기 위하여, paste 상태의 유약을 150℃에서 6시간 건조시킨 후 분쇄하여 얻은 분말(약 20 mg)의 열분석(DTA-TGA, STA 409 PC)을 실시하였다. 열분석은 알루미나 도가니에 분말을 장입하고, 상온~1200℃의 온도구간에서 승온속도를 10℃/min로 하여 공기 중에서 행하였다.

[0050] **3. 미세구조분석**

[0051] 천연규사 및 무기안료의 결정구조를 알아보기 위해 XRD분석 (PW-3020, Phillips사)을 하였다. 가속전압 및 전류는 40 kV, 40 mA로, 주사속도는 6°/min, 주사범위 (2Θ)는 10° ~ 80°의 조건에서 측정하였다. SEM (JSM-

5500, Jeol사)을 이용하여 규사의 형태 및 코팅된 규사의 형태, 코팅두께를 관찰하였다. 이때, 코팅두께를 관찰하기 위하여 코팅된 규사를 마운팅 처리한 후 연마를 실시하였다. 한편, 시편은 대전 (charging)현상을 방지하기 위하여 IB-2 ion coater (Giko Engineering사)에서 이온전류를 8 mA로 하고 3분간 유지하여 Pt로 코팅한 후 사용하였다.

[0052] **4. 비중 및 흡수율측정**

[0053] 먼저, 비중측정에 있어서는 Archimedes 원리를 이용하여 겉보기비중(D_b)을 측정하였다. 먼저 천연규사를 충분히 건조하여 공기 중에서의 건조무게를 측정하고, 이를 다시 증류수 내에서 수중무게를 측정하여 겉보기비중을 하기 수학식 1으로 계산하였다. 본 실험에서 사용된 겉보기비중측정 장치의 모식도를 도 5로서 나타내었다.

수학식 1

[0054] $$D_b = \frac{W_d}{W_{sat} - W_d}$$

[0055] (여기서, D_b: 부피비중, W_d: 시료의 공기 중 건조 무게(g), W_{susp}: 포수시료의 수중무게(g)을 의미한다.)

[0056]

[0057] 또한, 흡수율 측정에 있어서는 천연규사를 증류수에 24시간 이상 담근 후 천연규사의 표면을 드라이어와 tissue wiper를 사용하여 표면건조상태를 유지시켰다. 표면 건조상태의 천연규사의 일부를 채취하여 질량을 측정하였다. 그 후 150°C이상의 온도로 유지시킨 drying oven에서 2시간 이상 충분히 건조시킨 후 완전 건조상태의 천연규사의 질량을 측정하였다. 측정한 결과를 이용하여 하기 수학식 2를 이용하여 흡수율을 측정하였다.

수학식 2

[0058] $$A_w = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100\ (\%)$$

[0059] (여기서, A_w: 흡수율(%), W_1: 건조상태의 천연규사의 공기 중 건조 무게(g), W_3: 표면건조상태의 천연규사의 수중무게(g)을 의미한다.)

[0060] **5. 염산가용율**

[0061] 천연규사를 초음파세척기를 이용하여 증류수로 세척, 건조한 후 일부 시료를 취하여 증류수로 표면에 부착한 미세분말을 제거한 후, 95% 에틸 알코올로 씻고, 약 120℃에서 1시간 건조시켜 데시케이터에 보관하였다. 준비된 시료를 50g을 정확히 칭량하여 10% 농도의 염산용액 500ml와 함께 1000ml 비커에 넣어 실온에서 5시간 유지시켰다. 산처리한 시료를 경사법으로 여액이 전혀 산 반응을 나타내지 않을 때까지 온수로 반복하여 씻고, 다시 95%의 에틸 알코올로 세척한 후 약 120℃에서 2시간 이상 충분히 건조시켜 데시케이터에 보관한 후 무게 감소율을 측정하여 내산도를 하기 수학식 3을 사용하여 측정하였다.

수학식 3

[0062] $$\text{내산도(무게감소율)}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

[0063] (여기서, m_1: 산 처리 전의 천연규사의 무게 (g), m_2: 산 처리 후의 천연규사의 무게 (g)을 의미한다.)

[0064] 물성평가 결과

[0065] 입도분석

[0066] 우선 천연규사에 대한 입도분석을 실시하였다. 입자크기가 큰 1424, 4호사의 경우 입도분석기의 분석범위를 초과하기 때문에 sieve를 사용하여 입도분석(wt.%)을 실시한 결과를 도 6(a)와 (b)로서 각각 나타내었고, 도 6(c)에는 M.C.사를 Laser 회절법을 이용한 입도분석기(Laser Particle Size Analyzer, Mastersizer 2000)를 사용하여 입도분석(vol.%) 결과를 나타내었다.

[0067] 그 결과, 1424천연규사와 4호사의 경우 입도분포는 300㎛ - 2㎜의 범위에 걸쳐 있었으나, 4호사의 경우가 1㎜ 범위의 입자크기가 주로 집중되어 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한, M.C사의 경우 입자크기가 가장 미세하였으며 평균 입자 크기는 약 150 ㎛임을 알 수 있었다.

[0068] XRN 분석

[0069] 다음으로, 3종류의 천연규사에 대한 XRD분석결과를 도 7에 나타내었다. 분석결과 1424천연규사의 경우 주성분이 Dolomite ($MgCa(CO_3)_2$)로 판단되었으며, 4호사와 M.C.사의 경우에는 주성분이 결정질 SiO_2임을 알 수 있었다.

[0070] 또한, 도 8에는 총 13종류의 유약에 대한 XRD분석결과를 나타내었다. 표 5의 성분분석 결과와 비교하여 판단하면, 먼저 5,000계열의 경우에는 주성분으로서는 무정형(비정질)의 SiO_2와 결정질의 PbO, CdS피크가 주로 관찰되었다. 5105안료에는 황적색 발색원소인 CdS피크가 관찰되었다. 25,000계열의 경우에는 주성분으로서는 SiO_2 등이 관찰되었다.

표 2

[0071]

Test item	Spec	Test result
Ceramic color	75-85%	80%
Organic vehicle	15-25%	20%
Content of Organic Vehicle	Terpineol	95.0%
	Cellulose	5.0%
Content of Ceramic Color	PbO	25-30%
	SiO_2	25-35%
	B_2O_3	5-10%
	Na_2O	1-5%
	TiO_2	1-5%
	Sb_2O_3	1-2%
	Al_2O_3	1-5%
	K_2O	1-5%
	CdS	5-10%
	Se	1-5%

[0072] Glass color의 성분분석(5,000 series)

표 3

[0073]

Test item	Spec	Test result
Ceramic color	75-85%	75%
Organic vehicle	15-25%	25%
Content of Organic Vehicle	Terpineol	95.0%
	Cellulose	5.0%

Content of Ceramic Color	SiO_2	35-45%
	B_2O_3	5-15%
	Na_2O	5-10%
	TiO_2	1-5%
	NiO	1-3%
	Al_2O_3	5-10%
	K_2O	1-5%
	ZrO_2	5-10%
	ZnO	1-5%
	CoO	1-5%
	Cr_2O_3	1-5%
	MnO_2	1-5%
	CuO	1-5%
	FeO_3	1-5%

[0074] **Glass color의 성분분석(25,000 series)**

[0075] DTA/TGA 분석결과-소성온도

[0076] 유약의 소성온도를 조사하기 위해 DTA/TGA 분석 결과를 각각 도 9 및 10에 나타내었다. 즉, 5,000계열의 경우에는 유약에 Terpineol오일을 섞은 상태에서 행하였는데 100°C부근에서부터 오일의 증발이 시작되어 대략 200°C 부근에서 급격히 증발되어 거의 증발이 종료되는 것으로 나타났다. 증발현상과 더불어 200°C 부근에서 흡열피크가 관찰되었다. Terpineol오일의 화학식 $C_{10}H_{18}O$로 라일락과 같은 향기가 나는 액체로, 끓는점은 214~224℃로 알려져 있다. 전체적으로 발열반응이 활발히 일어나나, 대략 500°C부근에서 흡열반응이 관찰되는 것으로 보아 이 온도이상에서 유약이 녹는것으로 판단되었다. 25,000계열의 유약에 대한 DTA/TGA 분석 결과를 도 10에 나타내었다. 공통적으로 400°C까지는 지속적인 중량감소가 관찰되었다. 이는 Terpineol오일의 증발과 cellulose의 분해에 의한 것으로 판단된다. 공통적으로 300°C이상에서 약간의 발열피크가 관찰되었으며, 이후의 온도에서는 지속적으로 중량감소가 관찰되었다. 이상의 DTA/TGA 결과를 바탕으로 5,000계열에 대해서는 530°C, 25,000계열에 대해서는 580°C로 소성온도를 결정하여 실험을 진행하였다.

[0077] 한편, 유약의 점도가 세라믹 칼라 샌드의 코팅막의 균일성과 두께에 영향을 줄 것으로 생각되어 유약과 oil의 점도측정결과를 하기표 4에 나타내었다. 입수한 유약의 경우 점도측정기의 분석범위를 초과한 고점도 상태이기 때문에 하기표 5에 나타낸 유약과 oil의 배합비에 따라 혼합하여 점도측정을 실시하였다. 유약의 경우에는 점도가 약 250 cp에서 30,000 cp 범위로 다양한 범위에 걸쳐 있었으며, oil의 경우에는 3 cp정도로 매우 낮은 점도를 나타내었다.

표 4

[0078]

Sample	RPM	Torque (%)	Viscosity (cp)
5105	0.70	94.3	413
5140-1	0.45	95.8	652
5220	0.25	95.8	1,174
25380	0.19	96.6	1,557
25420	0.06	95.1	4,858

25434	0.09	96.5	3,283
25527	1.20	97.4	248
25536	0.01	96.5	29,577
25591	0.04	95.9	7,348
25612	0.01	99.9	30,538
25620	0.08	97.9	3,751
25701	0.10	97.5	2,988
25785	0.04	96.5	7,394
Oil (TH-100)	80.0	93.8	3

[0079] **유약 및 oil의 점도측정결과**

[0080] **<실시예 2: 세라믹 칼라 샌드의 제조 및 물성 평가>**

[0081] 세라믹 칼라 샌드의 제조

[0082] 입수한 천연규사의 불순물을 제거하기 위하여 도 11의 좌측에 도시한 바와 같이, MC Nylon pot (4.5 ℓ)에 천연규사와 증류수를 함께 장입하여 저속 볼밀기(국제엔지니어링사에서 제작된 것으로, RPM: 140 rpm(max), Time: 99h 59min(max)인 제품)에서 140 rpm의 속도로 30분간 3회 반복하여 물 세척을 실시하였다. 세척한 천연규사를 100℃에서 2시간 동안 drying oven을 이용하여 건조하였다.

[0083] 건조한 천연규사를 sieve를 이용하여 체질하여 300 ㎛ ~ 1.18 mm 사이의 천연규사를 얻었다. 이러한 천연규사와 Glass color 및 oil을 하기표 5에 나타낸 비율로 배합하여 도 11의 우측에 나타낸 hot-plate(모델명: 2520, Temperature: 300℃(max), RPM: 2000 rpm(max))와 교반기(모델명: MS280, RPM: 2800 rpm(max))를 동시에 사용하여 150℃에서 3시간 동안 회전속도를 200 rpm으로 고정하여 코팅 및 건조를 실시하였다. 이때, 입수한 Glass color는 점도가 매우 높기 때문에 Glass color의 양호한 분산을 위하여 하기표 6에 나타낸 조성을 갖는 oil을 사용하였다.

표 5

[0084]

	Glass color	oil
1424	40g	9g
4호사	40g	9g
M.C사	50g	11.2g

[0085] **Glass color 및 oil의 배합비율** (천연규사 200g 기준)

표 6

[0086]

유기 비히클 함량 (무게비)	
Terpineol	95.0%
Cellulose	5.0%

[0087] **oil 조성**

[0088] 추가로, 상기 Terpineol과 Cellulose는 신세라믹으로부터 구입하였다.

[0089] 나아가, 코팅된 천연규사를 150℃에서 3시간 동안 건조로를 이용하여 재차 건조하였다. 코팅된 천연규사를 로터리 퀼른 형태의 Rotary tube furnace로서 기존튜브로인 모델명 KF-T600를 이용하여 회전속도: 100rpm(max)을 부가할 수 있도록 조작한 회전튜브로를 사용하였다(도 12 도시). 참고로 상기 Rotary tube furnace는 무기안료가 코팅된 천연규사를 소성시 무기안료의 균일한 코팅막을 유지시키기 위해 DC 모터와 컨버터를 사용하여 소

성시 회전속도를 자유롭게 조절할 수 있도록 조작한 것이다. 하기표 7에 나타낸 조건에 따라 소성하여 다양한 색상의 세라믹 칼라 샌드를 제조하였다.

표 7

[0090]

Furnace	Glass color	Temperature	Time	Rate of heating	Atmosphere
Tube Furnace	5000 series	530℃	1h	5℃/min	Air
	25000 series	580℃	1h	5℃/min	Air
Rotary Tube Furnace	5000 series	530℃	10min	5℃/min	Air
	25000 series	580℃	10min	5℃/min	Air

[0091] **Furnace 및 Glass color에 따른 소성조건**

[0092] 구체적으로는, 1424 천연규사에 대해 유약을 코팅건조하였다. 회전을 가하지 않고 보트내에 100g의 천연규사를 알루미나 보트에 장입하였는데, 소성 후에 보트내벽에 유약이 융착되어 코팅된 칼라 샌드의 제거가 곤란하였기 때문에 이후에는 알루미나 보트로부터 이탈이 용이하도록 카본 페이퍼를 알루미나 보트내에 깔았다. Tube furnace에서 5000계열에 대해서는 530°C에서, 25000계열에 대해서는 580°C에서 1시간 소성하였다. 소성후 코팅된 천연규사들이 응집되어 있는 경향을 보였으나, 그 응집력은 매우 작아서 쉽게 파쇄할 수 있었다.

[0093] **튜브로 코팅시 코팅막 관찰**

[0094] 도 13에는 5105, 5140-1, 5220유약을 사용하여 1424사를 코팅 처리한 결과를 나타내었다. 도면에서 1차 코팅이란 1차 코팅 후 150°C에서 3시간 건조한 상태를 의미하며, 1차 소성은 1차 코팅 한 것을 530°C에서 1시간 소성한 것을 의미한다.

[0095] 그 결과, 도 13에서 보듯이, 1차 코팅 후 샌드의 상태는 매우 균일하게 코팅층이 형성되어 있었으며, 색도 균일한 분포를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러나, 1차 소성후의 일부 규사의 경우에는 코팅이 제대로 되어있지 않은 경우가 관찰되었다. 한편, 5220유약의 경우에는 5105, 5140-1, 유약에 비해 비교적 1차 소성 후에도 비교적 균일한 코팅막을 나타내었다. 이를 전술한 유약의 점도를 측정한 결과와 비교하여 보면, 5105, 5140-1, 5220유약의 점도가 각각 413, 652, 1174이었음을 상기하면, 유약의 점도가 어느 정도 높은 것이 비교적 양호한 코팅막을 형성한다고 생각된다. 따라서 1차 소성한 규사를 재차 2차 코팅 후 건조한 후 동일한 온도에서 2차 소성을 행한 결과 코팅막이 균일하고 색상도 더 선명해지는 것을 알 수 있었다.

[0096] 이에 도 14와 15에는 25,000계열의 유약을 사용하여 1424사를 코팅 처리한 결과를 각각 나타내었는데, 상술한 도 13의 5,000계열과 유사한 결과를 확인할 수 있었다.

[0097] **로타리 튜브로 코팅시 코팅막 관찰**

[0098] 한편, 도 16에는 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 1424사를 로타리 튜브로에서 코팅 처리한 결과를 나타내었다. 즉 상술한 튜브로의 경우, 유약의 응집현상으로 인하여 덩어리 상태로 존재하므로 소성 후에 파쇄작업이 수반되어야만 한다. 이는 소성도중 유약이 녹는 과정에서 코팅막이 흘러내리는 현상과 관련이 있을 것으로 판단하였으며, 이러한 후처리 공정(파쇄작업)을 없애고자 회전튜브로를 자체적으로 제작하여 회전하는 튜브내에서 1차 코팅-건조한 규사를 소성하였다.

[0099] 단, 소성조건은 튜브로의 경우와 동일하게 진행하였다. 소성온도 및 소성시간을 동일하게 하고 40rpm의 회전속도로 소성하였을 경우 회전튜브내벽에 달라붙는 현상이 관찰되었다. 이를 해결하기 위하여 소성온도는 고정하고, 소성시간을 30분 및 10분으로 줄여서 소성시간에 대한 영향을 알아보았다.

[0100] 그 결과 30분 및 10분 동안 소성하였을 경우 모두 튜브내벽에 달라붙는 현상은 개선할 수 있었으며, 두 경우 코팅의 정도가 큰 차이가 없었다. 따라서 이후 실험은 소성시간을 10분으로 고정하여 진행하였다. 하지만,

빠른 속도로 회전하였기 때문에 코팅된 입자사이의 마찰에 의하여 코팅막이 벗겨지는 현상이 나타났다. 소성온도 및 시간은 고정하고, 회전속도를 10rpm으로 낮추어 소성을 실시하여 코팅막의 불균일성은 어느 정도 개선할 수 있었다. 그러나, 여전히 불균일 코팅막은 존재하였다.

[0101] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 1차 소성한 칼라샌드를 2차 코팅 후 2차 소성을 1차 소성조건과 동일한 조건에서 실시하였으며, 그 결과 균일한 코팅막을 얻을 수 있었으며, 더 선명한 색상을 갖는 칼라 샌드를 제조할 수 있었다.

[0102]

[0103] 도 17에는 5000계열과 25000계열의 일부 유약을 사용하여 4호사와 M.C.사를 튜브로에서 코팅 처리한 결과를 나타내었다. 상술한 1424사와 달리 1차 소성만으로도 비교적 균일한 코팅층을 형성한 것을 알 수 있었으며, 특히 M.C.사의 경우에는 1차소성만으로도 아주 균일하고 선명한 색상을 나타내고 있었다. 단, 5140-1의 유약의 경우에는 오렌지 색상이 제대로 구현이 안되는 것으로 보아 M.C.사와 유약간의 화학반응이 일어나고 있는 것으로 판단되었다.

[0104] **코팅막의 두께 및 미세조직 관찰(SEM)**

[0105] 한편, 코팅된 천연규사의 코팅막의 두께 및 미세조직을 관찰하기 위하여 일부 5,000계열 및 25,000계열 유약을 코팅하여 소성(1424의 경우 2차 소성, 4호사 및 M.C사의 경우 1차 코팅 후 소성하였음)한 천연규사를 마운팅 처리한 후 sand paper로 연마한 다음 SEM으로 관찰한 결과를 도 18 내지 21에 각각 나타내었다.

[0106] 그 결과, 튜브로 및 회전튜브로에서 소성한 1424의 경우 두껍게 코팅이 되어 있었으며, 코팅막의 미세조직은 다공질 조직으로 다양한 크기의 기공이 존재함을 확인할 수 있었다. 이에 비해 4호사 및 M.C사의 경우 코팅막이 얇고 균일하게 코팅되었으며, 코팅막은 치밀한 조직으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

[0107] **비중**

[0108] 나아가, 도 22에는 비중 측정결과를 나타내었다. 우선 3종의 천연규사의 비중을 측정하였으며, 1414, 4호사, M.C사의 경우, 각각 2.80, 2.78, 2.63의 비중값을 나타내었다. 3종의 천연규사에 무기안료를 코팅하여 소성한 후 측정하였으며, 그 결과 비중이 약 2.5 ~ 3.0 범위에 나타나 있었고, 이는 코팅하지 않은 경우와 비슷한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0109] 한편, 천연 규사에 대하여 코팅 전후 각각 비중을 측정하고 얻어진 결과를 하기표 8에 함께 정리하였다.

표 8

[0110]

	Before coating	After coating		
Sand type	Specific gravity	Sand type	Glass color type	Specific gravity
1424	2.797	1424 (Tube furnace)	5140-1	2.935
			5220	2.461
			25420	2.642
			25527	2.469
			25612	2.676
			25701	2.796
		1424 (Rotary tube furnace)	5140-1	2.806
			5220	2.765
			25420	2.805
			25527	2.660
			25612	2.783
			25701	2.783

4호사	2.777	4호사	5140-1	2.741
			5220	2.866
			25420	2.623
			25527	2.744
			25612	2.619
			25701	2.621
M.C사	2.630	M.C사	5140-1	2.790
			5220	2.730
			25420	2.694
			25527	2.741
			25612	2.703
			25701	2.724

[0111] 상기 표에서도 확인할 수 있듯이, 본 실험에 의한 코팅 후 비중이 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[0112] **흡수율**

[0113] 나아가, 도 23에는 흡수율 측정 결과를 나타내었다. 1424천연규사의 경우에는 무기안료를 코팅하기 전의 흡수율(약 0.75%)에 비해, 코팅에 의해 흡수율이 약간 높아지는 것으로 나타났다. 즉, 튜브로에서 제조한 세라믹 칼라샌드의 흡수율의 범위가 대략 2-4%의 범위에 있었으나, 로타리 튜브로에서 제조한 경우는 유약의 종류에 무관하게 대략 2%의 범위에 있었다. 한편 4호사와 M.C.사의 경우에는 코팅전의 흡수율은 각각 0.22%와 0.41%이었으나, 유약의 코팅에 의해 각각 0.2%와 0.4%이하로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 도 18 ~ 21에서 확인한 바와 같이, 1424의 경우 코팅막이 다공질로 이루어져 치밀하게 코팅되어 있는 4호사 및 M.C사에 비해 수분의 흡수량이 증가한 것으로 판단된다.

[0114] 참고로, 천연규사에 대하여 코팅 전후 각각 흡수율을 측정하고 얻어진 결과를 하기표 9에 함께 나타내었다.

표 9

[0115]

	Before coating	After coating		
Sand type	Absorptance (%)	Sand type	Glass color type	Absorptance (%)
1424	0.741	1424 (Tube furnace)	5140-1	1.645
			5220	4.413
			25420	1.757
			25527	2.436
			25612	1.296
			25701	1.140
		1424 (Rotary tube furnace)	5140-1	2.277
			5220	2.431
			25420	1.787
			25527	1.731
			25612	1.776
			25701	1.765
4호사	0.223	4호사	5140-1	0.489
			5220	0.127
			25420	0.041
			25527	0.230
			25612	0.128
			25701	0.060
M.C사	0.412	M.C사	5140-1	0.051
			5220	0.063
			25420	0.040
			25527	0.030
			25612	0.017
			25701	0.183

[0116] 상기 표에서도 확인할 수 있듯이, 본 실험에 의한 코팅 후 흡수율이 전반적으로 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[0117] **내산성(10% 염산)**

[0118] 한편, 본 실험에 사용한 천연규사 및 세라믹 칼라샌드는 건축용 페인트 외장재로 사용되므로, 화학적 내구성, 특히, 묽은 염산에 대한 가용율이 매우 중요하다. 염산과 같이 약간의 산성이 있는 물질(산성비)에 대하여 부식되기 때문이다.

[0119] 따라서, 3종류의 천연규사 50g을 정확히 칭량하여 10% 농도의 염산용액 500ml와 함께 1000ml의 비이커에 넣어 실온에서 1-5시간 유지시켰다. 산처리한 시료를 증류수로 반복하여 씻고, 이후 약 120℃에서 2시간 건조시킨 후 질량감소를 측정하였다. 먼저 천연규사에 대한 화학적 내구성(염산가용율)을 측정한 결과를 도 24에 나타내었다. 그 결과, 1424 천연규사의 경우에는 10% 염산용액내에서의 유지시간과 더불어 중량감소가 급격히 일어났으나, 유지시간이 5시간 이후에는 거의 무게감소가 없었다. 1424 천연규사는 돌로마이트($CaMg(CO_3)_2$)로, 탄산석회와 탄산마그네슘이 1:1로 복탄산염을 이룬다. 1424 천연규사는 묽은 염산에서 활발히 발포(發泡)하여 녹으면서 이산화탄소를 내는 것을 확인 할 수 있었다. 묽은 염산에 반응하는 암석들의 공통점은 칼슘(Ca)을 포함하는 탄산염광물들로, 이런 탄산염 광물에는 고회석, 방해석 등이 있고 이런 광물들을 포함하는 암석에는 석회암, 방해석, 대리암 등이 있다. 한편, 4호사와 M.C.사의 경우에는 묽은 염산과의 반응(발포현상)을 거의 관찰할 수 없었으며, 묽은 염산용액 침지 전후의 무게 감소율도 각각 0.24, 0.28%로 매우 낮게 나타났다.

[0120] 참고로, 천연규사의 화학적 내구성을 코팅 전과 코팅 후 각각 측정하고, 얻어진 결과를 각각 표 10 및 11에 정리하였다.

표 10

[0121]

Sand type	Reaction time (h)	Reduction of weight (%)
1424	1	32.56
	2	43.36
	3	48.48
	4	51.78
	5	51.78
4호사	1	0.38
	2	0.28
	3	0.18
	4	0.32
	5	0.28
M.C사	1	0.30
	2	0.18
	3	0.16
	4	0.32
	5	0.24

[0122] 천연규사의 화학적 내구성 측정결과 (코팅전)

표 11

[0123]

Sand type	Glass color type	Reduction of weight (%)
1424 (Tube furnace)	5140-1	45.65
	5220	51.10
	25420	37.95
	25527	39.90
	25612	38.45
	25701	40.20

1424 (Rotary tube furnace)	5140-1	43.75
	5220	51.40
	25420	42.55
	25527	50.75
	25612	51.90
	25701	44.90
4호사	5140-1	0.90
	5220	1.05
	25420	5.35
	25527	3.35
	25612	5.20
	25701	4.85
M.C사	5140-1	2.05
	5220	1.70
	25420	3.00
	25527	3.75
	25612	2.85
	25701	2.75

[0124] 유약별 코팅한 천연규사의 화학적 내구성 측정결과

[0125] 상기 표에서도 확인할 수 있듯이, 본 실험에 의한 코팅 후 화학적 내구성(내산성)이 전반적으로 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[0126] **무게 감소율**

[0127] 추가로 도 25에는 천연규사에 무기안료를 코팅한 후 10% 묽은 염산용액내에서 5시간 유지시킨 후, 무게 감소율을 측정한 결과를 나타내었다. 도면에는 코팅전의 3종류의 천연규사 1424, 4호사, M.C사의 무게 감소율도 점선으로 함께 표시하여 나타내었다.

[0128] 그 결과, 도 25에서 보듯이, 1424사를 무기안료로 코팅한 경우에는 코팅전에 비해 무게 감소율이 대략 수~13%정도 감소하였으나, 여전히 묽은 염산용액과의 반응이 활발히 일어남을 알 수 있었다. 4호사와 MC사를 무기안료로 코팅한 경우에는 코팅전에 비해 2~4%정도 증가하였다. 이는 무기안료가 묽은 염산에 의해 약 수%정도 용출됨을 의미하나, 이 정도의 용출량은 본 과제에서 개발한 세라믹 칼라 샌드가 건축물의 외장용 페인트용 세라믹 칩으로 소량 첨가되는 것을 감안하면 사용상의 문제점은 없을 것으로 생각된다.

[0129]

[0130] **물성 평가 결과 종합**

[0131] 이상과 같이 본 실험에서 개발한 세라믹 칼라샌드의 물성 평가결과를 종합하여 하기표 12에 나타내었다. 연구개발전의 개발 목표치와 본 실험에서 제조한 세라믹 칼라샌드의 물성과 비교하면, 3종의 규사 모두 진비중은 2.6-2.8의 범위를 나타내어 개발 목표치를 달성할 수 있었다. 1424사를 제외한 4호사와 MC사의 기공율은 0.6이하로 나타났다. 그리고 1424사를 제외한 4호사와 MC사의 염산가용율과 흡수율은 2.5%이하와 0.4%이하로 나타났다. 따라서 대부분의 개발 목표치를 달성할 수 있었다.

표 12

[0132]

평가항목 (주요성능 Spec[1)])	단위	비중[2)] (%)	세계최고 수준 (보유국/보유기업)	연구개발전 국내수준	개발목표치	본 실험에서 개발한 세라믹 칼라 샌드
1. 진비중	g/cm^3	20	2.55-2.65 (일본/SHINTOH TOHRYOH Co,.Ltd.)	2.3	2.5-2.7	1424, 4호사, M.C.사 (2.6-2.8)

2. 기공율	%	20	0.6-0.9 (일본/SHINTOH TOHRYOH Co,.Ltd.)	-	0.6-0.9	1424사(1.0이상) 4호사,M.C.사(0.6이하)
3. 염산가용율	%	30	3% 이하 (일본/SHINTOH TOHRYOH Co,.Ltd.)	-	2.5%	1424사(40-50%) 4호사(0.9-5.4%이하) M.C사(1.7-3.8%이하)
4. 흡수율	%	20	0.1-0.3% (일본/SHINTOH TOHRYOH Co,.Ltd.)	0.5 이하	0.05-0.3%	1424사(1.3-2.4%) 4호사(0.04-0.5%이하) M.C사(0.02-0.18%이하)

[0133] 개발 목표치와 본 실험에서 개발한 세라믹 칼라샌드의 물성비교

[0134] **결론**

[0135] 본 발명에 따르면, 3종류의 천연규사(1424사, 4호사, M.C.사)에 무기안료를 코팅한 후 비교적 저온인 600°C이하의 온도에서 소성하여 다양한 색상을 나타내는 세라믹 칼라 샌드를 성공적으로 제조할 수 있었다.

[0136] 또한, 3종류의 천연규사에 무기안료를 코팅하여 소성한 경우 비교적 코팅은 잘 되었으나, 일부의 1424사에서 코팅이 불균일한 경우를 관찰할 수 있었다. 1차 소성한 천연규사를 재차 2차 코팅 후 건조한 후 동일한 온도에서 2차 소성을 행한 결과 코팅막이 균일하고 색상도 더 선명해지는 것을 알 수 있었다.

[0137] 특히, 1424사의 경우에는 코팅처리에 무관하게 묽은 염산용액과의 반응에 의해 CO_2를 방출하는 발포현상이 활발히 일어남을 알 수 있었다. 이는 1424사 자체의 성분이 염산과의 반응이 잘 일어나는 탄산염광물인 것에 주로 기인되며, 일부 코팅막의 불균일성에도 기인된다. 4호사와 MC사의 경우에는 묽은 염산용액내에서의 용출량이 수% 이내로 내산성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

[0138] **<제조예 1: 석재상 페인트재>**

[0139] 상술한 바와 같이 얻어진 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 세라믹 칩으로서 이용하여 석재상 페인트 뿜칠재 조성물을 제조하였다.

[0140] 구체적인 조성은 다음과 같다:

[0141] 아크릴 에멀젼 10 내지 20 중량%,

[0142] 아크릴 칼라칩 1 내지 10 중량%,

[0143] 맥반석 10 내지 30 중량%,

[0144] 방해석(80 mesh) 20 내지 30 중량%,

[0145] 방해석(60 mesh) 10 내지 20 중량%,

[0146] 방해석(40 mesh) 5 내지 15 중량%,

[0147] 산화아연(ZnO) 1 내지 3 중량%.

[0148] 상술한 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드 5~10중량%,

[0149] 물 1 내지 15 중량%,

[0150] 소포제(실리콘계/비실리콘계) 0.1~0.2 중량%,

[0151] 동결안정제(PG) 0.1~0.2중량%,

[0152] 우레탄계 증점제(RM-825, ROHM&HASS사) 0.1~0.2중량%.

[0153] 이같은 세라믹 칼라샌드를 이용한 석재 뿜칠재 조성물은 외부 도장 시에 기존의 일반 코팅 규사에 비하여 색상의 발현이 뚜렷하고 내후성이 월등하여 자외선에 의한 색상의 변색이 적다. 또한 석재 뿜칠재 제조시 기존의 일반 코팅 규사는 제조 시의 마찰에 의해 색상이 벗겨지는 문제점을 가지고 있었으나, 본 발명에서 사용하는 세라믹 칼라샌드는 고온에서 소성하여 색상의 벗겨짐이 없어 생산성이 높아지고 색상의 안정성이 향상되었다. 또한, 소성의 과정을 통하여 내부에서 발현되는 자연적 칼라로 천연석재를 표현하는 색상 조색력이 증가하여 보다 천연석에 가까운 페인트를 제조할 수 있는 환경이 조성되었다 (도 26 및 27 참조).

[0154] 참고로, 도 26은 본 발명의 일 실험예에 의한 뿜칠재 조성물을 도포한 결과를 보이는 도면들이고, 도 27은 종래 방법에 따라 칼라 샌드 사용하지 않는 뿜칠재 조성물을 도포한 경우(좌)와 본 발명에 따라 칼라 샌드를 사용한 뿜칠재 조성물을 도포한 경우(우)를 대비한 도면이다.

[0155]

[0156] **<제조예 2: 도로포장재>**

[0157] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드를 이용하여 수득되는, 도로포장 로드마킹용 페인트를 제조하였다.

[0158] 아크릴 에멀젼 40 내지 45 중량%,

[0159] 탄산칼슘 10 중량%,

[0160] 규사 7호사 10 내지 30 중량%,

[0161] 상술한 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라샌드 5~10,

[0162] 물 1 내지 15 중량%,

[0163] 소포제(실리콘계/비실리콘계) 0.1~0.2 중량%,

[0164] 동결안정제(PG/EG) 0.1~0.2 중량%,

[0165] 셀룰로스계 증점제(natrasol 250NHR) 0.1~0.2 중량%.

[0166] 로드마킹용 페인트는 자외선에의 노출과 외부 적용 시 빗물(낙수물)등에 노출되어 있으며, 차량과 보행자의 마찰로 인하여 색상의 벗겨짐과 마모가 심한 조건하에 있다. 이러한 조건하에서 일반 칼라규사 사용 시 내후성(자외선, 빗물 등)과 마찰에 의한 손상이 매우 빨라 약 6개월이 지나면 마모로 인하여 색상이 벗겨지고 규사가 탈락하는 문제점을 안고 있었다. 본 발명에서 사용하는 세라믹 칼라샌드를 사용시 내후성과 마찰에 의한 색상의 벗겨짐이 현저히 줄어들어 로드마킹 페인트 도장 후 재도장기간(내구년수)이 증가하는 효과를 보였다(도 28 참조). 참고로, 도 28은 본 발명의 일 실험예에 의한 세라믹 칼라 샌드를 갖는 로드마킹 조성물을 도포한 도로 표면을 보이는 도면들이다.

산업이용 가능성

[0167] 본 발명에 따르면, 다양한 색상, 반영구적 지속성 및 실물에 가까운 리얼리티를 구현하는 세라믹 칼라 샌드의 국산화 개발에 요구되는 무기안료 코팅기술 및 소성기술 등의 주요공정기술을 체계적으로 확립할 수 있었다. 이뿐 아니라 고 부가가치의 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라 샌드는 주로 일본으로부터의 수입하고 있는 실정이다. 따라서 페인트의 세라믹 칩, 도로포장재, 건축자재 등에 응용되는 세라믹 칼라 샌드의 자체 개발을 통하여 환경친화적 페인트용 세라믹 칼라 샌드의 수입 대체효과와 최근 올림픽과 서부대개발의 영향으로 빠르게 성장하고 있는 중국의 건축용 도료 제품시장에 수출 촉진효과를 기대할 수 있다. 나아가, 건축용 페인트의 세라믹 칩으로서의 활용은 물론이고, 도로포장재, 건축자재로서의 용도에 응용이 가능한 잇점을 함께 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0168] 도 1은 본 발명의 제조공정을 순차적으로 도시한 흐름도이다.

[0169] 도 2는 본 발명에서 사용된 천연규사의 외관 및 SEM image를 도시한 도면이다.

[0170] 도 3 및 4는 본 발명에서 사용되는 도자기용 무기안료의 기준 색상도와 Glass color를 각각 도시한 도면이다.

[0171] 도 5는 본 발명에서 사용되는 아르키메데스법을 이용한 겉보기비중측정 장치의 모식도이다.

[0172] 도 6은 본 발명에서 사용되는 3종류의 천연규사에 대한 입도분석결과를 도시한 그래프로서, (a)는 1454, (b)는 4호사, (c)는 M.C.사 제품이다.

[0173] 도 7은 본 발명에서 사용한 3종류의 천연규사(1454사, 4호사, M.C.사)에 대한 XRD분석결과를 각각 도시한 그래프이다.

[0174] 도 8은 본 발명에서 사용한 총 13가지 유약에 대한 XRD분석결과를 도시한 그래프이다.

[0175] 도 9는 5,000계열 유약의 DTA/TGA분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0176] 도 10은 25000계열 유약의 DTA/TGA분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0177] 도 11은 본 발명에서 천연규사의 세척에 이용된 저속볼밀기 및 코팅-건조시 사용된 Hot plate-Stirrer를 각각 도시한 도면이다.

[0178] 도 12는 본 발명에서 사용한 Rotary tube furnace의 외관 및 단면도 사진이다.

[0179] 도 13은 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열의 7105, 5140-1, 5220유약을 사용하여 1424사를 튜브로에서 코팅 처리한 결과를 도시한 그래프이다.

[0180] 도 14는 본 발명의 일 실험예에 의하여, 25,000계열의 25380, 25420, 25434, 25527, 25536유약을 사용하여 1424사를 튜브로에서 코팅 처리한 결과를 도시한 그래프이다.

[0181] 도 15는 본 발명의 일 실험예에 의하여, 25,000계열의 25591, 25612, 25620, 25701, 25785유약을 사용하여 1424사를 튜브로에서 코팅 처리한 결과를 도시한 그래프이다.

[0182] 도 16은 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 1424사를 로타리 튜브로서 코팅 처리한 결과를 도시한 그래프이다.

[0183] 도 17은 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 4호사와 M.C사를 튜브로에서 코팅 처리한 결과를 도시한 그래프이다.

[0184] 도 18은 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 튜브로에서 2차 소성한 1424사의 단면 SEM 사진이다.

[0185] 도 19는 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 회전튜브로에서 2차 소성한 1424사의 단면 SEM 사진이다.

[0186] 도 20은 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 튜브로에서 1차 소성한 4호사의 단면 SEM 사진이다.

[0187] 도 21은 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 튜브로에서 1차 소성한 M.C사의 단면 SEM 사진이다.

[0188] 도 22는 본 발명의 일 실험예에 의하여, 5,000계열과 25,000계열의 유약을 사용하여 코팅한 세라믹 칼라샌드의 비중 측정결과를 도시한 그래프이다.

[0189] 도 23은 본 발명의 일 실험예에 의하여, 무기안료를 코팅한 세라믹 칼라샌드의 흡수율 측정결과를 도시한 그래프이다.

[0190] 도 24는 본 발명의 일 실험예에 의하여, 염산용액내에서의 유지시간에 따른 천연규사의 무게감소율(10% 묽은 염산용액)을 관찰한 결과를 도시한 그래프이다.

[0191] 도 25는 본 발명의 일 실험예에 의하여, 3종류의 천연규사를 무기안료로 코팅한 후의 무게감소율(10% 묽은 염산용액에서 5시간 유지)을 관찰한 결과를 도시한 그래프이다.

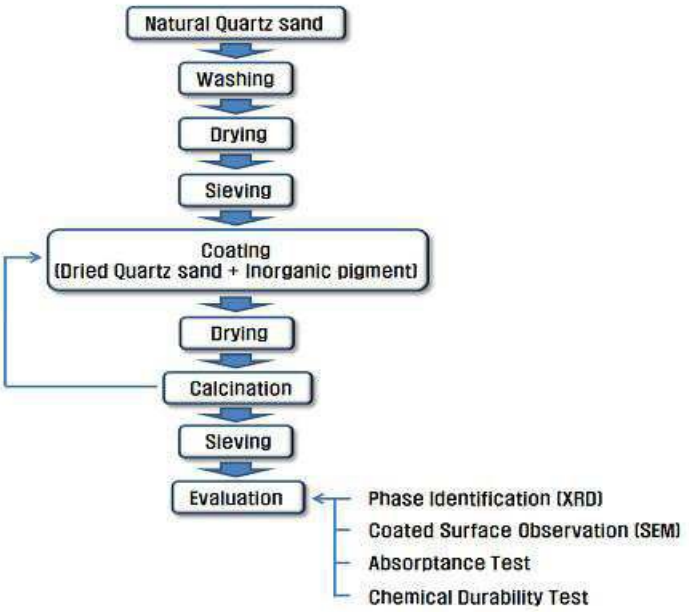
[0192] 도 26은 본 발명의 일 실험예에 의한 뿜칠재 조성물을 도포한 결과를 보이는 도면들이다.

[0193] 도 27은 종래 방법에 따라 칼라 샌드 사용하지 않는 뿜칠재 조성물을 도포한 경우(좌)와 본 발명에 따라 칼라 샌드를 사용한 뿜칠재 조성물을 도포한 경우(우)를 대비한 도면이다.

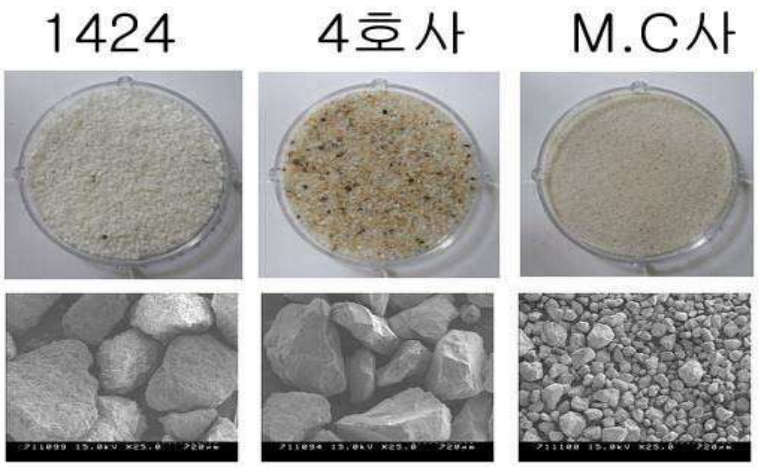
[0194] 도 28은 본 발명의 일 실험예에 의한 세라믹 칼라 샌드를 갖는 로드마킹 조성물을 도포한 도로 표면을 보이는 도면들이다.

도면

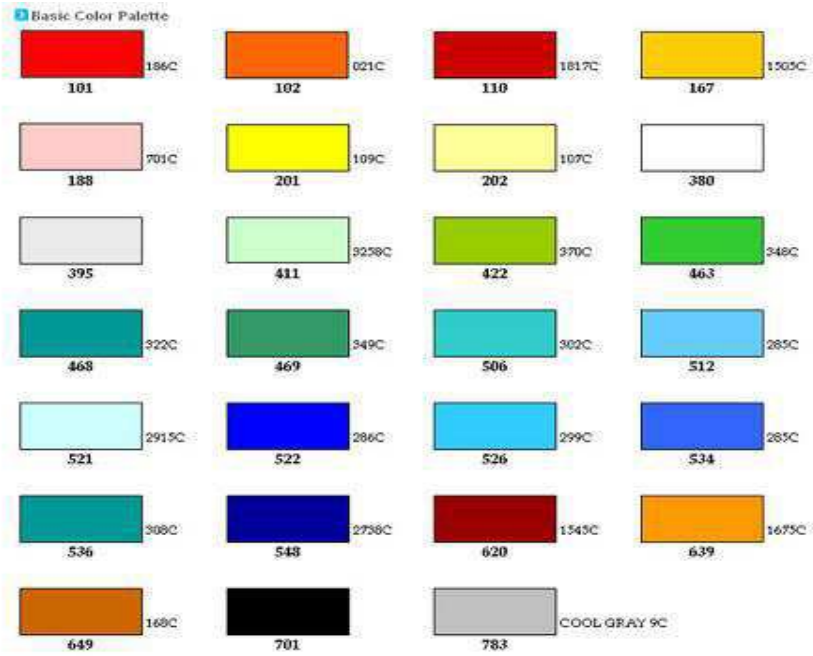
도면1



도면2



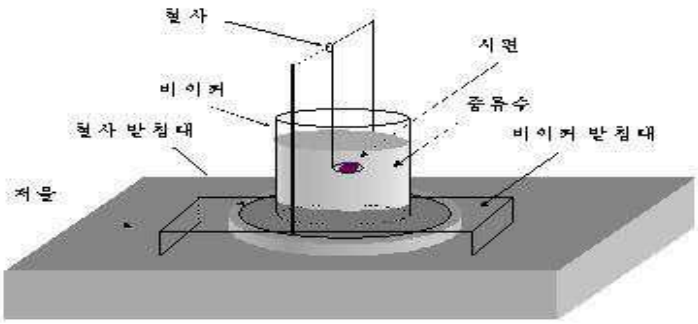
도면3


Basic Color Palette
186C
101
021C
102
1817C
110
1505C
167
701C
188
109C
201
107C
202
380
395
3258C
411
370C
422
348C
463
322C
468
349C
469
302C
506
285C
512
2915C
521
286C
522
299C
526
285C
534
308C
536
2738C
548
1545C
620
1675C
639
169C
649
701
COOL GRAY 9C
783

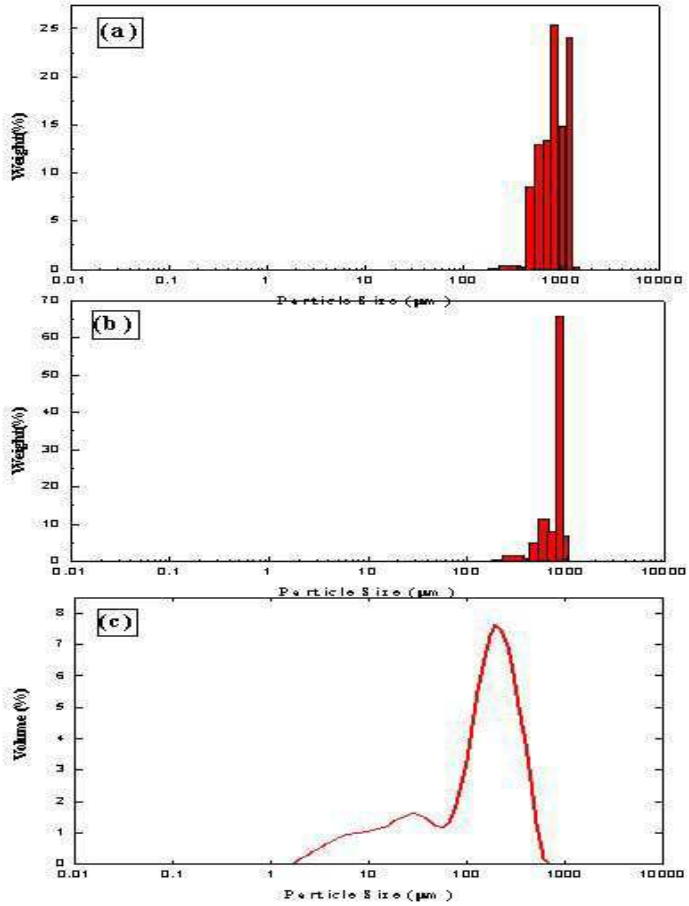
도면4



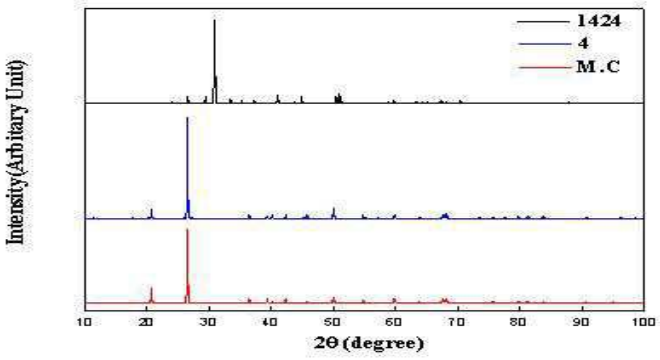
도면5


철 사
시 면
비 이 커
증 류 수
철 사 받 침 대
비 이 커 받 침 대
저 울

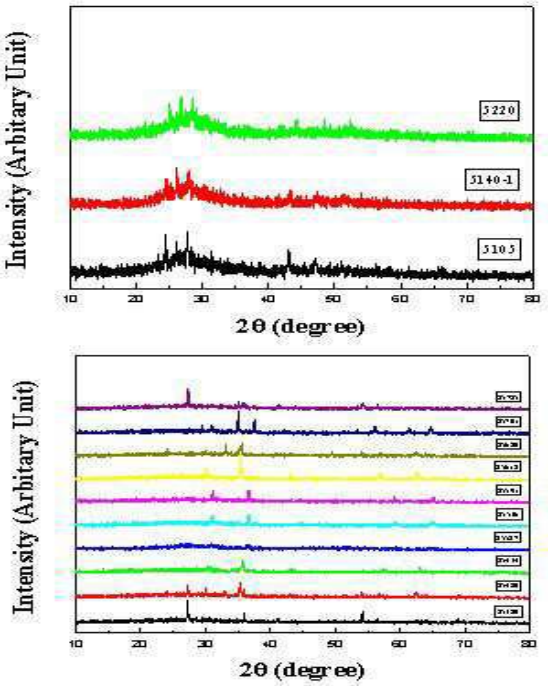
도면6


(a)
Weight(%)
Particle Size (μm)
(b)
Weight(%)
Particle Size (μm)
(c)
Volume (%)
Particle Size (μm)

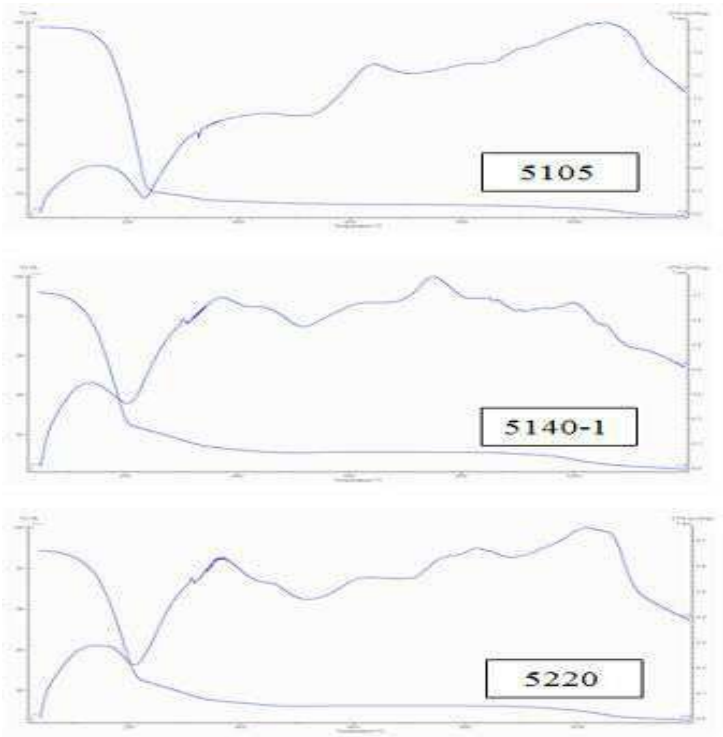
도면7


1424
4
M.C
Intensity(Arbitary Unit)
2θ(degree)

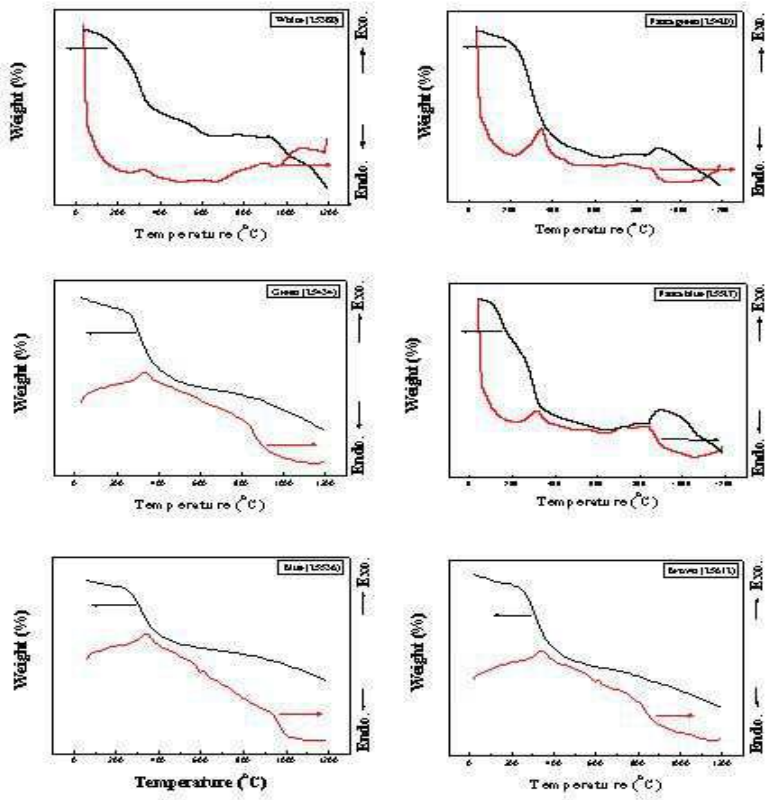
도면8


Intensity (Arbitary Unit)
5220
5140-1
5105
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
Intensity (Arbitary Unit)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

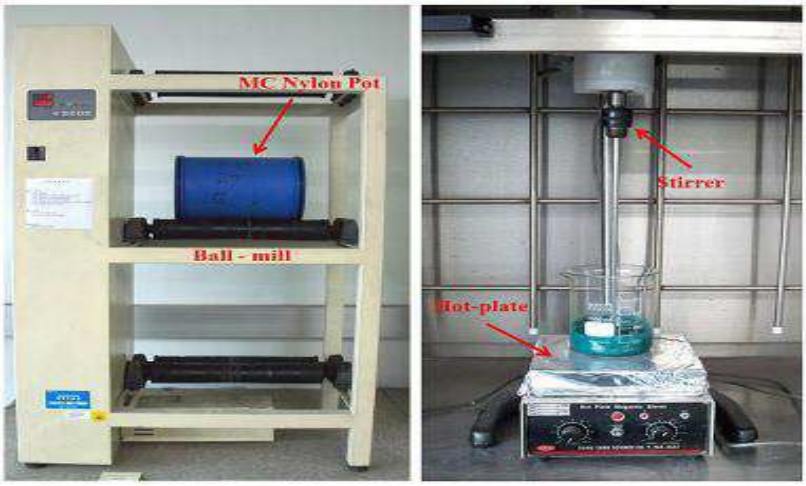
도면9


5105
5140-1
5220

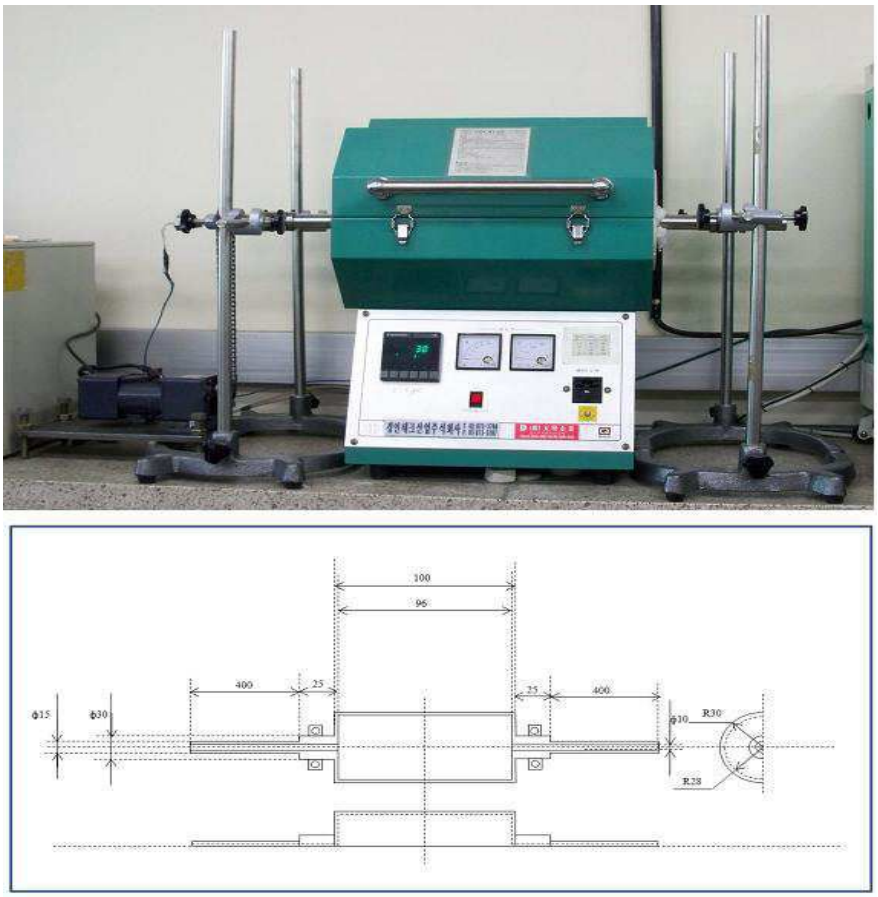
도면10


Weight (%)
Exo.
Endo.
Temperature (°C)

도면11


MC Nylon Pot
Ball - mill
Stirrer
Hot-plate

도면12


100
95
400
25
25
400
ϕ15
ϕ30
ϕ30
R30
R28

도면13


1st 코팅
1st 소성
2nd 코팅
2nd 소성
5105 레드
5140 -1오렌지
5220 엘로우

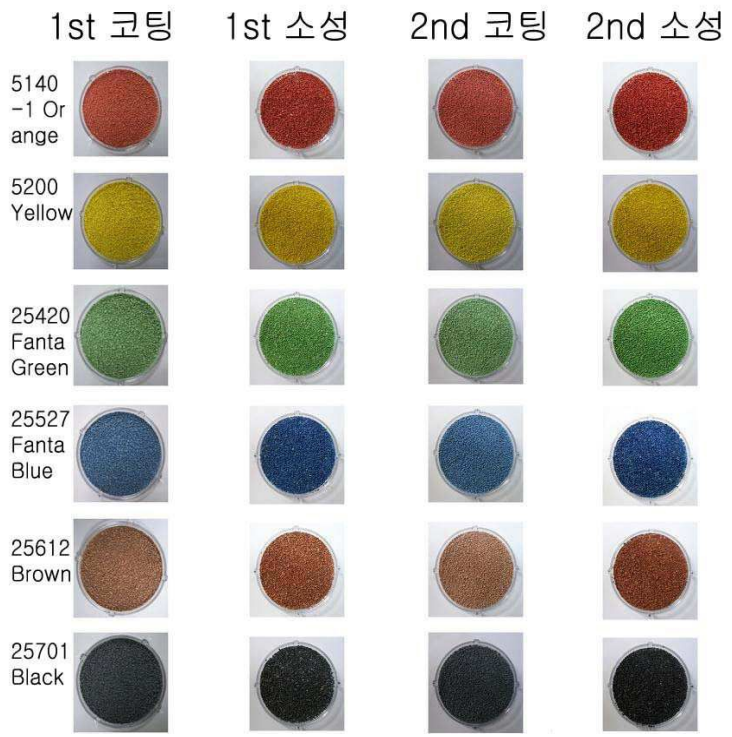
도면14


1st 코팅
1st 소성
2nd 코팅
2nd소성
25380 White
25420 Fanta green
25434 Green
25527 Fanta Blue
25536 Blue

도면15


1st 코팅
1st 소성
2nd 코팅
2nd 소성
25591 Dark Blue
25612 Brown
25620 Dark Brown
25701 Black
25785 Gray

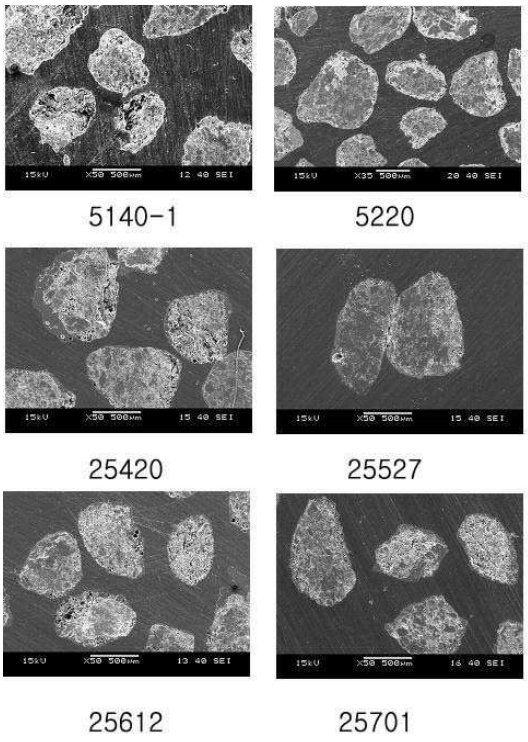
도면16


1st 코팅
1st 소성
2nd 코팅
2nd 소성
5140 -1 Orange
5200 Yellow
25420 Fanta Green
25527 Fanta Blue
25612 Brown
25701 Black

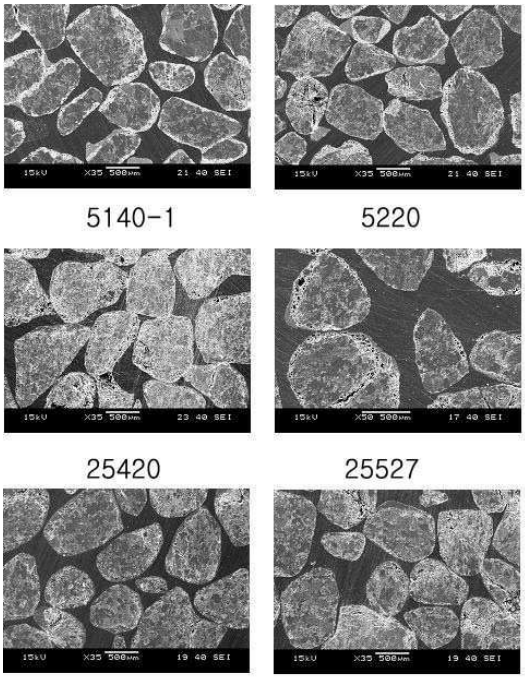
도면17


4호사
M.C사
1st 코팅
1st 소성
2nd 코팅
2nd소성
5140-1 Orange
5220 Yellow
25420 Fanta Green
25527 Fanta Blue
25612 Brown
25701 Black

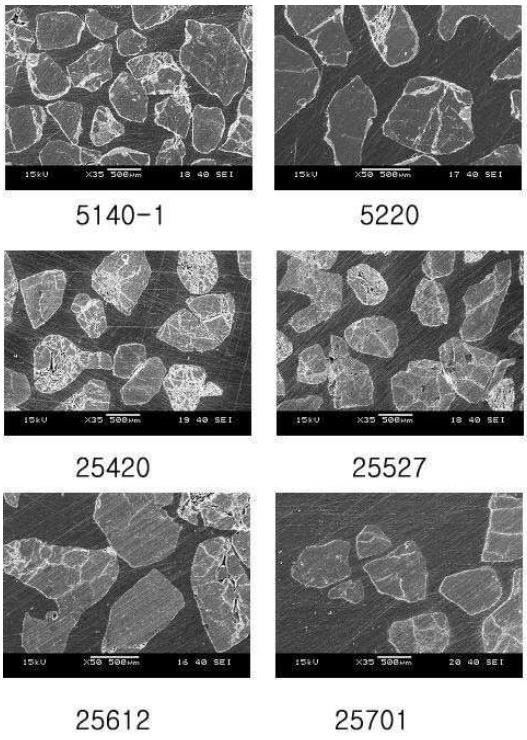
도면18


5140-1
5220
25420
25527
25612
25701

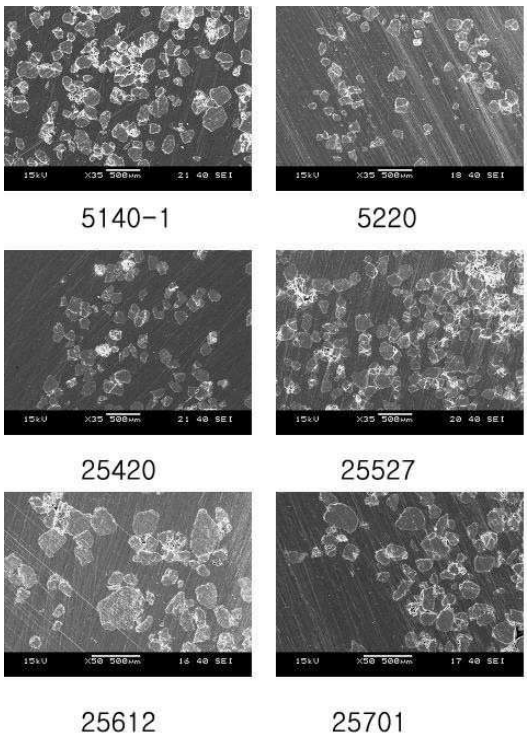
도면19


5140-1
5220
25420
25527
25612
25701

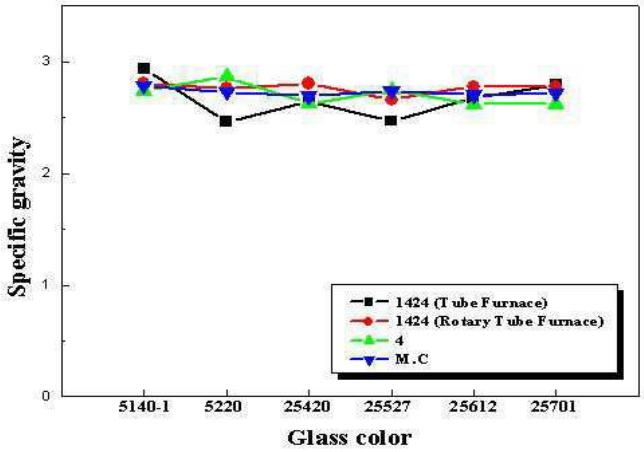
도면20


5140-1
5220
25420
25527
25612
25701

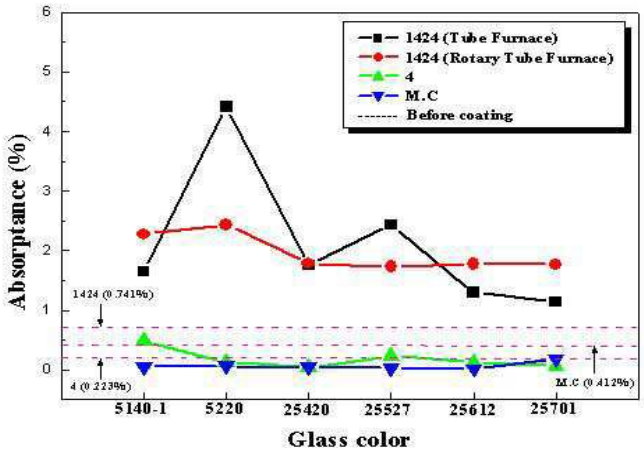
도면21


5140-1
5220
25420
25527
25612
25701

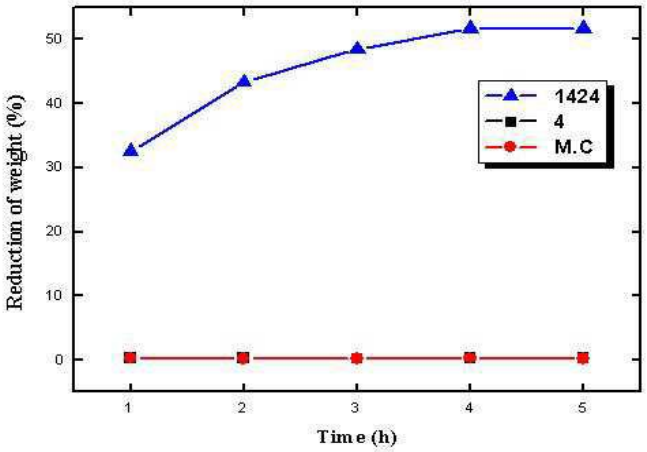
도면22


Specific gravity
0
1
2
3
5140-1
5220
25420
25527
25612
25701
Glass color
1424 (Tube Furnace)
1424 (Rotary Tube Furnace)
4
M.C

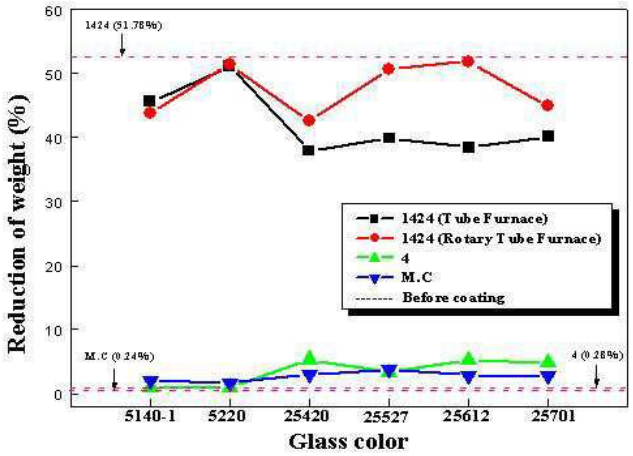
도면23


Absorptance (%)
0
1
2
3
4
5
6
5140-1
5220
25420
25527
25612
25701
Glass color
1424 (Tube Furnace)
1424 (Rotary Tube Furnace)
4
M.C
Before coating
1424 (0.741%)
4 (0.223%)
M.C (0.412%)

도면24



도면25



도면26



도면27



도면28

