



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.

C04B 35/634 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월21일

(11) 등록번호 10-0697116

(24) 등록일자 2007년03월13일

(21) 출원번호	10-2000-0057221	(65) 공개번호	10-2001-0050728
(22) 출원일자	2000년09월29일	(43) 공개일자	2001년06월15일
심사청구일자	2005년09월23일		

(30) 우선권주장 60/157,704 1999년10월05일 미국(US)

(73) 특허권자 롬 앤드 하스 캄파니  
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜던스 몰 웨스트 100(72) 발명자 몰나르린다캐더린  
미국펜실바니아19044호샵에이피티3이쇼우밀래인310(74) 대리인 최규팔  
전준항  
이은선**심사관 : 김장강**

전체 청구항 수 : 총 10 항

**(54) 세라믹 조성물의 제조방법****(57) 요약**

세라믹 생소지가 개선된 압분, 압분체 강도 및 압분체 밀도를 갖도록 가공하는 제어된 유동학적 특성을 갖는 세라믹 입자 슬러리를 제조하는 방법이 개시된다. 아크릴산 및/또는 메타크릴산 단량체 유니트 0.1-20%를 함유하는 중합체 첨가제는 세라믹 입자의 높은 고형분 수성 슬러리의 점도를 제어하고, 싱크대, 온천, 욕실 내장재 및 위생 기구(sanitaryware)와 같은 마감된 세라믹 물품의 강도를 개선시키는 바인더로서 작용하기에 특히 유용하다.

**특허청구의 범위****청구항 1.**

(a) 수성 세라믹 슬러리의 중량을 기준으로 미네랄 매트릭스 물질 45-85중량%, 및 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 중합체 첨가제 0.05-10중량%,로 이루어진 수성 세라믹 슬러리를 제조하는 단계;

(b) 상기 수성 세라믹 슬러리를 하나이상의 분무 건조, 슬립 주조 및 필터 프레싱으로부터 선택된 공정에 의해 탈수하여 미네랄 매트릭스 물질-중합체 첨가제 복합물을 형성하는 단계;

(c)상기 미네랄 매트릭스 물질-중합체 첨가제 복합물을 압축하여 생소지(green body)을 형성하는 단계; 및

(d)상기 생소지를 소결하는 단계;로 이루어지며,

여기서 상기 중합체 첨가제는 중합된 단위로서, 중합체의 중량을 기준으로 하나이상의 아크릴산, 메타크릴산 및 알칼리 금속 및 그 암모늄으로부터 선택된 산-함유 단량체 0.1-20중량%, 를 포함하는 1이상의 중합체로부터 선택되며; 그리고

상기 수성 세라믹 슬러리의 점도는 중합체 첨가제가 수성 세라믹 슬러리에 첨가된 다음 최소 24시간동안 최소 0.15-1.5이하 파스칼·초를 유지함을 특징으로 하는 세라믹 조성물 제조방법

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 단계 (b)및 (c)는 슬러리를 슬립주조 몰드로 이동하고, 상기 슬립주조 몰드내에서 배수 및 경화함으로써 생소지를 생성함을 특징으로 하는 방법

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 미네랄 매트릭스 물질은 하나이상의 석기 점토, 타일 점토, 천연 볼 클레이, 볼 클레이, 장석(feldspar), 실리카, 플린트(flint) 및 페라이트로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 중합체 첨가제는 (i)하나이상의 ( $C_1-C_{22}$ )알킬(메트)아크릴레이트 단량체 25-98%, (ii)하나이상의 아크릴산 및 메타크릴산, 및 알칼리 금속 및 그 암모늄으로부터 선택된 산-함유 단량체 0.1-20%, (iii)메타크릴산외에 하나이상의 ( $C_4-C_6$ )에틸렌계 불포화 카르복시산 0-10%, 및 (iv)하나이상의 불포화 비닐 혹은 비닐리텐 모노방향족 단량체 0-70%,로 이루어짐을 특징으로 하는 방법

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 중합체 첨가제는 중합된 단위로서 (i)하나이상의 ( $C_1-C_8$ )알킬(메트)아크릴레이트 단량체 30-80%, (ii)하나이상의 아크릴산 및 메타크릴산, 및 알칼리 금속 및 그 암모늄으로부터 선택된 산-함유 단량체 1-10% 및 (iii)하나이상의 불포화 비닐 혹은 비닐리텐 모노방향족 단량체 15-65%,로 이루어짐을 특징으로 하는 방법

## 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 수성 세라믹 슬러리의 점도는 0.3-0.6파스칼·초임을 특징으로 하는 방법

## 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 중합체 첨가제 0.2-3중량%를 첨가하는 것을 포함하는 방법

## 청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 수성 세라믹 슬러리가 미네랄 매트릭스 물질의 중량기준으로 음이온성 분자제 0.01-2중량%를 추가로 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법

## 청구항 9.

제1항에 있어서, 미네랄 매트릭스 물질 60-75중량%를 포함하여 이루어지는 수성 세라믹 슬러리를 형성하는 단계를 포함하여 이루어지는 방법

## 청구항 10.

(a) 수성 세라믹 슬러리의 총중량을 기준으로 미네랄 매트릭스 물질 45-85중량%를 포함하여 이루어지는 수성 세라믹 슬러리를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 수성 세라믹 슬러리에 중합체 첨가제를 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 0.05-10중량%를 첨가하는 단계;로 이루어지며,

여기서 상기 중합체 첨가제는 중합된 단위로서, 중합체의 중량을 기준으로 하나이상의 아크릴산, 메타크릴산 및 알칼리 금속 및 그 암모늄으로부터 선택된 산-합유 단량체 0.1-20중량%, 를 포함하는 1이상의 중합체로부터 선택되며; 그리고

상기 수성 세라믹 슬러리의 점도는 중합체 첨가제가 수성 세라믹 슬러리에 첨가된 다음 최소 24시간동안 최소 0.15-1.5이하 파스칼·초를 유지함을 특징으로 하는 수성 세라믹 슬러리 안정화방법

명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 세라믹 물품 제조시 개선된 가소성, 밀도 및 강도를 제공하는 중합체 첨가제의 사용에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 증가된 압분체 강도(green strength)와 폐부산물에 대한 감소된 손실을 갖는, 위생기구 물품에 사용되는 것과 같은 세라믹 생소지(green body)를 제공하도록 선택된 중합체 첨가제를 미네랄 매트릭스 물질과 함께 사용함을 포함한다. 덧붙여서, 상기 선택된 중합체 첨가제가 제조하려는 높은 고형분 세라믹 입자 슬러리를 선택된 범위내로 제어 가능한 점도를 갖도록 제조함에 의해 생소지를 생성하기전 가공 단계에서 취급을 돋는다.

세라믹 물질은 분산제와 바인더와 같은 가공 보조제와 함께 수성 슬러리내에서 파우더된 세라믹 산화물을 혼합함으로써 전형적으로 제조된다. 상기 슬러리는 세라믹 입자를 생성하도록 탈수시킬 수 있고, 그후 상기 입자를 바람직한 형상을 갖는 "생소지"로 응집(압분)시킨다; 대체 방안으로, 상기 슬러리는 몰드에 장입시켜 형상 생성과 탈수 단계를 혼합하여 생소지를 형성할 수 있다. 상기 생소지는 예를 들어, 크로마토그래피 매체, 연마 보조제, 마모제, 촉매, 흡수제, 식기제품, 타일, 전자 부품, 건축 부품, 기계 부품, 및 구체적으로 싱크대, 온천, 욕실 내장재, 위생기구 및 건축 물품과 같은 다수의 산물에 사용하기에 만족스러운 강도와 내구성 특성을 갖는 "내화 세라믹"으로 생소지를 전환시키는 열처리(소결)을 수행한다.

상기 생소지의 특성은 일반적으로는 최종 세라믹 산물의 특성에 영향을 미친다. 생소지의 압분체 밀도(green density)가 매우 낮으면, 경도 및 인성과 같은 물품의 기계적 특성은 저감될 것이다. 압분체 강도가 너무 낮으면, 생소지를 가공하기가 어렵거나 불가능하게 된다. 따라서 충분한 압분체 밀도와 압분체 강도를 갖는 세라믹 생소지를 제공할 것이 요구된다. 압분체 밀도는 세라믹 물질이 가공동안 얼마나 잘 압분되는지에 의해 결정된다.

세라믹 물품내 가소성의 부족은 생소지의 경도를 개선시킨다. 개선된 경도는 생소지 형성도중 입자의 압분을 줄이고, 따라서 압분후 생소지의 밀도를 저감시킨다. 낮은 압분체 밀도는 최종 세라믹 산물의 기계적 강도를 감소시키는 소결후 밀도를 저감시킨다.

통상의 가소화제는 생소지 특성을 증진시키는데 사용되며, 물, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디부틸 프탈레이트 및 디메틸 프탈레이트를 포함한다(James S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, Second Ed., John Wiley and Sons, p 204, New York, 1995). 이들 가소화제는 수용성이거나 혹은 물-불용성이다. 상기 물-불용성 가소화제는 물 기초한 세라믹 슬러리내로 도입하기 어렵다. 상기 수용성 가소화제는 또한 습기내 변화에 대해 민감하므로, 즉 흡습성(hydroscopic)이므로 덜 바람직하다. 따라서 세라믹 생소지는 습도가 변화함에 따라 압분, 압분체 밀도, 압분체 강도, 수축율 및 다이 점착에 있어 가변성을 나타내는 이들 수용성 가소화제를 사용하는 공정에 의해 제조된다.(Whitman 등.,

"Humidity Sensitivity of Dry Press Binders," Paper No. SXVIIb-92-94, 96<sup>th</sup> Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, IN, 1994.4.25). 덧붙여서, 상술한 가소화제는 소분자이거나 혹은 매우 작은 분자량 중합체이므로, 가공동안 세라믹 분말에 대한 접착이 거의 없거나 혹은 아예 없다. 이들 타입의 가소화제로 가공된 세라믹 생소지는 강도가 저감된다.

압축을 증가시켜, 결과적으로 세라믹 생소지의 압분체 밀도와 압분체 강도를 개선시키는 일 방법은 가공 보조제로서 바인더를 사용하는데 있다. 미국 특허 제5,487,855는 에스테르 혹은 아미드 작용기를 갖는 단량체로부터 제조된 수용성 가수분해된 공중합체에 기초한 세라믹 물질내에 사용하기 위한 바인더를 개시한다. 미국 특허 제5,908,889는 세라믹 물질에 대한 바인더로서 축중합에 의해 제조된 수용성 폴리아미드의 사용을 개시한다. 이들이 수용성이기 때문에, 이들 바인더는 가공도중 특성에 있어 가변성을 야기하는 습도와 잠재력에 대한 변화에 민감한 단점을 갖는다.

미국특허 제4,968,460은 아크릴레이트 에스테르 중합체를 포함한, 세라믹 물질에 대한 바인더로서 유용한 에멀젼 중합체의 여러 종류를 개시하고 있다. 이들 바인더는 생소지가 전자빔 조사, X-선 조사, 자외선 복사, 50-200°C에서의 열처리 혹은 열과 압력의 조합과 같은 에너지 처리 단계를 수행시 세라믹 생소지에 증가된 압분체 강도와 압분체 밀도를 제공한다; 이같은 추가 처리는 세라믹 생소지를 제조하는 동안 시간과 비용을 추가로 발생시킨다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 제어된 점도 특성을 갖는 세라믹 입자 슬러리를 제공하도록 선택된 중합체 첨가제를 사용함으로써 세라믹 조성물 제조시 종래 기술의 첨가제를 사용하는 등의 문제점을 극복하고, 따라서 생소지를 제조, 특히 슬러리 저장, 슬러리 이동, 분무 건조, 슬립 주조 혹은 필터 프레싱을 포함한 가공 단계에서 사용된 슬러리의 취급 특성을 순상시키지 않고 세라믹 조성물내로 바람직한 첨가제를 배합하는데 있다.

### 발명의 구성

본 발명의 일견지에 의하면,

- (a) 수성 세라믹 슬러리의 중량을 기준으로 미네랄 매트릭스 물질 45-85중량%, 및 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 중합체 첨가제 0.05-10중량%,로 이루어진 수성 세라믹 슬러리를 제조하는 단계;
- (b) 상기 수성 세라믹 슬러리를 하나이상의 분무 건조, 슬립 주조 및 필터 프레싱으로부터 선택된 공정에 의해 탈수하여 미네랄 매트릭스 물질-중합체 첨가제 복합물을 형성하는 단계;
- (c) 상기 미네랄 매트릭스 물질-중합체 첨가제 복합물을 압축시켜 생소지(green body)을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 생소지를 소결하는 단계;로 이루어지며,

여기서 상기 중합체 첨가제는 중합된 단위로서, 중합체의 중량 기준으로 하나이상의 아크릴산, 메타크릴산 및 알칼리 금속과 그 암모늄염으로부터 선택된 산-함유 단량체 0.1-20중량%, 를 포함하는 1이상의 중합체로부터 선택되며; 그리고

상기 수성 세라믹 슬러리의 점도는 중합체 첨가제가 수성 세라믹 슬러리에 첨가된 다음 최소 24시간동안 최소 0.15-1.5이하 파스칼·초를 유지함을 특징으로 하는 세라믹 조성물을 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 제2견지에 의하면,

(a) 수성 세라믹 슬러리의 총중량을 기준으로 미네랄 매트릭스 물질 45-85중량%를 포함하여 이루어진 수성 세라믹 슬러리를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 수성 세라믹 슬러리에 중합체 첨가제를 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 0.05-10중량%를 첨가하는 단계;로 이루어지며,

여기서 상기 중합체 첨가제는 중합된 단위로서, 중합체의 중량을 기준으로 하나이상의 아크릴산, 메타크릴산 및 알칼리 금속과 그 암모늄염으로부터 선택된 산-함유 단량체 0.1-20중량%, 를 포함하는 1이상의 중합체로부터 선택되며; 그리고

상기 수성 세라믹 슬러리의 점도는 중합체 첨가제가 수성 세라믹 슬러리에 첨가된 다음 최소 24시간동안 최소 0.15-1.5이하 파스칼·초를 유지함을 특징으로 하는 수성 세라믹 슬러리를 안정화하는 방법이 제공된다.

이하, 본 발명에 대하여 설명한다.

본 발명의 공정은 위생기구 및 욕실과 부엌 내장재와 같은 마감된 물품을 형성하는데 사용하기 적절한 세라믹 조성물을 제조하기에 유용하다. 본 발명자는 생소지 조성물을 배합하는데 선택된 중합체 첨가제를 사용함으로써 높은 고형분 세라믹 슬러리의 유동 특성을 안정화 및 제어하고(점도 및 혼합물 균질화등), 따라서 세라믹 슬러리의 이동과 가공을 방해하지 않으면서 동시에 마감된 세라믹 물품에 증진된 강도와 효능 특성을 제공한다는 것을 발견하였다.

본 명세서에서 사용된, 용어 "알킬(메트)아크릴레이트"는 그 상응하는 아크릴레이트 에스테르 혹은 메타크릴레이트 에스테르를 의미하며; 이와 유사하게, 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴산 혹은 메타크릴산 및 에스테르 혹은 아미드와 같은 이에 상응하는 유도체를 의미한다. 본 명세서에서 사용된, 모든 퍼센트는 달리 언급되지 않는한, 포함된 중합체 혹은 조성물의 총중량에 기초한 중량 퍼센트(%)를 나타낸다. 본 명세서에서 사용된 용어 "공중합체"는 2이상의 다른 단량체로된 단위를 함유하는 중합체 조성물을 의미한다. 본 명세서에서 사용된 "에멀젼-형태 중합체"는 에멀젼 중합 기술에 의해 제조된 물-불용성 중합체를 의미한다. 본 명세서에서 사용된, "유리전이온도" 혹은 "Tg"는 유리질 중합체가 중합체 사슬의 분절 이동(segmental motion)을 유지할 온도 이상을 의미한다.

본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 중합체 첨가제는 전형적으로는 Tg가 -50-+ 90°C이고, 바람직하게는 -50-+ 50°C이다. 상기 중합체의 Tg는 예를 들어, 차등 주사 열량계(DSC)를 포함한 여러 기술에 의해 측정될 수 있다.

본 발명에 유용한 중합체 첨가제는 전형적으로는 중량 평균 분자량(Mw)가 30,000-2,000,000, 바람직하게는 50,000-1,000,000, 그리고 보다 바람직하게는 100,000-500,000이다. 중량 평균 분자량은 포함된 중합체 조성물에 대하여 적당한 공기 중합체 표준을 사용하여 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 분석함에 기초한 것이다.

이론에 근거한 것은 아니나, 본 발명자는 본 발명의 경우에, 아크릴산 혹은 메타크릴산 단량체 단위 0.1-20%를 함유하는 중합체가 결과 생소지 조성물에 개선된 강도를 제공할 수 있음과 동시에 세라믹 물품 형성의 여러 단계를 통하여 가공을 돋는 제어되고 이로운 유동학적 특성을 갖는 세라믹 입자 슬러리를 제공할 수 있다고 믿는다.

상기 중합체 첨가제는 중합에 대해 알려진 통상의 방법중 어떠한 것에 의해 제조될 수 있다: 별크, 서스펜션, 용액 혹은 에멀젼 기술. 물-불용성 비닐 중합체가 특히 바람직하며; 에멀젼-형태 중합체는 가공도중 중간체뿐만 아니라 결과 생소지 조성물의 습도에 대한 불감성을 제공하므로 특히 바람직하다.

본 발명의 방법에 유용한 바람직한 중합체 첨가제는 예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 2차 부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 네오펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헬틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 보닐 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 미리스틸 아크릴레이트, 펜타데실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 보닐 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 미리스틸 메타크릴레이트, 펜타데실

메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 에이코실 메타크릴레이트 및 베헤닐 메타크릴레이트와 같은 ( $C_1-C_{22}$ )알킬(메트)아크릴레이트 에스테르로부터 형성된 아크릴 중합체 및 공중합체를 포함한다. 바람직한(메트)아크릴레이트 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트 및 라우릴 메타크릴레이트를 포함한다.

본 발명에 유용한 중합체 첨가제는 중합된 단위로서, 하나이상의 아크릴산, 메타크릴산 및 알칼리 금속과 그 암모늄염으로부터 선택된 하나 이상의 산-함유 단량체 0.1-20%, 전형적으로는 20%이하, 바람직하게는 0.5-15%, 보다 바람직하게는 1-10%, 그리고 가장 바람직하게는 2-5%를 포함한다. 아크릴산 혹은 메타크릴산 단량체 유니트에 부가하여, 이타콘산, 말레산, 퓨마르산 및 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 및 칼륨) 및 그 암모늄염과 같은 다른 산-함유 단량체 최대 10%가 존재할 수 있다. 바람직한 산-함유 단량체는 아크릴산 및 이에 상응하는 알칼리 금속 및 그 암모늄이다.

본 발명에 유용한 중합체 첨가제는 임의로 중합된 단위로서, 하나이상의 비닐 혹은 비닐리덴 모노방향족 단량체 0-70%, 바람직하게는 15-65%를 포함한다. 적절한 비닐 혹은 비닐리덴 모노방향족 단량체는 예를 들면, 스티렌 및 하나이상의 ( $C_1-C_4$ )알킬 라디칼, 히드록실 라디칼, 염소 원자 혹은 브롬 원자를 갖는 방향족 고리상에 치환된 스티렌을 포함한다. 바람직하게는 상기 비닐 혹은 비닐리덴 모노방향족 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, 클로로스티렌 혹은 비닐 폐놀이며, 보다 바람직하게는 스티렌이다.

본 발명에 유용한 바람직한 중합체 첨가제는 중합된 단위로서, 최대 약10%의 하나이상의 다른 공중합가능한 단량체를 포함할 수 있다. 적절한 다른 공중합가능한 단량체로는 예를 들면, 부타디엔, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트, ( $C_3-C_6$ )에틸렌계 불포화 카복시산의 아미드, 질소를 하나 혹은 2개의 ( $C_1-C_4$ )알킬기, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 N-메틸올(메트)아크릴아미드로 치환시킨 ( $C_3-C_6$ )에틸렌계 불포화 카르복시산의 아미드, 를 포함한다.

바람직하게는 본 발명의 중합체 첨가제는 예를 들면, (i)하나이상의 ( $C_1-C_{22}$ )알킬(메트)아크릴레이트 단량체 25-98%, (ii)하나이상의 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 선택된 산-함유 단량체 0.1-20%, (iii)메타크릴산외에 하나이상의 ( $C_4-C_6$ )에틸렌계 불포화 카르복시산 0-10%, 및 (iv)하나이상의 불포화 비닐 혹은 비닐리덴 모노방향족 단량체 0-70%,로 이루어진 중합체를 포함한다. 보다 바람직하게는 상기 중합체 첨가제는 중합된 단위로서 (i)하나이상의 ( $C_1-C_8$ )알킬(메트)아크릴레이트 단량체 30-80%, (ii)하나이상의 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 선택된 산-함유 단량체 1-10% 및 (iii)하나이상의 불포화 비닐 혹은 비닐리덴 모노방향족 단량체 15-65%,를 포함하는 중합체에 기초한다. 바람직하게는 상기 산-함유 단량체는 아크릴산이고 불포화 비닐 혹은 비닐리덴 모노방향족 단량체는 스티렌이다.

본 발명의 방법에 유용한 원료 미네랄 매트릭스 물질은 예를 들면, 세일, 석기 클레이, 타일 점토, 조질 보오크사이트, 조질 남정석(kyanite), 천연 볼 클레이(ball clay), 벤토나이트, 볼 클레이, 고령토, 소성 고령토, 정제 벤토나이트, 피로필라이트, 활석, 장석(feldspar), 실리카, 하석 섬장암(nepheline syenite), 월라스토나이트, 스포듀민(spodumene), 글라스 샌드(glass sand), 플린트(flint)(석영), 남정석, 보오크사이트, 지르콘, 루타일, 크롬 광석, 돌로마이트, 알루미나, 지르코니아, 지르코네이트(zirconates), 실리카, 티타니아, 티타네이트(titanate), 코어디어라이트(cordierite), 철 산화물, 페라이트 및 카올리나이트(kaolinite)를 포함한다. 바람직한 미네랄 매트릭스 물질은 하나이상의 석기 점토, 타일 클레이, 천연 볼 클레이, 볼 클레이, 장석, 실리카, 플린트 및 페라이트로부터 선택된다.

임의로, 상기 원료 미네랄 매트릭스 물질은 예를 들어, 분산제, 비활성 충진제, 안료 및 가공 보조제(분무 건조 보조제, 윤활제 및 성형 릴리이스제등)와 같은 다수의 목적으로 이 기술분야에 잘 알려진 통상의 보조제와 혼합될 수 있다.

전형적으로, 분산제는 예를 들어, 수성 슬러리와 같은 운반 매체내에 미네랄 매트릭스 물질을 분산하고 서스펜드하는데 사용된다. 분산제가 사용될 때, 상기 수성 슬러리 혼합물을 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 음이온성 분산제를 0.01-2% 그리고 바람직하게는 0.1-1%를 포함하여 이루어진다. 적절한 음이온성 분산제는 예를 들면, 폴리아크릴산, 아크릴산/말레산 공중합체, 라우릴 술페이트, 도데실벤젠술포네이트, 피로포스페이트, 및 암모늄, 및 알킬리 금속(칼륨 및 나트륨)염과 같은 그 수용성 염을 포함한다.

통상의 안료(착색제)는 무기 미네랄(예를 들어, 카드뮴, 크로메이트, 철 블루, 코발트 블루 및 울트라마린 블루와 같은)을 포함한다. 덧붙여서, 이같은 통상의 보조제는 세라믹 조성물의 제조시 후단계, 예를 들면, 미립자 물질 혼합물의 제조도 중될수 단계 혹은 압축 단계 일부에서 간편하게 첨가될 수 있다.

임의의 보조제는 존재시 하나이상의 분산제, 비활성 충진제, 안료 및 가공 보조제로부터 선택된 보조제를 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 전형적으로 0.05-50%, 바람직하게는 0.1-20%, 그리고 보다 바람직하게는 0.5-10% 첨가한다.

상기 세라믹 조성물은 통상의 수단(볼-밀링 혹은 교반등)에 의해 미분 형태로 원료 미네랄 매트릭스 물질을 전환하고 상기 파우더된 매트릭스 물질을 통상의 분산제(폴리아크릴레이트염 혹은 나트륨 피로포스페이트등)의 존재하에 물에 분산시킴으로써 혼합물을 전형적으로는 슬러리 형태로 제조할 수 있으며; 임의로 무기 안료 첨가제를 상기 혼합물 제조시 포함할 수 있다. 상기 슬러리 혼합물은 슬러리 혼합물의 총중량을 기준으로 미네랄 매트릭스 물질을 전형적으로는 45-85%, 바람직하게는 50-80%, 그리고 보다 바람직하게는 60-75% 함유한다. 전형적으로 그런 다음 슬러리를 어떠한 통상의 혼합 방법(기계적 교반, 혼련 혹은 볼밀링등)에 의해 중합체 첨가제와 혼합한다. 상기 슬러리 혼합물은 미네랄 매트릭스 물질의 총 중량을 기준으로 중합체 첨가제를 전형적으로 0.05-10%, 바람직하게는 0.1-5%, 보다 바람직하게는 0.2-3%, 그리고 가장 바람직하게는 0.5-2% 포함한다. 결과 슬러리 혼합물을 탈수하고, 이후 생소지로 압축시키기 위하여 분무 건조 유니트, 슬립주조 몰드 혹은 필터 프레스 장치로 이동시킬 수 있다. 바람직하게는 상기 슬러리 혼합물은 슬립주조 몰드로 이동한 다음 배수하고 경화하여 생소지를 형성한다.

상기 슬립주조 단계는 예를 들어, 온천, 카운터탑, 욕실 내장재, 부엌 내장재 및 위생기구와 같은 마감된 산물로서 사용하기에 적절한 원하는 성형된 물품 구조내 생소지를 생성한다.

탈수된 세라믹 슬러리의 압축에 유용한 추가로 적절한 방법은 예를 들면, 건조 프레싱, 이소스태틱(isostatic) 프레싱, 압출 및 지거링(jigging)를 포함한다.

상기 생소지는 전형적으로는 가압 조건(전형적으로는 최소 3.5MPa(500psi) 그리고 보다 바람직하게는 13.8MPa (2,000psi) 내지 345MPa(50,000psi))하에 형성(압축)되며, 임의로 건조 단계를 거쳐 잔류 습기를 제거한 다음, 킬른(전형 온도 1100-1500°C)에서 소결 단계를 수행하여 세라믹 산물을 제조한다

본 발명의 몇몇 견지를 하기 실시예에 상세히 기술한다. 모든 비, 부 및 퍼센트(%)는 달리 언급되지 않는한, 중량을 나타내며, 사용된 모든 반응물은 달리 언급되지 않는한 우수한 상업적 품질의 것이다.

### 실시예 1-세라믹 혼합물 슬러리 제조 절차

pH가 6.0(20-25°C)인 미네랄 매트릭스 물질(볼 클레이, 페라이트 및 플린트)의 수성 슬러리(고형분 74%)를 출발 물질(슬러리 A)로 사용하여 세라믹 생소지를 제조하였다. 슬러리 A의 출발 점도는 20-25°C 및 32°C(90°F)에서 측정하였다:스핀들 #4, 60rpm에서 1.400Pa · s(1400cP); 및 스핀들 #3, 100rpm에서 0.806Pa · s(806cP)이었다. 상기 점도를 Brookfield 프로그램화 Rheometer를 사용하여 측정하였다.

상기 수성 슬러리의 5개 시료를 미네랄 매트릭스 물질의 중량기준으로 분산제(폴리아크릴산, 암모늄염) 0.1%로 각각 처리하고 24시간동안 볼밀링에 의해 혼합후, pH와 점도값을 측정하였다: 평균 pH는 6.2이었으며; 20-25°C에서 평균 점도(스핀들 #3, 60rpm)는 0.396( $\pm 0.033$ )Pa · s; 그리고 32°C에서 평균 점도(스핀들 #3, 100rpm)는 0.262( $\pm 0.024$ )Pa · s였다.

### 실시예 2-슬러지 안정성(유동성) 평가

5개의 중합체 첨가제가 실시예 1에 기술한 세라믹 입자 슬러리의 점도를 안정화하고 제어하는데 유용한지에 대하여 평가하였다. 중합체 첨가제 #3에 혼합된 소디움 라우릴 숤페이트와 에톡시화 옥틸페놀 계면활성제(6%)를 포함하는 것을 제외하고는 이들 중합체 첨가제를 소디움 도데실벤젠술포네이트 계면활성제 0.1-2%(중합체 고형분 기준)를 함유하는 수성에 멀젼(중합체 고형분 45-55%)으로서 제공되었다.

중합체 1: 부틸 아크릴레이트 85%, 메틸 메타크릴레이트 12%, 메타크릴산 1.6%, 에틸렌우레아메타크릴레이트 1%로된 에멀젼 중합체( $T_g = -26^\circ\text{C}$ )

중합체 2: 부틸 아크릴레이트 65%, 메틸 메타크릴레이트 34%, 메타크릴산 0.8%로된 에멀젼 중합체

중합체 3: 에틸 아크릴레이트 96% 및 메틸올화 아크릴아미드 4%로된 에멀젼 중합체

중합체 4: 에틸헥실 아크릴레이트 33%, 스티렌 63%, 아크릴산 4%로된 에멀젼 중합체( $T_g = +40^\circ\text{C}$ )

중합체 5: 부틸 아크릴레이트 76%, 스티렌 19%, 아크릴산 3.5% 및 이타콘산 1.5%로된 에멀젼 중합체.

실시예 1에 기술된 분산제를 함유하는 수성 세라믹 슬러리의 5개의 별개 시료를 미네랄 매트릭스 물질의 중량을 기준으로 중합체 첨가제(중합체 1-5) 0.5%로 처리하였다. 슬러리 A(실시예 1) 147g과 분산제 용액(수용액내 35%) 0.3g을 혼합후 볼밀링하여 세라믹 슬러리 시료를 제조하였다. 그런 다음 볼밀처리된 슬러리에 중합체 첨가제 에멀젼(수성 에멀젼 45-55%) 1.0-1.2g을 첨가후, 24시간동안 롤링 교반함으로써 혼합하여 슬립 시료를 제조한 다음, pH와 점도값을 측정하였다. 평균 pH값은 원 세라믹 슬러리 함유 분산제로부터 변하지 않았다; 그 점도 데이터는 하기표 1에 요약하였다.

[표 1]

중합체#를 갖는 슬러리	20-25°C에서의 점도( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )	32°C에서의 점도( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
1(0.5%)	4.000	3.085
2(0.5%)	0.960	0.589
3(0.5%)	겔화	겔화
4(0.5%)	0.400	0.269
5(0.5%)	0.360	0.320

세라믹 슬러리의 유동성은 슬러리를 원 상태로부터 최종 마감된 세라믹 물품내로 전환시킴을 통해 슬러리의 만족스러운 취급 및 가공을 얻게끔 하는 주위 온도( $20-25^\circ\text{C}$ )에서 최소 0.15 및  $1.5\text{Pa} \cdot \text{s}$ ( $150-1500\text{cP}$ )이하의 점도에 의해 전형적으로 특징화된다. 바람직하게는 여러가지 양의 첨가제(생소지 강도 및 기타 취급 특성을 향상시키는 바인더등)는 그 점도가  $0.2-1.0\text{Pa} \cdot \text{s}$ ( $200-1000\text{cP}$ ), 그리고 보다 바람직하게는  $0.3-0.6\text{Pa} \cdot \text{s}$ ( $300-600\text{cP}$ )이며; 상기 점도는 주위 온도 및 승온, 예를 들어  $32^\circ\text{C}$ ( $90^\circ\text{F}$ ) 모두에서 전술된 범위내가 바람직하다. 본 발명에서 점도값을  $20-25^\circ\text{C}$ 에서 60rpm, 스픬들 #3 혹은 #4; 및  $32^\circ\text{C}$ 에서 100rpm, 스픬들 #4에서 측정하였다.

예를 들어, 세라믹 슬러리는 제조공정의 다음단계(분무 건조, 슬립 주조 몰드 혹은 필터 프레스 유니트)로 공급됨에 따라 혼합 혹은 저장 유니트내에 전형적으로 유지되며; 이 단계에서 슬러리의 점도는 확장된 기간(최소 24시간, 바람직하게는 최소 48시간, 그리고 보다 바람직하게는 최소 1주)동안 유지될 수 있으며, 따라서 슬러리의 펌프처리 및 이동을 용이하게 한다.

생소지 특성을 증가시키기 위한 바인더로서 사용된 첨가제의 존재는 세라믹 슬러리의 취급 특성에 현저한 영향을 미치지 않는 것이 바람직하다. 상기표 1로부터, 중합체 첨가제 #2,#4 및 #5는 이들 요건(모두 중합된 아크릴산 혹은 메타크릴산 단량체 유니트를 포함함)을 만족시키는데 반하여, 중합체 첨가제 #1 및 #3(중합된 아크릴산 단량체 유니트를 전혀 함유하지 않음)은 슬러리와 비양립되거나(슬러리 #3의 겔화) 혹은 페이스트 혹은 풀과 유사한 매우 높은 점도를 생성하는 것을 확인할 수 있다.

중합체 첨가제중 3가지에 대하여 나아가 개선된 수준의 첨가제(미네랄 매트릭스 물질의 중량기준으로 0.75%-1.0%)에서 측정하였다; 점도 데이터를 하기표 2에 요약하였다. 중합체 첨가제 #2의 개선된 사용 수준이 바람직하지 않은 점도를 낳는다고 하여도, 중합된 아크릴산 유니트를 함유하는 2가지 중합체 첨가제(#4 및 #5)는 원 슬러리의 점도( $20-25^\circ\text{C}$ 에서 약  $0.4\text{Pa} \cdot \text{s}$ ( $400\text{cP}$ ) 및  $32^\circ\text{C}$ 에서  $0.26\text{Pa} \cdot \text{s}$ ( $260\text{cP}$ ))를 현저하게 증진시키지 않고 개선된 수준으로 세라믹 조성물내로 도입될 수 있다. 이는 이들 중합체 첨가제(생소지 특성을 증진시키는 바인더로서 유용)가 첨가제를 함유하는 세라믹 슬러리의 가공성에 악영향을 끼침없이 세라믹 조성물 제조 공정내로 성공적으로 도입될 수 있음을 입증한다.

[표 2]

중합체#을 갖는 슬러리	20-25°C에서 점도(Pa · s)	32°C에서의 점도(Pa · s)
2(0.75%)	4.500	3.657
4(1.0%)	0.620	0.423
5(1.0%)	0.415	0.327

상기 중합체 첨가제 #4 및 #5 함유 세라믹 입자 슬러리는 중합체 첨가제를 함유하지 않는 세라믹 입자 슬러리에 기초한 생소지보다 슬립주조 가공을 통하여 개선된 생소지 강도 및 내구성을 나타낼 수 있다. 중합체 첨가제 #4 및 #5에 기초한 생소지의 개선된 강도 및 내구성은 또한 마감된 세라믹 물품 제조시 주조, 연소(firing) 및 마감 단계동안 폐부산물에 감소된 손실을 낳는다.

### 발명의 효과

상기한 바에 따르면, 세라믹 입자 슬러리를 제조하는데 있어, 아크릴산 및/또는 메타크릴산 단량체 유니트 0.1-20%를 함유하는 중합체 첨가제를 사용함으로써 세라믹 생소지가 개선된 압분, 압분체 강도 및 압분체 밀도를 갖도록 유동학적 특성을 제어하고, 세라믹 입자의 높은 고형분 수성 슬러리의 점도를 제어하고, 싱크대, 온천, 욕실 내장재 및 위생 기구(sanitaryware)와 같은 마감된 세라믹 물품의 강도를 개선시킬 수 있다.