

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C03C 27/10
C09K 3/10

(45) 공고일자 1985년 10월 10일
(11) 공고번호 특허85-0001468

(21) 출원번호	특 1979-0002736	(65) 공개번호	특 1983-0001166
(22) 출원일자	1979년 08월 10일	(43) 공개일자	1983년 04월 29일
(30) 우선권주장	934348 1978년 08월 17일	미국(US)	
(71) 출원인	코오닝 글라스 워크스 클라른스 알. 페티 2세 미합중국 뉴욕주 코오닝		
(72) 발명자	다니엘웨인 코베트 미합중국 뉴욕주 비버데임스 백커로드 2알.디. 도날드 로이드 길 미합중국 뉴욕주 호스헤드 스톤니브루크 이스트 1245		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 강석주 (책자공보 제1110호)

(54) 뿔유리 현탁 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

뿔유리 현탁 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자기 씰링(ceramic sealing) 특히 유리 또는 다른 자제(磁製) 부품들을 씰링하는데 사용하는 후릿트(fritted) 뿔유리의 개량된 현탁조성물(solder glasses suspension)에 관한 것이다.

뿔유리 현탁조성물은 자제부품 예를들면 전기기구용 유리외피, 텔레스코프 경면(mirror blank)의 유리자제부품, 전기회로 자제기재(磁製基材) 등으로 이루어진 여러가지 조립품의 제작에 사용되어 왔다. 이러한 현탁조성물은 다량의 후릿트 뿔유리와, 뿔유리와 씰링될 자제부품 사이를 씰링하기 위해 연소시키는 공정중에 소거(燒去)되는 소량의 열분해성 유기전색제(vehicle)로 이루어지며 페이스트 상태로 제조된다.

뿔유리 현탁 조성물을 가장 필요로 하는 용도의 하나는 텔레비전 수상관등에 사용되는 음극선관외피의 제조에 사용되는 것이다. 이러한 외피는 유리꺄대기 부분과 유리면 플레이트 또는 펜널부분을 같이 씰링하므로서 제작된다. 뿔유리 현탁조성물을 저장기로부터 연속리본 또는 비드형태로 오리피스를 통하여 압출시켜, 펜널과 꺄대기상에 있는 적어도 하나의 교배(mating) 표면으로 공급시키고, 이들 부품들을 결합하여 원소시키면 용융된 뿔유리로 기계적으로 강하고, 높은 유전(誘電) 강도의 용봉된 조인트(joint)가 이루어진 일체화된 조립품이 제조된다.

이러한 용도 및 유사한 용도에 사용함에 있어서, 뿔유리 현탁조성물용 열분해성 유기전색제는 통상적으로 셀룰로즈 접착제와 그 접착제의 유기용매 예를들면 니트로셀룰로즈 접착제와 아밀 아세테이트 용매로 이루어져 있다. 밀봉할 기부상에 조절 분배되기에 알맞은 페이스트 점도를 갖는 현탁조성물을 얻기 위해서는 통상적으로 유기전색제 1부에 대해 후릿트 유리 약 10내지 15중량부가 가해진 후릿트 뿔유리가 사용된다.

텔레비전 산업에서 이러한 형태의 현탁조성물이 널리 보급되어 오랫동안 사용되어 왔으나, 그러한 사용에 있어서 몇가지 문제점이 남아 있다. 문제점의 하나는 시간이 경과하면 이러한 현탁물은 유리 와 전색제 성분으로 각기 분리되는 경향이 있어 사용전 또는 도중에 제혼합이 필요한 것이다.

다른 문제로서는 이러한 현탁조성물의 점도가 비교적 단시간에 걸쳐 상당히 변화될 수 있다는 것이다. 현재 사용되고 있는 현탁조성물의 분배시스템에 있어서는, 분배속도가 현탁조성물의 점도에 의하여 직접적으로 영향을 받으므로 기부위에 현탁조성물이 균일하고 재현성이 좋게 압출되기 위해서는 분배장치를 자주 조절할 필요가 있다. 또한 통상적으로 숙성(aging)시에 일반적으로 야기되는 점도저하로 인하여 기부상에 도포된 현탁조성물이 새김(sagging) 또는 유동되어, 그 결과 밀봉부의 외관이 나빠지고 기계적강도가 저하된다. 이러한 단점들은 현재 사용되는 뿔유리 현탁조성물의 유용수명을 현저히 단축하여 통상적으로 몇시간 또는 최대로 며칠간 유용하다. 따라서 이러한 현탁조성물은 빨리 사용할 수 있는 비교적

소규모배지로서 사용직전에 제조한다.

본 발명의 주목적은 장기간 유용하며 시간이 경과해도 안정한 분배특성을 가진 개량된 뿔유리 현탁조성물을 제공함에 있으며 더 나아가서 뿔유리 현탁조성물의 수명을 몇시간에서 몇개월 이상으로 연장하는 방법을 제공함에 있다.

본 발명의 방법에 따르면, 통상적인 형태의 뿔유리 현탁조성물에 겔화제(gelling agent)를 가하여 겔화된 구조가 되도록 함으로써 상기 현탁조성물의 보존수명을 현저하게 연장시킨다. 겔화제는 중력하에서 침강이나 새김이 거의 없는 현탁조성물로 만들기엔 충분한 양을 가한다. 침강이란 종래의 뿔유리 현탁조성물 보관중에 일어나는 후릿트 유리로부터의 유기 전색제의 분리현상을 의미한다. 새김은 종래의 뿔유리 현탁조성물이 썰링 표면에 도포된 후 일어나는 현탁조성물의 유동을 의미한다.

통상적 형태의 뿔유리 현탁조성물에 적당한 겔화제를 첨가하면, 가역적인 겔 특성을 가지는 현탁조성물이 제공될 수 있다. 보관중에 일어나는 비유동상태 또는 겔화된 상태에 있어서는, 상기 현탁조성물이 중력하에서도 침강되지 않기 때문에 후릿트유리와 유기 전색제 성분의 분리가 거의없이 장기간 보관할 수 있다.

현탁조성물이 재혼합 또는 조제에 의하여 중단된 후에 일어나는 유동상태에서는, 현탁조성물이 비교적 유동적이며 쉽게 압출된다. 끝으로, 조제후 곧 재현되는 겔화 상태에서는 현탁조성물이 중력하에서도 침강되지 않음은 물론 새김되지 않으므로, 압출된 현탁조성물의 변형 또는 분리가 방지된다.

본 발명에 따라 제공된 겔화된 뿔유리 현탁조성물의 필수성분은 셀룰로즈 접착제 및 이 접착제용 유기용매로 이루어진 유기 전색제와 다량의 후릿트 뿔유리이다. 이들 전색제와 뿔유리 성분들은 통상적인 것이며, 상기한 바와같이 자제부품들의 썰링을 하기 위해 선행기술에서 사용되는 여러가지 뿔유리와 유기전색제 계통의 어떤 것이나 포함된다.

이들 후릿트유리와 전색의 성분외에, 뿔유리 현탁조성물은 유리-유기전색제 현탁조성물에 겔화된 구조를 갖도록 하는 겔화제를 더욱 포함한다. 겔화제의 양은 특정한 용도에 따라 조절될 수 있으나 중력하에서 현탁조성물이 거의 침강 및 새김되지 않도록 하는 최소한의 충분량이 존재하여야 한다.

본 발명에 유용한 겔화제는 썰링공정이나 최종적으로 얻어지는 밀봉물의 기계적강도에 좋지 않은 영향을 주는 것이 아니어야 한다. 이 겔화제는 증발성 또는 열분해성을 지니거나 또는 썰작용에 나쁜 영향을 미치지 않는 형태로 밀봉물중 남아 있을 수 있다.

밀봉물의 전기적 성질이 중요한 텔레비전과 그의 관련 용도에 있어서는, 겔화제가 환원연소(reduction burnout)되어서는 안된다. 환원연소란 것은 썰링중 뿔유리의 산화물성분 하나이상의 화학적 환원으로, 밀봉면에 환원적 조건이 존재할 때 발생하는 것을 의미한다. 어떤 용도에는 허용될 수 있으나, 환원연소로 밀봉물의 절연강도가 감소되며, 따라서 텔레비전 수송관에서 처럼 밀봉물을 통하여 고전압이 걸릴 수 있는 경우에는 바람직하지 못하다.

가장 좋은 겔화제는 후릿트-전색제 혼합물에서 아주 작은 양으로 존재하면서 강하며 비교적 영구적인 겔화성을 가지는 것들이다. 소량의 첨가로 연소현상 또는 현탁조성물 또는 생성된 밀봉물의 다른 성질에 대한 불리한 영향을 감소시킨다.

유기 및 무기 겔화제가 선행기술에서 사용된 것과 같은 셀룰로즈 기본 유기전색제를 함유하는 현탁조성물의 권화에 유용하다는 것이 확인되었다. 이러한 겔화에 사용되는 무기 제제중에는 물, 콜로이드 실리카 및 벤토나이트, 카오리나이트와 아타팔가스 클레이와 같은 알루미늄 실리케이트 클레이가 있다. 콜로이드 실리카와 클레이는 점도증가에 의하여 겔화하며 반면에 물은 응결시켜 겔을 형성한다. 이와같은 현탁조성물을 통상적으로 응결시켜 겔화시키는 유기제제는 메탄올, 아세트산, 레시틴 및 응결 계면활성제가 있다. 바람직한 겔화제로는 플루오로카본 계면활성제, 라우릴설페이트를 기본으로 한 계면활성제, 계면활성 유기 티탄화물과 같은 응결 계면활성제가 있으며 특히 후자가 바람직하다.

뿔유리 현탁조성물에 있어서는 가연적인 겔화성질이 바람직한데 그 이유는 현탁조성물을 유체로서 분배시킬 수 있고, 한편 현탁조성물이 기부상에 도포된 후 현탁조성물이 유동하는 것을 방지하기 때문이다. 유리섬유에 피막을 도포함에 있어 이러한 성질이 바람직하다는 것은 예를들면 웡 등(Wong et al.)의 미합중국 특허 제3,553,768호에 기재되어 있다.

가역적 겔의 특성을 가지는 현탁조성물을 사용하면, 그 모양을 거의 무기한으로 유지하는 비드(bead)를 썰링 표면위에서 압출시킬 수 있다. 그러므로, 이러한 현탁조성물을 사용하는 썰링공정에서 대체로 선행기술에 따라 밀봉된 자제조립품에 비해 월등한 성능과 미관을 갖는 밀봉된 자제조립품이 제조될 것으로 기대할 수 있다. 중력에 의한 침강을 방지하도록 점도를 증가시키기 위해 특정 후릿트-전색제 혼합물에 가하는 겔화제의 양은 선택되는 겔화제, 현탁조성물중의 후릿트 유리 및 전색제의 상대량 및 사용된 특정 전색제 시스템에 따라 결정된다. 여러가지 다른 셀룰로즈 접착제가 이들 전색제 시스템에 사용될 수 있으며 그 예로는 니트로 셀룰로즈, 메틸셀룰로즈, 하이드록시 프로필 셀룰로즈 및 그들의 혼합물이 있다. 마찬가지로 셀룰로즈 접착제를 용해시킬 수 있는 여러가지 용매로는 아밀 아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸아밀 아세테이트, 에틸헥실아세테이트, n-부틸아세테이트, 이소부틸아세테이트, 2급 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 및 그들의 혼합물이 있다.

가장 광범하게 사용되는 전색제시스템은 통상 니트로 셀룰로즈 접착제를 함유하며, 니트로 셀룰로즈와 아밀아세테이트를 필수적으로 함유하는 전색제를 예로 들 수 있다. 후자의 전색제에 있어서는, 전색제 1 중량부에 대하여 후릿트 뿔유리 10 내지 15중량부를 함유하는 현탁조성물이 통상적으로 사용된다. 셀룰로즈 기본 시스템에 겔을 형성시키는 겔화제의 종류로는 아래표에 기재된 바와같이 통상적인 니트로셀룰로즈-아밀아세테이트계의 겔형성에 사용되는 여러가지 겔화제가 있다. 표에는 사용되는 겔화제의 타입을 기재하고, 현탁조성물을 유용한 정도로 겔화시키는데에 적합한 겔화제의 대략 첨가량을 전색제에 대한 중량%로 나타내고, 현탁조성물에 대한 겔화제의 1차적 효과와 몇몇 경우에서 현탁조성물을 연소시켜 용

응밀봉물을 형성하는 것을 나타낸다.

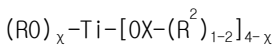
표에 표시된 각 경우에 있어서, 겔화제가 가해진 현탁조성물은 유기전색제 1중량부에 대해 약 12.5중량부의 후릿트 땀유리를 함유한다. 유기 전색제는 1.2중량부의 니트로 셀룰로즈와 98.8중량부의 아밀아세테이트 용매의 필수성분으로 이루어진다.

[표]

결 화 제	땀유리 현탁조성물 겔화제		
	침가량(전색제에 대한 중량 %)	현탁조성물에 대한 효과	연소시효과
H ₂ O	-1.0%	응 결	완전연소
베 란 울	-0.5%	응 결	완전연소
계면활성 유기티탄에이트	-0.1-0.3%	강 환 응 결	연소잔류
라우릴설페이트 계면활성제	-0.1%	응 결	연소잔류
클루오로카본 계면활성제	-0.5%	응 결	연소잔류
옥세틸리미우화물	-0.2-1.0%	응 결	완전연소
반인톨로이드셀리카	-0.5-1.0%	점 도 증 가	연소잔류
아 세 프 산	-0.5%	응 결	
아라톤가스클레이	-0.5-2.0%	점 도 증 가	
리 시 틴	-0.5-1.0%	응 결	

물론 상기 표의 겔화제는 현재 본 분야에서 사용되고 있는 땀유리 현탁조성물을 겔화시키는 여러가지 제제들을 예시하고 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

셀룰로즈 함유 유기전색제를 포함하는 현탁조성물과 병용할 수 있는 바람직한 겔화제로는 일반적으로 석유화학 기술에서 티탄에이트 카플링제로 알려진 계면활성 유기티탄에이트들이 있다. 이들 바람직한 카플링제는 다음 일반식을 갖는다.



상기식에서

RO는 2내지 10개의 탄소원자의 옥시아세테이트기 또는 알콕시 또는 아릴옥시기로 구성된 카플링기이며, Ti는 4가 티타늄이고,

x는 RO카플링기에 의하여 차지하는 티타늄결합부위의 수에 상응하게 1 또는 2이며,

OX는 카복시, 포스페이토 또는 파이로포스페이토 결합기이고,

R²는 6내지 20개의 탄소원자의 지방족 또는 방향족 탄화수소 골격(backbone)의 기이다.

티탄에이트 카플링제의 성질과 용도는 카플링제의 화학구조와 그 카플링제가 사용되는 시스템에 따라 광범위하게 변한다. 자기셀링에 사용되는 타입의 땀유리 후릿트-유기 전색제 현탁조성물에 있어서, 상기 카플링제는 응결 계면 활성제로서 작용하여 강하고 영구적인 겔화와 겔화되지 않은 현탁조성물과 유사한 재전단(reshear) 정도 (즉, 겔전단후의 정도)를 제공한다. 또한, 이들 제제로 겔화한 현탁조성물은 전단이 끝난 후 급속히 재겔화하여 분배된 비드의 중력에 의한 새깅이 실질적으로 일어나지 않는다.

가장 중요한 것은 현탁조성물의 재전단 정도가 시간의 경과에도 안정하다는 것이다. 이러한 정도 안정성은 침강에 대한 높은 내성과 더불어 겔화된 현탁조성물이 조제된 후 현탁조성물의 성질에 좋지 않은 변질을 일으키지 않고도 현탁조성물을 사용하기 까지 수개월간 저장할 수 있도록 한다. 따라서 압출에 의해 또는 바람직하게는 사용전에 잠깐 흔들어 주므로서 일어난 재전단 후, 저장된 현탁 조성물은 새로이 제조한 겔화된 현탁조성물과 거의 같은 분배특성을 나타낸다.

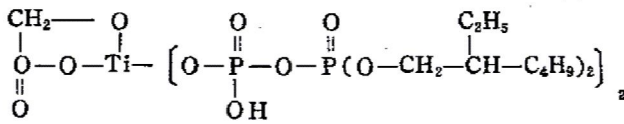
겔화된 땀유리 현탁조성물의 제조와 사용을 본 발명의 바람직한 태양을 나타내는 다음 실시예로서 더욱 상세히 설명한다.

[실시예 1]

겔화된 땀유리 현탁조성물에 사용되는 유기 전색제는 니트로셀룰로즈 접착제 1.2중량부를 약 98.8중량부의 아밀 아세테이트 용매에가하여 제조한다. 접착제용으로 선택되는 니트로 셀룰로즈는 약 12중량%의 질소를 함유하고 ASTM 규격 낙하구(falling ball) 시험방법으로 시험할 때 1500내지 2000초의 점도급수를 가지는 것으로 허클레스(Hercules) RS-형 니트로셀룰로즈(Hercules, Inc., Wilmington, Del 사에서 판매됨)이다. 용매의 온도는 약 25℃이며 접착제는 용액이 완전히 생성될 때까지 서서히 교반하면서 가한다.

그후에 약 0.30중량부의 티탄에이트 카플링제를 서서히 교반하며 전색제에 가한다. 이때, 티탄에이트 카플링제는 다음 구조식의 티타늄 디(디옥틸 파이로포스페이토)옥시아세테이트로서 켄리치 페트로케미칼 인코포레이티드(Bayonne, New Jersey)사에서 켄-리액트(Ken-React) 138S 티탄에이트 카플링제로서 용액

형태로 시판되는 것이다.



유기전색제중에 이 카플링제가 존재하여도 후릿트 유리가 없으면 그 점도에 충분한 영향을 주지 못한다.

유기전색제를 완전히 혼합한 후, 그 1중량부를 케도(planetary) 혼합기에 주입하고, 12.5중량부의 후릿트 뿜유리를 균일상의 전색제내 유리현탁조성물이 제조될 때까지 연속혼합하면서 서서히 가한다. 현탁조성물에 사용되는 후릿트 뿜유리는 약 15내지 30미크론의 평균입자크기를 가지며, 코오닝 글라스워크스(Corning, New York)사에서 코오닝 코오드(Corning Code) 7590 뿜유리로 시판되는, 실투현상을 갖는(devitrifiable) PbO-ZnO-B₂O₃ 뿜유리이다.

혼합직후의 이 현탁조성물의 점도는 티탄에이트 카플링제가 제외된 유사한 조성의 현탁조성물보다 현저히 높아지는 않는다. 따라서, 현탁조성물을 이 시점에서 저장용기나 분배용기에 쏟아 쉽게 옮길 수 있다. 그러나 혼합후 수시간내에는 현탁조성물의 외견점도가 증가하여 원래의 현탁조성물보다 현저히 높은 휴지(休止) 점도에 이르고, 혼합물은 높은 겔화구조물로 발전한다. 현탁조성물은 침강에 대해 높은 내성을 가지며 수일동안 정치후에도 현탁조성물로부터 전색제가 가볍게 분리될 뿐이다.

씰링 표면에 겔화된 현탁조성물을 적용시키는 것은 통상 현탁조성물을 예를들면 약 3분 간격동안 페인트 셰이커(shaker)상의 밀폐용기내에서 진탕하여 재전단시킨 후 재전단된 현탁조성물을 분배장치에 주입하여 행하는 것이 편리하다. 적합한 장치는 1인치 직경의 플란자(plunger)와 1/8인치 오리피스가 달린 50cc주사기(syringe)이다. 주사기 플란자에 약 40파운드의 압출력을 가하면 현탁조성물은 쉽게 이 오리피스를 통해 유리제품의 표면으로 압출되어 현탁조성물의 원동형 비드형태가 된다. 이리하여 형성된 압출된 비드는 정치시 용매가 분리되고 비드가 새겨되는 현상이 전혀 없는 탁월한 형태 안정성을 가진다.

상기한 압출시키기 전에 진탕시켜 재전단하는 단계는 바람직하기는 하나 본 발명에 따라 겔화된 뿜유리 현탁조성물을 분배시키는데에 필수적인 것은 아니다. 다른 방법으로는, 미리 재전단시키지 않고 주사기 분배기에 저장된 겔화된 현탁조성물 다량을 씰링표면에 직접 압출시킬 수 있다. 주사기로부터의 압출은 겔의 가진 힘을 능가하는 충분한 힘을 가해 시작되고, 그후 겔의 재전단은 현탁조성물이 압출 오리피스를 통해 통과될 때에 이루어진다. 재전단이 개시된 후 분배에 필요한 힘이 떨어져 진탕에 의하여 별개로 재전단시킨 혼합물을 압출시키기에 필요한 힘과 거의 동등하게 된다.

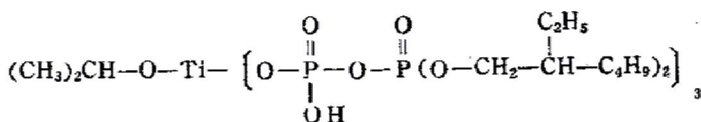
본 실시예의 뿜유리 현탁조성물의 연소 및 씰링 특성은 티타늄 디(디옥틸파이로포스페이트) 옥시아세테이트 카플링제가 제외된 유사한 현탁조성물의 것과 거의 동일한 것으로 밝혀졌다. 밀봉은 본 실시예의 현탁조성물 비드를 음극선관 깔대기의 씰링 가장자리에 도포시키고, 그 깔대기를 면판에 결합시키고, 통상적인 음극선관 씰링과정에 따라 수득된 조립품을 연소시켜 행한다. 얻어진 밀봉물은 음극선과 구(bulb)에 필요한 높은 절연강도를 나타내며, 밀봉부분의 시험으로 이 밀봉물은 환원연소에 의하여 일어나는 검은 착색이 없음을 나타냈다.

본 실시예에 따라 제조한 겔화된 뿜유리 현탁조성물의 숙성특성을 현탁조성물 시료를 장기간동안 보관한 후, 보관시킨 시료를 시험하여 일어난 분리정도, 시료의 재전단과 점도특성을 평가하여 시험한다. 6개월까지의 보관기간 후 개봉된 겔화된 현탁조성물 시료는 처음 수일간의 보관중에 일어난 가벼운 분리현상이상의 큰 전색제 분리는 없었다.

본 실시예에 따라 제조한 숙성된 현탁조성물시료의 재전단 점도특성은 보관된 시료를 상기 페인트 교반기상에서 3분간격의 교반으로 재혼합한 후 유리표면상에 시료를 압출하여 평가한다. 이 숙성된 시료의 압출에 필요한 힘은 새로 제조한 겔화된 시료의 압출에 필요한 힘과 비교하여 큰 차이가 없는 것으로 밝혀졌다. 통상 재전단된 숙성시료를 분배시키는데에 필요한 힘은 상기한 주사기 분배장치를 사용하여 약 30내지 45파운드 범위내이다. 따라서 이 숙성된 현탁조성물은 새로 제조한 현탁조성물이 적용되는 모든 씰링용도에 모든 점에 있어서 알맞다는 결론을 지을 수 있다.

[실시예 2]

상기 실시예 1에 기술된 공정에 따라 겔화된 뿜유리 현탁조성물용 유기전색제를 제조하되 티탄에이트 카플링제를 다음 구조식의 이소프로필 트리(디옥틸 파이로포스페이트) 티탄에이트인 티탄에이트커플링제 0.20중량부로 바꾼다.



이 카플링제는 캔리치 페트로 케미칼 인코포레이티드사(Bayonne, New Jersey)에서 켄-리액트(Ken-React) 38S 티탄에이트 카플링제로서 용액 형태로 판매 되고 있다.

유기전색제 1중량부에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 12.5중량부의 후릿트 코오닝 코오드(Corning Code) 7590 뿜유리를 전색제내 뿜유리의 균질 현탁 조성물이 얻어질 때까지 계속 혼합하면서 가한다. 혼합후 수시간내에 이 뿜유리 현탁조성물의 겔화가 일어난다.

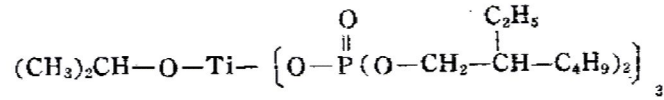
이 커플링제제를 사용하여 제조된 겔화된 현탁조성물은 실시예 1의 뿜유리 현탁조성물의 특성과 거의 동일한 침강 및 전색제분리내성을 나타낸다. 이 현탁조성물은 다소 더욱 쉽게 재전단되고 압출되는데 이는

아마도 비교적 적은 농도의 티타늄 카플링제를 사용하기 때문일 것이다. 통상 실시예 1에서 기술된 주사기 장치를 사용하여 이 현탁조성물을 분배하기 위하여는 약 30내지 35파운드의 분배력이 필요하다.

이 현탁조성물의 숙성된 시료의 재전단 점도 특성은 적어도 수개월간의 저장에도 매우 안정하다. 이 현탁조성물의 연소와 씰링특성은 텔레비전 관 밀봉용에 아주 만족할 정도이다.

[실시예 3]

겔화된 팜유리 현탁조성물용 유기전색제를 실시예 1에 기술된 과정에 따라 제조하되 티탄에이트 카플링제를 다음 구조식의 이소프로필 트리(디옥틸 포스페이트) 티탄에이트인 티탄에이트 카플링제 0.3중량부로 대체한다.



상기 카플링제는 켄리치 페트로케미칼 인코포레이티드사에서 켄-리엑트(Ken-React) 12티탄에이트 카플링제로서 액체형태로 시판된다.

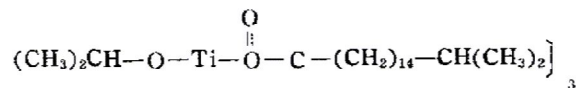
1중량부의 상기 전색제에 실시예 1과 마찬가지로 12.5중량부의 후릿트 코오닝 코오드(Corning Code) 7590 팜유리를 균질 현탁조성물이 얻어질 때까지 계속 혼합하면서 가한다. 이 현탁조성물의 겔화는 혼합후 수시간내에 일어난다.

상기와 같이 제조한 겔화된 현탁조성물은 침강과 전색제 분리에 대하여 우수한 내성을 나타내며 보관후의 재전단 점도특성이 비교적 일정하다. 겔화와 재전단 후 새로이 제조한 현탁조성물의 점도는 실시예 1에서 기술된 장치를 사용하여 압출시킬 때 필요한 25내지 30파운드의 분배력을 충족시킨다.

이 현탁조성물의 약간 낮은 분배점도는 사용한 티탄에이트 카플링제의 약간 약한 겔화특성의 결과로 믿어진다. 이 현탁조성물의 연소와 씰링 특성은 텔레비전관 씰링용도에 만족할 만한 것이다.

[실시예 4]

겔화된 팜유리 현탁조성물용 유기전색제를 실시예 1의 과정에 따라 제조하되, 티탄에이트 카플링제를 아래 구조식의 이소프로필 트리아소 스테아리올 티탄에이트인 티탄에이트 카플링제 0.3중량부로 대체한다.



상기 카플링제는 켄리치 페트로케미칼 인코포레이티드사에서 켄-리엑트(Ken-React) TTSE티탄에이트 카플링제로서 액체형태로 시판된다.

이 전색제 1중량부에 실시예 1과 마찬가지로 후릿트 코오닝 코오드(Corning Code) 7590 팜유리 12.5중량부를 가하여 균질 현탁조성물이 얻어질 때까지 계속 혼합하면서 가한다. 혼합후 수시간내에 현탁조성물의 겔화가 일어난다.

상기와 같이 제조한 겔화된 현탁조성물은 보관시 침강 및 전색제 분리에 대하여 우수한 내성을 나타낸다. 또한 이 현탁조성물의 재전단 점도 특성은 시간의 경과에도 매우 안정하다. 새로이 제조한 것과 보관된 상기 현탁조성물의 시료의 재전단 점도는 실시예 1에 기술된 장치를 사용하여 압출시킬 때 필요한 20내지 25파운드의 분배력을 충족시킨다.

이들의 낮은 분배력은 이 카플링제의 약간 더 약한 겔화특성에 의한 것이다. 이 카플링제를 함유하는 현탁조성물의 연소와 씰링특성은 텔레비전관 씰링용에 알맞는 것이다.

[실시예 5]

겔화된 팜유리 현탁조성물용 유기전색제는 실시예 1의 과정에 따라 제조하되 그 실시예에서 사용되는 티탄에이트 카플링제를 1.0중량부의 콜로이드 실리카겔화제로 대체 사용하는데, 이 겔화제는 케벳트 코오퍼레이션(Boston, Massachusetts) 제품의 케브-오-실(CAB-O-SIL) 발연 실리카로서 시판된다. 이 겔화제는 고전단 혼합기로 혼합물을 교반하면서 유기전색제에 서서히 가하여 분산시키고, 이때 전색제내에 실리카가 완전히 분산될 때까지 계속 합한다.

수득된 전색제 1중량부에 실시예 1에서와 같이 12.5중량부의 후릿트 코오닝 코오드(Corning Code) 7590 팜유리를 가하여 전색제내 유리의 균질 현탁조성물이 얻어질 때까지 계속 혼합하면서 가한다. 이 현탁조성물의 겔화는 혼합후 수시간내에 일어난다.

상기 기술한 바와같이 제조된 겔화된 현탁조성물은 보관시 침강 및 전색제 분리에 대한 우수한 내성을 나타내며, 분배를 위한 유동성 점도를 얻기 위해서는 진탕시킴으로써 전단시킬 수 있다. 이 현탁조성물을 사용하여 얻어진 압출비드는 좋은 형상을 유지하고 새김에 대한 우수한 내성을 나타낸다.

밀봉물을 형성시키기 위해 전색제를 소거하고 유리를 용융시킨 후 압출된 팜유리내에 실리카가 남아 있으나, 잔류 실리카로부터 인한 밀봉물의 전기적 또는 기계적 성질에 대한 악영향은 특이적인 것이 아니다. 따라서, 이 현탁조성물은 텔레비전관 밀봉과 관련용도에 아주 알맞다.

전술한 실시예들은 본 발명에 따라 제조한 겔화팜유리 현탁조성물에 의하여 나타나는 특성을 통상적 범위내에서 예시하고 있으나, 어떤 특별한 씰링용도에 알맞는 성질을 얻기 위해 현탁조성물의 조성 또는

조제를 변경시킴으로써 이러한 특성들을 쉽게 변화시킬 수 있음을 알 수 있을 것이다.

물론 이러한 뿔유리 시스템에서 겔화상태의 강도는 시스템내에 투입된 겔화제의 양 뿐만 아니라 함유된 뿔유리와 전색제의 상대량과, 어느정도는 현탁조성물의 온도 등에 따른다. 일반적으로 겔강도와 분배력은 겔화제의 사용량을 줄이거나, 비교적 약한 겔화제를 사용하거나, 정상 주위온도 이상으로 겔의 온도를 증가시키거나, 현탁조성물내 후릿트 뿔유리의 상대량을 감소시킴으로써 약화시킬 수 있다.

이러한 겔화된 뿔유리 현탁조성물의 이론적 특성은 복잡하고 아직 충분히 규명되지 못하였다. 그러나 점탄성, 의탄성(pseudoplastic) 및 요변성(thixotropic)의 여러가지 조합이 상기 티탄에이트 카플링제를 함유하는 시스템에서 관찰된다.

이들 티탄화물 함유 현탁조성물의 가장 바람직한 특성중의 하나는 유체의 유동을 개시하는데 필요한 응력으로 정의되는 항복응력이 비교적 낮다는 것이며, 이 항복응력 이하에서는 현탁조성물은 고체로서 작용한다. 이 항복응력은 전단에 의하여 쉽게 붕괴되나 정지시키면 빨리 회복되는 유기카플링으로 인해 셀룰로즈 접착제 분자를 통하여 발휘되는 입자간력으로부터 일어나는 것으로 추정된다. 이러한 원리는 이들 겔화시스템내에서 탁월한 비드형태 안정성을 부여하는 압출후 재겔화성질로 설명할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

셀룰로즈 접착제와 그의 유기용매로 주로 구성된 유기전색제(organic vehicle) 1중량부 ; 후릿트 뿔유리(fritted solder glass) 약 10내지 15중량부 ; 및 플루오로카본 계면활성제, 라우릴설페이트 계면활성제와 계면활성 유기티탄에이트 중에서 선택된, 전색제 중량에 대해 약 0.1중량% 이상의 겔화제로 이루어짐을 특징으로 하는, 가역적 겔특성을 갖는 뿔유리 현탁 조성물.