



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2021-0037866  
(43) 공개일자 2021년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C03C 8/14 (2006.01) B28B 11/04 (2006.01)  
C03C 8/18 (2006.01) C03C 8/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C03C 8/14 (2013.01)  
B28B 11/041 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0120311  
(22) 출원일자 2019년09월30일  
심사청구일자 2019년09월30일

(71) 출원인  
한국세라믹기술원  
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)  
(72) 발명자  
김진호  
서울특별시 강동구 성안로 170, 103동 508호 (길동, 에이치비골드빌)  
황광택  
서울특별시 송파구 양재대로 1218, 107동 1402호 (방이동, 올림픽선수촌아파트)  
한규성  
서울특별시 송파구 올림픽로 435, 204동 2403호 (신천동, 파크리오)  
(74) 대리인  
고길수

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **접촉각 특성 및 방오 특성이 우수한 유약층 형성을 위한 유약 조성물을 이용한 세라믹 타일의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서, Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말 2~10중량%와, 유리 프릿 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물 및 이를 이용한 세라믹 타일의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 높은 접촉각 특성에 의해 셀프클리닝(self-cleaning)이 가능한 유약층을 형성할 수 있고 방오(anti-stain) 특성이 우수한 유약층을 형성할 수 있다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*B28B 11/044* (2013.01)

*C03C 8/18* (2013.01)

*C03C 8/20* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서,

Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말 2~10중량%와, 유리 프릿 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 4

성형되어 1차 소성된 소지층 상부에 엔고베층을 형성하는 단계;

상기 엔고베층 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층을 형성하는 단계; 및

상기 유약층이 형성된 결과물을 2차 소성하는 단계를 포함하며,

상기 유약 조성물은,

Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말 2~10중량%와, 유리 프릿 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 유약층은 100~200 $\mu$ m의 두께로 형성하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 8**

제4항에 있어서, 상기 유약층은 84° 보다 높은 접촉각 특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조 방법.

**청구항 9**

제4항에 있어서, 상기 유약층은 6.0 GPa보다 높은 경도를 나타내는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 10**

제4항에 있어서, 상기 Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말은,

제1 용매에 카올린(Kaolin) 원료분말과 산(acid)을 첨가하여 pH 0.1~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성하는 단계;

금속 전구체를 제2 용매에 녹여 금속 전구체 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 금속 전구체 혼합용액과 상기 카올린 혼합용액을 혼합하고, 염기성 물질을 첨가하여 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하여 금속 전구체-카올린 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 금속 전구체-카올린 혼합용액을 증발기(Evaporator)를 이용하여 용매를 제거하고 세척하여 분말(powders) 수득하는 단계;

세척된 분말(Powders)를 건조하는 단계; 및

건조된 분말에 대하여 환원 가스 분위기에서 열처리하여 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말을 수득하는 단계를 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 금속 전구체는 Cu 질산염(Cu nitrate), Cu 황산염(Cu sulfate), Ni 질산염(Ni nitrate) 및 Ni 황산염(Ni sulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 염을 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서, 상기 금속 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 5~20중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 유약 조성물 및 이를 이용한 세라믹 타일의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 접촉각 특성에 의해 셀프클리닝(self-cleaning)이 가능한 유약층을 형성할 수 있고 방오(anti-stain) 특성이 우수한 유약층을 형성할 수 있는 유약 조성물 및 이를 이용한 셀프클리닝이 가능한 세라믹 타일의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0001]

- [0003] 세라믹 타일(Ceramic Tile)은 우수한 내구성과 표면제어를 통한 심미성으로 건축물의 내외장재로 널리 사용되고 있다.
- [0004] 표면에 유약층(Glaze layer)이 존재하는 시유 세라믹 타일(Glazed ceramic tile)은 유약의 조성 및 미세구조 제어를 통하여 다양한 기능성 세라믹 타일의 제조가 가능하다.
- [0005] 세라믹 타일은 건축물의 내외장재로 사용되기 때문에 청결성이 매우 중요한 지표가 되며, 따라서 셀프클리닝(self-cleaning)의 기능성 타일 개발이 꾸준히 요구되고 있다.
- [0006] 세라믹 타일의 셀프클리닝은 기존에는 TiO<sub>2</sub> 코팅을 통한 친수성 표면을 확보하여 표면의 이물질을 제거하는 연구가 많이 진행되었다. 그러나, TiO<sub>2</sub> 친수성 코팅의 경우에는 제품 소성 후 추가 공정을 통하여 TiO<sub>2</sub> 친수성 코팅층이 제조되어야 하고, UV 조사(Ultraviolet ray irradiation)가 필요한 단점이 있다. 특히, TiO<sub>2</sub> 친수성 코팅층의 내구성이 취약하다는 것이 큰 문제이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0030733호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 높은 접촉각 특성에 의해 셀프클리닝(self-cleaning)이 가능한 유약층을 형성할 수 있고 방오(anti-stain) 특성이 우수한 유약층을 형성할 수 있는 유약 조성물 및 이를 이용한 셀프클리닝이 가능한 세라믹 타일의 제조방법을 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명은, 소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서, Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카울린 분말 2~10중량%와, 유리 프릿 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물을 제공한다.
- [0012] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은, 성형되어 1차 소성된 소지층 상부에 엔고베층을 형성하는 단계와, 상기 엔고베층 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층을 형성하는 단계 및 상기 유약층이 형성된 결과물을 2차 소성하는 단계를 포함하며, 상기 유약 조성물은, Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카울린 분말 2~10중량%와, 유리 프릿 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 유약층은 100~200 $\mu$ m의 두께로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 유약층은 84° 보다 높은 접촉각 특성을 나타낼 수 있다.
- [0019] 상기 유약층은 6.0 GPa보다 높은 경도를 나타낼 수 있다.

[0020] 상기 Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말은, 제1 용매에 카올린(Kaolin) 원료분말과 산(acid)을 첨가하여 pH 0.1~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성하는 단계와, 금속 전구체를 제2 용매에 녹여 금속 전구체 혼합용액을 형성하는 단계와, 상기 금속 전구체 혼합용액과 상기 카올린 혼합용액을 혼합하고, 염기성 물질을 첨가하여 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하여 금속 전구체-카올린 혼합용액을 형성하는 단계와, 상기 금속 전구체-카올린 혼합용액을 증발기(Evaporator)를 이용하여 용매를 제거하고 세척하여 분말(powders) 수득하는 단계와, 세척된 분말(Powders)를 건조하는 단계 및 건조된 분말에 대하여 환원 가스 분위기에서 열처리하여 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말을 수득하는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0021] 상기 금속 전구체는 Cu 질산염(Cu nitrate), Cu 황산염(Cu sulfate), Ni 질산염(Ni nitrate) 및 Ni 황산염(Ni sulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 염을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 금속 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 5~20중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명의 유약 조성물에 의하면, 높은 접착각 특성을 갖고 내구성이 우수하며 UV 조사(Ultraviolet ray irradiation) 등의 과정이 필요없이 유약층을 형성할 수 있고, 유약층은 높은 접착각 특성에 의해 셀프클리닝(self-cleaning)이 가능할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 유약 조성물에 의하면, 방오 특성이 우수한 유약층을 형성할 수 있다.

[0026] 본 발명의 세라믹 타일의 제조방법에 의하면, 표면에 높은 접착각 특성을 갖는 유약층이 형성되므로 셀프클리닝이 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

[0028] 도 1은 일 예에 따른 세라믹 타일의 구조를 도시한 도면이다.

도 2는 실험에 2에 따라 제조된 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린(Cu nano-particle impregnated Kaolin)을 보여주는 전자현미경 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에서 어느 하나의 구성요소가 다른 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 당해 구성요소만으로 이루어지는 것으로 한정되어 해석되지 아니하며, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물은, 소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서, Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말 2~10중량%와, 유리 프릿 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함한다.

[0032] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.

[0033] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹 타일의 제조방법은, 성형되어 1차 소성된 소지층 상부에 엔고베층을 형성하는 단계와, 상기 엔고베층 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층을 형성하는 단계 및 상기 유약층이 형성된 결과물을 2차 소성하는 단계를 포함하며, 상기 유약 조성물은, Cu 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말 2~10중량%와, 유리 프릿 분말 90~98중량%를 포함하는

유약 원료를 포함한다.

- [0035] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 유약층은 100~200 $\mu$ m의 두께로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 유약층은 84° 보다 높은 접촉각 특성을 나타낼 수 있다.
- [0039] 상기 유약층은 6.0 GPa보다 높은 경도를 나타낼 수 있다.
- [0040] 상기 Cu 및 Ni로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말은, 제1 용매에 카올린(Kaolin) 원료분말과 산(acid)을 첨가하여 pH 0.1~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성하는 단계와, 금속 전구체를 제2 용매에 녹여 금속 전구체 혼합용액을 형성하는 단계와, 상기 금속 전구체 혼합용액과 상기 카올린 혼합용액을 혼합하고, 염기성 물질을 첨가하여 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하여 금속 전구체-카올린 혼합용액을 형성하는 단계와, 상기 금속 전구체-카올린 혼합용액을 증발기(Evaporator)를 이용하여 용매를 제거하고 세척하여 분말(powders) 수득하는 단계와, 세척된 분말(Powders)를 건조하는 단계 및 건조된 분말에 대하여 환원 가스 분위기에서 열처리하여 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말을 수득하는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0041] 상기 금속 전구체는 Cu 질산염(Cu nitrate), Cu 황산염(Cu sulfate), Ni 질산염(Ni nitrate) 및 Ni 황산염(Ni sulfate)으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 염을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 금속 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 5~20중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0043] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0044] 세라믹 타일은 일반적으로 건축물 내장용으로 사용되며, 벽타일(Wall Tile)과 바닥타일(Floor Tile)로 구분된다.
- [0045] 세라믹 타일은 흙을 소재로 하는 친환경 건축재이며, 1000℃ 이상의 고온 소성으로 우수한 강도 및 내구성을 갖추고 있다.
- [0046] 세라믹 타일 중에서 벽타일은 유약 조성물의 시유에 의해 유약층이 표면에 형성됨으로써 오염 방지를 통한 청결함을 유지시킬 뿐만 아니라 심미성 및 다양한 기능을 추가할 수 있다. 이에 따라 벽타일은 화장실뿐만 아니라 부엌, 마루 등 주거환경의 내장재로서 널리 사용되고 있다.
- [0047] 도 1은 세라믹 타일의 구조를 도시한 도면이다.
- [0048] 도 1을 참조하면, 세라믹 타일은 소지층(110), 엔고베층(120) 및 유약층(130)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물은 세라믹 타일에서 유약층(130)을 형성하기 위한 유약 조성물이다.
- [0049] 세라믹 타일은 점토 등의 소지 원료가 혼합되고 성형되어 1차 소성된 소지층(110) 위에 엔고베 조성물을 시유하여 엔고베층(120)을 형성하고 엔고베층(120) 상부에 유약 조성물을 시유하여 유약층(130)을 형성한 다음에 2차 소성을 거쳐서 제작된다. 세라믹 타일 중에서 바닥타일을 제조하는 경우에는 상기 1차 소성 공정을 수행하지 않는다.
- [0050] 엔고베(Engobe)층(120)은 소지층(110)의 컬러를 감추고 소지층(110)과 유약층(130)의 열팽창을 제어할 수 있는 중간층 역할을 한다. 엔고베층(120)은 50~300 $\mu$ m 정도의 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0051] 유약층(130)은 세라믹 타일의 표면 강화(보호), 장식(Decoration) 등의 역할을 한다. 유약층(130)은 100~200 $\mu$ m 정도의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 유약층(130)이 높은 접촉각 특성을 갖도록 함으로써 셀프클리닝(self-cleaning)이 가능하게 할 수 있다. 세라믹 타일의 유약층(130) 형성에 있어서 조성 제어를 통해 높은 접촉각 특성을 갖는 유약층(130)의 형성이 가능하다.
- [0052] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물은 Cu 및 Ni로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말 2~10중량%와, 유리 프리트 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함한다.
- [0053] Cu 및 Ni로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자를 유약 원료인 카올린에 담지(impreanation)

함으로써 표면 유약의 평탄도, 즉 거칠기(roughness)를 제어하고 표면 경도를 향상시킬 수 있으며, 동시에 방오 특성을 유지시킬 수 있다. 또한, 기존 유약원료와 비중 차이가 커서 유약 제조 과정에서 발생하는 분산안정성 문제를 향상시켜 도자타일 성형체(green) 표면에 유약 시유 공정의 작업성을 향상시킬 수 있다.

- [0054] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 Zn 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 50nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 유리 프릿 분말 및 카올린 분말을 포함하는 유약 원료에 Zn 분말을 첨가하게 되면, 유약의 소수성을 확보하여 접착각을 높일 수 있고 또한 백색도(L\*)를 높일 수 있는 효과도 있다. Cu 분말이나 Ni 분말을 첨가하게 되면 유약층의 컬러가 녹색, 갈색 등의 금속성 광택을 나타냄으로써, 유약층의 백색(white color)을 유지하지 못하지만, 유리 프릿 분말 및 카올린 분말을 포함하는 유약 원료에 Zn 분말을 첨가하게 되면 유약층의 백색을 유지하면서 백색도가 높아질 수 있다.
- [0055] 세라믹 타일은 건축물의 내외장재로 사용되기 때문에 청결성이 매우 중요한 지표가 되며, 따라서 셀프크리닝(self-cleaning)의 기능성 타일 개발이 꾸준히 요구되고 있다.
- [0056] 세라믹 타일의 셀프크리닝은 기존에는 TiO<sub>2</sub> 코팅을 통한 친수성 표면을 확보하여 표면의 이물질을 제거하는 연구가 많이 진행되었다. 그러나, TiO<sub>2</sub> 친수성 코팅의 경우에는 제품 소성(2차 소성) 후 추가 공정을 통하여 TiO<sub>2</sub> 친수성 코팅층이 제조되어야 하고, UV 조사(Ultraviolet ray irradiation)가 필요한 단점이 있다. 특히, TiO<sub>2</sub> 친수성 코팅층의 내구성이 취약하다는 것이 큰 문제이다.
- [0057] 최근에는 연꽃잎의 소수성(Hydrophobic) 코팅층 구현 및 이를 통한 셀프크리닝 특성 확보에 대한 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 세라믹타일의 유약 표면에 고분자 물질을 코팅하여 소수성을 구현하는 제품이 발표되고 있으나 이러한 제품은 내구성에 문제가 있다.
- [0058] 따라서 세라믹타일 표면유약의 미세구조를 제어함으로써 추가공정 없이 소수성을 극대화시키고, 특히 이와 같은 소수성 유약층의 형성을 세라믹타일 양산공정(신속 소성 공정)을 그대로 적용하여 구현하는 것이 매우 중요하다.
- [0059] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 지르콘 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 50nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 지르콘 분말은 백색도를 높이고 표면경도를 높이는 역할을 할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 유약 조성물에 의하면, 높은 접착각 특성을 갖고 내구성이 우수하며 UV 조사(Ultraviolet ray irradiation) 등의 과정이 필요없이 유약층(130)을 형성할 수 있고, 유약층(130)은 높은 접착각 특성에 의해 셀프클리닝(self-cleaning)이 가능할 수 있다.
- [0061] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹 타일의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0062] 세라믹 타일은 소지층(110), 엔고체층(120) 및 유약층(130)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 세라믹 타일은 점토 등의 소지 원료가 혼합되고 성형되어 1차 소성된 소지층(110) 위에 엔고베 조성물을 시유하여 엔고베층(120)을 형성하고 엔고베층(120) 상부에 유약 조성물을 시유하여 유약층(130)을 형성한 다음에 2차 소성을 거쳐서 제작된다. 세라믹 타일 중에서 바닥타일을 제조하는 경우에는 상기 1차 소성 공정이 필요하지 않다.
- [0063] 상술한 구조의 세라믹 타일을 제조하기 위하여 먼저, 소지 원료를 혼합하여 소지 조성물을 형성한다. 상기 소지 원료는 세라믹 타일의 기본 뼈대를 이루는 것이다. 예컨대, 상기 소지 원료로는 석회석 8~15중량%, 점토 20~25중량%, 도석 40~45중량%, 납석 10~15중량% 및 카올린 5~15중량%를 포함할 수 있다. 상기 혼합은 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등과 같은 다양한 방법을 사용할 수 있다.
- [0064] 이하, 볼밀법에 의한 혼합 공정을 구체적으로 설명한다. 상기 소지 원료를 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하여 혼합한다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 상기 소지 원료를 균일하게 혼합한다. 볼 밀에 사용되는 볼은 알루미늄, 지르코니아와 같은 세라믹으로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절하여 목표하는 입자의 크기로 분쇄하면서 혼합한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1mm~50mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 100~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1~48시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0065] 상기 소지 조성물은 슬러리(slurry) 형태를 이룰 수도 있으며, 상기 소지 조성물에서 상기 소지 원료가 용매에

분산되어 고흡분을 이루고 있다. 이 경우에 상기 용매는 상기 소지 조성물에 상기 고흡분 100중량부에 대하여 30~80중량부 함유되게 하는 것이 바람직하다.

- [0066] 상기 소지 조성물은 석회석 8~15중량%, 점토 20~25중량%, 도석 40~45중량%, 납석 10~15중량% 및 카올린 5~15중량%를 포함하는 소지용 과립분말로 제작된 것일 수도 있다.
- [0067] 상술한 방법에 의해 얻어진 소지 조성물을 원하는 형태로 성형한다. 상기 성형은 일반적으로 알려져 있는 가압 성형, 주입성형 등의 다양한 방법을 이용할 수 있다. 또한, 상기 성형 전에 소지 조성물에 대하여 탈철하는 공정, 분급하여 여과하는 공정 등을 추가로 수행할 수도 있다.
- [0068] 성형된 결과물을 1차 소성한다. 성형된 결과물을 전기로와 같은 로(furnace)에 장입하고 1차 소성 공정을 수행한다. 1차 소성하는 동안에 로(furnace) 내부의 압력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 1차 소성은 1000~1250℃ 정도의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 1차 소성 온도가 1000℃ 미만인 경우에는 불완전한 소성으로 인해 세라믹 타일의 열적 또는 기계적 특성이 좋지 않을 수 있고, 1250℃를 초과하는 경우에는 에너지의 소모가 많아 비경제적이다. 상기 1차 소성은 산화 분위기(예컨대, 산소(O<sub>2</sub>) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다. 세라믹 타일 중에서 바닥타일을 제조하는 경우에는 상기 1차 소성 공정을 수행하지 않는다.
- [0069] 1차 소성되어 형성된 소지층(110) 상부에 엔고베 조성물을 시유하고 건조하여 엔고베층(120)을 형성한다. 소지층(110) 표면에 엔고베층(120)을 형성시키기 위해 엔고베 조성물을 제조하고, 성형되어 1차 소성된 소지층(110) 표면에 상기 엔고베 조성물을 도포하고 건조한다. 상기 엔고베 조성물은 점토 등의 고흡분과 용매를 포함하는 슬러리 상태이며, 상기 용매는 상기 엔고베 조성물에 상기 고흡분 100중량부에 대하여 30~80중량부 함유되게 하는 것이 바람직하다. 예컨대, 상기 고흡분은 유리 프리트(glass frit) 45~75중량%, 장식 분말 2~15중량%, 규석 분말 10~30중량%, 카올린 분말 10~25중량% 및 지르콘 분말 0.1~10중량%를 포함할 수 있다. 상기 엔고베 조성물은 비중이 1.4~1.8 정도인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.5~1.7 정도이다. 상기 엔고베층(120)은 50~300 $\mu$ m 정도의 두께로 형성하는 것이 바람직하다. 엔고베(Engobe)층(120)은 소지층(110)의 컬러를 감추고 소지층(110)과 유약층(130)의 열팽창을 제어할 수 있는 중간층 역할을 한다.
- [0070] 상기 엔고베층(120) 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층(130)을 형성한다. 엔고베층(120) 상부에 유약층(130)을 형성시키기 위해 유약 조성물을 제조하고, 상기 유약 조성물을 엔고베층(120)의 표면에 도포하고 건조한다. 상기 유약 조성물은 고흡분과 용매를 포함하는 슬러리 상태이며, 상기 용매는 상기 유약 조성물에 상기 고흡분 100중량부에 대하여 30~80중량부 함유되게 하는 것이 바람직하다. 상기 유약 조성물은 Cu 및 Ni로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말 2~10중량%와, 유리 프리트 분말 90~98중량%를 포함하는 유약 원료를 포함한다.
- [0071] 상기 Cu 및 Ni로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말은 다음과 같이 제조할 수 있다.
- [0072] 제1 용매에 카올린(Kaolin) 원료분말과 산(acid)을 첨가하여 pH 0.1~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성한다. 상기 산(acid)은 질산, 염산, 황산, 아세트산, 이들의 혼합물 등일 수 있다. 상기 제1 용매는 물(H<sub>2</sub>O) 등일 수 있다.
- [0073] 금속 전구체를 제2 용매에 녹여 금속 전구체 혼합용액을 형성한다. 상기 금속 전구체는 Cu 질산염(Cu nitrate), Cu 황산염(Cu sulfate), Ni 질산염(Ni nitrate) 및 Ni 황산염(Ni sulfate)으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 염을 포함할 수 있다. 상기 제2 용매는 물(H<sub>2</sub>O) 등일 수 있다.
- [0074] 상기 금속 전구체 혼합용액과 상기 카올린 혼합용액에 혼합하고, 염기성 물질을 첨가하여 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하여 금속 전구체-카올린 혼합용액을 형성한다. 상기 금속 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 5~20중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 염기성 물질은 NaOH, KOH, 이들의 혼합물 등일 수 있다.
- [0075] 상기 금속 전구체-카올린 혼합용액을 증발기(Evaporator)를 이용하여 용매를 제거하고 세척하여 분말(powders)을 수득한다. 상기 세척은 물(H<sub>2</sub>O) 등을 이용할 수 있다.
- [0076] 세척된 분말(Powders)를 건조한다. 상기 건조는 40~150℃ 정도의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0077] 건조된 분말에 대하여 환원 가스 분위기에서 열처리하여 금속 나노입자가 담지된 카올린 분말을 수득한다. 상기

환원 가스 분위기는 H<sub>2</sub> 가스 분위기이거나, Ar 가스에 H<sub>2</sub> 가스가 혼합된 가스 분위기 등일 수 있다. 상기 열처리 는 300~550℃ 정도의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 금속 전구체인 금속 나노입자 형성을 위한 소스 (source)로 작용하며, 상기 열처리에 의해 금속 전구체는 금속 나노입자로 변화되게 된다.

- [0078] Cu 및 Ni로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 금속 나노입자를 유약 원료인 카올린에 담지(impregnation) 함으로써 표면 유약의 평탄도, 즉 거칠기(roughness)를 제어하고 표면 경도를 향상시킬 수 있으며, 동시에 방오 특성을 유지시킬 수 있다. 또한, 기존 유약원료와 비중 차이가 커서 유약 제조 과정에서 발생하는 분산안정성 문제를 향상시켜 도자타일 성형체(green) 표면에 유약 시유 공정의 작업성을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 Zn 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 50nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 유리 프릿 분말 및 카 올린 분말을 포함하는 유약 원료에 Zn 분말을 첨가하게 되면, 유약의 소수성을 확보하여 접착각을 높일 수 있고 또한 백색도(L\*)를 높일 수 있는 효과도 있다. Cu 분말이나 Ni 분말을 첨가하게 되면 유약층의 컬러가 녹색, 갈 색 등의 금속성 광택을 나타냄으로써, 유약층의 백색(white color)을 유지하지 못하지만, 유리 프릿 분말 및 카 올린 분말을 포함하는 유약 원료에 Zn 분말을 첨가하게 되면 유약층의 백색을 유지하면서 백색도가 높아질 수 있다.
- [0080] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 지르콘 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 50nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 지르콘 분 말은 백색도를 높이고 표면경도를 높이는 역할을 할 수 있다.
- [0081] 유약층(130)은 미세기공이 존재하는 세라믹 타일 표면에서 유리질 막을 형성하여 강도 증진 및 흡수율 감소를 유도하고, 고유의 발색과 질감을 발현한다. 시유하는 방법은 다양한 방식으로 이루어질 수 있는데, 예컨대 엔고 베층(120)이 형성된 결과물을 유약 조성물에 담그거나, 유약 조성물을 붓과 같은 도구로 바르거나, 유약 조성물 을 스프레이 장치로 뿌리는 방식 등을 이용할 수 있다.
- [0082] 상기 유약층(130)은 100~200 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 120~150 $\mu$ m 정도의 두께로 형성되게 하는 것이 바람직하다. 유약 조성물의 시유 시간, 시유 횟수 등을 조절하여 유약층(130)의 두께를 제어할 수가 있다. 실험예에 의하면, 유약층(130)의 두께에 따라서도 접착각 특성의 변화가 나타났으며, 특히 유약층(130)이 100~150 $\mu$ m 정도의 두께 를 갖는 경우에 접착각 특성이 매우 우수하게 나타났다.
- [0083] 상기 유약층(130)이 형성된 결과물을 2차 소성하여 소지층(110), 소지층(110) 상부에 구비된 엔고베층(120) 및 엔고베층(120) 상부에 구비된 유약층(130)을 포함하는 세라믹 타일을 수득한다. 유약층(130)이 형성된 결과물을 전기로와 같은 로(furnace)에 장입하고 2차 소성 공정을 수행한다. 2차 소성하는 동안에 로(furnace) 내부의 압 력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 2차 소성은 1000~1200℃ 정도의 온도에서 이루어지는 것이 바 람직하다. 2차 소성 온도가 1000℃ 미만인 경우에는 불완전한 소성으로 인해 세라믹 타일의 열적 또는 기계적 특성이 좋지 않을 수 있고, 1200℃를 초과하는 경우에는 에너지의 소모가 많아 비경제적이다. 상기 2차 소성은 산화 분위기(예컨대, 산소(O<sub>2</sub>) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0084] 이렇게 제조된 세라믹 타일의 유약층은 84° 보다 높은 접착각 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 유약층은 6.0 GPa보다 높은 경도를 나타낼 수 있다.
- [0085] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0086] <실험예 1>
- [0087] 세라믹 바닥타일의 소지층을 제조하기 위해 소지 원료로서 석회석 12중량%, 점토 23중량%, 도석 42중량%, 납석 13중량% 및 카올린 10중량%를 배합하고, 금속몰드에 장입한 후, 250kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형하여 디스 크 형태의 성형 시편을 제조하였다. 상기 성형 시편은 지름 30mm 크기로 제조하였다. 성형 시편을 1차 소성하였 다. 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정으로 1차 소성을 수행하였다. 1차 소성의 최고 온도는 1150℃ 였고, 송차 시간은 50분으로 하였다. 상기 1차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0088] 엔고베층을 형성하기 위해 프릿 60중량%, 장석 5중량%, 규석 17중량%, 카올린 15중량% 및 지르콘 3중량%를 원료 로 준비하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 상기 엔고베층 형성을 위한 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한

후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 엔고베 조성물을 형성하였다. 상기 엔고베 조성물은 고형분이 60%를 이루도록 상기 증류수와 배합하여 형성하였다. 벨시유를 이용하여 상기 1차 소성된 시편 위에 상기 엔고베 조성물을 시유하고 6시간 동안 건조하였다.

- [0089] 엔고베층 상부에 유약층을 형성하기 위해 유약 원료로 프릿 95중량%과 카올린 5중량%를 혼합하여 유약 조성물을 제조하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 고형분(프릿, 카올린)이 60중량%를 이루도록 상기 유약 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 상기 유약 조성물을 형성하였다.
- [0090] 상기 유약 조성물을 엔고베 조성물이 도포된 표면에 스프레이 시유하고 6시간 동안 건조하였다. 유약 조성물의 스프레이 시유 시간 및 횟수를 조절하여 유약층의 두께를 제어하였다.
- [0091] 유약 조성물이 시유된 결과물에 대하여 2차 소성을 진행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 유약 조성물이 시유된 결과물이 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정을 수행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 2차 소성의 최고 온도는 1050℃ 였고, 송차 시간은 40분으로 하였다. 상기 2차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0092] <실험예 2>
- [0093] 세라믹 바닥타일의 소지층을 제조하기 위해 소지 원료로서 석회석 12중량%, 점토 23중량%, 도석 42중량%, 납석 13중량% 및 카올린 10중량%를 배합하고, 금속몰드에 장입한 후, 250kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형하여 디스크 형태의 성형 시편을 제조하였다. 상기 성형 시편은 지름 30mm 크기로 제조하였다. 성형 시편을 1차 소성하였다. 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정으로 1차 소성을 수행하였다. 1차 소성의 최고 온도는 1150℃ 였고, 송차 시간은 50분으로 하였다. 상기 1차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0094] 엔고베층을 형성하기 위해 프릿 60중량%, 장석 5중량%, 규석 17중량%, 카올린 15중량% 및 지르콘 3중량%를 원료로 준비하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 상기 엔고베층 형성을 위한 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 엔고베 조성물을 형성하였다. 상기 엔고베 조성물은 고형분이 60%를 이루도록 상기 증류수와 배합하여 형성하였다. 벨시유를 이용하여 상기 1차 소성된 시편 위에 상기 엔고베 조성물을 시유하고 6시간 동안 건조하였다.
- [0095] 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린(Cu nano-particle impregnated Kaolin)을 아래의 같은 방법으로 형성하였다.
- [0096] 증류수 1ℓ에 카올린(Kaolin) 원료분말을 20wt% 넣은 후 교반하면서 질산을 첨가하여 pH 0.2~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성하였다.
- [0097] Cu 전구체인 Cu 설페이트(sulfate)(CuSO<sub>4</sub>)를 증류수에 녹여 Cu 전구체 혼합용액을 형성한 후, 상기 카올린 혼합용액에 첨가하고 2시간 동안 교반한 다음, 여기에 NaOH를 넣어서 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하고 6시간 동안 교반하여 Cu 전구체-카올린 혼합용액을 형성하였다. 상기 Cu 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 5중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하였다.
- [0098] 상기 Cu 전구체-카올린 혼합용액에 대하여 증발기(Evaporator)를 사용하여 용매를 제거한 후, 증류수로 3회 세척(washing) 과정 진행하여 분말(powders) 수득하였다.
- [0099] 세척된 분말(Powders)를 100℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.
- [0100] 건조된 분말에 대하여 H<sub>2</sub>와 Ar의 혼합가스(H<sub>2</sub> 5부피%) 분위기에서 1기압, 450℃로 4시간 동안 열처리를 진행하여 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린을 수득하였다. Cu 전구체인 Cu 설페이트는 구리(Cu) 나노입자 형성을 위한 소스(source)로 작용하며, 상기 열처리에 의해 Cu 전구체는 Cu 나노입자로 변화되게 된다..
- [0101] 도 2는 실험예 2에 따라 제조된 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린(Cu nano-particle impregnated Kaolin)을 보여주는 전자현미경 사진이다.
- [0102] 엔고베층 상부에 유약층을 형성하기 위해 유약 원료로 프릿 92중량%와, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린 8중량%를 혼합하여 유약 조성물을 제조하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고,

고형분(프릿과, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린)이 60중량%를 이루도록 상기 유약 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 상기 유약 조성물을 형성하였다.

- [0103] 상기 유약 조성물을 엔고베 조성물이 도포된 표면에 스프레이 시유하고 6시간 동안 건조하였다. 유약 조성물의 스프레이 시유 시간 및 횟수를 조절하여 유약층의 두께를 제어하였다.
- [0104] 유약 조성물이 시유된 결과물에 대하여 2차 소성을 진행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 유약 조성물이 시유된 결과물이 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정을 수행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 2차 소성의 최고 온도는 1050℃ 였고, 송차 시간은 40분으로 하였다. 상기 2차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0105] <실험예 3>
- [0106] 세라믹 바닥타일의 소지층을 제조하기 위해 소지 원료로서 석회석 12중량%, 점토 23중량%, 도석 42중량%, 납석 13중량% 및 카올린 10중량%를 배합하고, 금속몰드에 장입한 후, 250kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형하여 디스크 형태의 성형 시편을 제조하였다. 상기 성형 시편은 지름 30mm 크기로 제조하였다. 성형 시편을 1차 소성하였다. 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정으로 1차 소성을 수행하였다. 1차 소성의 최고 온도는 1150℃ 였고, 송차 시간은 50분으로 하였다. 상기 1차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0107] 엔고베층을 형성하기 위해 프릿 60중량%, 장석 5중량%, 규석 17중량%, 카올린 15중량% 및 지르콘 3중량%를 원료로 준비하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 상기 엔고베층 형성을 위한 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 엔고베 조성물을 형성하였다. 상기 엔고베 조성물은 고형분이 60%를 이루도록 상기 증류수와 배합하여 형성하였다. 벨시유를 이용하여 상기 1차 소성된 시편 위에 상기 엔고베 조성물을 시유하고 6시간 동안 건조하였다.
- [0108] 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린(Cu nano-particle impregnated Kaolin)을 아래와 같은 방법으로 형성하였다.
- [0109] 증류수 1ℓ에 카올린(Kaolin) 원료분말을 20wt% 넣은 후 교반하면서 질산을 첨가하여 pH 0.2~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성하였다.
- [0110] Cu 전구체인 Cu 설페이트(sulfate)(CuSO<sub>4</sub>)를 증류수에 녹여 Cu 전구체 혼합용액을 형성한 후, 상기 카올린 혼합용액에 첨가하고 2시간 동안 교반한 다음, 여기에 NaOH를 넣어서 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하고 6시간 동안 교반하여 Cu 전구체-카올린 혼합용액을 형성하였다. 상기 Cu 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 10중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하였다.
- [0111] 상기 Cu 전구체-카올린 혼합용액에 대하여 증발기(Evaporator)를 사용하여 용매를 제거한 후, 증류수로 3회 세척(washing) 과정 진행하여 분말(powders) 수득하였다.
- [0112] 세척된 분말(Powders)를 100℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.
- [0113] 건조된 분말에 대하여 H<sub>2</sub>와 Ar의 혼합가스(H<sub>2</sub> 5부피%) 분위기에서 1기압, 450℃로 4시간 동안 열처리를 진행하여 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린을 수득하였다. Cu 전구체인 Cu 설페이트는 구리(Cu) 나노입자 형성을 위한 소스(source)로 작용하며, 상기 열처리에 의해 Cu 전구체는 Cu 나노입자로 변화되게 된다..
- [0114] 엔고베층 상부에 유약층을 형성하기 위해 유약 원료로 프릿 92중량%와, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린 8중량%를 혼합하여 유약 조성물을 제조하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 고형분(프릿과, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린)이 60중량%를 이루도록 상기 유약 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 상기 유약 조성물을 형성하였다.
- [0115] 상기 유약 조성물을 엔고베 조성물이 도포된 표면에 스프레이 시유하고 6시간 동안 건조하였다. 유약 조성물의 스프레이 시유 시간 및 횟수를 조절하여 유약층의 두께를 제어하였다.
- [0116] 유약 조성물이 시유된 결과물에 대하여 2차 소성을 진행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 유약 조성물이 시유된 결과물이 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정을 수행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 2

차 소성의 최고 온도는 1050℃ 였고, 송차 시간은 40분으로 하였다. 상기 2차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.

- [0117] <실험예 4>
- [0118] 세라믹 바닥타일의 소지층을 제조하기 위해 소지 원료로서 석회석 12중량%, 점토 23중량%, 도석 42중량%, 납석 13중량% 및 카올린 10중량%를 배합하고, 금속몰드에 장입한 후, 250kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형하여 디스크 형태의 성형 시편을 제조하였다. 상기 성형 시편은 지름 30mm 크기로 제조하였다. 성형 시편을 1차 소성하였다. 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정으로 1차 소성을 수행하였다. 1차 소성의 최고 온도는 1150℃ 였고, 송차 시간은 50분으로 하였다. 상기 1차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0119] 엔고베층을 형성하기 위해 프릿 60중량%, 장석 5중량%, 규석 17중량%, 카올린 15중량% 및 지르콘 3중량%를 원료로 준비하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 상기 엔고베층 형성을 위한 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 엔고베 조성물을 형성하였다. 상기 엔고베 조성물은 고형분이 60%를 이루도록 상기 증류수와 배합하여 형성하였다. 벨시유를 이용하여 상기 1차 소성된 시편 위에 상기 엔고베 조성물을 시유하고 6시간 동안 건조하였다.
- [0120] 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린(Cu nano-particle impregnated Kaolin)을 아래와 같은 방법으로 형성하였다.
- [0121] 증류수 1ℓ에 카올린(Kaolin) 원료분말을 20wt% 넣은 후 교반하면서 질산을 첨가하여 pH 0.2~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성하였다.
- [0122] Cu 전구체인 Cu 설페이트(sulfate)(CuSO<sub>4</sub>)를 증류수에 녹여 Cu 전구체 혼합용액을 형성한 후, 상기 카올린 혼합용액에 첨가하고 2시간 동안 교반한 다음, 여기에 NaOH를 넣어서 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하고 6시간 동안 교반하여 Cu 전구체-카올린 혼합용액을 형성하였다. 상기 Cu 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 15중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하였다.
- [0123] 상기 Cu 전구체-카올린 혼합용액에 대하여 증발기(Evaporator)를 사용하여 용매를 제거한 후, 증류수로 3회 세척(washing) 과정 진행하여 분말(powders) 수득하였다.
- [0124] 세척된 분말(Powders)를 100℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.
- [0125] 건조된 분말에 대하여 H<sub>2</sub>와 Ar의 혼합가스(H<sub>2</sub> 5부피%) 분위기에서 1기압, 450℃로 4시간 동안 열처리를 진행하여 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린을 수득하였다. Cu 전구체인 Cu 설페이트는 구리(Cu) 나노입자 형성을 위한 소스(source)로 작용하며, 상기 열처리에 의해 Cu 전구체는 Cu 나노입자로 변화되게 된다..
- [0126] 엔고베층 상부에 유약층을 형성하기 위해 유약 원료로 프릿 92중량%와, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린 8중량%를 혼합하여 유약 조성물을 제조하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 고형분(프릿과, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린)이 60중량%를 이루도록 상기 유약 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 상기 유약 조성물을 형성하였다.
- [0127] 상기 유약 조성물을 엔고베 조성물이 도포된 표면에 스프레이 시유하고 6시간 동안 건조하였다. 유약 조성물의 스프레이 시유 시간 및 횟수를 조절하여 유약층의 두께를 제어하였다.
- [0128] 유약 조성물이 시유된 결과물에 대하여 2차 소성을 진행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 유약 조성물이 시유된 결과물이 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정을 수행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 2차 소성의 최고 온도는 1050℃ 였고, 송차 시간은 40분으로 하였다. 상기 2차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0129] <실험예 5>
- [0130] 세라믹 바닥타일의 소지층을 제조하기 위해 소지 원료로서 석회석 12중량%, 점토 23중량%, 도석 42중량%, 납석 13중량% 및 카올린 10중량%를 배합하고, 금속몰드에 장입한 후, 250kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형하여 디스크 형태의 성형 시편을 제조하였다. 상기 성형 시편은 지름 30mm 크기로 제조하였다. 성형 시편을 1차 소성하였다. 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정으로 1차 소성을 수행하였다. 1차 소성의 최고

온도는 1150℃ 였고, 송차 시간은 50분으로 하였다. 상기 1차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.

- [0131] 엔고베층을 형성하기 위해 프릿 60중량%, 장석 5중량%, 규석 17중량%, 카올린 15중량% 및 지르콘 3중량%를 원료로 준비하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 상기 엔고베층 형성을 위한 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 엔고베 조성물을 형성하였다. 상기 엔고베 조성물은 고흡분이 60%를 이루도록 상기 증류수와 배합하여 형성하였다. 벨시유를 이용하여 상기 1차 소성된 시편 위에 상기 엔고베 조성물을 시유하고 6시간 동안 건조하였다.
- [0132] 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린(Cu nano-particle impregnated Kaolin)을 아래와 같은 방법으로 형성하였다.
- [0133] 증류수 1ℓ에 카올린(Kaolin) 원료분말을 20wt% 넣은 후 교반하면서 질산을 첨가하여 pH 0.2~2.5 사이로 조절하여 카올린 혼합용액을 형성하였다.
- [0134] Cu 전구체인 Cu 설페이트(sulfate)(CuSO<sub>4</sub>)를 증류수에 녹여 Cu 전구체 혼합용액을 형성한 후, 상기 카올린 혼합용액에 첨가하고 2시간 동안 교반한 다음, 여기에 NaOH를 넣어서 pH 4.0 ~ 8.0 사이로 조절하고 6시간 동안 교반하여 Cu 전구체-카올린 혼합용액을 형성하였다. 상기 Cu 전구체가 상기 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 20중량부를 이루도록 상기 Cu 전구체 혼합용액을 상기 카올린 혼합용액에 혼합하였다.
- [0135] 상기 Cu 전구체-카올린 혼합용액에 대하여 증발기(Evaporator)를 사용하여 용매를 제거한 후, 증류수로 3회 세척(washing) 과정 진행하여 분말(powders) 수득하였다.
- [0136] 세척된 분말(Powders)를 100℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.
- [0137] 건조된 분말에 대하여 H<sub>2</sub>와 Ar의 혼합가스(H<sub>2</sub> 5부피%) 분위기에서 1기압, 450℃로 4시간 동안 열처리를 진행하여 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린을 수득하였다. Cu 전구체인 Cu 설페이트는 구리(Cu) 나노입자 형성을 위한 소스(source)로 작용하며, 상기 열처리에 의해 Cu 전구체는 Cu 나노입자로 변화되게 된다.
- [0138] 엔고베층 상부에 유약층을 형성하기 위해 유약 원료로 프릿 92중량%와, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린 8중량%를 혼합하여 유약 조성물을 제조하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 고흡분(프릿과, 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린)이 60중량%를 이루도록 상기 유약 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 상기 유약 조성물을 형성하였다.
- [0139] 상기 유약 조성물을 엔고베 조성물이 도포된 표면에 스프레이 시유하고 6시간 동안 건조하였다. 유약 조성물의 스프레이 시유 시간 및 횟수를 조절하여 유약층의 두께를 제어하였다.
- [0140] 유약 조성물이 시유된 결과물에 대하여 2차 소성을 진행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 유약 조성물이 시유된 결과물이 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정을 수행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 2차 소성의 최고 온도는 1050℃ 였고, 송차 시간은 40분으로 하였다. 상기 2차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.
- [0141] 실험예 1 내지 실험예 5에 따라 제조된 유약 조성물의 TSI(Turbiscan Stability Index)를 측정하여 아래의 표 1에 나타내었다.

**표 1**

	실험예 1	실험예 2	실험예 3	실험예 4	실험예 5
TSI	1.22	1.16	1.27	1.20	1.24

- [0143] 표 1을 참조하면, 실험예 2 내지 실험예 5에 따라 제조된 유약 조성물의 경우에 카올린에 Cu 나노입자를 담지하여 첨가하였기 때문에 유약 조성물의 분산성 저하는 나타나지 않았다.
- [0144] 실험예 1 내지 실험예 6에 따라 제조된 세라믹 타일의 유약층에 대하여 접착각, 광택도, 거칠기 및 경도를 측정하여 아래의 표 2에 나타내었다. 유약 조성물의 시유 시간과 횟수를 조절하여 2차 소성 후 유약층의 두께가 100 ~ 150μm 정도로 한 경우이다.

**표 2**

	실험예 1	실험예 2	실험예 3	실험예 4	실험예 5
접촉각(°)	33.01	84.00	94.65	104.26	97.10
광택도(GU60)	45.25	46.54	46.22	45.90	46.01
거칠기(μm)	0.136	0.110	0.104	0.098	0.105
경도(GPa)	4.20	5.80	7.00	7.60	7.10

[0145]

[0146]

표 2를 참조하면, Cu 전구체 혼합용액을 카올린 혼합용액에 혼합할 때 Cu 전구체의 함량에 따라 유약 표면의 접촉각 변화가 관찰되었다. 실험예 1에 따라 구리(Cu) 나노입자가 담지되지 않은 일반적인 카올린을 첨가하여 형성한 유약 조성물을 사용하여 유약층을 형성한 경우에는 접촉각이 33.01° 로서 매우 낮은 값을 나타내었다. 실험예 2 내지 실험예 4에 따라 형성된 유약층은 실험예 1에 따라 형성된 유약층보다 접촉각이 높은 것으로 나타났다. 실험예 4의 경우(Cu 전구체가 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 15중량부를 이루도록 Cu 전구체 혼합용액을 카올린 혼합용액에 혼합하여 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린 분말을 형성하고 이를 유약 원료로 사용한 경우)에 가장 접촉각이 높은 것으로 나타났다.

[0147]

실험예 2 내지 실험예 4에 따라 형성된 유약층은 실험예 1에 따라 형성된 유약층보다 낮은 거칠기를 나타내었다.

[0148]

또한, 실험예 2 내지 실험예 4에 따라 형성된 유약층은 실험예 1에 따라 형성된 유약층보다 높은 경도를 나타내었다.

[0149]

실험예 4에 따라 제조된 세라믹 타일에 대하여 유약층의 두께에 따른 접촉각, 광택도, 거칠기 및 경도를 측정하여 아래의 표 3에 나타내었다.

**표 3**

	실험예 1	실험예 4(Cu 전구체가 카올린 원료분말 100중량부에 대하여 15중량부를 이루도록 Cu 전구체 혼합용액을 카올린 혼합용액에 혼합하여 구리(Cu) 나노입자가 담지된 카올린 분말을 형성하고 이를 유약 원료로 사용한 경우)			
		유약층 두께 100μm 미만	유약층 두께 100μm 이상 150μm 이하	유약층 두께 150μm 초과 200μm 이하	유약층 두께 200μm 초과
접촉각(°)	33.01	52.15	104.26	90.26	81.05
광택도(GU60)	45.25	35.92	45.90	43.57	37.08
거칠기(μm)	0.136	0.224	0.098	0.113	0.188
경도(GPa)	4.20	4.55	7.60	6.21	6.03

[0150]

[0151]

표 3을 참조하면, 유약층의 두께가 100~200μm 범위에서 접촉각 90.26° 이상의 접촉각(소수성)이 관찰되었다. 유약층의 두께가 100μm 미만에서는 52.15° 정도로서 가장 낮은 접촉각 특성을 나타내었다.

[0152]

이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

**부호의 설명**

[0154]

- 110: 소지층
- 120: 엔고베층
- 130: 유약층

도면

도면1



도면2

Cu nano particles

