

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C01G 7/00

(11) 공개번호 특1998-071089
(43) 공개일자 1998년10월26일

(21) 출원번호	특1998-003190
(22) 출원일자	1998년02월05일
(30) 우선권주장	197 04 479.4 1997년02월06일 독일(DE)
(71) 출원인	세르텍아크티엔게젤샤프트케라미셰파르벤 북달폴커 독일 데-60327 프랑크푸르트 구틀로이트슈트라세 215
(72) 발명자	슐츠안드레아스 독일 데-63236 노이-이젠부르크 슈티글리프슈트라세 16 기젝케노르베르트 독일 데-63546 함메르스바흐 비젠슈트라세 1
(74) 대리인	이병호, 최달용

심사청구 : 없음

(54) 금 함유 장식품을 제조하기 위한 장식용 제제 및 이의 용도

요약

금 함유 장식품(gold-containing decoration), 특히 연소성 지지체 위의 장식품을 제조하기 위한 본 발명에 따르는 장식용 제제(decorative preparation)는 금 원료로서 리간드 안정화된 금 클러스터(cluster) 또는 리간드 안정화된 금 콜로이드 및 유기 결합제, 및/또는 유리 프리트(frit), 규산염, 산화물 및 산화물/규산염 전구체를 포함하는 그룹으로부터의 무기 성분을 함유한다. 바람직한 금 원료는 $Au_{55}[(C_2H_5)_2P(m-C_6H_4SO_3Na)]_{12}Cl_6$ 또는 동일한 포스판으로 안정화된 금 콜로이드이다.

밝은 금색(bright gold), 광택나는 금색(burnished gold) 및 광택(lustre) 제제는 리간드 안정화된 금 원료 외에, 유기 결합제를 함유한다. 자색 장식품에 대한 장식용 제제는 일반적으로 금 원료 및 무기 성분으로 이루어진 장식용 착색제 외에, 유기 결합제 및 용매로 이루어진 매질 또한 함유한다.

본 발명의 장식용 제제는 세라믹 장식품을 제조하거나 플라스틱 및 칠기(lacquer)를 착색하는데 적합하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 금 원료 및 유기 결합제 및/또는 유리, 산화물, 규산염, 산화물 형성 전구체 및 규산염 형성 전구체를 포함하는 그룹으로부터의 무기 성분을 포함하는 금 함유 장식품의 신규한 장식용 제제에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 장식용 제제는 밝은 금색과 광택나는 금색의 장식품, 자색 장식품 및 상이한 색조를 갖는 광택제 처리된 장식품을 제조하는데 사용될 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

유리, 자기(porcelain) 및 다른 세라믹 물질과 같은 연소될 수 있는 물질로부터 금 함유 장식품을 제조하기 위한 장식용 제제가 공지되어 있다. 이는 특히, 고풍택 또는 실크 무광택의 금색 필름 장식품을 제조하는데 사용될 수 있는 소위 밝은 금색 및 광택나는 금색 제제이다. 유사한 조성 및 낮은 금 함량, 및 종종 다른 금속의 용해된 화합물, 특히 Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Bi 및 Zr의 용해된 화합물의 농도를 갖는 제제는 금속 조성물에 따른 색상을 갖는 무지개 색의 광택제를 포함하는 광택 제제로서 사용된다. 최종적으로, 자색 장식용 착색제 및 이를 함유하는 제제 또한 공지되어 있으며, 이들은 색상 제공 성분으로서, 무기 매트릭스 속에 및/또는 위에, 특히 유리 용제(glass flux)에 콜로이드성 금을 함유한다.

밝은 금색, 광택나는 금색 및 광택 제제는 즉 주성분이 유기 결합제 및 용매인 액체 지지 매질중에 용해된 형태의 금 화합물을 함유한다. 이들 금 화합물은 일반적으로 금(I) 티올레이트 및 금 수지산황(gold sulphoresinate)이다. 유기 용매에만 가용성인 금 티올레이트 및 금 수지산황이 상기 기술된 목적으로 이전에 사용 가능했던 반면, 이제 수용성 금(I) 티올레이트 또한 공지되어 있다. 예를 들면, 밝은 금색 및 광택나는 금색 제제 중의 이들 티올레이트 유형 및 이들의 조성이 상세히 기재되어 있는 유럽 특허원 제0 514 073호 및 제0 688 265호를 본원에서 참조한다. 광택나는 금 제제는 종종 금 분말 및/또는 불용성 금 화합물을 또한 함유한다. 기술된 장식용 제제는 또한 일반적으로 가공 및 마모 특성을 조절하기

위한 용제 및 조제를 함유한다. 용제는 특히 원소 B, Si, V, Cr, In, Zn, Sb, Bi 및 Rh(특히 Rh는 광택에 유리한 영향을 미치고 Cr 및 Bi는 지지체에 대한 금색 필름의 접착에 유리한 영향을 미친다)의 가용성 화합물이다. 당해 기술 분야의 숙련가는 이미 사용가능한 광범위한 금(I) 티올레이트를 갖고 있지만, 상기 기술된 제제에서 사용하기 위한 신규한 금 원료에 또한 흥미가 있다.

콜로이드성 금을 기재로 한 자색 안료를 갖는 장식용 제제는 오랫동안 공지되어왔다. 이의 제조방법은 때때로 매우 고가이고/이거나 높은 연소 온도, 특히 1000°C 이상에서 색상을 변색시키는 열적으로 충분히 안정한 안료를 생성하지 않는다. 예를 들면, DE-A 제44 11 103호 및 또한 아직 공개되지 않은 독일 특허 제196 49 067.7호를 본원에서 참조한다.

본 발명의 목적은 신규한 금 함유 장식용 제제를 제공하는 것이다. 장식용 제제는 사용되는 농도 및 첨가제를 변화시킴으로써 밝은 금색 및 광택나는 금색 필름 또는 광택 처리제 및/또는 자색을 갖는 장식품을 제조하는데 사용하려는 것이다. 금 원료로서 리간드 안정화된 금 클러스터 또는 리간드 안정화된 금 콜로이드를 금을 기준으로 계산하여 40중량% 이하의 양으로 함유한다는 것을 특징으로 하는, 금 원료 및 유기 결합제, 및/또는 유리, 산화물, 규산염, 산화물 형성 전구체 및 규산염 형성 전구체[단, 폴리메틸렌 이민 도포된 운모는 제외됨]를 포함하는 그룹으로부터의 무기 성분을 포함하는 금 함유 장식품, 특히 연소될 수 있는 지지체 위의 장식품을 제조하기 위한 장식용 제제가 밝혀졌다.

발명의 구성 및 작용

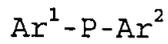
기술된 무기 성분이 없거나 소량만을 함유한 제제는 특히 밝은 금색 및 광택나는 금색 및 광택 제제이다. 이러한 유형의 제제는 통상적으로 용매를 또한 함유한다. 기술된 무기 성분 하나 이상을 상당량으로 함유하는 제제는 도포를 위하여 용매 및 결합제를 함유하는 액체 매질과 함께 페이스트(paste)로 제조된 자색 장식용 착색제이다. 무기 성분은 색상 제공 Au 콜로이드에 대한 매트릭스의 작용 및 연소하는 동안 장식용 층의 필수 성분이 되는 용제의 작용을 하는 것으로 추정된다.

본 발명에 따르는 장식용 제제의 필수조건은 리간드 안정화된 금 클러스터 또는 리간드 안정화된 금 콜로이드의 형태인 금의 농도이다. 이러한 금 원료는 지금까지는 장식용 제제로 사용하는 것으로 고려된 적이 없었다. 금 티올레이트 또는 금 수지산황이 이제까지 밝은 금색 및 광택나는 금색 제제에 사용되었다. 콜로이드성 금을 함유하는 자색 안료가 오랫동안 공지되어 있었으나, 리간드 안정화된 금 클러스터 또는 금 콜로이드는 사용된 적이 없었다. 선택된 리간드를 사용하는 Au 클러스터 및 Au 콜로이드의 안정화로 안정한, 신속하게 재생할 수 있는 제제를 제조하기 위한 이들의 사용이 용이하게 된다. 동시에 금 함유 장식용 제제 및 이들의 제조 기회의 범위가 확장된다. 본 발명에 따르는 원리로 동일한 금 원료를 사용하면서도, 상이한 조성물 및 완전히 상이한 사용이 용이한 장식품 효과를 갖는 금 제제를 제조할 수 있다.

도포하려는 형태의[예를 들면, 실크 스크린 프린팅(silk-screen printing)에 적합한] 본 발명에 따른 장식용 제제의 금 함량은 넓은 범위, 즉 약 0.01 내지 약 40중량% 사이에서 변할 수 있다. 광택나는 금 제제는 일반적으로 고 농도의 Au를 함유하고 있지만, 놀랍게도, Au를 10중량% 미만 함유한 고광택 금 제제 또한 본 발명에 따라 수득할 수 있다. 밝은 금 제제는 일반적으로 Au 농도가 2 내지 20중량%, 특히 5 내지 15중량%이다. 광택 장식품 및 자색 장식품을 제조하기 위해서는, 제제는 Au를 0.05 내지 10중량% 함유하지만, 일반적으로는 0.1 내지 2중량%만을 함유한다.

리간드 안정화된 금 클러스터 및 리간드 안정화된 금 콜로이드는 매우 상이한 리간드를 함유할 수 있다. 안정화 리간드는 단량체 또는 중합체성 화합물일 수 있다. 기술될 수 있는 중합체성 화합물은 예를 들면, 폴리메틸렌 이민, 폴리비닐 알콜, 젤라틴, 알부민 및 폴리비닐 이미다졸이다. 개별적인 경우 충분한 안정화 및 용해도가 클러스터 또는 콜로이드에 제공되었는지의 여부를 미리 시험해야 한다. 단량체성 리간드 안정화제의 예는 포스판, 아민 및 N-헤테로방향족 화합물(예: 페난트롤린 및 이의 유도체)이다.

현재 Au 클러스터 및 Au 콜로이드를 안정화시키는데 사용되는 포스판, 특히 널리 공지된 화학식



(= Ar¹P(Ar³)Ar²)의 트리아릴 포스판[여기서, 아릴 그룹 Ar¹, Ar² 및 Ar³은 동일하거나 상이

하고, Ar¹ 및 Ar²는 또한 오르토 위치에서 직접 또는 메틸렌 또는 에틸렌 그룹에 의해서 결합될 수 있고, 페닐 및 단일결합으로 또는 이중결합으로 메타 및/또는 파라 치환된 페닐{여기서, 치환체는 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, SO₃H, SO₃Me, COOH 및 COOMe를 포함하는 그룹(여기서, Me는 Li, Na, K, NH 또는 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라-(C₁-C₄)-알킬암모늄이다)으로부터 선택된다}을 포함하는 그룹으로부터 선택된다]은 리간드 안정화제로서 바람직하다.

P(페닐)₃, P(p-톨릴)₃, P(p-아니실)₃, (페닐)_{3-n}P(m-C₆H₄SO₃H)_n 및 (페닐)_{3-n}P(m-C₆H₄SO₃Me)_n(여기서, n은 1, 2 또는 3이고, Me는 위에서 정의한 바와 같다)을 포함하는 그룹으로부터의 포스판이 특히 바람직하다.

본 발명에 따르는 장식용 제제에서 사용되는 특히 바람직한 리간드 안정화 금 클러스터는 화학식 Au₅₅[L]₁₂X_{6/m}(여기서, L은 상기 기술된 포스판 중의 하나를 나타내고, X는 원자가가 m인 음이온을 나타내며, X는 바람직하게는 콜로이드이다)을 갖는다. 수성 장식용 제제에 특히 사용되는 금 클러스터는 하나 이상의 가용화 치환기, 특히 하나 이상의 설포네이트 그룹을 함유하는 포스판리간드를 갖는 것이다.

이러한 유형의 리간드 안정화된 금 클러스터 및 금 콜로이드는 문헌[참조: G. Schmid et. al., Polyhedron vol. 7, (1988), pp. 605-608] 및 문헌[참조: Z. anorg. allg. chem. 621(1995), pp. 1147-1152]에 공지되어 있다.

문헌[참조: Angew. Chem. 107(1995), pp 1168-1169]에는 폴리메틸렌 이민으로 도포된 운모 위의 리간드

$(C_6H_5)_2P(m-C_6H_4SO_3H)$ 를 갖는 리간드 안정화된 Au_{55} 클러스터의 단층이 기재되어 있다. 그러나, 당해 문헌에는 장식용 제제를 대한 이러한 유형의 리간드 안정화된 금 클러스터의 용도가 전혀 기재되어 있지 않다.

포스판 리간드로 안정화된 금 콜로이드는 문헌[참조: Angew. Chem. 101 (1989), pp. 773-774]에 공지되어 있다. 안정화는 콜로이드 용액을 증발시키고 잔사를 응고 발생 없이 용액으로 재용해시킬 수 있다. 바람직한 포스판 안정화된 금 클러스터는 입자 직경이 2.2nm(리간드를 포함) 또는 약 1.4nm(리간드를 포함하지 않음)인 반면, 리간드 안정화된 금 콜로이드의 평균 입자 직경은 일반적으로 10 내지 30nm의 범위이다. 이제까지 어떠한 중간체도 고립되어 있지 않았음에도 불구하고 금 클러스터에서 금 콜로이드로의 연속적 전이가 존재한다. 리간드 안정화된 Au 클러스터 및 Au 콜로이드의 용액[여기서, 용액은 바람직하게는 수성이다]의 제조에 대한 상기 기술된 문헌을 참조한다.

본 발명에 따른 장식용 제제는 밝은 금색, 광택나는 금색, 광택 가공 및 통상적인 착색된 장식품을 제조하는 상황 내에서 전문 분야에 일반적으로 공지된 바와 같은 통상적인 유기 결합제를 함유할 수 있다. 이는 일반적으로 접착성 및 내취급성이 충분한 연소되지 않은 조건에서의 장식품을 제공하는 중합체성 유기 결합제이지만, 장식용 물질의 연소 동안에 완전히 연소되어 버린다. 장식용 제제에 용해된 형태 또는 분산된 형태로 존재하는 적합한 중합체는 단독중합체, 공중합체 또는 블록 중합체[예: 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 수지, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 셀룰로스 에테르, 폴리아미드, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에스테르, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리우레탄 수지, 알킬화된 수지 및 폴리아민 및 이들의 혼합물을 기재로 한 중합체일 수 있다. 수지는, 특히 수지가 수성 시스템에서 사용되는 경우, 가용화 그룹(예: 카복실레이트, 설포네이트, 하이드록시 및/또는 아미노 또는 암모늄 그룹)을 함유할 수 있다. PVP, 폴리메타크릴레이트 및 셀룰로스 에테르는 특히 수성 시스템에 바람직하다.

본 발명에 따른 장식용 제제 중의 하나의 변형에 따라 함유되는 무기 성분은 다양한 상이한 유리, 금속 산화물 및 규산염 및 Al, Si, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce 및 Zn을 포함하는 그룹으로부터의 산화물 및 규산염 형성 전구체이다. 전구체는 특히 수화 산화물 및 졸-겔 공정에 의해 제조된 기술된 원소의 겔 또는 크세로겔이다. 무기 성분은 편의상 평균 입자 직경이 1 내지 20 μ m, 특히 1 내지 10 μ m이고 가능한 한 좁은 크기 스펙트럼을 갖는 매우 미세하게 분할된 입자이고/이거나 침전 반응에 의하여 제조되거나 장식용 제제의 제조 동안의 졸-겔 공정에서 제조된다.

기술된 미분된 입자의 예는 미세하게 분쇄된(milled) 유리 프리트, 천연 규산염 및 합성 규산염(예: 알루미늄 실리케이트), 및 내화성(firing-resistant) 금속 산화물 및 혼합 산화물(예: SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 무색 첨정석)이다. 미세하게 분쇄된 유리 프리트는 매우 상이한 화학적 조성에서 및 상이한 물리적 특성으로 수득 가능하고 장식되는 지지체와 쉽게 조화할 수 있기 때문에 특히 바람직하다. 이는 장식용에서의 결합을 피한다.

장식용 제제의 제조 동안에 동일계에서 생성된 앞서 기술한 원소, Si, Zr, Ti 및 Al(특히 Sn이 바람직하다)의 산화물 및 규산염 형성 전구체는 상기 기술된 금속의 가용성 화합물의 침전 반응 또는 졸에서 겔로의 전환의 결과이다. 침전은 일반적으로 최종 pH 범위를 약 1 내지 10으로, 침전의 말기에서 pH 범위를 4 내지 10(특히 pH 6 내지 9가 바람직하다)으로 조절함으로써 발생한다.

공정에 사용된 가용성 금속 화합물은 후속적인 축합으로 축합 또는 가수분해시키고/거나 pH를 변경시킴으로써 수성 또는 수성/유기 상 중의 수화 산화물 또는 산화물 형성 겔로서 침전할 수 있는 화합물이다. 적합한 가용성 화합물은 예를 들면, 염화주석(IV) 및 이의 수화물, 황산주석(IV) 이수화물; $AlCl_3$, 아세트 산알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄; 황산지르코늄(IV) 사수화물, $Zr(NO_3)_4$, 염화지르코닐 수화물; 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 세륨 또는 아연의 염화물, 질산염 또는 아세트산염; 수용성 규산염, 특히 몰유리; 및 황산티타닐이다. Si, Ti, Zr의 산화물 형성 겔의 바람직한 원료는 이들 원소의 단량체성 및 올리고머성 알콕시 화합물[여기서, 알콕시 그룹은 바람직하게는 탄소수 1 내지 3이고 두 금속 원자들 사이에 추가의 애 그룹과 산소 브릿지(bridge)가 알콕시 그룹 이외에 존재할 수 있다]이다. 예는 $Si(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Zr(C_2H_5)_4$, $(HO)_{n-3}(C_2H_5)_nSi-O-Si(C_2H_5)_n(OH)_{n-3}$ (여기서, n은 1, 2 또는 3이다)이다.

장식용 제제는 일반적으로, 통상적인 프린팅(printing), 코팅(coating) 또는 페인팅(painting) 기술에 의하여 도포해야 하는 경우, 용매 시스템을 함유한다(여기서, 당해 표현 또한 용매의 혼합물을 포함한다). 유기 또는 수성/유기 및 사실상 순수한 수성 시스템이 사용될 수 있다. 용매의 선택은 금의 리간드 안정화된 원료의 용해도 및 유기 결합제의 용해도에 의하여 좌우된다. 용매 및 유기 결합제는 통상적인 프린팅 매질의 필수적인 성분이다. 기술될 수 있는 용매는 예를 들면, 물, 수용성 1가 저급 알콜, 글리콜, 글리콜 에테르, 케톤, 에스테르, 염소화 탄화수소, 방향족 및 지환족 탄화수소 및 에테르성 오일이다. 물 및 수성/유기 용매 혼합물이 더욱더 바람직하다.

리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 Au 콜로이드 이외에 사실상 유리 프리트, 산화물, 규산염 및 산화물 또는 규산염 형성 전구체를 포함하는 그룹으로부터의 무기 성분만을 함유하는 무 용매 또는 저 용매 장식용 제제는 장식용 착색제 또는 자색 안료라고 할 수 있고 플라스틱 및 칠기를 포함한 다양한 물질을 착색하거나 세라믹 장식품을 제조하는데 사용될 수 있다. 자색 장식품용 프린팅 가능한 장식용 제제, 즉 사실상 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 Au 콜로이드 및 무기 용제, 및 사실상 결합제와 용매를 0.2 내지 4, 바람직하게는 0.5 내지 2 범위의 중량 비로 함유하는 인쇄 매질을 포함하는 제제는 일반적으로 장식용 착색제를 함유한다.

밝은 금색, 광택나는 금색 및 광택 장식품에 대한 제제에서 중합체성 결합제의 비율은 통상적으로 3 내지 45중량%, 바람직하게는 3 내지 20중량%의 범위이다. 신규한 금속에 대한 결합제의 중량 비는 0.1 내지 2, 바람직하게는 0.2 내지 1의 범위이다. 제제의 용매 함량은 일반적으로 10 내지 90중량%, 바람직하게는 30 내지 80중량%이다. 바람직한 제제는 수성이고 하나 이상의 유기 용매를 함유하지 않거나 매우 소량만을 함유한다.

밝은 금색 제제는 본 발명에 따라 사용되는 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 Au 콜로이드 외에 공지된

금(1) 티올레이트 또는 금 수지산황, 및 다른 신규한 금속의 색상 변경하는 용해된 화합물, 특히 Ag, Pt, Pd를 또한 함유할 수 있다. 광택나는 금색 제제는 금 분말을 또한 함유할 수 있다. 제제를 건조시키고 제제의 특성을 나타내도록 조절하는 빈번하게 사용되는 조제 및 유약의 부착성 및 금색 필름의 열안정성을 증가시키는 조제는 공지된 물질의 그룹으로부터 선택되고 효과량으로 사용된다.

자색 장식용 제조용 제제는 무기 성분으로서 독립적으로 연소성 물질을 포함할 수 있다. 그러나, 생성물의 이들 유형은 증가하는 온도에서는 탈색하기 때문에 1000 내지 1400°C 이상의 고온 연소에는 덜 적합하다. 고온 연소에 적합한 제제는 공침(co-precipitation) 또는 졸-겔 공정에 의해 생성된 산화성 또는 규산염 물질 또는 이의 전구체(예: 수화된 산화물)로 이루어진 매트릭스 중의 금 원료를 포함한다. 기술된 공침 또는 졸-겔 공정을 사용하여 미분된 연소성 물질 또한 존재할 수 있는 경우, 이러한 방법으로 수득 가능한 장식용 제제는 또한 고온 연소에 대한 높은 내성이 특징이다.

본 발명에 따른 장식용 제제의 제조는 간단하다. 이는 다음 단계를 포함한다: 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 리간드 안정화된 Au 콜로이드의 용액을 제조하는 단계 및 유기 결합제 및/또는 유리 프리트, 산화물, 산화물 및 규산염 형성 전구체(여기서, 전구체는 가용성 금속 화합물로부터 동일계 내에서 제조될 수 있다) 및 규산염을 포함하는 그룹으로부터의 무기 성분 하나 이상을 첨가하는 단계. 밝은 금색, 광택나는 금색 및 광택 제제를 제조하기 위하여 이미 상세히 기술된 성분을 혼합하고 균질화한다. 금 분말 및/또는 불용성 금 화합물 또한 함유할 수 있는 광택나는 금 제제를 제외하고, 이러한 유형의 제제 중의 개개의 성분을 시스템에 용해한다.

자색 장식용 제조용 제제를 제조하기 위하여, 금 원료의 용액을 무기 성분(들)(예: 유리 프리트)과 합한다. 용매를 증발시킴으로써 자색 안료를 수득한다. 리간드 안정화된 금 클러스터 또는 금 콜로이드를 함유하는 현탁액 및 지지체 물질(support material)을 공침 또는 졸-겔 공정에 공급하는 편이 더 낫다. 공침 및 졸-겔 공정을 수행하여 미세하게 분할된 입자를 산화성 및 규산성 물질로 도포하는 원리 및 많은 변형은 오랫동안 전문 기술 분야에서 공지되었다; 예를 들면, 독일 특허원 제196 25 658호 및 독일 특허원 제 197 39 124.9호를 참조한다. 본원에서는, 예를 들면 매트릭스를 형성하는 가용성 금속 화합물의 용액을 함유하는 선행 기술된 현탁액을 침전제, 통상적으로 염기와 합하고, 공침을 pH 1 내지 10의 범위에서 종결시킨다. 공침물인 자색 착색제는 분리하여 건조시킬 수 있다. 또다른 방법에 따라서, 자색 착색제는 또한 테트라알콕시실란, 알킬트리알콕시실란, 테트라알콕시티타네이트, 테트라알콕시지르코네이트, 기술된 알콕시 화합물로부터의 부분적으로 가수분해된 물질, 염화지르코닐 수화물, 몰유리 및 황산주석(IV) 전구체를 포함하는 그룹으로부터의 금속 화합물이 용매에 용해된 산화물 및/또는 규산염 형성 전구체로서 사용되고, 물의 존재하에서 가수분해 및 축합이 때때로 발생할 수 있는 졸-겔 공정에 의하여 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 장식용 제제의 장점은 제제가 상이한 장식 효과를 생성함에도 불구하고, 언제나 동일한 금 원료를 함유한다는 점이다. 장식용 제제는 매우 간단한 방법을 사용하여 특정 최종 용도로 최적화할 수 있다.

본 발명을 실시예를 사용하여 더욱 상세히 설명한다.

실시예 1 및 2

자색 장식용 제제의 제조 및 도포

화학식 $Au_{55}[(C_6H_5)_2P(메타-C_6H_4SO_3Na)]_{12}Cl_6(=TPPMS-Na)$ 의 리간드 안정화된 금 클러스터 0.13g을 물 50ml에 용해하고 20°C에서 30분 동안 교반한다. 이어서, 유리 용제 2.91g을 첨가하고 추가로 30분 동안 교반을 지속한다. 용매를 회전식 증발기에서 제거하고 자색 장식용 제제를 건조시킨다.

자색 장식용을 제조하기 위하여, 장식용 제제를 실크 스크린(silk screen) 프린팅 매질[세르덱 아게(Cerdic AG)에서 제조한 제80820호]를 사용하여 통상적인 방법으로 페이스트로 제조하고, 140S 스크린을 사용하여 전사지에 프린팅하고, 필름 용액(세르덱 아게에서 제조한 제80450호)으로 도포한다. 전사 상을 자기에 도포하고 800°C에서 0.2시간의 체류시간 동안 400K/hr의 가열 속도로 연소시킨다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2
유리 용제	무연(lead-free) 유리 프리트(제10163호/세르덱 아게)	납 함유 유리 프리트(제10136호/세르덱 아게)
매질에 대한 장식용 제제의 중량비	2.5/2.5	3.0/2.4
CIE 랩에 따른 색상 지표(DIN 5033, 파트 3)	L* 53.34 a* 26.20 b* -2.20	L* 49.01 a* 24.43 b* -4.47

실시예 3

밝은 금색 제제의 제조 및 도포

다음과 같은 조성의 페이스트(paste)를 제조한다:

금 클러스터(TPPMS-Na)	0.353g
물	1.790g
$N(C_2H_5)_3$	0.137g
Rh, Cr 및 Bi 염을 기재로 한 접착제	
및 유약 조제	0.015g
폴리비닐피롤리돈	0.220g
암모늄 폴리설파이드	0.075g
음이온성 계면활성제	0.012g

페이스트의 금 함량은 9.70%이고 잔사 함량은 9.97%이다.

인쇄적성(printability)을 수득하기 위하여, 페이스트를 물을 사용하여 6.2% 잔사로 희석시킨다. 희석된 페이스트(=밝은 금색 제제)를 자기에 도포하고 연소시킨다: 1시간 동안 가열하며 체류 시간은 820°C에서 10분이다. 밝은 금색 필름을 수득한다.

페이스트를 에탄올을 사용하여 약 1.45중량%의 잔사에 상응하는 농도로 희석시키고 자기에 도포한 다음 연소(위에서와 동일한 조건)시킴으로써, 두꺼운 층을 도포하는 경우 광택 없는 금색 필름을 수득하고, 얇은 층을 도포하는 경우 자색의, 광택나는, 광택 장식품을 수득한다.

실시예 4

다음과 같은 조성의 광택나는 금 제제를 제조한다:

금 클러스터(TPPMS-Na)	0.135g
물	1.814g
Rh, Cr 및 Bi 염을 기재로 한	
접착제 및 유약 조제	0.006g
폴리비닐피롤리돈	0.036g
$(NH_4)_2S_x$	0.010g
계면활성제(비이온성)	0.009g

페이스트는 Au를 9.556중량% 함유한다.

페이스트를 자기에 도포한 후에, 1시간의 가열 시간 및 820°C에서 10분의 체류시간 동안 연소시킨다. 얻을 수 있는 금색 필름 형태의 장식품을 수득한다. 따라서, 당해 페이스트는 낮은 비율의 광택나는 금 제제로서 적합하다.

발명의 효과

본 발명의 장식용 제제는 세라믹 장식품을 제조하거나 플라스틱 및 철기를 착색하는데 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

금 원료로서 리간드 안정화된 금 클러스터(cluster) 또는 리간드 안정화된 금 콜로이드를, 금을 기준으로 계산하여, 40중량% 이하의 양으로 함유함을 포함하는, 금 원료 및 유기 결합제 및/또는, 유리, 산화물, 규산염, 산화물 형성 전구체 및 규산염 형성 전구체[단, 폴리에틸렌이민 도포된 운모는 제외함]로 이루어진 그룹으로부터의 무기 성분을 포함하는, 금 함유 장식품(decorations), 특히 연소성(fireable) 지지체 위의 금 함유 장식품을 제조하기 위한 장식용 제제(decorative preparation).

청구항 2

제1항에 있어서, 금 클러스터 또는 금 콜로이드가 화학식 $Ar^1P(Ar^3)Ar^2$ 의 포스판[여기서, 아릴 그룹 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 동일하거나 상이하고, Ar^1 및 Ar^2 는 또한 직접적으로 또는 메틸렌 또는 에틸렌 그룹을 통하여 오르토 위치에서 결합될 수 있고, 페닐 및 단일결합 또는 이중결합으로 메타 및/또는 파라 치환된 페닐 {여기서, 치환기는 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, SO_3H , SO_3Me , $COOH$ 및 $COOMe$ (여기서, Me는 Li, Na, K, NH_4 또는 노노-, 디-, 트리- 또는 테트라- (C_1-C_4) -알킬암모늄이다)를 포함하는 그룹으로부터 선택된다}을 포함하는 그룹으로부터 선택된다]으로 리간드 안정화되는 장식용 제제.

청구항 3

제2항에 있어서, 포스판이 $P(\text{페닐})_3$, $P(p\text{-톨릴})_3$, $P(p\text{-아니실})_3$, $(\text{페닐})_{3-n}P(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_n$ 및 $(\text{페닐})_{3-n}P(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me})_n$ (여기서, n은 1, 2 또는 3이고, Me는 제2항에서 정의한 바와 같다)로 이루어진 그룹으로부터 선

택되는 장식용 제제.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 화학식 $Au_{55}[L]_{12}X_{6/m}$ 의 리간드 안정화된 금 클러스터[여기서, L은 화학식 $Ar^1P(Ar^3)Ar^2$ 의 포스핀(여기서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 제2항에서 정의한 바와 같다)의 그룹으로부터의 리간드를 나타내고, X는 원자가 m의 음이온, 특히 클로라이드를 나타낸다]를 함유하는 장식용 제제.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 평균 직경이 10 내지 30nm의 범위인, 화학식 $Ar^1P(Ar^3)Ar^2$ 의 포스핀(여기서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 제2항에서 정의한 바와 같다)으로 안정화된 금 콜로이드를 함유하는 장식용 제제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식 (페닐) $_{3-n}P(m-C_6H_4SO_3H)_n$ 또는 (페닐) $_{3-n}P(m-C_6H_4SO_3Me)_n$ 의 안정화 포스핀 리간드(여기서, n은 1, 2 또는 3, 특히 1이며, Me는 제2항에서 정의한 바와 같지만, 바람직하게는 Na를 나타낸다)를 갖는 수용성 금 클러스터 또는 수용성 금 콜로이드를 함유하는 장식용 제제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 사실상 각각의 금을 기준으로 계산하여, 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 Au 콜로이드 2 내지 40중량%, 특히 밝은 금색 제제의 경우 5 내지 15중량%, 이에 대한 용매 및 중합체성 유기 결합제, 및 필요한 경우 또한 Au(I) 티올레이트, 금 수지산황(gold sulphoresinate) 및/또는 금 분말 및 필요한 유동 특성, 건조 특성, 연소 안정성, 색조, 접착성 및 광택을 생성하기 위한 통상적인 조제 유효량으로 이루어짐을 포함하는, 연소성 지지체 위의 밝은 금색(bright gold) 또는 광택나는 금색(burnished gold) 장식품을 제조하기 위한 장식용 제제.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 사실상 각각의 금을 기준으로 계산하여, 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 Au 콜로이드 0.05 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2중량% 및 유리, 산화물, 규산염, 산화물 형성 전구체 및 규산염 형성 전구체로 이루어진 그룹으로부터의 무기 성분 하나 이상으로 이루어지는, 가연성 지지체 위에 자색 장식품을 제조하기 위한 장식용 제제.

청구항 9

제8항에 있어서, 사실상 졸-겔 공정(sol-gel process) 또는 공침(co-precipitation)에 의하여 규산염 및/또는 산화물 전구체로 도포된 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 리간드 안정화된 콜로이드로 이루어지고, 연소성 물질, 특히 유리 프리트(frit)의 그룹으로부터의 지지체 물질을 추가로 함유할 수 있는 장식용 제제.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 중합체성 유기 결합제 및 필요한 프린팅(printing) 또는 페인팅(painting) 특성을 조절하는 용매를 함유하는 액상 매질을 추가로 포함하는 장식용 제제.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 사실상 금을 기준으로 계산하여, 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 Au 콜로이드 0.05 내지 5중량%, 이에 대한 용매, 중합체성 결합제, 금속을 기준으로 계산하여, 용매에 용해된 Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Bi 및 Zr의 그룹으로부터의 원소들의 화합물 하나 이상 0 내지 10중량%, 및 도포에 필요한 유동 특성 및 건조 특성, 연소 안정성, 접착성, 색조 및 광택을 생성하기 위한 통상적인 조제 유효량으로 이루어지는, 연소성 지지체 위에 광택 유약처리 장식품(lustre glaze decoration)을 제조하기 위한 장식용 제제.

청구항 12

리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 리간드 안정화된 Au 콜로이드의 용액을 제조하는 단계 및 유기 결합제 및/또는 유리 프리트, 산화물, 산화물 함유 전구체, 규산염 함유 전구체 및 규산염[단, 폴리에틸렌아민 도포된 운모는 제외됨]의 그룹으로부터의 무기 성분 하나 이상을 첨가하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 장식용 제제의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제9항에 따르는 제제를 제조하기 위하여, 테트라알콕시실란, 알킬트리알콕시실란, 테트라알콕시티타네이트, 테트라알콕시지르코네이트, 이러한 알콕시 화합물의 부분 가수분해물, 염화지르코닐 수화물, 물유리(water glass) 및 황산주석(IV) 수화물로 이루어진 그룹으로부터의 하나 이상의 산화물 및/또는 규산염 형성 전구체가 사용되고, 공침전 또는 겔화가 용매에 용해된 리간드 안정화된 Au 클러스터 또는 리간드 안정화된 Au 콜로이드 및 침전제 또는 겔화제의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 장식용 제제 또는 제12항 또는 제13항의 방법에 따라 제조된 장식용 제제를 도포하고 연소시킴을 포함하여 연소성 지지체, 특히 유리, 자기 및 세라믹을 금색 필름, 광택 장식품 또는 자색 장식품으로 장식하고, 플라스틱 및 칠기(lacquer)를 착색시키기 위한 제1항

내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 장식용 제제 또는 제12항 또는 제13항의 방법에 따라 제조된 장식용 제제의 용도.