



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년08월26일

(11) 등록번호 10-2850676

(24) 등록일자 2025년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09C 1/36 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)
 C09D 5/33 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)

(52) CPC특허분류
 C09C 1/36 (2013.01)
 C09C 3/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-0004039

(22) 출원일자 2025년01월10일

심사청구일자 2025년01월10일

(56) 선행기술조사문헌

JP06016963 X2*

강다희 외 7인., 접착 및 저널 학회지., 제25권 제2호, pp. 56-62 (2024. 6. 공지) 1부.*

사민기 외 3인., 한국유기성자원학회지., 제32권 제1호, pp. 39-47 (2027. 3. 공지) 1부.*

KR1020190072255 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

국립한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

윤창민

대전광역시 유성구 동서대로179번길 62-12, 한울빌 301호

임지수

대전광역시 중구 평촌로 111 (태평동, 태평아파트) 109동 1202호

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 17 항

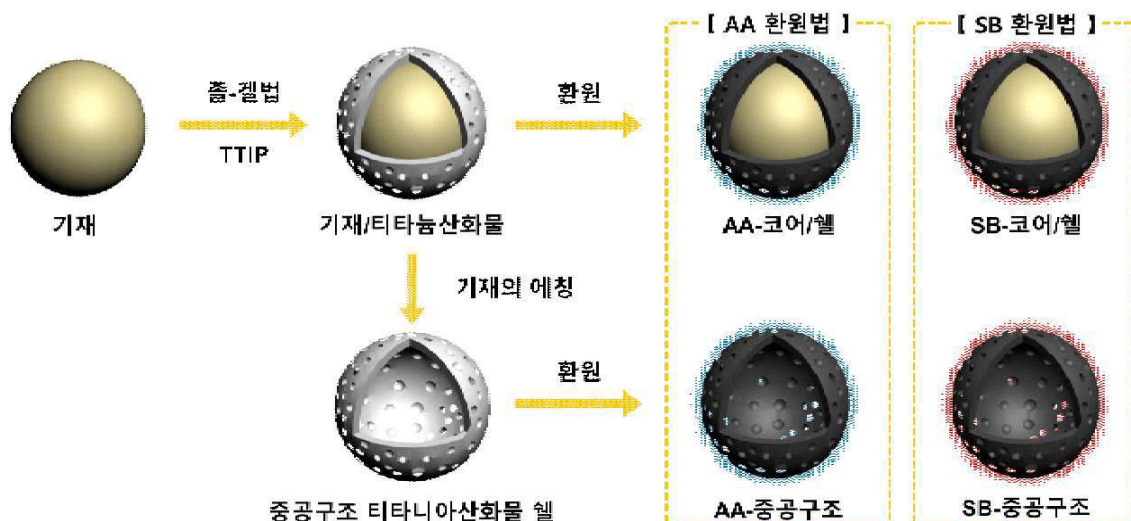
심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 친환경성을 갖춘 근적외선 반사형 흑색 안료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 높은 근적외선 반사율을 가지는 근적외선 반사형 흑색 안료 및 제조방법에 관한 것으로, 라이 다 센서 인식 등에 사용되는 근적외선 반사형 흑색 도료 소재에 관한 것이다.

본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 (S1) 기재의 외곽의 일부 또는 전부에 티타늄 산화물(TiO_2)을 등각코팅하는 단계; 및 (S2) 상기 티타늄산화물을 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)로 전환하는 단계; 를 포함하고, 상기 (S2) 단계의 전환은 상기 티타늄산화물이 유기산으로 인하여 환원되어 전환된다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C09D 5/004 (2013.01)

C09D 7/61 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345376625
과제번호	조기취업형 계약학과2023003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원(KIAT)
연구사업명	국립한밭대학교 조기취업형 계약학과 선도대학(원) 육성 사업
연구과제명	(202403480001)(2024년도 조기취업형 계약학과 산학R&D프로젝트)
과제수행기관명	국립한밭대학교 산학협력단 지능형나노반도체연구소
연구기간	2024.09.01 ~ 2025.06.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 기재의 외곽의 일부 또는 전부에 티타늄산화물(TiO_2)을 등각코팅하는 단계; 및

(S2) 상기 티타늄산화물을 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)로 전환하는 단계; 를 포함하고,

상기 (S2) 단계의 전환은 상기 티타늄산화물이 유기산으로 인하여 환원되어 전환되는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기산은 아스코르빈산(ascorbic acid), 포름산(formic acid), 옥살산(oxalic acid), 말산(malic acid), 타르타르산(tartaric acid), 젖산(lactic acid) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (S1) 단계 이후 및 상기 (S2) 단계 전에, (S1-1) 상기 기재를 제거하는 단계; 를 더 포함하는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 기재의 제거는 산 또는 염기를 사용하여 에칭(etching)공정을 수행하는 것인, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기재는 칼코겐화물 및 금속산화물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 화합물을 포함하는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서

상기 기재는 반도체 슬러지 폐기물을 포함하는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (S1) 단계 전에, (S0) 상기 기재에 접착층을 형성하는 단계; 를 더 포함하는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 접착층은 주석산화물(SnO_2), 게르마늄산화물(GeO_2), 지르코늄산화물(ZrO_2), 및 세륨산화물(CeO_2)을 포함하

는 군에서 하나 이상 선택되는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 티타늄산화물(TiO_2)은 루타일(rutile)상인, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 기재의 두께는 0.1 내지 5 μm 인, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 등각코팅되는 티타늄산화물(TiO_2)의 두께는 10 내지 2,000 nm인, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 등각코팅되는 티타늄산화물(TiO_2)의 두께와 단축의 길이의 비는 1:1 내지 1:500인, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 (S2) 단계의 수행 직후, 금속산화물 부산물이 생성되지 않는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 금속산화물 부산물은 산화나트륨(Na_2O), 메타붕산나트륨(NaBO_2), 산화붕산(B_2O_3), 메타붕산($\text{HBO}_2[\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4]$), 오르토붕산 $\text{H}_3\text{BO}_3[\text{B}(\text{OH})_3]$ 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법으로 제조되는, 근적외선 반사형 흑색 안료.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 905 nm 파장대역의 광의 반사율은 30% 이상인, 근적외선 반사형 흑색 안료.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 CIE $L^*a^*b^*$ 색상 시스템에서의 L^* 값은 20 이하인, 근적외선 반사형 흑색 안료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 근적외선 반사율을 가지는 근적외선 반사형 흑색 안료 및 제조방법에 관한 것으로, 라이다 센서 인식 등에 사용되는 근적외선 반사형 흑색 도료 소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 자율주행차 및 로봇 등의 분야에서의 자율주행 시스템을 구축하기 위해 레이더, 카메라 및 라이다(LiDAR) 센서의 통합이 필수적으로 요구되고 있다. 자율주행 시스템이 성공적으로 개발될 경우, 센서들을 통해 주변 사물 및 환경을 정확하게 인식하여 운전자의 개입 없이 원하는 목적지까지 사고없이 주행할 수 있다. 하지만, 상기 레이더 및 카메라는 환경적 요인에 의해 자율주행 센싱에 크게 방해받기 때문에 상기 레이더 및 카메라만을 사용하여서는 높은 단계의 자율주행을 달성하기 어렵다. 한편, 상기 라이다(LiDAR) 센서는 열악한 외부환경에서도 주야간 고해상도 3D 이미지를 제공할 수 있어 자율주행 시스템 및 로봇분야에서 중요한 기술로 각광받고 있다.

[0003] 라이다(LiDAR) 센서는 약 780~1550 nm 파장의 근적외선(near infrared; NIR) 레이저를 사용하여 빛이 물체에 닿은 후 반사되는 시간을 측정하여 물체의 거리, 방향 및 모양을 파악하는 센서이다. 레이저의 높은 직진성으로 인하여 라이다 센서는 레이더 또는 카메라보다 더 높은 정확도와 인식률로 주변 사물을 식별할 수 있다. 그러나, 라이다 센서는 입사광의 흡수율이 높은 검은색 또는 어두운 색상의 물체를 감지하기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 다양한 유기소재 및 무기소재가 반사재 안료로 개발되었으며, 대부분 이중층의 형태로 설계되고 있다.

[0004] 상기 이중층 구조의 일 예로, 근적외선 투과성 페릴렌 유래의 어두운 색조의 외부 염료재 및 티타늄산화물(TiO_2)의 하부 반사재를 이중층으로 안료를 구성하는 것이 통상적인 기술이다. 그러나, 상기 이중층의 흑색 안료는 제조공정이 복잡하고 제조공정에서 소수성 용매를 다량 사용하는 등 환경오염 문제도 심각한 실정이다. 이를 보완하기 위해 어두운 색상의 금속 산화물을 사용하는 단층형 안료도 개발되고 있으나, 낮은 흑색도 및 중금속 사용 등으로 인한 문제가 있다.

[0005] 따라서, 높은 근적외선 반사율을 가지면서도 도포 대상물에 발림성 및 내구성이 높은 친환경 검은색 소재에 대한 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 낮은 후처리비용 및 친환경적인 방법으로 고기능성 근적외선 반사형 흑색 안료를 제조하는 근적외선 반사형 흑색 안료방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 높은 근적외선 반사율 및 높은 내구성을 가지는 근적외선 반사형 흑색 안료를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 반도체 폐기물 슬러지등의 반도체 폐기물을 재활용하여 친환경적으로 근적외선 반사형 흑색 안료를 제조하는 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 근적외선 반사형 흑색안료의 제조방법을 제공하며, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 (S1) 기재의 외곽의 일부 또는 전부에 티타늄산화물(TiO_2)을 등각코팅하는 단계; 및 (S2) 상기 티타늄산화물을 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)로 전환하는 단계; 를 포함하고, 상기 (S2) 단계의 전환은 상기 티타늄산화물이 유기산으로 인하여 환원되어 전환된다.

[0010] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 유기산은 아스코르빈산(ascorbic acid), 포름산(formic acid), 옥살산(oxalic acid), 말산(malic acid), 타르타르산(tartaric acid), 젖산(lactic acid) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 (S1) 단계 이후 및 상기 (S2) 단

계 전에, (S1-1) 상기 기재를 제거하는 단계; 를 더 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 기재의 제거는 산 또는 염기를 사용하여 에칭(etching)공정을 수행하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 기재는 칼코겐화물 및 금속산화물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 기재는 반도체 슬러지 폐기물을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 (S1) 단계 전에, (S0) 상기 기재에 접착층을 형성하는 단계; 를 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 접착층은 주석산화물(SnO_2), 게르마늄산화물(GeO_2), 지르코늄산화물(ZrO_2), 및 세륨산화물(CeO_2)을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 티타늄산화물(TiO_2)은 루타일(rutile)상일 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 기재의 두께는 0.1 내지 5 μm 일 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 등각코팅되는 티타늄산화물(TiO_2)의 두께는 10 내지 2,000 nm일 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 등각코팅되는 티타늄산화물(TiO_2)의 두께와 단축의 길이의 비는 1:1 내지 1:500일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 (S2) 단계의 수행 직후, 금속산화물 부산물이 생성되지 않을 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에 있어, 상기 금속산화물 부산물은 산화나트륨(Na_2O), 메타붕산나트륨(NaBO_2), 산화붕산(B_2O_3), 메타붕산(HBO_2 [$\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$]), 오르토붕산 H_3BO_3 [$\text{B}(\text{OH})_3$] 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0023] 본 발명은 근적외선 반사형 흑색 안료를 제공하며, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 상술한 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법으로 제조된다.

[0024] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료에 있어, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 905 nm 파장대역의 광의 반사율은 30% 이상일 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료에 있어, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 CIE $L^*a^*b^*$ 색상 시스템에서의 L^* 값은 20 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료는 높은 근적외선 반사율을 가질 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료는 심미적으로 뛰어난 낮은 명도의 흑색을 가질 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 반도체 폐기물 슬러지를 사용하여 제조되어 탄소배출량이 현저히 낮고 친환경적일 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 부산물의 발생량이 현저히 낮아 후처리 공정비용이 낮고 제조비용이 낮을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셸), 비교예 1(SB-중공구조) 및 비교예

2(SB-코어/셀)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 실험스킴을 도식화하여 도시한 도면이다.

도 2는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)을 사용하여 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셀), 비교예 1(SB-중공구조) 및 비교예 2(SB-코어/셀)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조 단계별 이미지를 촬영하여 도시한 도면이다.

도 3은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)을 사용하여 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셀), 비교예 1(SB-중공구조) 및 비교예 2(SB-코어/셀)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 이미지를 촬영하여 도시한 도면이다.

도 4 내지 도 8은 X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 사용하여 실시예 1에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료를 측정하여 각각 도시한 도면이다.

도 9 내지 도 13은 X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 사용하여 비교예 1에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료를 측정하여 각각 도시한 도면이다.

도 14는 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셀), 비교예 1(SB-중공구조), 비교예 2(SB-코어/셀) 및 비교예 3(carbon black)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 근적외선 반사율을 측정하여 도시한 도면이다.

도 15는 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셀), 비교예 1(SB-중공구조), 비교예 2(SB-코어/셀) 및 비교예 3(carbon black)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료 및 상기 반사 안료를 포함하는 흑색 도료를 도포한 기판을 광학카메라로 촬영하여 도시한 도면이다.

도 16은 라이다 센서(850 nm & 905 nm)를 사용하여 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셀), 비교예 1(SB-중공구조), 비교예 2(SB-코어/셀) 및 비교예 3(carbon black)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료를 실증하여 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 일 구현예의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0032] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0034] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역 또는 구성요소 등의 부분이 다른 부분 “상에”, “상부에”, “상단에”, “하에”, “하부에”, “하단에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부분이 다른 부분에 접해 있는 경우 뿐만 아니라 두 부분 사이에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다.
- [0035] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위하여 사용된다.
- [0036] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다.
- [0037] 나아가, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0038] 이하, 본 발명의 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법 및 근적외선 반사형 흑색 안료에 대해 상세히

설명한다.

[0039] 본 발명은 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법을 제공하며, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조 방법은 (S1) 기재의 외곽의 일부 또는 전부에 티타늄산화물(TiO_2)을 등각코팅하는 단계; 및 (S2) 상기 티타늄산화물을 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)로 전환하는 단계; 를 포함하고, 상기 (S2) 단계의 전환은 상기 티타늄산화물이 유기산으로 인하여 환원되어 전환된다.

[0040] 일 구현예에 따르면, 티타늄산화물(TiO_2)는 약 2.50의 높은 굴절률을 가져 광의 반사율이 높을 수 있다. 또한, 상기 Ti_xO_y ($2x > y > 0$), 즉, 블랙 티타니아(black titania)는 상기 티타늄산화물(TiO_2)의 결정 구조 내의 산소 공백(oxygen vacancy)을 조절하여 제조되는 것으로 흑색을 띠게 제조할 수 있다. 따라서 상기 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)은 근적외선을 포함하는 광의 대역에서의 반사율이 높으며 흑색의 색상을 가질 수 있다.

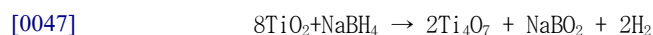
[0041] 상기 등각코팅은 상기 티타늄 산화물의 두께를 일정하게 코팅하는 것이 아닌, 상기 기재의 외곽 형태를 따라서 코팅하는 것을 의미하는 것으로, 상기 티타늄 산화물의 두께는 상기 기재의 위치가 변함에 따라 다양한 두께로 코팅될 수 있다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 상기 티타늄산화물(TiO_2)의 코팅은 당업계에서 산화물의 적층 또는 코팅에 사용하는 통상적인 방법으로 수행될 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 티타늄산화물의 코팅은 염화티타늄($TiCl_4$) 전구체를 사용하는 졸-겔(sol-gel) 방법으로 코팅될 수 있다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 유기산은 아스코르빈산(ascorbic acid), 포름산(formic acid), 옥살산(oxalic acid), 말산(malic acid), 타르타르산(tartaric acid), 젖산(lactic acid) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다. 상술한 유기산은 상기 티타늄산화물(TiO_2)을 환원하여 상기 티타늄 산화물을 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)를 만족하는 블랙 티타니아(black titania)로 전환시킬 수 있다. 유리한 일 예로, 상기 유기산은 아스코르빈산(ascorbic acid)등의 자연 유래 유기산을 포함하는 군에서 선택되어 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법이 친환경적인 공정으로 설계될 수 있다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 상기 (S2) 단계의 수행 직후 금속 산화물 부산물이 생성되지 않을 수 있다. 구체적으로, 당업계에서 일반적으로 블랙 티타니아(black titania)의 제조, 즉, 티타늄산화물의 환원에 사용되는 환원제로는 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), 수소화알루미늄리튬($LiAlH_4$), 수소화붕소리튬($LiBH_4$) 및 수소화나트륨(NaH) 등을 들 수 있다. 그러나, 상기 무기 환원제는 상기 티타늄산화물의 환원 시 하기 반응식 1 및 반응식 2와 같은 부반응을 통하여 산화나트륨(Na_2O), 메타붕산나트륨($NaBO_2$), 산화붕산(B_2O_3), 메타붕산(HBO_2 [$H_2B_2O_4$]), 및 오르토붕산(H_3BO_3 [$B(OH)_3$]) 등의 금속산화물 부산물이 발생할 수 있다.

[0046] (반응식 1)



[0049] (반응식 2)



[0052] 그러나, 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 상기 (S2) 단계에서의 환원을 위하여 유기산이 사용되어, 환원 후 발생하는 부산물이 자연적으로 분해 및 제거되는 친환경적인 제조방법일 수 있다.

[0053] 일 구현예에 따르면, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 상기 (S1) 단계 이후 상기 (S2) 단계 전에, (S1-1) 상기 기재를 제거하는 단계; 를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 상기 기재를 제거하여 상기 근적외선 반사형 흑색 안료가 상기 Ti_xO_y ($2x > y > 0$), 즉 블랙 티타니아(black titania)를 포함하는 셸(shell)부 만을 포함하는 중공 형태의 근적외선 반사형 흑색 안료로서 제조될 수 있다.

[0054] 일 구현예에 따르면, 상기 (S1-1) 단계의 기재를 제거는 산 또는 염기를 사용하여 에칭(etching)공정을 수행하는 것일 수 있다. 상기 (S1-1) 단계는 상기 기재가 제거되며 상기 티타늄산화물(TiO_2) 또는 Ti_xO_y ($2x > y > 0$)이 셸부를 형성하여 중공을 갖도록 하기 위하여 수행되는 것으로, 산 또는 염기를 기재에 가하여 에칭

(etching)하는 공정일 수 있다. 이 때, 상기 에칭공정으로 인해 상기 티타늄산화물 또는 $Ti_xO_y(2x>y>0)$ 의 일부가 상기 기재와 함께 제거될 수 있으나, 상기 에칭공정의 수행시간 및/또는 상기 산 또는 염기의 농도를 조절하여 상기 티타늄산화물 또는 상기 $Ti_xO_y(2x>y>0)$ 이 함께 제거되는 것을 완화할 수 있다. 또한, 상기 에칭공정의 수행시간 및/또는 상기 산 또는 염기의 농도를 조절하여 상기 티타늄산화물 또는 상기 $Ti_xO_y(2x>y>0)$ 의 표면 거칠기를 조절하거나, 상기 셀부가 폐쇄형 기공 또는 개방형의 기공을 가지도록 조절할 수도 있음은 물론이다.

[0055] 일 구현예에 따르면, 상기 기재는 칼코겐화물 및 금속산화물을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다. 구체적으로, 상기 기재는 산화실리콘(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 황화납(PbS)등일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 에칭공정으로 제거가 용이하면서도 상기 기재의 표면에 상기 티타늄산화물이 코팅되기 용이한 재질이면 무방하다. 유리한 일 예로, 상기 기재는 반도체 슬러지 폐기물을 포함하여 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법이 낮은 공정비용 및 낮은 이산화탄소 발생량을 가지는 친환경적인 공정일 수 있다.

[0056] 일 구현예에 따르면, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법은 상기 (S1) 단계 전에, (S0) 상기 기재에 접착층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 기재가 포함하는 화학종에 따라 상기 티타늄산화물(TiO_2)의 코팅이 원활하게 수행되지 못하거나 상기 티타늄산화물의 적층이 원활하게 수행되지 못할 수 있다. 이 때, 상기 티타늄산화물의 상기 기재 표면으로부터의 결정 성장을 위하여 상기 기재의 표면에 접착층이 추가적으로 등각코팅될 수 있다. 일 예로, 상기 접착층은 주석산화물(SnO_2), 게르마늄산화물(GeO_2), 지르코늄산화물(ZrO_2) 및 세륨산화물(CeO_2)을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 일 예의 산화물은 티타늄산화물이 졸-겔 방법(sol-gel method) 등으로 코팅되어 결정이 성장될 때 상기 티타늄산화물이 결정성장 및 코팅되기 원활하게 하는 접착층의 역할을 할 수 있다.

[0057] 일 구현예에 따르면, 상기 티타늄산화물(TiO_2)는 루타일(rutile)상일 수 있다. 루타일 상의 티타늄산화물은 굴절률이 약 2.83으로, 약 2.41의 굴절률을 가지는 아나타제(anatase) 상의 티타늄산화물 또는 약 2.50의 굴절률을 가지는 브루카이트(brookite) 상의 티타늄산화물보다 굴절률이 높아 입사광의 반사도를 향상시키는 데 유리할 수 있다.

[0058] 일 구현예에 따르면, 상기 기재의 두께는 0.1 내지 5 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 (S1-1)단계가 수행될 경우 상기 기재의 두께는 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 중공의 두께와 동일 내지 유사할 수 있다. 따라서, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료가 포함하는 중공의 두께는 마찬가지로 0.1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 중공은 상기 셀부의 내경에 따라 단축과 장축을 가질 수 있고, 상기 중공의 두께가 의미하는 바는 상기 중공을 중심으로 양쪽으로 위치하는 상기 셀부의 일 면 및 타 면간의 거리를 뜻할 수 있다. 상기 중공의 두께는 0.01 μm 이상, 0.1 μm 이상 또는 1 μm 이상일 수 있으며, 상한으로는, 20 μm 이하, 10 μm 이하, 5 μm 이하 또는 2 μm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 중공의 두께는 0.01 내지 20 μm , 0.1 내지 10 μm , 1 내지 5 μm 이하, 유리하게는, 1 내지 2 μm 이하일 수 있다. 상기 중공은 외부로부터 상기 셀부를 투과한 빛이 반대편 셀부의 표면에 닿아 반사될 수 있고, 상기 중공 내부에서 반사, 투과, 굴절, 흡수 및/또는 산란될 수 있음에 따라 상술한 범위 내에서 중공의 두께가 적절하게 선택될 수 있다.

[0059] 일 구현예에 따르면, 상기 등각코팅되는 티타늄산화물(TiO_2)의 두께는 10 내지 2,000 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 (S2) 단계가 수행됨에 따라 상기 티타늄산화물의 두께는 상기 $Ti_xO_y(2x>y>0)$ 의 두께와 동일 내지 유사할 수 있다. 따라서, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료가 포함하는 $Ti_xO_y(2x>y>0)$ 의 두께는 상기 티타늄산화물(TiO_2)의 두께와 동일 내지 유사할 수 있다. 따라서, 상기 $Ti_xO_y(2x>y>0)$ 의 두께, 즉, 셀부의 두께는 마찬가지로 10 내지 2,000 nm일 수 있다. 상기 셀부의 두께는 1 nm 이상, 5 nm 이상, 10 nm 이상, 50 nm 이상 또는 100 nm 이상일 수 있으며, 상한으로는, 10,000 nm 이하, 5,000 nm 이하, 1,000 nm 이하, 500 nm 이하 또는 300 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 셀부의 두께는 1 내지 10,000 nm, 5 내지 5,000 nm, 10 내지 1,000 nm 또는 50 내지 500 nm일 수 있으며, 유리하게는, 100 내지 300 nm 일 수 있다. 상기 셀부는 외부로부터 광이 입사함에 따라 상기 셀부의 외부 표면에서부터 상기 입사광이 상호작용하여 반사, 투과, 굴절, 흡수 및/또는 산란이 발생할 수 있다. 이때, 상기 셀부의 두께 및 중형비에 따라 상기 입사광의 거동이 달라질 수 있다. 일 예로, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 근적외선 대역의 광에 대한 반사율이 높을 때 유리할 수 있음에 따라, 상기 셀부의 두께는 상술한 범위 내에서, 더 유리하게는 100 내지 300 nm의 범위를 가질 때 상기 근적외선 반사형 흑색

안료가 근적외선 대역의 광에 대한 반사율이 높을 수 있다.

[0060] 일 구현예에 따르면, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료가 포함하는 셀부의 두께는 불균일할 수 있다. 상기 셀부는 균일한 두께를 가지는 것이 아닌 불균일한 두께를 가져 입사광의 입사각이 상기 중공 구조의 근적외선 반사형 흑색 안료의 위치마다 달라져 입사광의 반사, 투과, 굴절, 흡수, 산란 및/또는 편향되는 정도가 입사광의 각도에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 상기 셀부의 두께의 불균일도는 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 사용목적에 따라 적절히 조절될 수 있다.

[0061] 일 구현예에 따르면, 상기 셀부는 하나 이상의 폐쇄형 기공 또는 개방형 기공을 포함할 수 있다. 상기 폐쇄형 기공은 기공의 일 측이 닫힌 홀(hole) 형태의 기공을 의미하며, 상기 홀은 상기 중공의 반대쪽에 위치하거나 상기 중공과 마주보게 위치할 수 있다. 상기 개방형 기공은 기공의 양 측이 모두 열려 외부와 상기 중공이 연결된 형태의 기공을 의미한다. 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료는 상기 셀부가 하나 이상의 폐쇄형 또는 개방형 기공을 포함하여 입사하는 근적외선이 산란될 수 있고, 이에 따라 근적외선 반사율을 더욱 높일 수 있다.

[0062] 일 구현예에 따르면, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료가 포함하는 폐쇄형 기공 또는 개방형 기공(이하, 기공이라 한다)의 직경은 각각 독립적으로 0.1 내지 10 nm 일 수 있다. 상기 기공의 직경은 0.1 nm 이상, 1 nm 이상 또는 5 nm 이상일 수 있으며, 상한으로는, 50 nm 이하, 30 nm 이하 또는 20 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 기공의 직경은 0.1 내지 50 nm, 1 내지 30 nm 또는 5 내지 20 nm일 수 있다. 상기 근적외선 반사형 흑색 안료가 포함하는 기공의 직경은 상술한 범위의 직경을 가져 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 표면적을 넓히고 근적외선 반사율을 높이며 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 용매에서의 분산성이 향상될 수 있다.

[0063] 일 구현예에 따르면, 상기 셀부의 두께와 단축의 길이의 비는 1:1 내지 1:500일 수 있다. 상기 셀부의 두께 대비 상기 셀부의 단축의 길이는 1배 이상, 2배 이상, 3배 이상, 5배 이상 또는 10배 이상일 수 있으며, 상한으로는, 1,000배 이하, 500배 이하 100배 이하, 50배 이하 또는 30배 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 셀부의 두께 대비 상기 셀부의 단축의 길이는 1 내지 1,000배, 2 내지 500배, 3 내지 100배, 5 내지 50배 또는 10 내지 30배일 수 있다. 상기 셀부의 두께와 단축의 길이의 비가 상술한 바를 만족하여 상기 중공 구조의 근적외선 반사형 흑색 안료의 형태는 넓적한 판상의 형태를 가질 수 있다. 상기 중공 구조의 근적외선 반사형 흑색 안료가 판상의 형태를 가질 때, 서로 접촉하는 표면적이 넓어 마찰 및 맞물림이 증가하여 구형의 형태에 비해 도포 시 퍼짐성 및 내구성이 뛰어날 수 있다.

[0064] 일 구현예에 따르면, 상기 셀부의 종횡비, 즉, 상기 셀부의 단축과 장축의 길이의 비는 1:1 내지 1:500 일 수 있다. 상기 셀부의 단축의 길이 대비 상기 셀부의 장축의 길이는 1배 이상, 2배 이상, 3배 이상, 5배 이상 또는 10배 이상일 수 있으며, 상한으로는, 1,000배 이하, 500배 이하 100배 이하, 50배 이하 또는 30배 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 셀부의 단축의 길이 대비 상기 셀부의 장축의 길이는 1 내지 1,000배, 2 내지 500배, 3 내지 100배, 5 내지 50배 또는 10 내지 30배일 수 있다.

[0065] 일 구현예에 따르면, 상기 입사광은 상기 셀부를 투과하여 상기 중공 내부로 입사되고, 반대편 셀부에서 다시 반사될 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 입사광의 투과 정도는 상기 셀부의 두께; 상기 셀부의 종횡비; 및 상기 셀부의 두께와 단축의 길이의 비에 따라 달라질 수 있음에 따라 상기 셀부의 두께; 상기 셀부의 종횡비; 및 상기 셀부의 두께와 단축의 길이의 비; 는 상술한 범위 내에서 적절하게 선택될 수 있다. 유리한 일 예로, 상기 셀부의 두께는 140 nm 일 수 있고, 상기 셀부의 종횡비, 즉, 상기 셀부의 단축과 장축의 길이의 비는 1:1일 수 있으며, 상기 셀부의 두께와 단축의 길이의 비는 1:35인 얇고 넓적한 중공 구조의 판상형태일 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 중공 구조의 근적외선 반사형 흑색 안료의 사용목적에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0066] 일 구현예에 따르면, 상기 셀부의 장축의 길이는 0.1 내지 100 μm 일 수 있다. 상기 셀부의 장축의 길이는 0.1 μm 이상, 1 μm 이상 또는 10 μm 이상일 수 있으며, 상한으로는, 1,000 μm 이하, 500 μm 이하 또는 100 μm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 셀부의 장축의 길이는 0.1 내지 1,000 μm , 1 내지 500 μm 또는 10 내지 100 μm 일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 중공 구조의 근적외선 반사형 흑색 안료는 유기 용매와 혼합된 후 대상물 상에 도포되어 근적외선 반사층의 역할을 할 수 있음에 따라, 상기 셀부의 장축의 길이; 및 장축과 단축의 길이의 비; 는 적절하게 선택되어 근적외선 반사율을 높이거나 용매에 대한 분산성을 높일 수 있다.

[0067] 본 발명은 근적외선 반사형 흑색 안료를 제공하며, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 상술한 근적외선

반사형 흑색 안료의 제조방법으로 제조된다.

[0068] 상기 근적외선 반사형 흑색 안료를 서술함에 있어, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 상술한 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법으로 제조됨에 따라, 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료는 앞서 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조방법에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0069] 이하 본 발명에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0070] 일 구현예에 따르면, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 905 nm의 파장대역에서의 광의 반사율이 30% 이상일 수 있다. 상기 중공 구조체는 905 nm의 파장대역의 광의 반사율이 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상 또는 35% 이상일 수 있으며, 상한으로는, 50% 이하, 45% 이하, 40% 이하 또는 38% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 중공 구조체는 905 nm의 파장대역의 광의 반사율이 15 내지 50%, 20 내지 45%, 25 내지 40%, 30 내지 40% 또는 35 내지 38%일 수 있다. 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 상기 근적외선 반사형 흑색 안료가 포함하는 중공의 두께, 셀부의 두께, 셀부의 형태 및 셀부가 포함하는 화학종에 따라 반사율이 달라질 수 있으나, 일 구현예에 따른 중공 구조체는 905 nm의 파장대역의 광이 상술한 범위 내의 반사율을 가질 수 있다.

[0071] 일 구현예에 따르면, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 CIE $L^*a^*b^*$ 색상 시스템에서의 L^* 값은 20 이하일 수 있다. 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 L^* 값은 30 이하, 25 이하, 20 이하 또는 15 이하일 수 있으며, 하한으로는, 1 이상, 5 이상 또는 10 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 L^* 값은 1 내지 30, 5 내지 25, 10 내지 20 또는 10 내지 15일 수 있다. 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 블랙 티타니아를 포함하고 및/또는 상기 중공 구조를 포함함으로써 인하여 L^* 값이 상술한 범위를 만족하는 흑색을 가져 심미적으로 유리할 수 있다.

[0073] 이하, 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] (실시예 1)

[0076] 기재로 실리카 나노 입자를 합성하기 위해 에탄올(75 mL), 탈이온수(2.0 mL), 암모니아수(3.5 mL)를 혼합하여 10분 동안 교반하였다. 혼합물에 TEOS(2.5 mL)를 첨가하고 상온에서 6시간 동안 반응을 진행하여 실리카 용액을 제조하였다. 이후, 에탄올(20 mL), 아세트니트릴(10 mL), TTIP(5.0 mL)의 혼합 용액을 실리카 용액에 천천히 투입하고, 저온에서 10시간 동안 반응하였다. 반응 종료 후, 에탄올 및 탈이온수(DI water)로 3회 세척한 후 오븐에서 24시간동안 80 °C로 건조하여 근적외선 반사형 흑색 안료 전구체를 수득하였다.

[0077] 상기 근적외선 반사형 흑색 안료 전구체(0.5 g)을 1.5M의 암모니아수(30 mL)에 투입하고 6시간 동안 초음파 처리하여 상기 실리카 기재를 제거하는 제거 단계를 수행하였다.

[0078] 이후, 상기 실리카 기재를 제거된 근적외선 반사형 흑색 안료 전구체(0.3 g)을 아스코르빈산(0.28 g)과 탈이온수(30 mL)와 혼합한 후 상기 혼합물을 오토클레이브에 투입하고 승온속도 2 °C/min으로 160 °C에서 10시간 동안 수열 합성하여 근적외선 반사형 흑색 안료를 제조하였다. 상기 근적외선 반사형 흑색 안료는 에탄올 및 탈이온수(DI water)로 3회 세척한 후 오븐에서 24시간동안 80 °C로 건조하였다. Ti_xO_y ($2x > y > 0$)을 포함하는 상기 근적외선 반사형 흑색 안료의 셀부의 평균두께는 25 nm로 확인되었다.

[0079] 상기 근적외선 반사형 흑색 안료 및 친수성 바니시(Jevisco, W21602)와 7:1의 비율로 혼합하고 1시간동안 교반하여 흑색 도료를 제조하였다.

[0081] (실시예 2)

[0082] 실시예 1에서, 근적외선 반사형 흑색 안료 전구체(0.5 g)을 1.5M의 암모니아수(30 mL)에 투입하고 6시간 동안 초음파 처리하여 상기 실리카 기재를 제거하는 단계를 수행하지 않는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 근적외선 반사형 흑색 안료 및 흑색 도료를 제조하였다.

[0084] (비교예 1)

[0085] 실시예 1에서, 상기 아스코르빈산 대신 실리카 기재를 제거한 근적외선 반사형 흑색 안료 전구체(0.5 g)와 수소화붕소나트륨(0.3 g)을 혼합하여 알루미늄 나트륨에 옮겨 담은 후 질소 분위기의 관상로에서 승온속도 5 °C/min으로 550 °C에서 4시간 동안 열처리를 진행하여 근적외선 반사형 흑색 안료를 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 근적외선 반사형 흑색 안료 및 흑색 도료를 제조하였다.

- [0087] (비교예 2)
- [0088] 실시예 2에서, 상기 아르코르빈산 대신 근적외선 반사형 흑색 안료 전구체(0.5 g)과 수소화붕소나트륨(0.3 g)을 혼합하여 알루미늄 보트에 옮겨 담은 후 질소 분위기의 관상로에서 승온속도 5 °C/min으로 550 °C에서 4시간 동안 열처리를 진행하여 근적외선 반사형 흑색 안료를 제조하는 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 근적외선 반사형 흑색 안료 및 흑색 도료를 제조하였다.
- [0090] (비교예 3) - 카본블랙 제조사 및/또는 구입처 표기
- [0091] 카본블랙(Merck) 및 친수성 바니시(Jevisco, W21602)와 7:1의 비율로 혼합하고 1시간동안 교반하여 흑색 도료를 제조하였다.
- [0093] (실험예 1)
- [0094] 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셸), 비교예 1(SB-중공구조) 및 비교예 2(SB-코어/셸)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 실험스킴을 도식화하여 도 1에 도시하였다.
- [0096] (실험예 2)
- [0097] 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)을 사용하여 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셸), 비교예 1(SB-중공구조) 및 비교예 2(SB-코어/셸)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 제조단계별 이미지를 촬영하여 도 2에 도시하였다. 구형 실리카에 티타늄산화물(티타니아)이 성공적으로 코팅되어 표면이 거칠어진 것을 확인하였으며, 코어/셸 구조의 에칭을 통해 중공구조의 형태로 제조된 것을 확인하였다.
- [0098]
- [0099] (실험예 3)
- [0100] 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)을 사용하여 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셸), 비교예 1(SB-중공구조) 및 비교예 2(SB-코어/셸)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 이미지를 촬영하여 도 3에 도시하였다.
- [0102] (실험예 4)
- [0103] X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 사용하여 실시예 1에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료를 측정하여 도 4 내지 도 8에 각각 도시하였다. 아스코르브산 환원 후, 전구체가 포함하는 Ti^{4+} 는 Ti^{3+} 로 대부분 환원됨을 확인하였다. 또한, 환원 후 나트륨, 붕소 등의 무기산화물 부산물은 생성되지 않는 것을 확인하였다.
- [0105] (실험예 5)
- [0106] X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 사용하여 비교예 1에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료를 측정하여 도 9 내지 도 13에 각각 도시하였다. 붕소화수소나트륨($NaBH_4$)을 환원제로 사용할 경우, Na_2O , $NaBO_2$ 및 B_2O_3 와 같은 무기부산물이 발생하는 것을 확인하였으며, 이러한 무기 부산물들은 자연 제거되지 않을 수 있고, 셸층의 개방형 기공 및 폐쇄형 기공이 상기 무기 부산물들에 의해 막히게 되어 외부 광이 근적외선 반사형 흑색 안료 내부까지 도달하지 못하게 되어 프레넬의 반사에 의한 근적외선 반사율이 감소할 수 있다.
- [0108] (실험예 6)
- [0109] 실시예 1(AA-중공구조) 및 실시예 2(AA-코어/셸)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 L^* , a^* , b^* 값을 하기 표 1에 기재하였다. 각 실시예 및 비교예는 흑색을 땀을 확인하였다.

[0111] 표 1

Sample	Measured CIE $L^*a^*b^*$		
	L^*	a^*	b^*
AA-코어/셸	19.9	1.4	1.0
AA-중공구조	19.1	1.5	1.0

[0112]

(실험예 7)

[0113]

실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셸), 비교예 1(SB-중공구조), 비교예 2(SB-코어/셸) 및 비교예 3(carbon black)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료의 근적외선 반사율을 측정하여 도 14 및 도 15에 도시하였다.

[0114]

실시예 1에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료는 905 nm 파장대역의 광에 대해 34.5%의 우수한 근적외선 반사율을 나타내었다.

[0116]

(실험예 7)

[0117]

라이다 센서(850 nm & 905 nm)를 사용하여 실시예 1(AA-중공구조), 실시예 2(AA-코어/셸), 비교예 1(SB-중공구조), 비교예 2(SB-코어/셸) 및 비교예 3(carbon black)에 따른 근적외선 반사형 흑색 안료를 실증하여 도 16에 도시하였다.

[0118]

본 발명의 근적외선 반사형 흑색 안료가 높은 적외선 반사율을 가지는 것을 확인하였다.

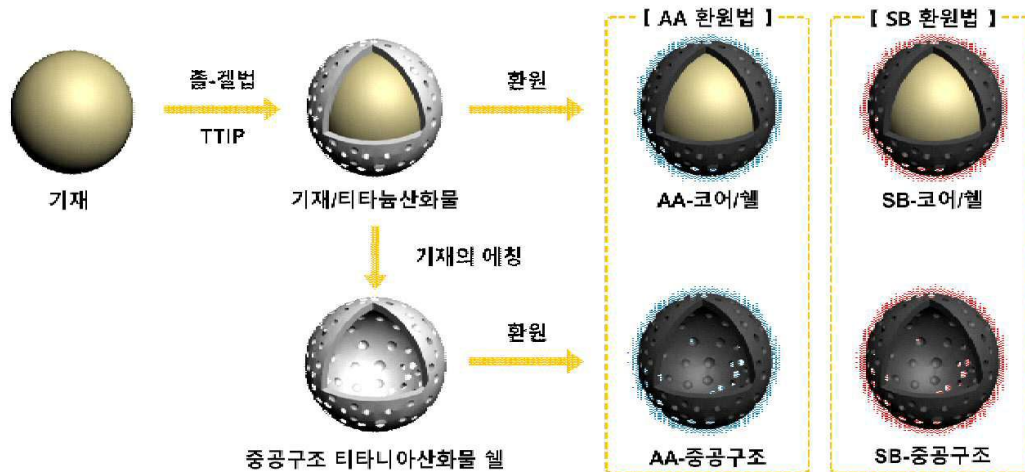
[0119]

[0120]

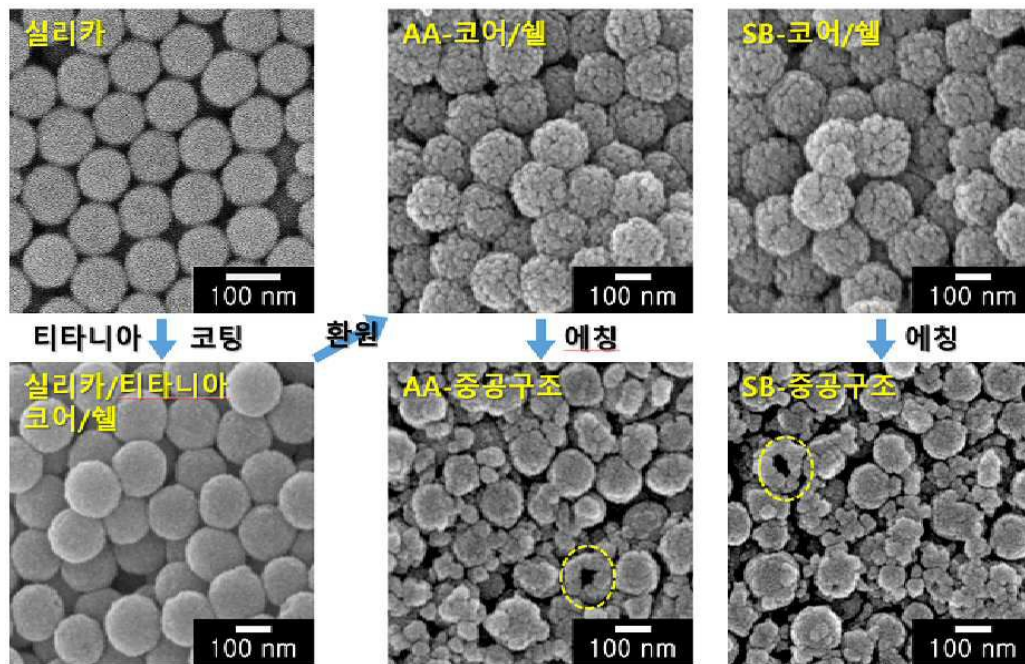
이상과 같이 본 명세서에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 발명이 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 명세서에 기재된 사항은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 명세서에 기재된 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

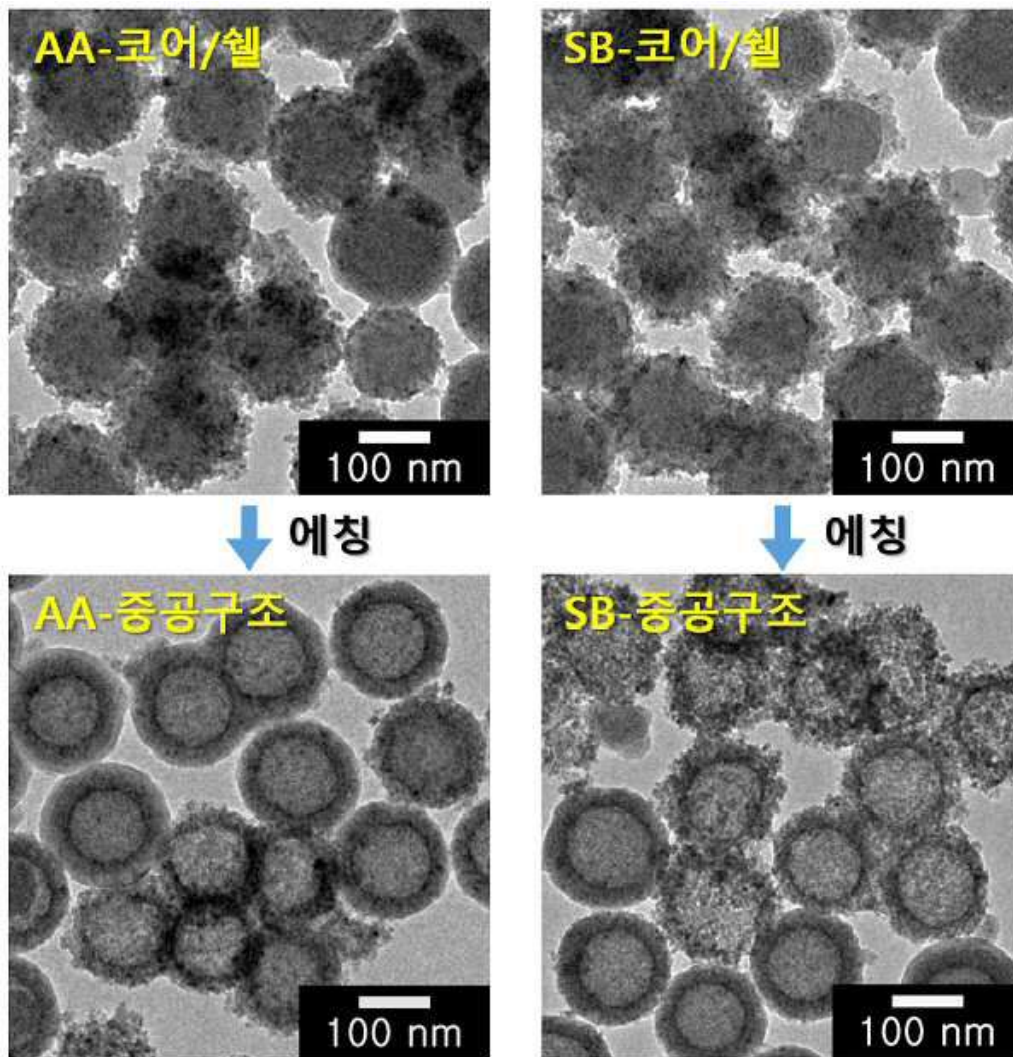
도면1



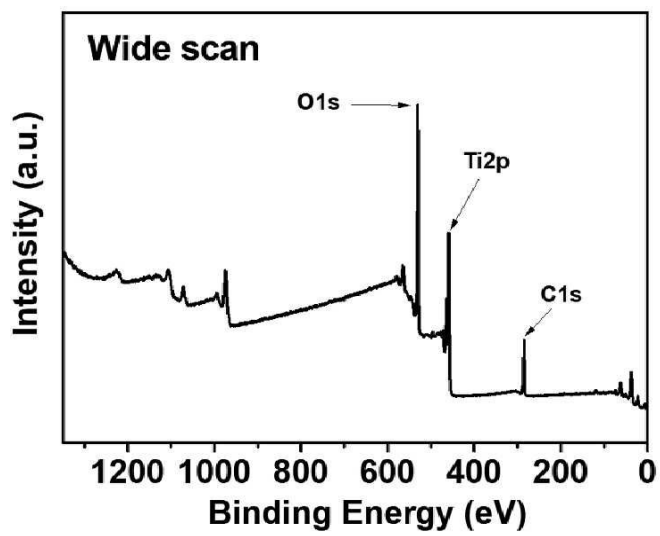
도면2



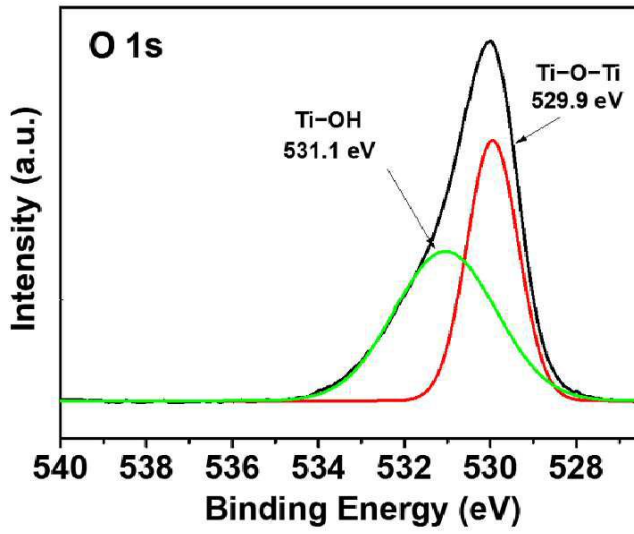
도면3



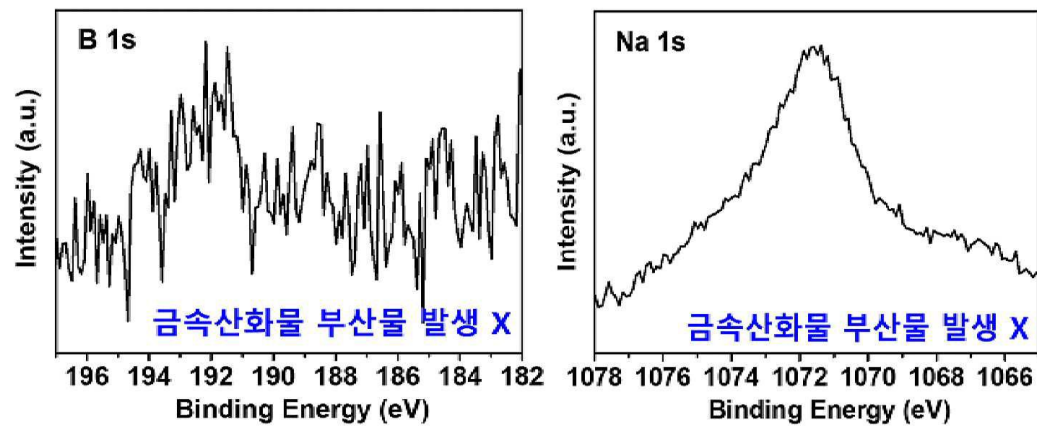
도면4



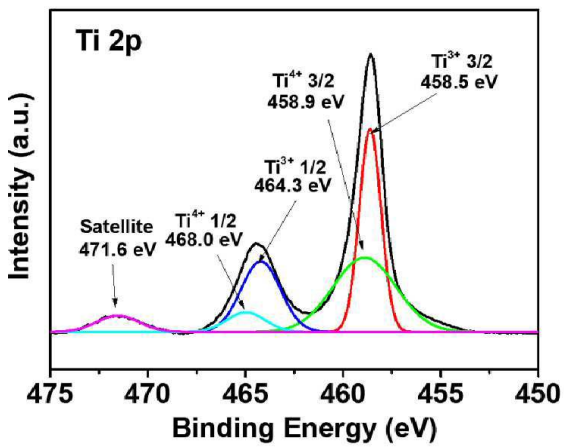
도면5



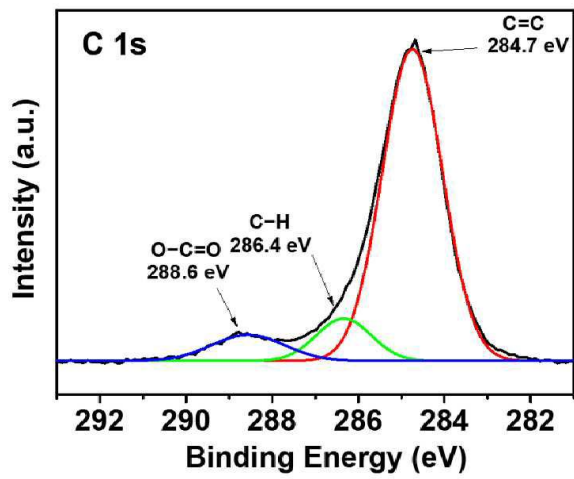
도면6



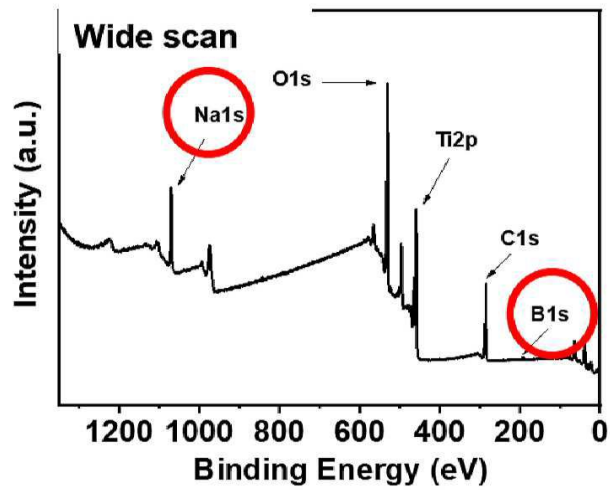
도면7



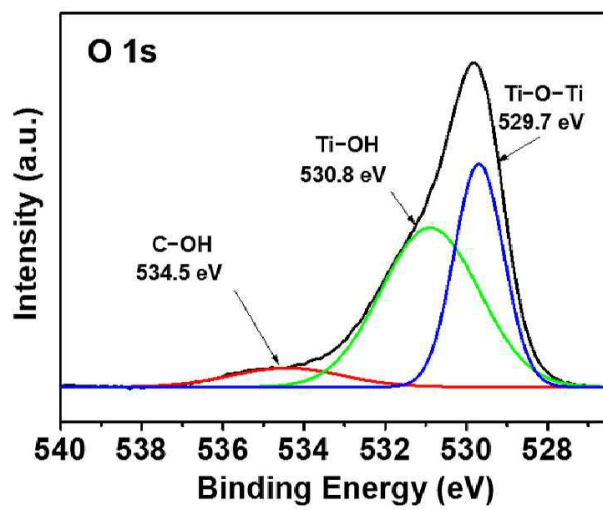
도면8



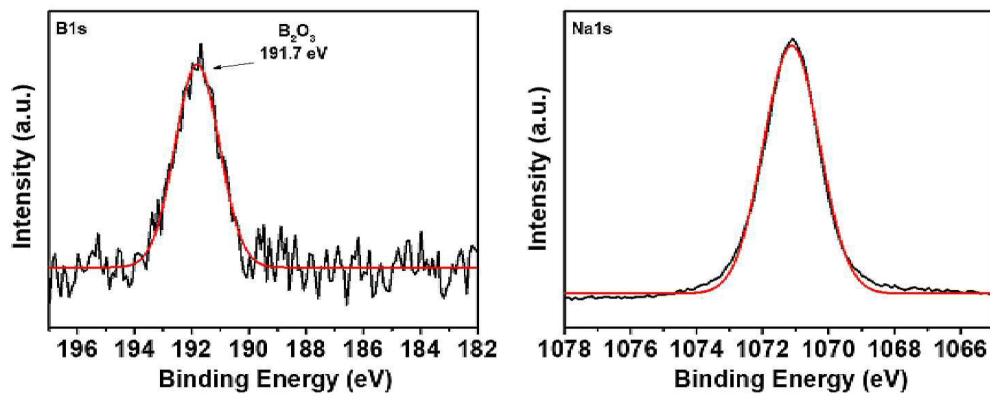
도면9



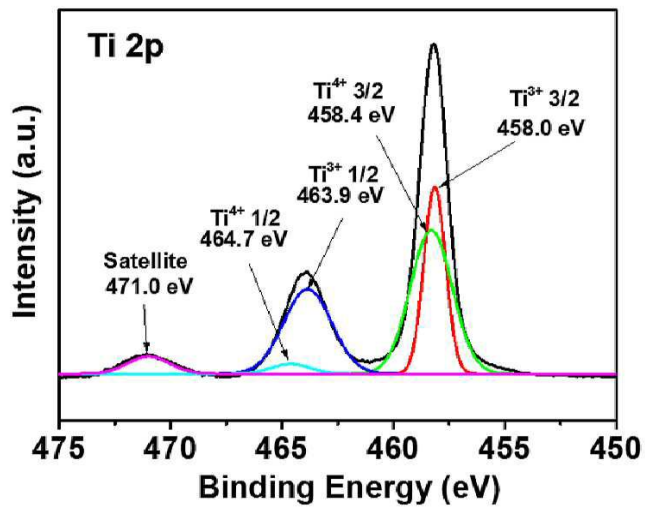
도면10



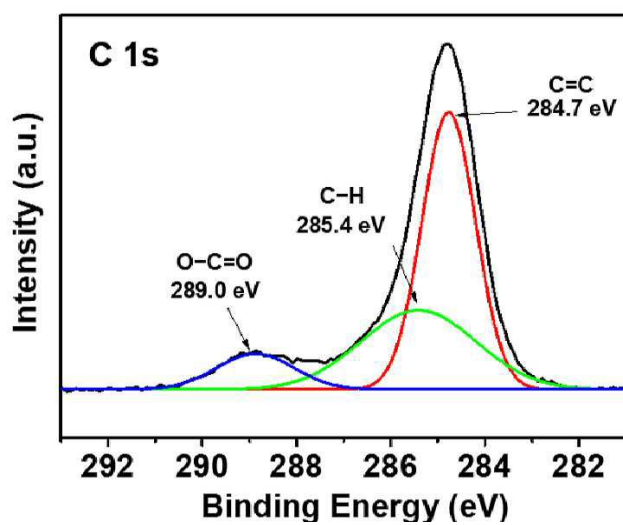
도면11



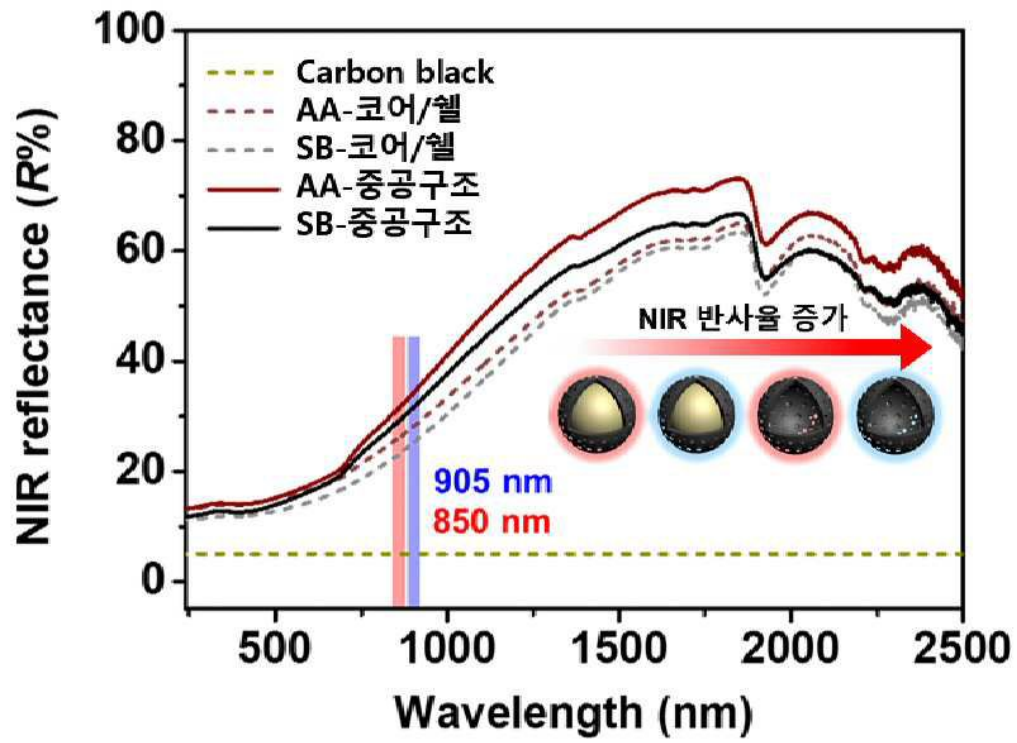
도면12



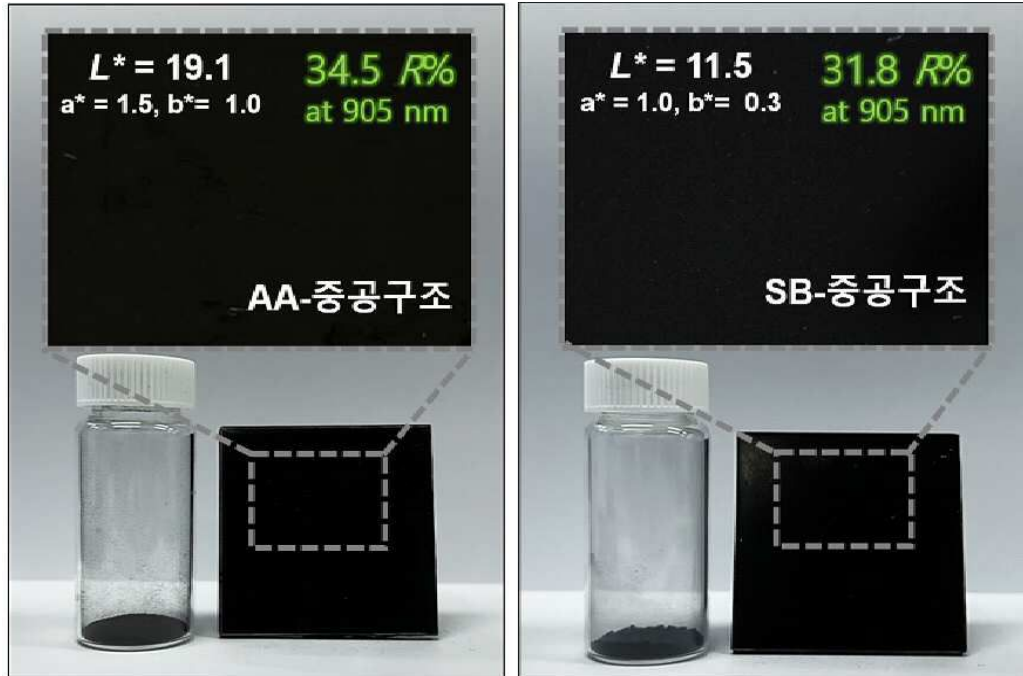
도면13



도면14



도면15



도면16

