

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09D 1/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월03일 10-0554451 2006년02월16일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7005987	(65) 공개번호	10-2001-0032701
(22) 출원일자	2000년06월01일	(43) 공개일자	2001년04월25일
번역문 제출일자	2000년06월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/005374	(87) 국제공개번호	WO 1999/28393
국제출원일자	1998년11월30일	국제공개일자	1999년06월10일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 미국,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장	97-331614	1997년12월02일	일본(JP)
	98-135550	1998년05월18일	일본(JP)
	60/094,492	1998년07월29일	미국(US)

(73) 특허권자 쇼와 덴코 가부시기가이샤
 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13번 9고

(72) 발명자 오오모리마사히로
 일본290-0003지바켄이치하라시다츠미다이히가시5-2-1-103

 나카무라히데노리
 일본213-0004가나가와켄가와사키시다카츠크스와2-1-56

 무라세노리코
 일본266-0017지바켄지바시미도리쿠오유미쵸2857-13

 우오타니노부오
 일본290-0035지바켄이치하라시고이니시5-10-3

 오오쿠보다카시
 일본290-0003지바켄이치하라시다츠미다이히가시5-2-1-201

(74) 대리인 박종혁
 장용식

심사관 : 김봉기

(54) 광촉매성 산화물 함유 조성물, 박막 및 복합체

요약

광촉매능을 갖는 산화물 입자, 용매가용성 지르코늄 화합물 및 용매를 함유하는 조성물. 바람직한 조성물에 있어서는, 광촉매능을 갖는 산화물이 산화티탄이고, 그 산화물 입자의 평균입자경이 0.005~0.3 μm 의 범위이고, 또 지르코늄 화합물은 광촉매능을 갖는 산화물 입자 100중량부에 대하여 ZrO_2 로 환산하여 3~200중량부 사용된다. 상기 조성물을 기재표면에 도포하고, 경화함으로써 광촉매능을 갖는 박막과 기재와의 복합체가 얻어진다.

색인어

광촉매능, 산화물 입자, 지르코늄 화합물

명세서

기술분야

본 발명은 광촉매능을 충분히 높은 수준으로 유지하고, 경시증점(經時增粘)이 극히 적고 작업성이 우수한 특징을 갖는 박막형성재료로서 기재에 코팅한 경우에 양호한 접착성을 나타내는 광촉매성 산화물 함유 조성물에 관한 것이다.

배경기술

산화티탄 등의 산화물의 광촉매작용을 이용한 연구개발이, 근래 적극적으로 활발히 행해지고 있다. 유해물질의 제거에 의한 방오, 대기중의 암모니아, 유황화합물 등의 분해정화, 세균류의 살균 등의 우수한 기능을 갖고, 다양한 분야에서의 응용이 기대되고 있다.

광촉매능을 갖는 (이하, 광촉매성이라함) 산화물 입자의 형태는, 이용목적에 따라 벌크입자, 졸, 박막 등 여러가지이다. 실용적 견지에서 볼때, 취급의 용이성에서 박막으로 되는 경우가 많다.

광촉매성 산화물 입자를 박막화하는 방법으로서, 예를 들면, 금속의 알콕시드로부터 졸겔법에 의하여 유리 표면에 광촉매성 산화물 박막을 형성하는 방법이 알려져 있다.

그러나, 이 졸겔방법은, 출발원료가 고가이고, 또, 다량의 유기용제를 사용하기 때문에, 작업환경 등의 안전상의 문제가 있었다. 또, 박막을 금속산화물로 하여 공고하게 유리표면에 접착하는데는 고온에서의 처리를 필요로 하기 때문에 광촉매막을 형성하여야 할 기재는 내열 재료에 한정되고, 용도확대의 장애로 되어 있었다.

광촉매성 산화입자를 바인더를 통하여 기재에 접착시키는 시도로서, 예를 들면 일본 특개평 8-164334에는, 가수분해성 규소화합물의 가수분해물을 바인더로 하는 도막형성성 조성물이, 또, 일본 특개평 9-188850에는, 실록산폴리머 혹은 실리콘케이트로 이루어지는 도막형성요소와 가수분해성 실란 유도체 모노머와를 바인더로 하는 코팅조성물이 제안되어 있다. 그러나 어느것도 가수분해성 규소화합물을 사용하기 때문에 가수분해가 서서히 일어나 축중합반응이 진행하고, 그 결과 조성물의 보관중에 있어서 접착력의 저하나 점도 상승을 초래하여 포트라이프(사용가능시간)가 짧은 등의 문제점을 남기고 있다.

특개평 9-40872에는 광촉매작용을 갖는 산화티탄, 가수분해가능한 유기금속화합물 및 수성용매를 함유하는 코팅조성물이 제안되고 있다. 이 조성물도 유기금속화합물의 가수분해가 일어나기 때문에 조성물의 보관중에 경시증점, 접착력의 저하를 발생한다. 따라서, 이 조성물은 2액형의 형태로 사용하고, 물이나 촉매의 첨가를 코팅직전에 행해야하며, 취급성이 떨어진다.

광촉매성 산화물 박막을 유리, 플라스틱 등의 기재에 담지해서 고정하여, 광촉매능을 유용하게 산도록 하려는 시도는 상기와 같이, 여러가지로 이루어지고 있지만, 요구되는 제특성의 레벨은 높고, 그들은 밸런스 좋게 만족하는 것은 아직도 발견되어 있지 않다.

발명의 상세한 설명

(발명의 개시)

본 발명의 목적은 광촉매성 산화물의 광촉매능을 충분히 높은 수준으로 유지하고, 경시증점이 극히 적고 작업성이 우수하고, 박막형성재료로서 기재에 코팅하였을 경우에 양호한 접착성을 나타내는 광촉매성 산화물 함유 조성물을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기의 광촉매성 산화물 함유 조성물로부터 형성되는 박막을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 더욱더 다른 목적은 상기의 광촉매성 산화물 함유 조성물을 기재표면에 도포하여 형성해서 이루어지는, 투명하고, 기재에 충분히 밀착결합하여 용이하게 박리하지 않는 박막과 기재로 이루어지는 복합체를 제공하는 것에 있다.

본 발명자 등은 박막형성재료로서 적당한 광촉매성 산화물 함유 조성물에 대하여 여러가지 검토한 즉, 특정의 지르코늄화합물을 첨가한 광촉매성 산화물 함유 조성물이 광촉매능을 충분히 높은 수준으로 유지하고, 경시증점이 극히 적은 작업성이 우수하고, 양호한 접착성을 나타내는 박막형성재료로서 알맞는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명에 의하면, 광촉매능을 갖는 산화물 입자, 용매가용성이며 또한 비가수분해성인 지르코늄 화합물, 및 용매를 함유하는 조성물이 제공된다.

더욱더, 본 발명에 의하면, 상기의 광촉매성 산화물 함유 조성물로 형성되는 박막이 제공된다.

더욱더, 본 발명에 의하면, 상기 광촉매성 산화물 함유 조성물을 기재표면상에 도포하여 형성되어 있는 박막과 기재와의 복합체가 제공된다.

실시예

(발명을 실시하기 위한 최량의 형태)

본 발명에 사용되는 광촉매성 산화물 입자는, 결정의 전도체와 가전자대(價電子帶) 사이의 밴드 갭 보다도 큰 에너지를 갖는 빛을 조사하면, 유기화합물의 산화환원 반응에 대하여 촉매활성을 나타내는 금속산화물로 이루어진다.

상기와 같은 광촉매성을 나타내는 금속산화물의 구체예로서는, 루틸형 산화티탄, 아나타제형 산화티탄, 브르카이트형 산화티탄, 티탄산스트론튬, 산화주석, 산화아연, 산화철 등을 들 수 있다.

상기의 광촉매반응은, 산화물 입자의 표면부근에서 일어나기때문에, 광촉매활성의 관점에서는 산화물 입자는 미세한 것이 바람직하지만, 평균입경이 $0.005\mu\text{m}$ 보다 작은 것은 제조가 어렵다. 따라서 통상, 평균입경이 $0.005\sim 0.3\mu\text{m}$ 의 범위, 바람직하게는 평균입경이 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 의 범위의 것이 사용된다. 그의 비표면적은 바람직하게는 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위이다.

광촉매성 금속 산화물중에서도 산화티탄은 상기와 같은 미립자가 입수하기 쉽고, 또 무해로 화학적으로 안정하기 때문에 가장 알맞게 사용된다. 산화티탄은 공지의 방법으로 얻어지는 것을 제한 없이 사용할 수가 있다. 가수분해로 산화티탄을 얻는 경우에는 가수분해에 의하여 생성한 산화티탄 함유 졸을 사용할 수도 있다. 또 이 졸로부터 산화티탄 미립자의 분말을 얻어, 이것을 용매로 분산시켜서 사용할수도 있다. 기타 산화티탄 미립자는 공지의 기상법으로 얻어진 것도 좋다. 특히 바람직한 산화티탄 미립자를 얻는 방법은 조작하기 쉽고, 동시에 염가인 것을 고려하면 염화티탄 또는 황산티탄을 가수분해하는 방법이다.

가수분해방법은 특별히 제한은 없지만, 가수분해조에 환류냉각기를 장치하고, 증발하는 가스를 응축시켜 가수분해조에 환류하는 방법이 바람직하다. 이 방법에 의하여 조제되는 산화티탄입자는 분산성 및 박막으로 한 경우의 투명성이 양호하다.

조성물 중의 광촉매성 산화물의 배합량은 상기 조성물의 합계량에 대하여 $1\sim 25\text{중량}\%$ 의 범위가 바람직하다. $1\text{중량}\%$ 미만에서는, 광촉매능이 충분하지 않고, 또 $25\text{중량}\%$ 를 초과하면, 산화물 입자의 분산성이 저하하고 점도의 증가를 초래하여 조성물의 불안정화를 초래하므로 바람직하지 않다.

본 발명에 사용하는 지르코늄 화합물은, 광촉매성 산화물 함유조성물을 기재에 도포하였을 경우 바인더로서 작용하는 것으로서, 물 또는 유기용제에 용해하고 또한 비가수분해성인 지르코늄 화합물이면 어느 것도 좋다. 여기서, 「비가수분해성이다」란 본 발명의 조성물의 조제시 및 보존중에 가수분해하지 않는 것을 가리킨다.

수용성 지르코늄 화합물로서는, 예를 들면 옥시염화지르코늄, 히드록시염화지르코늄, 질산지르코늄, 황산지르코늄, 아세트산지르코늄 등의 산성수용액을 형성하는 것, 및 탄산지르코늄암모늄, 탄산지르코늄칼륨, 탄산지르코늄암모늄, 인산나트륨지르코늄 등의 알칼리성수용액을 형성하는 것을 들 수 있고, 또 유기용제에 용해하는 지르코늄화합물로서는 프로피온산지르코늄 등을 들 수 있다. 특히, 옥시염화지르코늄, 히드록시염화지르코늄, 질산지르코늄, 탄산지르코늄암모늄 등의 수용성 지르코늄 화합물은, 유기용제를 사용하지 않고 조성물을 조제할 수 있으므로 작업환경 면에서 바람직하다.

또, 수산기, 탄산기, 알킬카르복실기의 적어도 하나를 갖는 지르코늄화합물의 착체 및 착염, 또는 그들의 고분자지르코늄 화합물을 사용할 수도 있다. 이 고분자 지르코늄 화합물은 시판되고 있다(예를 들면, Magnesium Elektron Ltd.제, 상세한 것은 이 회사의 Data Sheet 150, Sep. 1985에 기재되어 있다).

지르코늄 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용하더라도 좋다.

수분산 광촉매성 산화물졸을 사용하는 경우는 pH쇼크를 일으키지 않도록, 수분산 광촉매성 산화물 졸이 산성의 경우는 산성을 나타내는 지르코늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 또, 수분산 광촉매성 산화물 졸이 알칼리성의 경우는 알칼리성을 나타내는 지르코늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또 산성졸에 알칼리를 첨가하거나 알칼리성졸에 산을 첨가하여 지르코니아 화합물과 혼합하는 것도 가능하다.

광촉매성 산화물 입자에 대한 지르코늄화합물의 배합량은 광촉매성 산화물 입자 100중량부에 대하여 지르코늄 화합물을 ZrO_2 로 환산한 중량비로 3~200중량부의 범위가 바람직하다. 지르코늄 화합물이 3중량부 미만에서는 기관상에 형성된 박막이 기관에 고착화하는 결합력이 약하게 된다. 광촉매성 산화물 입자에 대한 지르코늄 화합물의 상대적 양이 증대하면 광촉매능이 저하하고, 200중량부를 초과하면 광촉매능이 상당히 저하한다. 또, 광촉매성 산화물 입자가 산화티탄인 경우, 지르코늄화합물과 산화티탄과의 비율을 변경함으로써 자외선 조사에 의한 접촉각의 변화의 정도를 제어할 수가 있다. 이상의 사실로부터 보다 바람직한 배합량은 5~60중량부의 범위이다.

본 발명의 광촉매성 산화물 함유조성물의 조제에 사용되는 용매는 물 및/또는 유기용제이다. 유기용제는 친수성의 것이 바람직하다. 친수성 유기용제로서, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 1가의 알코올류, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린 등의 다가알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류를 들 수 있다. 이들은 단독으로도 2종류 이상을 혼합하여도 좋지만, 조성물의 안정성, 기재의 종류, 성막시의 건조조건, 경제성 등을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 광촉매능을 갖는 산화물입자, 용매가용성 지르코늄 화합물 및 용매로부터 주로 이루어지지만, 더욱더 여러가지 첨가제를 함유하더라도 좋다.

예를 들면 조성물의 성막형성성을 높이기 위하여 글리세린, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜 등의 증점제(増粘劑), 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 등의 분산제 등을 함유할 수가 있다. 또 필요에 따라서, 표면에 부착한 세균류를 어두운 곳에서도 살균하기 때문에 은, 구리 등의 금속입자를 첨가하여도 좋고, 또, 광촉매활성을 높이기 위하여 팔라듐, 백금 등의 백금족 금속을 첨가하여도 좋다. 이들의 첨가제는 각각 10~10000ppm정도의 양으로 사용된다.

본 발명의 조성물은 상기의 광촉매성 산화물입자, 용매가용성이며 또한 비가수분해성인 지르코늄 화합물 및 용매, 더욱더 필요에 따라 상기의 각종 첨가제를 첨가하고, 교반함으로써 조제되고, 그대로도 보관이 가능하여 보존안정성도 좋다.

본 발명에 관한 조성물을 각종의 재료 및 성형체로 이루어지는 기재에 도포하고, 기재의 표면에 광촉매성 산화물 박막을 형성시킬 수가 있다. 기재로서는, 유리, 플라스틱, 세라믹스, 금속, 목재, 종이, 콘크리트 등 거의 제한없이 대상으로 할 수가 있고, 특히 유리가 알맞다. 또 전등이나 조명기구 등도 기재로서 적합하다. 이 경우, 그 조성물내의 용매로서 물과 유기용제와의 혼합계가 알맞는다.

기재표면상에 형성하는 박막의 막두께는 0.05~2 μ m의 범위가 알맞는다. 0.05 μ m보다 얇으면, 광촉매능이 충분하지 않고, 또, 광촉매 반응은 표면 부근에서 일어나므로, 2 μ m를 초과하는 막두께는 박리하기 쉽고, 또 경제성의 면에서 바람직하지 않다.

본 발명에 관한 조성물을 기재표면에 도포하는 방법으로서, 예를 들면 스핀코트법, 플로우코트법, 딥코트법, 스프레이코트법, 바코트법, 브러시칠법 등 공지의 방법의 어느것도 채용할 수 있다. 또, 산화물입자에 의한 기재의 열화를 방지하기 위하여 도포에 앞서서, 미리 실리카, 플루오르수지 등을 언더코트함으로써 중간층을 형성하여도 좋다.

도포한 후, 도막은 경화되게 한다. 경화방법으로서, 실온방치, 열처리 등을 들 수 있다. 경화온도는 20~200℃, 바람직하게는 20~150℃의 범위이다. 경화시간은 용제에도 관계하지만 일반적으로, 100℃의 경우는 10분 정도로 충분하다. 내열성기재의 경우에는 200~400℃로 열처리하고, 광촉매성 산화물입자를 소결시키는 것도 가능하다.

이하 실시예에 의하여 구체적으로 설명하지만 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.

수분산 산화티탄졸의 조제

4염화티탄(순도 99.9%)에 물을 가하여, 4염화티탄 농도가 0.25몰/리터(산화티탄환산 2중량%)로 되도록 용액을 조제하였다. 이때, 수용액의 액온이 50℃ 이상으로 상승하지 않도록 냉각장치로 냉각하였다. 다음에 이 수용액 1리터를 환류 냉각기가 달린 반응층에 장입하고, 비점 부근(104℃)까지 가열하고, 60분간 유지하여 가수분해하고, 수분산 산화티탄졸을 조제하였다. 디칸테이션에 의하여 농축한 후, 아사이 카세이 공업(주)제 전기투석장치 G3을 사용하여 산화티탄 농도 25중량%, pH 5.5의 수분산 산화티탄졸을 얻었다. 이 일부를 취하여 산화티탄의 입경을 전기영동산란광도계로 조사한 즉, 평균입경은 0.05 μ m, 비표면적은 122m²/g이었다.

이 산화티탄졸을 사용하여 다음과 같이 코팅액(조성물)을 조제하였다.

실시예 1

상기 산성수분산 산화티탄졸에 염산을 가하여, 산화티탄농도 20중량%, pH4로 하였다. 다음에, 이 졸 20g에 아세트산 지르코늄 수용액(ZrO₂로서 22중량% 함유) 6g와 순수 28g를 가하여 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 ZrO₂/TiO₂(중량비)는 33%로 되었다.

실시예 2

상기 산성 수분산 산화티탄졸에 물을 가하여, 산화티탄 농도 20중량%, pH 5.5로 하였다. 다음에 이 졸 20g에 아세트산 지르코늄 수용액(ZrO₂로서 22중량% 함유) 10g와 순수 24g를 가하여, 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 ZrO₂/TiO₂(중량비)는 55%로 되었다.

실시예 3

상기 산성 수분산 산화티탄졸에 질산을 가하여, 산화티탄농도 20중량%, pH 3.5로 하였다. 다음에 이 졸 20g에 아세트산 지르코늄 수용액(ZrO₂로서 20중량% 함유) 8g와 순수 27g를 가하여 코팅액을 조제하였다. 그 결과 코팅액의 ZrO₂/TiO₂(중량비)는 40%로 되었다.

실시예 4

상기 산성 수분산 산화티탄졸에 물과 에탄올을 가하여, 산화티탄농도 10중량%, pH 5.5로 하였다. 다음에, 이 졸 40g에 히드록시 염화지르코늄 수용액(ZrO₂로서 20중량% 함유) 10g와 순수 10g를 가하여 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 ZrO₂/TiO₂(중량비)는 50%로 되었다. 또, 물과 에탄올의 비율은 25:75(중량비)로 되었다.

실시예 5

실시에 4에 있어서, 산성수분산 산화티탄졸의 대신에, 시판의 아나타제형 산화티탄입자(산화티탄 비표면적 $270\text{m}^2/\text{g}$)를 사용하여 농도 30중량%, pH 1.5의 산성수분산 산화티탄졸을 준비하고, 이산화티탄졸 13.3g에 히드록시 염화 지르코늄 수용액(ZrO_2 로서 20중량% 함유) 9g와 에탄올 20g를 가하여, 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (중량비)는 45%로 되었다. 또, 물과 에탄올의 비율은 10:90(중량비)로 되었다.

실시에 6

상기 산성수분산 산화티탄졸에 암모니아와 메틸알코올을 가하여, 산화티탄 농도 20중량%, pH 9의 알칼리성 수분산졸로 하였다. 다음에 이 졸 20g에 아세트산 지르코늄·암모늄수용액(ZrO_2 로서 20중량% 함유) 8.5g와 메틸알코올 10g를 가하여, 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (중량비)는 42.5%로 되었다. 또 물과 메탄올의 비율은 15:85(중량비)로 되었다.

실시에 7

상기 산성수분산 산화티탄졸에 염산과 에틸알코올을 가하여, 산화티탄농도 20중량%, pH 4로 하였다. 다음에 이 졸 20g에 히드록시 염화지르코늄 수용액(ZrO_2 로서 20중량% 함유) 4g와 에틸알코올 10g를 가하여, 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (중량비)는 20%로 되었다. 또 물과 메탄올의 비율은 25:75(중량비)로 되었다.

비교예 1

산화티탄농도 20중량%, pH 2의 수분산 산화티탄졸 20g에 테트라에톡시 실란 5g, 에탄올 10g, 이소프로판올 20g를 가하여, 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (중량비)는 35%로 되었다.

비교예 2

산화티탄농도 20중량%, pH 4의 수분산 산화티탄졸(20g)에 테트라메톡시실란 5.2g, 메탄올 10g, 순수 20g를 가하여, 코팅액을 조제하였다. 그 결과, 코팅액의 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (중량비)는 50%로 되었다.

비교예 3

산화티탄 농도 20중량%, pH 2의 수분산 산화티탄졸 20g에 순수 30g를 가하여 코팅액을 조제하였다.

성막

실시에, 비교예 각각의 코팅액 2ml를 $76 \times 26\text{mm}$ 의 소다라임유리에 도포하고, 수직으로 10분간 유지하여 여분의 코팅액을 유하(流下)제거하였다. 150°C 로 설정한 건조기중에서 10분간 유지하여 도막을 경화시켰다. 이리하여 얻어진 산화티탄박막에 대하여, 하기 측정법에 준거하여 투명성, 광촉매능, 밀착성, 부착성, 연필경도, 증점율(경시점도 안정성) 및 물의 접촉각 변화를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

또, 실온에서 30일 보존한 실시예, 비교예 각각의 코팅액으로부터 동일하게 하여 얻은 산화티탄박막에 대하여 동일한 각종 평가를 행하였다. 이들의 결과를 표 2에 나타낸다.

투명성은, 일본(유)도쿄덴쇼크 기술센터사제의 헤이즈미터(JIS K6718 준거)로 측정하고, 하기 3단계로 평가하였다.

A: 헤이즈율 2.0% 미만

B: 헤이즈율 2.0% 이상 5.0% 미만

C: 헤이즈율 5% 이상

광촉매능은 빨강잉크 몇방울을 기관에 도포하고, 블랙라이트(365nm)를 자외선 강도 $2.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 30분간 조사하고, 빨강잉크의 퇴색을 육안에 의하여 하기 3단계로 판단하였다.

A: 충분히 퇴색하고 있다.

B: 퇴색하고 있지 않는 부분이 있다.

C: 퇴색하고 있지 않다.

기관과의 밀착성은, 물닦기 시험, 또는 알코올 닦기 시험에 의하여 평가하였다. 즉, 물 혹은 알코올로 적신 기브와이프(그레시아사제)로 소다라임 유리기관을 10회 왕복하여 문지른 후, 뒤이어 건조한 기브와이프로 10회 왕복시켜 닦아낸 후의 도막의 상태로 육안에 의하여 하기 3단계로 평가하였다.

A: 도막에 상처가 없다.

B: 도막에 상처가 붙어 있는 부분이 있다.

C: 도막에는 박리가 보인다.

부착성 시험은 JIS K 5400에 준거한 바둑판눈 테이프법으로 행하였다. 잘린자국 간격 1mm, 칸수 100으로 행하였다.

코팅액의 경시점도 안정성은, 조제일 당일과 실온에서 30일 방치한 후의 코팅제의 동점도를 캐논 펜스케 점도계(JIS K 2283 준거)로 각각 측정하고 증점율에 의하여 판단하였다.

A: 증점율 5% 미만,

B: 증점율 50% 미만

C: 겔화 또는 분리에 의하여 측정 불능

자외선 조사 전후의 물의 접촉각의 변화는 다음과 같이 하여 측정하였다. 즉, 박막에 블랙라이트(도시바제, 20W, 자외선강도 $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$)로 1시간 자외선을 조사하고, 조사 전후의 물의 접촉각을 교와 계면과학(주)제, 접촉각계 CA-D형으로 측정하였다. 측정환경은 25°C , 70RT%로 하였다.

연필경도는 연필경도 시험법(JIS K5400)에 의하여 측정하였다.

[표 1]

조제당일의 평가결과

실시에 No. 비교예 No.	바인더	바인더 / TiO ₂ 비 (중량비)	특 성					접촉각 (°)		
			투명성	광촉매능	밀착성	부착성	연필경도	증점율	조사전	조사후
실시에 1	ZrO ₂	33%	A	A	A	A	4H	A	50	10
실시에 2	ZrO ₂	55%	A	A	A	A	5H	A	55	24
실시에 3	ZrO ₂	40%	A	A	A	A	4H	A	45	16
실시에 4	ZrO ₂	50%	A	A	A	A	5H	A	51	20
실시에 5	ZrO ₂	45%	B	A	A	A	3H	A	43	18
실시에 6	ZrO ₂	43%	B	A	A	B	3H	B	40	15
실시에 7	ZrO ₂	20%	A	A	A	A	3H	A	42	4
비교예 1	SiO ₂	35%	A	B	B	C	2H	C	68	6
비교예 2	SiO ₂	50%	A	C	A	A	3H	C	75	8
비교예 3	없음	0%	A	A	C	C	B	A	40	7

[표 2]

실온30일간 보존후의 평가결과

실시예 No. 비교예 No.	바인더	바인더/TiO ₂ 비 (중량비)	특 성					접촉각(°)	
			투명성	광촉매능	밀착성	부착성	연필경도	증점율	조시후
실시예 1	ZrO ₂	33%	A	A	A	A	4H	A	52 11
실시예 2	ZrO ₂	55%	A	A	A	A	5H	A	53 20
실시예 3	ZrO ₂	40%	A	A	A	A	4H	A	48 14
실시예 4	ZrO ₂	50%	A	A	A	A	5H	A	53 18
실시예 5	ZrO ₂	45%	B	A	A	A	3H	A	40 16
실시예 6	ZrO ₂	43%	B	A	A	B	3H	B	41 12
실시예 7	ZrO ₂	20%	A	A	A	A	3H	A	38 5
비교예 1	SiO ₂	35%	C	C	C	C	7B	C	66 5
비교예 2	SiO ₂	50%	C	C	C	C	7B	C	69 6
비교예 3	없음	0%	A	A	C	C	B	A	38 6

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 광촉매능을 충분히 높은 수준으로 유지하고, 경시증점이 극히 적고 작업성에 우수한 특징을 갖는 광촉매성 산화물 함유 조성물을 얻을 수가 있다. 기재에 이 조성물을 도포하고 경화시킨 박막은 투명하고 기재에 충분히 밀착 결합하고, 장기간에 걸쳐서 기재에 강고하게 결합하여 광촉매능을 나타낸다.

본 발명의 광촉매성 산화물 함유 조성물로 형성되는 박막은, 자외선의 조사에 의하여 활성화하고, 특이한 촉매작용을 나타낸다. 따라서, 유해물질의 제거에 의한 방오작용, 대기중의 암모니아, 유황화합물 등의 분해정화작용, 세균류의 살균 등에 우수한 기능을 갖는다.

따라서, 세라믹, 금속, 유리, 플라스틱, 종이, 목재, 섬유, 콘크리트 등 다종에 걸치는 기재상에, 상기의 박막을 형성시켜 이루는 복합체는 많은 분야에서의 이용이 기대된다. 이와 같은 복합체의 구체예로서는 고속도로용 조명(방오성), 고속도로용 투명 방음벽(방오성), 탈 NOX용 방음벽(탈 NOX 능), 형광등(실내공간의 탈취, 방오에 의한 조도 저하 방지), 형광등기구(방오성), 거울, 고글(보호안경), 렌즈, 창유리(친수성, 방담성), 도로용 광고, 간판, 가아드레일, 지주(방오성), 타일(방오성, 항균성), 건재, 외벽재, 창유리 등의 건축외장재료나 건조물(방오성), 벽지, 창틀(방오성), CRT, 플라스마 디스플레이 표시체(방오성, 방담성), 액정표시판 등의 플라스틱(방오성), 자동차보디, 전자, 항공기, 선박 등의 금속제품 및 그 외장재(방오성), 섬유제품(방오성) 등을 들 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

광촉매능을 갖는 산화티탄 입자, 물 및 친수성 유기용제 중에서 선택된 적어도 1종의 용매, 및 이 용매에 가용성이며 또한 비가수분해성인 지르코늄 화합물을 함유하며,

상기 지르코늄 화합물은 상기 산화티탄 입자 100중량부에 대하여 ZrO_2 로 환산하여, 3~200중량부로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 산화티탄 입자의 평균입자경이 $0.005 \sim 0.3 \mu m$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 지르코늄 화합물은 옥시염화지르코늄, 히드록시염화지르코늄, 질산지르코늄, 황산지르코늄, 아세트산지르코늄, 탄산지르코늄암모늄, 탄산지르코늄칼륨, 탄산지르코늄암모늄, 인산나트륨지르코늄, 프로피온산 지르코늄, 및 이와 함께 수산기, 탄산기 및 알킬카르복실기 중에서 선택되는 적어도 하나의 기를 갖는 지르코늄화합물의 착체 또는 착염 또는 고분자 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 지르코늄 화합물이 옥시염화지르코늄, 히드록시염화지르코늄, 질산지르코늄 및 탄산지르코늄암모늄 중에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 글리세린, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 더 함유되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 은, 구리, 팔라듐 및 백금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 더 함유되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로 형성된 것을 특징으로 하는 박막.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 막두께가 $0.05 \sim 2 \mu m$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 박막.

청구항 9.

스핀코트법, 플로우코트법, 딥코트법, 스프레이코트법, 바코트법 및 브리시칠법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 방법을 이용하는 것을 특징으로 하는 제 8 항에 기재된 박막의 제조방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 기재 표면에 도포하고, 얻어지는 박막을 경화시켜서 이루어지는 박막과 기재와의 복합체.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 박막의 막두께가 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 12.

제 10 항에 있어서, 기재가 세라믹스, 금속, 유리, 플라스틱, 종이, 목재, 콘크리트, 전등 또는 조명기구인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 13.

기재와 박막과의 사이에 중간층을 갖는 것을 특징으로 하는 제 10 항에 기재된 복합체.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 중간층이 실리카 및 플루오르수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.