



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월22일
(11) 등록번호 10-1176247
(24) 등록일자 2012년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7020667
(22) 출원일자(국제) 2005년09월09일
심사청구일자 2010년06월01일
(85) 번역문제출일자 2007년09월10일
(65) 공개번호 10-2007-0110350
(43) 공개일자 2007년11월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/016644
(87) 국제공개번호 WO 2006/095464
국제공개일자 2006년09월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00065554 2005년03월09일 일본(JP)

(73) 특허권자
도오카이 료가쿠 데쓰도오 가부시끼가이샤
일본국 아이찌켄 나고야시 나카무라꾸 메이에끼 1쵸메 1반 4고오
(72) 발명자
우에즈카, 히로시
일본 아이찌켄 나고야시 나카무라꾸 메이에끼 1쵸메 1반 4고오도오카이 료가쿠 데쓰도오 가부시끼가이샤 (내)
시치, 테즈야
일본 아이찌켄 나고야시 나카무라꾸 메이에끼 1쵸메 1반 4고오도오카이 료가쿠 데쓰도오 가부시끼가이샤 (내)
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
남상선

(56) 선행기술조사문헌
W02003016218 A1

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 최차희

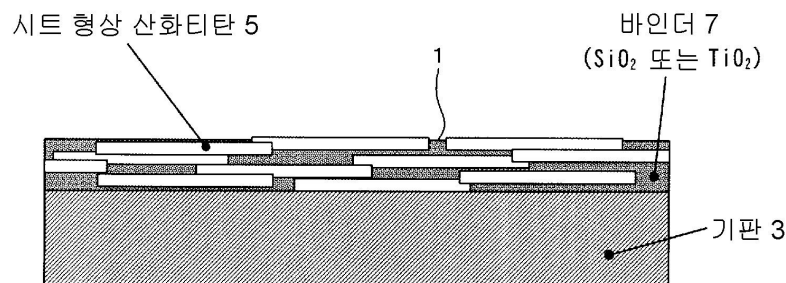
(54) 발명의 명칭 산화티탄 코팅제 및 산화티탄 도포막 형성 방법

(57) 요약

본원 발명은, 간편하게 넓은 면적에 걸쳐 도포막을 형성할 수 있으며, 화학적 안정성이나 물리적 안정성이 우수하고, 초박막의 형성이 가능한 코팅제, 도포막, 도포막의 형성 방법, 상기 도포막을 도포한 각종 제품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

층상 티탄산염을 알킬암모늄으로 이온 교환처리를 함으로써 얻어지는 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자를 포함한 코팅제, 및 티타니아나노시트와 산화 규소 또는 산화티탄의 졸을 포함한 용액으로 이루어지는 코팅제 및, 도장(塗裝) 후 건조와 가열을 거쳐 형성되는, 비늘조각 형상 산화티탄 미립자가 높은 배향성으로 적층된 미세구조를 가지는 도포막을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

오시카, 코지

일본 기후켄 오가키시 이리카타 1쵸메 28-2

후지시마, 아키라

일본 아이찌켄 나고야시 나카무라쵸 메이에끼 1쵸
메 1반 4고오도오까이 료가쿠 데쓰도오 가부시끼가
이샤 (내)

타카기, 카츠히코

일본 아이치켄 나고야시 쇼와쿠 코우바이쵸 3쵸메
19

특허청구의 범위

청구항 1

비늘조각(鱗片) 형상의 산화티탄 미립자와, 테트라알콕시실란으로 조제되는 산화규소의 졸, 티탄테트라알콕시드로 조제되는 산화티탄의 졸 또는 알루미늄알콕시드로 조제되는 산화알루미늄의 졸로 이루어지는 바인더를 포함하고, 상기 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자와 상기 바인더와의 합계 중량에 대한 상기 바인더의 중량비가 5 ~ 50 wt%인, 코팅제.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

비늘조각(鱗片) 형상의 산화티탄 미립자와, 비늘조각 형상 이외의 형상의 산화티탄 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 비늘조각 형상 이외의 형상의 산화티탄 미립자가, 아나타제, 루틸, 브루카이트 중 어느 하나의 산화티탄 미립자인 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 5

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅제를 기재(基材)에 도포하여 이루어지는 도포막의 표면 거칠기가, 상기 기재의 표면 거칠기의 1 ~ 2배의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 6

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅제를 도포하여 이루어지는 도포막의 경도가, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자에 의해 정해지는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 7

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅제를 기재에 도포한 때의 반사율이, 상기 기재 그 자체의 반사율의 90 ~ 120%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 8

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅제를 투과성이 있는 기재에 도포한 때의 투과율이, 상기 기재 그 자체의 투과율의 90 ~ 100%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 9

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 코팅제를 도포하는 도포 공정과,

도포된 상기 코팅제를 건조시키는 건조 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 도포막의 형성방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 건조 공정에서, 300℃ ~ 600℃로 가열을 행하는 것을 특징으로 하는 도포막의 형성방법.

청구항 11

제10항에 기재된 도포막 형성방법에 의해 형성되는 도포막.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자가 일정한 배향성을 가지고 적층된 미세구조를 가지는 것을 특징으로 하는 도포막.

청구항 13

유리로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제11항에 기재된 도포막을 가지는 유리 제품.

청구항 14

금속으로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제11항에 기재된 도포막을 가지는 금속 제품.

청구항 15

세라믹으로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제11항에 기재된 도포막을 가지는 세라믹 제품.

청구항 16

내열성(耐熱性) 고분자 재료로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제11항에 기재된 도포막을 가지는 내열성 고분자 제품.

청구항 17

유리로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제12항에 기재된 도포막을 가지는 유리 제품.

청구항 18

금속으로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제12항에 기재된 도포막을 가지는 금속 제품.

청구항 19

세라믹으로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제12항에 기재된 도포막을 가지는 세라믹 제품.

청구항 20

내열성(耐熱性) 고분자 재료로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 제12항에 기재된 도포막을 가지는 내열성 고분자 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 예컨대 유리, 플라스틱, 금속, 세라믹 등으로 이루어지는 부재의 평활한 표면에 강고한 밀착성과 높은 경도(硬度), 및 높은 평활성을 가지고 산화티탄 광촉매(光觸媒)의 피막(被膜)을 형성할 수 있는 코팅제, 도포막(coating film, 塗膜) 및 도포막의 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광촉매 활성을 가지는 산화티탄은 태양광이나 자외선의 조사에 의해 오염방지(防汚), 항균(抗菌), 냄새 제거(消臭)가 가능한 재료이므로, 폭넓은 분야에서 이용되고 있다. 광촉매 산화티탄은, 통상 수nm ~ 수십nm 정도의 미립자를 가지는 구상(球狀)의 미립자이며, 도포막으로서 이용하는 경우는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 기재(基

材, P1) 위에, 바인더라 불리우는 적당한 고정화제(P3)를 이용하여 구상의 산화티탄 미립자(P5)를 고정하는 것으로, 도장(塗裝) 재료로서 이용된다. 바인더는, 도장되는 기재의 종류에 따라서 선택되며, 실리카나 규산염 등의 무기계 바인더, 또는 실리콘 수지나 플루오르 수지 등의 산화티탄의 광촉매 반응에 침해되기 어려운 유기계 바인더가 이용되고 있다. 또한, $(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 등의 티탄테트라알콕시드를 가수분해하여 얻어지는 산화티탄 졸을 코팅제로서 이용하는 방법이 알려져 있다.

[0003] 또한, 산화티탄은, 시트 형상의 산화티탄 미립자(산화티탄 나노시트)가 분산된 졸 용액의 형태로도 이용된다. 이 졸 용액은, 층상(層狀) 구조를 가지는 티탄산 화합물을 산(酸) 처리하고, 이어서 암모늄 화합물 또는 아민 화합물의 수용액 중에서 처리함으로써 얻어진다(특허문헌 1 ~ 5). 이 산화티탄 나노시트를 이용한 코팅 방법으로는 카치온성 폴리머와 나노시트의 용액에 기관을 서로 번갈아 침지(浸漬)하여 적층시킨 초박막(특허문헌 6 ~ 9)과, 그것을 가열처리하여 얻어지는 아나타제형 또는 루틸형 산화티탄 피막(특허문헌 6, 10), 또는 랑뮤어-블라쉴트법(LB법)에 의해 적층하는 제막방법(특허문헌 11) 등이 알려져 있다.

[0004] [특허문헌 1] : 일본 특허 제2671949호 공보

[0005] [특허문헌 2] : 일본 특허 제2824506호 공보

[0006] [특허문헌 3] : 일본 특허 제2958440호 공보

[0007] [특허문헌 4] : 일본 특허 제2979132호 공보

[0008] [특허문헌 5] : 일본 특허 제3232306호 공보

[0009] [특허문헌 6] : 일본 특허 제3505574호 공보

[0010] [특허문헌 7] : 일본 특허 제3513589호 공보

[0011] [특허문헌 8] : 일본 특허 공개 제2004-130429호 공보

[0012] [특허문헌 9] : 일본 특허 공개 제2004-25568호 공보

[0013] [특허문헌 10] : 일본 특허 공개 제2004-238226호 공보

[0014] [특허문헌 11] : 일본 특허 공개 제2003-321222호 공보

발명의 상세한 설명

[0015] 그러나, 구상의 산화티탄 미립자를 바인더로 고정한 도포막에서는, 바인더의 화학적 안정성이나 모래 먼지(砂塵) 등에 의한 물리적 자극에 대한 안정성(경도, 硬度)가 낮은 것, 및 기재의 색이나 질감, 투명성을 손상하지 않는 초박막의 형성이 곤란하다는 것 등의 문제가 있었다.

[0016] 또한, 산화티탄 나노시트가 분산된 졸 용액을 이용한 코팅 방법은, 비교적 작은 면적의 기관에만 적용이 가능한 방법이므로, 공업 제품에 대한 광범위한 응용은 곤란하다는 문제가 있었다.

[0017] 또, 구상의 산화티탄 미립자를 이용한 도포막은, 도 3에 나타내는 바와 같이 그 형상이 원인으로, 표면 요철이 기재 표면보다도 거칠게 되어, 오염 물질(P7)이 기재 그 자체의 경우보다 흡착하기 쉬워진다는 문제가 있었다.

[0018] 따라서, 종래는 방오성, 도포막 경도, 초(超)친수성, 분해성능 전부를 동시에 만족하는 광촉매 박막, 및 그와 같은 박막을 작성할 수 있는 광촉매 코팅제는 존재하지 않았다.

[0019] 본 발명은 이상의 점을 감안하여 이루어진 것으로서, 간편하게 넓은 면적에 걸쳐 도포막을 형성할 수 있으며, 화학적 안정성이나 물리적 안정성이 우수하고, 평활한 도포막을 형성할 수 있으며, 친수성이나 분해성이 뛰어나며, 초박막의 형성이 가능한 코팅제, 도포막, 도포막의 형성 방법, 유리제품, 금속 제품, 세라믹 제품 및 내열성 고분자 제품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0020] (1) 본원 발명의 제1 국면은, 비늘조각(鱗片, scale-like) 형상의 산화티탄 미립자를 포함하는 코팅제를 요지로 한다.

[0021] 본 발명에 있어서, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자(티타니아나노시트)는, 층상의 티탄산염이 단층(單層)까지 박리된 시트 형상의 입자이며, 두께는 불과 1nm 가 못되는 높은 애스펙트비를 가지고 있다. 본 발명의 코팅제는 이와 같은 시트 형상의 산화티탄을, 예컨대 테트라알콕시실란의 가수 분해에 의해 조제(調製)되는 실리카졸, 또는 티탄테트라알콕시드의 가수분해에 의해 얻어지는 티타니아졸, 또는 알루미늄 알콕시드의 가수분해에 의해 얻

어지는 알루미늄나줄에 혼합함으로써 제조할 수 있다.

- [0022] 본 발명의 코팅제를 도포함으로써 형성한 도포막은, 도 1에 나타내는 바와 같이, 도포막(1) 안에서, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자(5)가 일정한 배향성을 가지고 적층된 미세구조를 가지며, 평활성이 높다. 그 때문에, 높은 평활성과 밀착성을 가지는 도포막을 형성할 수 있다. 그리고, 도포막의 평활성이 높음으로써, 도포막의 표면적이 작아져, 도포막에 대한 오염 물질의 부착량이 적어진다. 그리고, 설령 오염물이 도포막의 표면에 부착하여도 산화티탄의 광촉매 활성 및 초친수성에 의해 오염물의 분해, 제거가 가능하다. 게다가, 도포막의 경도도 높다.
- [0023] 또한, 본 발명의 코팅제를 도포함으로써 형성된 도포막은, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자가 일정한 배향성을 가지고 적층된 미세구조를 가지고 있으므로, 구상의 산화티탄 미립자가 분산한 구조에 비하여, 도포막을 초박막화하는 것이 가능하다.
- [0024] 게다가, 본 발명에서는, 산화티탄이 얇게 퍼진 시트형상(비늘조각 형상)이므로, 산화티탄의 단위 체적 당의 표면적이 크다. 이 때문에, 본 발명의 코팅제를 이용하여 형성된 도포막에서는, 기재(코팅제를 도포하는 대상)와 산화티탄의 접촉면적이 크며, 도포막의 밀착성이 높다.
- [0025] 또, 본 발명의 코팅제는, 스핀 코팅법 등에 의해 간편하게 넓은 면적에 걸쳐 도포막을 형성할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 코팅제를 이용하여 형성한 도포막은, 초친수성을 나타내므로, 그 표면에 물이 부착하여도 물방울로 되기 어렵다. 이 때문에, 방담성(防曇性)에 있어서도 우수하다.
- [0027] 상기 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자의 크기는 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 의 범위가 적절하며, 그 두께는 $0.3 \sim 3\text{nm}$ 의 범위가 적절하고, 더 바람직하게는 $0.5 \sim 1\text{nm}$ 의 범위가 적절하다. 또한, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자에서의 애스펙트비는 $100 \sim 5000$ 의 범위가 적합하다.
- [0028] 코팅제에 의해 점유되는 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자의 비율은, $0.025 \sim 10\text{중량\%}(\text{wt}\%)$ 의 범위가 적합하다.
- [0029] (2) 본원 발명의 제2 국면은, 테트라알콕시실란으로 조제되는 산화 규소의 졸을 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0030] 본 발명의 코팅제는, 테트라알콕시실란으로 조제되는 산화 규소의 졸을 함유함으로써, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자와 기재의 밀착성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에서는 수지 바인더를 함유하는 경우에 비하여, 화학적 안정성이나 물리적 안정성에 있어서 우수하다.
- [0031] 본 발명의 코팅제는, 수지 바인더를 함유하는 코팅제와는 달리, 저온하에서도 무기물질을 주성분으로 하는(또는 무기물질의 조성만으로 이루어지는) 도포막을 형성할 수 있다. 이 때문에, 열에 약한 수지 등에도 단단한 도포막을 형성할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 코팅제에 있어서, 코팅제 전체 양에 대한 산화 규소의 중량비는 $1 \sim 50\text{중량\%}$ 의 범위가 적합하다. 특히, 5중량\% 이상으로 함으로써, 매우 단단한 도포막을 형성할 수 있다. 또, 50중량\% 이하로 함으로써 광촉매 활성과 평활성의 점에서 유리하다.
- [0033] 또한, 본 발명의 코팅제는, 비늘조각 형상의 나노시트를 이용함으로써, 구상의 산화티탄 미립자를 이용하는 경우에 비하여, 산화 규소 바인더의 비율이 적어도 단단한 도포막을 형성할 수 있다. 즉, 종래의 코팅제에서는, 통상 바인더를 50중량\% 정도 배합하고 있었지만, 본 발명에서는 산화 규소를 바인더로서 이용하고, 그 배합량이 5중량\% 만 있으면, 매우 단단한 도포막을 형성할 수 있다.
- [0034] (3) 본원 발명의 제3 국면은, 티탄테트라알콕시드로 조제되는 산화티탄의 졸을 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0035] 본 발명의 코팅제는, 티탄테트라알콕시드로 조제되는 산화티탄의 졸을 함유하는 것에 의해, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자와 기재의 밀착성을 높일 수 있다. 또, 본 발명에서는, 수지 바인더를 함유하는 경우에 비하여, 화학적 안정성이나 물리적 안정성에 있어서 우수하다.
- [0036] 본 발명의 코팅제는, 수지 바인더를 포함하는 코팅제와는 달리, 저온하에서도 산화티탄을 주성분으로 하는(또는 산화티탄만으로 이루어지는) 도포막을 형성할 수 있다. 때문에, 열에 약한 수지 등에도 도포막을 형성할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 코팅제에 있어서, 코팅제 전체 양에 대한 산화티탄 졸의 중량비는 $1 \sim 90\text{중량\%}$ 의 범위가 적합하다.

특히, 5중량% 이상으로 함으로써, 막 경도의 면에서 유리하다. 또, 90중량% 이하로 함으로써 평활성의 점에서 유리하다.

- [0038] (4) 본원 발명의 제4국면은, 알루미늄알콕시드로 조제되는 산화 알루미늄의 졸을 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0039] 본 발명의 코팅제는, 알루미늄알콕시드로 조제되는 산화알루미늄의 졸을 함유함으로써, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자와 기재의 밀착성을 높일 수 있다. 또, 본 발명에서는 수지 바인더를 함유하는 경우에 비하여, 화학적 안정성이나 물리적 안정성에 있어서 우수하다.
- [0040] 본 발명의 코팅제에 있어서, 코팅제 전체 양에 대한 산화알루미늄 졸의 중량비는, 1 ~ 50중량%의 범위가 적합하다. 특히, 5중량% 이상으로 함으로써, 막 경도의 면에서 유리하다. 또, 50중량% 이하로 함으로써 평활성의 면에서 유리하다.
- [0041] (5) 본원 발명의 제5국면은, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자에 더하여, 비늘조각 형상 이외의 형상의 산화티탄 미립자도 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0042] 본 발명의 코팅제는, 비늘조각 형상 이외의 형상의 산화티탄 미립자도 포함하는 것에 의해, 코팅제를 도포한 후의 소성온도가 낮아도, 단단한 도포막을 형성할 수 있다. 또한, 코팅제에 있어서, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자의 배합량이 낮아도 광촉매성능을 유지할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 코팅제는, 예컨대 비늘조각 형상 이외의 형상을 가지는 아나타제, 루틸, 브루카이트 등의 산화티탄의 미립자를 에탄올 등의 용매에 분산하여, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자(예컨대, 티타니아나노시트)를 분산한 코팅제와 혼합함으로써 제조할 수 있다. 또는, 비늘조각 형상 이외의 형상을 가지는 아나타제, 루틸, 브루카이트 등의 산화티탄의 미립자를, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자를 분산한 코팅제에 가하는 것에 의해서도 제조할 수 있다.
- [0044] 비늘조각 이외의 형상으로서, 예컨대 구상, 바늘형상, 섬유(纖維)형상, 판형상, 비정형(非定型) 등이 있다.
- [0045] 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자와, 비늘조각 형상 이외의 형상의 산화티탄 미립자와의 배합 비율은 99:1 ~ 10:90의 범위가 적합하다. 그 중에서도 특히, 90:10 ~ 50:50의 범위가 적합하다.
- [0046] (6) 본원 발명의 제6국면은, 상기 비늘조각 형상 이외의 형상의 산화티탄 미립자가, 아나타제, 루틸, 브루카이트 중 어느 하나의 산화티탄 미립자인 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0047] 본 발명은, 비늘조각 형상 이외의 형상의 산화티탄 미립자가, 아나타제, 루틸, 브루카이트 중 어느 하나인 것에 의해 코팅제를 도포한 후의 소성 온도가 낮아도, 단단한 도포막을 형성할 수 있으며, 또한, 코팅제에 있어서, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자의 배합량이 낮아도, 광촉매 성능을 유지할 수 있다는 점에서 우수하다.
- [0048] (7) 본원 발명의 제7국면은, 상기 코팅제를 기재에 도포하여 이루어지는 도포막의 표면 거칠기가, 상기 기재의 표면 거칠기의 1 ~ 2배의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0049] 본 발명의 코팅제를 도포하여 형성되는 도포막의 표면 거칠기는, 기재의 표면 거칠기의 1 ~ 2배의 범위에 있으며, 거칠게 되기 어렵다. 이 때문에, 도포막의 표면적이 작아져, 도포막에 대한 오염물질의 부착량이 적어진다.
- [0050] 상기 표면 거칠기의 지표로서는 Ra를 이용할 수 있다. 그 측정 장치로서는, AFM을 이용할 수 있다.
- [0051] (8) 본원 발명의 제8국면은, 상기 코팅제를 도포하여 이루어지는 도포막의 경도가, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자에 의해 정해지는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0052] 본 발명의 코팅제는, 함유하는 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자 자체에 고정가능하므로, 코팅제를 도포하여 이루어지는 도포막의 경도는, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자에 의해 정해진다. 즉, 본 발명의 코팅제가 바인더를 포함하는 경우에도, 도포막의 경도는 바인더의 종류에 따르지 않는다(즉, 바인더의 고정화 능력에 의존하지 않는다). 이 때문에, 본 발명의 코팅제는, 바인더를 함유하는 경우에도, 그 바인더의 종류에 의존하지 않고, 높은 고도(高度)의 도포막을 형성할 수 있다.
- [0053] (9) 본원 발명의 제9국면은, 상기 코팅제를 기재에 도포한 때의 반사율이, 상기 기재 그 자체의 반사율의 90 ~ 120%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0054] 본 발명의 코팅제를 도포하여 형성되는 도포막은, 기재의 반사율을 손상시키지 않는다. 또, 본 발명의 코팅제를

도포하여 형성되는 도포막은, 방오성, 셀프클리닝성이 있으므로, 반사율이 높은 상태를 유지할 수 있다.

- [0055] (10) 본원 발명의 제10국면은, 상기 코팅제를 투과성이 있는 기재에 도포한 때의 투과율이, 상기 기재 그 자체의 투과율의 90 ~ 100%(특히, 바람직하게는 95 ~ 100%)의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 코팅제를 요지로 한다.
- [0056] 본 발명의 코팅제를 도포하여 형성되는 도포막은, 투과율이 높기 때문에, 기재의 색이나, 질감을 변화시키지 않는다. 또한, 태양전지나 광원 등의 커버유리에 본 발명의 코팅제를 도포하여 도포막을 형성한 경우, 도포막의 투과율이 높기 때문에, 광의 입사를 방해하지 않는다. 그 결과로서, 입사광을 효율 좋게 이용할 수 있어, 광에너지를 유효하게 이용할 수 있다.
- [0057] 또한, 광센서나 광통신기기 등에서의 광의 투과부에 본 발명의 코팅제를 이용하면, 도포막의 투과율이 높으므로, 광통신의 손실을 적게 할 수 있다.
- [0058] 게다가, 본 발명의 코팅제를 도포하여 형성되는 도포막은, 방오성, 셀프클리닝성이 있으므로, 투과율이 높은 상태를 유지할 수 있다.
- [0059] (11) 본원 발명의 제11국면은, 상기 코팅제를 도포하는 도포 공정과, 도포된 상기 코팅제를 건조시키는 건조 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 도포막의 형성 방법을 요지로 한다.
- [0060] 본 발명에서 얻어진 도포막은, 구상 미립자의 산화티탄만을 분산하여 이루어지는 코팅제를 이용하는 경우와 비교하여, 높은 평활성과 밀착성을 가진다. 이 때문에, 대개 오염물이 부착하기 어려운 방오성을 가지고 있으며, 실령 오염물이 부착하여도 산화티탄의 광촉매 활성 및 초친수성에 의해 분해, 제거가능하다.
- [0061] 게다가, 본 발명에서는, 산화티탄이 얇게 퍼진 시트 형상이므로, 산화티탄의 단위 체적 당의 표면적이 크다. 이 때문에, 본 발명으로 형성된 도포막에서는, 기판과 산화티탄과의 접촉 면적이 크며, 도포막의 밀착성이 높다.
- [0062] (12) 본원 발명의 제12국면은, 상기 건조 공정에서 가열을 행하는 것을 특징으로 하는 도포막의 형성 방법을 요지로 한다.
- [0063] 본 발명에서는, 건조 공정에서 가열을 행함으로써, 건조에 필요한 시간을 단축할 수 있다. 또, 형성되는 도포막의 경도를 향상시킬 수 있다.
- [0064] 가열 온도로서는, 200 ~ 800℃의 범위가 적합하다. 또, 가열 시간은 30초 ~ 2시간의 범위가 적합하다.
- [0065] (13) 본원 발명의 제13국면은, 상기 도포막의 형성방법에 의해 형성되는 산화티탄 도포막을 요지로 한다.
- [0066] 본 발명의 도포막에서는, 산화티탄이 얇게 퍼진 시트 형상(비늘조각 형상)이므로, 산화티탄의 단위 체적 당의 표면적이 크다. 이 때문에, 본 발명의 도포막에서는, 기재와 산화티탄의 접촉 면적이 크고, 도포막의 밀착성이 높다.
- [0067] 또, 본 발명의 도포막은, 초친수성을 나타내므로, 그 표면에 물이 부착하여도 물방울로 되기 어렵다. 이 때문에, 방담성에 있어서 우수하다.
- [0068] (14) 본원 발명의 제14국면은, 상기 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자가 일정한 배향성을 가지고 적층된 미세구조를 가지는 것을 특징으로 하는 산화티탄 도포막을 요지로 한다.
- [0069] 본 발명의 도포막은, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자가 일정한 배향성을 가지고 적층된 미세구조를 가지며, 평활성이 높다. 이 때문에, 오염물이 부착하기 어려운 방오성을 갖고 있으며, 실령 오염물이 부착하여도 산화티탄의 광촉매 활성 및 초친수성에 의해 분해, 제거가능하다. 또한, 도포막 경도도 높다.
- [0070] 또, 본 발명의 도포막은, 상기의 미세구조를 가지고 있으므로, 구상의 산화티탄 미립자가 분산한 구조에 비하여, 막 두께를 초박막화할 수 있다.
- [0071] (15) 본원 발명의 제15국면은, 유리로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 상기 도포막을 가지는 유리 제품을 요지로 한다.
- [0072] 본 발명의 유리 제품은, 상기 도포막을 구비함으로써, 평활성, 방오성이 높다. 또, 실령 오염물이 부착하여도 산화티탄의 광촉매 활성 및 초친수성에 의해 분해, 제거가 가능하다. 또한, 도포막과 기재의 밀착성이 높다. 게다가, 도포막이 초친수성을 나타내므로, 그 표면에 물이 부착하여도 물방울로 되기 어려우며, 방담성이 뛰어나다.

- [0073] 유리 제품의 예로서는, 예컨대 자동차용 유리, 철도 차량용 유리, 건재용 유리, 광학 유리, 조명용 유리, 경면(鏡面)용 유리, 쇼케이스, 식품 보존용 유리용기, 태양전지 커버유리, 수조용 유리 등을 들 수 있다.
- [0074] (16) 본원 발명의 제16국면은, 금속으로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 상기 도포막을 가지는 금속제품을 요지로 한다.
- [0075] 본 발명의 금속 제품은, 상기 도포막을 구비함으로써, 평활성, 방오성이 높다. 또한, 설령 오염물이 부착하여도 산화티탄의 광촉매 활성 및 초친수성에 의해 분해, 제거가능하다. 또, 도포막과 기재의 밀착성이 높다. 게다가, 도포막이 초친수성을 나타내므로, 그 표면에 물이 부착하여도 물방울로 되기 어려우며, 방담성이 우수하다.
- [0076] 금속 제품의 예로서는, 예컨대 게이트, 철크, 철도차량 무도장외판(無塗裝 外板), 항공기 외판, 알루미늄호일, 알루미늄 건재(建材), 스테인레스 건재 등을 들 수 있다.
- [0077] (17) 본원 발명의 제17국면은, 세라믹으로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 상기 도포막을 가지는 세라믹 제품을 요지로 한다.
- [0078] 본 발명의 세라믹 제품은, 상기 도포막을 구비함으로써, 평활성, 방오성이 높다. 또한, 설령 오염물이 부착하여도 산화티탄의 광촉매 활성 및 초친수성에 의해 분해, 제거가능하다. 또, 도포막과 기재의 밀착성이 높다. 게다가, 도포막이 초친수성을 나타내므로, 그 표면에 물이 부착하여도 물방울로 되기 어렵고, 방담성이 우수하다.
- [0079] 세라믹 제품의 예로서는, 예컨대, 절연체(碍子), 타일, 식기, 위생용품, 기와(瓦) 등을 들 수 있다.
- [0080] 또한, 세라믹으로서는, 예컨대 반도체가 있다. 반도체로 이루어지는 기재의 예로서는, 예컨대, 진성 반도체인 실리콘, 게르마늄이나 그들에 불순물을 혼입시킨 P형, N형 반도체 등을 들 수 있다. 반도체 제품의 예로서는, 예컨대 레이저, 온도센서, 광센서 등을 들 수 있다.
- [0081] 또한, 세라믹으로서는, 예컨대 탄소재료가 있다. 탄소재료로 이루어지는 기재의 예로서는, 예컨대 탄소섬유, 흑연, 다이아몬드 등을 들 수 있다. 탄소재료 제품의 예로서는, 예컨대 활성탄, 전파흡수 패널?콘크리트 보강용 탄소섬유 시트, 내열성 창재(窓材), 방열판, 전극 등을 들 수 있다.
- [0082] 또, 세라믹으로서는, 예컨대 질화물이 있다. 질화물로 이루어지는 기재의 예로서는, 예컨대 질화 알루미늄, 질화 규소, 질화 티탄, 질화 붕소 등을 들 수 있다. 질화물 제품의 예로서는, 예컨대 내열성 코팅, 레이저, 자동차용 엔진, 절삭 공구 등을 들 수 있다.
- [0083] 또한, 세라믹으로서는, 예컨대 탄화물이 있다. 탄화물로 이루어지는 기재의 예로서는, 예컨대 탄화규소, 탄화티탄, 탄화텅스텐, 탄화붕소, 탄화지르코늄 등을 들 수 있다. 탄화물 제품의 예로서는, 예컨대 내열성 코팅, 금형, 절삭 공구, 보온재, 중성자 흡수재 등을 들 수 있다.
- [0084] (18) 본원 발명의 제18국면은, 내열성 고분자 재료로 이루어지는 기재와, 상기 기재의 표면에 형성된 상기 도포막을 가지는 내열성 고분자 제품(내열성 플라스틱 제품)을 요지로 한다.
- [0085] 본 발명의 내열성 플라스틱 제품은, 상기 도포막을 구비함으로써, 평활성, 방오성이 높다. 또한, 설령 오염물이 부착하여도 산화티탄의 광촉매 활성 및 초친수성에 의해 분해, 제거가 가능하다. 또, 도포막과 기재의 밀착성이 높다. 게다가, 도포막이 초친수성을 나타내므로, 그 표면에 물이 부착하여도 물방울로 되기 어려우며, 방담성이 우수하다.
- [0086] 내열성 플라스틱 제품의 예로서는, 예컨대 자동차 부품용 플라스틱, 가열조리기구용 수지부품, 고회력 모터용 커버, 절연용 수지부품 등을 들 수 있다. 또한, 기재를 구성하는 내열성 고분자 재료로서는, 예컨대 에폭시 수지, 폴리이미드, 규소계 고분자, 페놀 수지 등을 들 수 있다.

실시예

- [0095] 본 발명을 실시하기 위한 최적의 형태를 실시예를 이용하여 설명한다.
- [0096] (실시예 1)
- [0097] a) 우선, 티타니아나노시트(Titania Nanosheet)(비늘조각 형상의 산화티탄 미립자)를 포함하는 코팅제의 제조방법을 설명한다.
- [0098] 탄산 세슘, 산화티탄을 물비 1:5.3의 비율로 혼합하고, 800℃, 20시간의 소성(燒成)을 2회 행하였다. 생성된 티탄산세슘을 희염산(希鹽酸) 중에서의 교반(攪拌), 여과, 건조의 일련의 처리를 4회 반복하고, 세슘이온을 수소

이온으로 치환한 층상 티탄산을 얻었다. 테트라부틸암모늄염산염 수용액을 가하여, 14일간 교반하여 티타니아나노시트를 조제하였다.

- [0099] 다음으로, 4중량%의 티타니아나노시트 용액 1g을 에탄올 2g에 분산하여 티타니아나노시트의 에탄올 용액을 조제하고, 이것을 코팅제 A로 하였다.
- [0100] 그리고, 테트라에톡시실란을 가수분해하여 조제된 산화 규소의 졸 용액을, 상기의 코팅제 A에 분산시켜, 코팅제 B를 제조하였다. 또, 산화 규소의 졸 용액에 있어서, 산화 규소의 농도는 0.4중량%이다. 또한, 산화 규소의 졸 용액과, 코팅제 A와의 혼합비는 1:3이다. 이와 같은 배합에 의해, 코팅제 B에 있어서 Si와 Ti의 비율은 1:9가 된다.
- [0101] 산화 규소의 졸 용액 대신에 산화티탄의 졸 용액을 이용하는 경우, 테트라에톡시실란 대신에, 티탄테트라이소프로폭시드를 이용하는 것이 가능하다. 또한, 산화 규소의 졸 용액의 대신에 산화알루미늄의 졸 용액을 이용하는 경우, 테트라에톡시실란 대신에 알루미늄이소프로폭시드를 이용하는 것이 가능하다.
- [0102] (비교예 1)
- [0103] 비교예 1로서, 시판되는 구상(球狀) 산화티탄을 포함하는 코팅제(니폰소다 사(日本曹達社)제, 상품명 비스트레이터 NRC-300L)를 코팅제 C로서 이용하였다.
- [0104] b) 다음으로, 실시예 1의 코팅제를 유리기관(기재)의 표면에 도포하여 도포막을 형성하는 방법을 설명한다.
- [0105] 상기 a)에서 제조한 본 실시예 1의 코팅제 A를 이용하여, 유리기관상에 스핀 코팅법에 의해 코팅을 행하였다. 이 코팅막을 충분히 건조시킨 후, 히트건(heat gun)을 이용하여 400℃의 조건에서 1분간 가열하고, 유리기관에 대하여 정착(定着)을 행하였다. 도포막의 생성은 가시자의 분광 광도계에 의한 흡수 스펙트럼, 및 육안에 의해 확인하였다. 스핀 코팅법과 건조, 가열을 수회 반복함으로써, 보다 두꺼운 투명 박막의 형성을 실시하였다. 또, 코팅제 B, 비교예 1의 코팅제 C를 이용하여, 유리 기관상에 동일하게 도포막을 형성하였다.
- [0106] 상기의 도포에 의해, 유리로 이루어지는 기재의 표면에 도포막을 구비한 유리 제품을 제조하였다. 또한, 유리기관 대신에 금속 기관 또는 세라믹 기관을 이용하여도 좋다. 금속기관을 이용하는 경우는, 금속으로 이루어지는 기재의 표면에 도포막을 구비한 금속제품을 제조하게 된다. 세라믹 기관을 이용하는 경우는, 세라믹으로 이루어지는 기재의 표면에 도포막을 구비한 세라믹 제품을 제조하게 된다.
- [0107] c) 다음으로, 본 실시예 1의 코팅제, 도포막 및 도포막의 형성 방법이 나타내는 효과를 설명한다.
- [0108] i) 본 실시예 1의 코팅제 A, B는 스핀 코팅법 등에 의해, 간편하게 넓은 면적에 걸쳐 도포막을 형성할 수 있다.
- [0109] ii) 본 실시예 1의 코팅제 A, B는 수지 바인더를 함유할 필요가 없기 때문에, 화학적 안정성이나 물리적 안정성에 있어서 우수하다.
- [0110] iii) 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막(1)은, 기관(3)의 표면에 있어서, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자(5)가 바인더(7) 중에서 일정한 배향성을 가지고 적층된 미세구조를 가지며, 평활성이 높다. 때문에, 도포막을 초(超)박막화하는 것이 가능하다.
- [0111] iv) 본 실시예 1의 코팅제 A, B를 이용하여 형성한 도포막은, 평활성이 높으므로, 오염물질이 부착하기 어렵다. 즉, 방오성이 높다.
- [0112] v) 본 실시예 1의 코팅제 A, B를 이용하여 형성한 도포막은, 산화티탄을 포함하는 것으로 광촉매 활성을 나타내기 때문에, 부착한 오염물질을 분해 제거할 수 있으며, 항균성을 가진다. 즉, 본 실시예 1에서 형성하는 도포막은 셀프클리닝성이 높다. 또한, 상기 도포막은 초친수성을 가지므로, 한층 셀프클리닝성이 높다.
- [0113] vi) 본 실시예 1의 코팅제 A, B를 이용하여 형성한 도포막은, 초친수성을 나타내므로, 그 표면에 물이 부착하여도 물방울로 되기 어렵다. 이 때문에, 방담성(防曇性)이 우수하다.
- [0114] vii) 본 실시예 1의 코팅제 A, B를 이용하여 형성한 도포막에서는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 산화티탄의 형상이 비늘형상이므로, 산화티탄과 기재의 접촉면적이 크고, 산화티탄과 기재의 밀착성이 높다. 그 결과, 도포막과 기재의 밀착성이 높아져, 도포막 경도(硬度)도 높다.
- [0115] viii) 본 실시예 1의 코팅제 B는, 바인더로서 산화 규소 졸을 포함하고 있다. 그 때문에, 저온 아래에서도 도포막을 형성할 수 있어, 열에 약한 수지 등에도 도포막을 형성할 수 있다.

- [0116] d) 다음으로, 본 실시예 1의 코팅제, 도포막, 및 도포막의 형성 방법의 효과를 확인하기 위하여 행한 실험에 대하여 설명한다.
- [0117] 구체적으로는, 우선 육안으로 확인할 수 있는 도포막을 형성하기 위하여 스핀 코팅법에 의해, 상기 (b)와 동일하게 코팅제를 유리 기판상으로 5회 반복하여 코팅하였다. 다음으로, 400℃의 히트건을 이용하여 도포막을 1분간 가열 소성하고, 산화티탄막이 고정화된 샘플을 얻었다. 이 샘플을 이용하여 이하의 실험을 행하였다.
- [0118] (i) 방오성 및 셀프클리닝성의 평가
- [0119] 도포막의 방오성에 대해서는 메틸렌블루(MB)의 도포에 의해 확인하였다. 메틸렌블루 3수화물의 0.01M 수용액을 조제하고, 이 수용액을, 상기 (b)에 있어서 본 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막 상으로 스핀 코팅에 의해 도포하였다. 또한, 비교예 1의 코팅제 C를 이용하여 형성한 도포막 상에도, MB의 수용액을 마찬가지로 도포하였다.
- [0120] 그리고, 가시자의 분광 광도계를 이용하여, 도포막 상의 MB의 부착량을 측정하였다. 측정은, 메틸렌블루 수용액의 도포 전, 도포 직후, 고압수은등에 의한 10분간의 광조사 후에 각각 행하였다. 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0121] 도 2에서, 가의 플롯은 실시예1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막에 있어서, MB의 수용액을 도포하기 전의 플롯이다.
- [0122] 나의 플롯은, 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막에 있어서, MB의 수용액을 도포한 직후의 플롯이다.
- [0123] 다의 플롯은, 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막에 있어서, MB의 수용액을 도포하고 나서, 고압수은등에 의한 10분간의 광조사 후의 플롯이다.
- [0124] 라의 플롯은, 비교예 1의 코팅제 C를 이용하여 형성한 도포막에 있어서, MB의 수용액을 도포한 직후의 플롯이다.
- [0125] 이러한 도 2에 나타내는 바와 같이, 나의 플롯은, 라의 플롯에 비하여, MB의 흡수과장인 600nm 부근에서의 피크가 상당히 적다. 즉, 본 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막에서는, 비교예 1의 코팅제 C를 이용하여 형성한 도포막에 비하여, MB의 부착량이 상당히 적다. 이것으로부터, 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막의 방오성이 높다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0126] 또한, 도 2에 있어서, 다의 플롯은 가의 플롯과 거의 일치하고 있다. 즉, 본 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막에서는, 10분간의 광조사에 의해 MB의 부착이 거의 검출할 수 없을 때까지 감소하고 있다. 이것으로부터, 본 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막은, 높은 광촉매활성을 가지며, 셀프클리닝성에 있어서 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0127] (ii) 도포막 경도의 평가
- [0128] JISK5400에서의 연필(鉛筆) 스크래칭 시험의 방법에 준하여, 도포막 경도의 평가를 행하였다. 구체적으로는 우선, 스핀 코팅법에 의해, 상기 (b)와 마찬가지로, 코팅제를 유리 기판상에 5회 반복하여 코팅하는 것으로, 육안으로 확인할 수 있는 도포막을 형성하였다. 다음으로, 히트건을 이용하여 도포막을 약 400℃ 까지 가열 소성하고, 산화티탄막이 고정화된 샘플을 얻었다. 코팅 직후의 도포막 및 소성 후의 도포막의 경도를 연필 스크래칭 시험기(금기경도 시험기)를 이용하여 750g의 하중아래에서 평가하였다.
- [0129] 시험에 사용하는 코팅제로서는, 본 실시예 1에서 조제한 코팅제 A와, 코팅제B를 각각 이용하였다.
- [0130] 코팅제 B를 이용하여, 소성한 후의 도포막은, 5H ~ 7H 정도의 단단한 막으로 되었다. 한편, 코팅제 B를 이용하여도, 소성하지 않은 도포막이나, 코팅제 A를 이용한 도포막에서는 모두 6B 정도의 부드러운 막이었다.
- [0131] 또한, 기본적인 제조방법은 코팅제 B와 동일하게 하면서, 산화규소의 졸 용액과, 코팅제 A와의 혼합비를 변화시키는 것으로 Si/Ti의 비를 변화시킨 코팅제에 대해서도 시험을 행하였지만, Si/Ti의 비가 커짐에 따라서, 경도가 증가하는 경향을 나타내었다.
- [0132] (iii) 도포막의 초친수성의 평가
- [0133] 본 실시예 1의 코팅제 B를 이용하여 형성한 도포막의 초친수성을 접촉각계를 이용하여 평가하였다.
- [0134] 광조사하기 전의 도포막 상에 1μL의 물방울을 부착하고, 그 접촉각을 측정하였다. 또, 310nm 부근의 자외선을

10분간 조사하고, 바로 1 μ L의 물방울을 부착시켜 접촉각을 측정하였다. 그 후, 도포막을 어두운 곳에 방치하고, 2, 4, 6, 24시간 후에서의 접촉각도 마찬가지로 측정하였다.

[0135] 광조사 전에는 58.0° 였던 접촉각이, 광조사 후에는 3.0° 로 되어, 초친수성을 나타내었다. 어두운 곳에 2시간 방치한 후에는, 16.0° , 4시간 후에는 15.8° , 6시간 후에는 21.0° , 24시간 후에는 39.0° 로, 시간의 경과와 함께 접촉각은 커졌지만, 24시간 경과한 시점에서도 원래의 접촉각보다 작고, 친수성이 장시간 유지됨을 나타냈다.

[0136] 실시예 2

[0137] 우선, 상기 실시예 1의 코팅제 A와 마찬가지로 하여, 4wt%의 티타니아나노시트(TNS)를 포함하는 알콜 분산액을 제조하고, 이것을 에탄올로 희석하여, 1wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액을 제조하였다.

[0138] 그리고, 이 1wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액과, 바인더인 테트라에톡시실란(TEOS)을 중량비로 이하의 조성에 의해 혼합하고, 코팅제를 제조하였다.

[0139] TNS/TEOS = 100/0, 97.5/2.5, 95/5, 92.5/7.5, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100

[0140] 또한, 상기의 비율 표시에 있어서, TNS는 1wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액 중의 티타니아나노시트의 중량을 나타내며, TEOS는 테트라에톡시실란의 중량을 나타낸다.

[0141] 제조한 코팅제를 50mm x 50mm x 두께 3mm의 파이렉스(등록 상표) 유리 상에 스핀 코팅에 의해 도포하고, 도포막을 형성하였다. 그 후, TNS/TEOS가 100/0, 97.5/2.5, 95/5, 92.5/7.5, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50의 코팅제를 도포하여 이루어지는 도포막에 대해서는, 100℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃에서 소성하였다. 또한, TNS/TEOS가 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100의 코팅제를 도포하여 이루어지는 도포막에 대해서는, 100℃, 200℃, 300℃, 400℃로 소성하였다. 소성은, 전기로(爐)에 의한 1시간의 가열을 1회로 하였다.

[0142] 각각의 도포막에 대하여, 경도, 친수성, 방오성, 분해 성능을 평가하기 위한 시험을 행하였다.

[0143] (i) 경도의 평가

[0144] 각각의 도포막에 대하여 JISK5400에서의 연필 스크래칭 시험의 방법에 준하여, 경도의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1 및 후술하는 표 2 ~ 표 5의 「조성」의 란의 표시는, 상기 TNS/TEOS의 비율 표시이다.

표 1

연필 스크래칭 시험

조성	소성온도 (°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	< 6B	< 6B	F	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
97.5/2.5	< 6B	< 6B	6B	8H	> 9H	> 9H	> 9H
95/5	< 6B	< 6B	F	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
92.5/7.5	< 6B	< 6B	3B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
90/10	< 6B	< 6B	2B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
85/15	< 6B	< 6B	6H	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
80/20	< 6B	< 6B	F	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
70/30	< 6B	< 6B	7H	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
60/40	< 6B	< 6B	7H	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
50/50	< 6B	< 6B	7H	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
40/60	< 6B	5B	> 9H	> 9H			
30/70	< 6B	< 6B	> 9H	> 9H			
20/80	< 6B	< 6B	> 9H	> 9H			
10/90	< 6B	5H	> 9H	> 9H			

[0145]

[0146] 표 1에 나타내는 바와 같이, 도포막 경도는 400℃이상의 소성(燒成)을 하였을 때, TNS와 바인더의 조성비에 의존하지 않고 가장 단단한 9H이상을 나타내며, 특히 단단한 도포막으로 되었다.

[0147] (ii) 부착성의 평가

[0148] 각각의 도포막에 대하여, JISK5400에서의 기반목(基盤目) 테이프법에 준하여 부착성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

부착성 시험

조성	소성온도 (°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	2	4	10	10	10	10	10
97.5/2.5	2	4	10	10	10	10	10
95/5	2	4	10	10	10	10	10
92.5/7.5	0	8	10	10	10	10	10
90/10	0	10	10	10	10	10	10
85/15	0	10	10	10	10	10	10
80/20	2	10	10	10	10	10	10
70/30	4	10	10	10	10	10	10
60/40	6	10	10	10	10	10	10
50/50	8	10	10	10	10	10	10
40/60	6	8	10	10			
30/70	6	8	10	10			
20/80	8	8	10	10			
10/90	8	10	10	10			

[0149]

[0150] 표 2에 나타내는 바와 같이, 부착성은 300°C 이상의 소성을 하였을 때, TNS와 바인더의 조성에 따르지 않고, 특히 양호하였다.

[0151] (iii) 친수성의 평가

[0152] 도포막의 친수성을 평가하기 위하여, 각각의 도포막에 대하여 고압수은등에 의한 20분간의 광조사 후에, 물의 접촉각 측정을 행하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다. 표 3에서의 접촉각의 단위는 도(度)이다.

표 3

접촉각

조성	소성온도 (°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	17.3	9	0	0	0	0	0
97.5/2.5	28.4	8.4	0	0	0	0	0
95/5	19	9.6	0	0	0	0	0
92.5/7.5	17.8	7.6	0	0	0	0	0
90/10	20.3	7.5	0	0	0	0	0
85/15	28.4	6.7	0	0	0	0	0
80/20	26	7.4	5.6	0	0	0	0
70/30	24.2	6.7	5.1	0	0	0	0
60/40	21.3	4.4	5.6	0	0	0	0
50/50	31.6	4.8	0	0	0	0	0
40/60	17.6	0	0	0			
30/70	347.2	0	0	0			
20/80	22.3	0	0	0			
10/90	31.4	0	0	0			

[0153]

[0154] 표 3에 나타낸 바와 같이, 친수성은 TNS와 바인더의 조성비에 의하지 않고, 200°C 이상의 소성에 의해, 접촉각 10도 이하의 초친수성을 나타내었다. 또, 소성온도 300°C 이상에서는 더 친수성이 양호하였다. 게다가, 소성온도 400°C 이상에서는, 한층 친수성이 양호하였다.

[0155] (iv) 방오성의 평가

[0156] 도포막의 방오성을 평가하기 위하여, 각각의 도포막에 대하여 다음의 시험을 행하였다. 즉, 도포막을 형성한 파이렉스(등록 상표)유리를 0.1mm의 메틸렌블루(MB) 수용액에 하룻밤(一晚) 침지하고, 꺼낸 후, 순수(純水)로 세

정하고 나서, 가시자의 분광 광도계를 이용하여 도포막 상의 MB 부착량을 측정하였다. 부착량은 MB의 흡수면적으로서 나타내었다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

침지에 의한 메틸렌 블루의 흡착량

조성	소성온도 (°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	2.0	22.5	2.4	1.7	1.5	1.1	0.9
97.5/2.5	2.3	24.5	1.2	1.8	1.2	1.6	1.0
95/5	5.9	25.3	3.1	1.5	1.4	1.4	0.9
92.5/7.5	5.0	31.3	2.9	1.8	1.5	1.6	1.2
90/10	4.9	28.5	2.9	1.6	1.6	1.3	0.8
85/15	6.1	24.2	3.0	2.5	2.7	2.0	1.6
80/20	8.2	22.1	3.9	3.4	2.4	2.0	1.5
70/30	14.8	23.9	5.2	3.0	2.3	2.2	1.0
60/40	25.3	21.1	6.1	2.7	3.1	3.5	2.3
50/50	24.4	17.0	2.7	1.9	2.7	2.9	3.2
40/60	28.1	22.5	8.4	6.0			
30/70	23.7	18.2	7.9	6.0			
20/80	20.6	20.1	8.8	7.0			
10/90	18.8	19.4	9.2	7.1			

표 4에 나타낸 바와 같이, 방오성은 300℃ 이상에서 높아져 MB의 부착량이 2 전후였다. 게다가 고온의 소성에 의해 보다 양호한 도포막으로 되었다. 바인더의 비율이 낮을 때(예컨대, 바인더의 비율이 90/10 보다도 작을 때)에, 방오성은 한층 높았다.

(v) 분해 성능의 평가

도포막의 분해 성능을 평가하기 위하여, 각각의 도포막에 대하여 다음의 시험을 행하였다. 우선, 도포막에, 0.1mM의 메틸렌블루(MB) 수용액에 하룻밤 침지하고, 꺼낸 후에, 순수로 세정한다고 하는 방법으로 MB를 부착시켰다. 다음으로, 고압수증에 의해 10분간 도포막을 광조사한 후에 도포막 상의 MB잔류량을 측정하였다. 부착량은 MB의 흡수면적으로서 표시하였다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

자외선 조사에 의한 메틸렌 블루의 분해율

조성	소성온도 (°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	0.69	0.83	0.89	0.84	0.88	0.79	0.62
97.5/2.5	0.73	0.83	0.68	0.97	0.86	0.82	0.79
95/5	0.70	0.85	0.86	0.92	0.80	0.84	0.81
92.5/7.5	0.54	0.85	0.81	0.95	0.91	0.90	0.85
90/10	0.52	0.85	0.79	0.91	0.86	0.78	0.83
85/15	0.53	0.83	0.78	0.94	0.93	0.90	0.99
80/20	0.65	0.84	0.77	0.97	0.93	0.89	0.92
70/30	0.62	0.84	0.65	0.78	0.92	0.92	0.65
60/40	0.72	0.83	0.47	0.94	0.94	0.95	0.91
50/50	0.73	0.81	0.87	1.00	0.95	0.92	0.94
40/60	0.64	0.66	0.51	0.57			
30/70	0.61	0.60	0.49	0.55			
20/80	0.64	0.64	0.50	0.51			
10/90	0.67	0.65	0.49	0.47			

표 5에 나타낸 바와 같이, 분해 성능은, 200℃ 이상 600℃ 이하, 또한 TNS/TEOS = 100/0 ~ 50/50의 범위에서 특히 양호하였다.

이상의 결과로부터, 소성 온도를 400℃ 이상 600℃ 이하로 하고, TNS/TEOS = 100/0 ~ 50/50의 범위로 하면, 도포막의 정도, 부착성, 친수성, 방오성, 분해 성능이 특히 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

실시예 3

- [0165] 우선, 상기 실시예 1의 코팅제 A와 마찬가지로 하여, 1wt%의 티타니아나노시트(TNS)를 포함하는 알콜 분산액을 제조하고, 그것을 에탄올로 희석하여, 0.25wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액을 제조하였다.
- [0166] 그리고, 이 0.25wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액과, 바인더인 티탄테트라이소프로폭시드(TIPO)를 중량비로 이하의 조성으로 혼합하여, 코팅제를 제조하였다.
- [0167] TNS/TIPO = 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90
- [0168] 또한, 상기의 비율 표시에 있어서, TNS는 0.25wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액 중의 티타니아나노시트의 중량을 나타내고, TIPO는 티탄테트라이소프로폭시드의 중량을 나타낸다.
- [0169] 제조한 코팅제를 50mm x 50mm x 두께 3mm의 파이렉스(등록 상표) 유리 상에 도포하고, 100℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃에서 소성을 행하여 도포막을 형성하였다.
- [0170] 형성한 도포막의 경도, 친수성, 방오성, 분해 성능을 상기 실시예 2와 동일하게 평가하였다. 그 결과를 표 6 ~ 표 10에 나타낸다. 또한, 표 6 ~ 표 10의 「조성」의 란의 표시는 상기 TNS/TIPO의 비율표시이다.

표 6

연필 스크래칭 시험

조성	소성온도 (°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	< 6B	< 6B	< 6B	< 6B	> 9H	> 9H
80/20	< 6B	< 6B	< 6B	< 6B	> 9H	> 9H
70/30	< 6B	< 6B	< 6B	HB	> 9H	> 9H
60/40	< 6B	< 6B	2B	> 9H	> 9H	> 9H
50/50	< 6B	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
40/60	< 6B	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
30/70	2B	4B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
20/80	7H	B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
10/90	< 6B	6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H

[0171]

표 7

부착성 시험

조성	소성온도 (°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	2	2	10	10	10	10
80/20	2	2	10	10	10	10
70/30	2	2	10	10	10	10
60/40	2	6	10	10	10	10
50/50	2	6	10	10	10	10
40/60	2	6	10	10	10	10
30/70	4	6	10	10	10	10
20/80	4	6	10	10	10	10
10/90	8	8	10	10	10	10

[0172]

표 8

접촉각

조성	소성온도 (°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	19.3	18.2	8.6	0.0	7.2	9.0
80/20	19.1	14.2	5.8	0.0	5.6	7.6
70/30	17.1	16.0	5.3	7.8	8.0	8.0
60/40	14.4	7.2	5.2	7.2	7.2	8.2
50/50	13.4	9.2	6.5	6.4	0.0	8.8
40/60	12.8	11.4	0.0	5.2	6.7	6.2
30/70	9.9	10.2	6.4	7.4	6.8	6
20/80	10.1	11.2	7.3	4.8	7.2	8.7
10/90	9.5	10.4	7.1	7.9	6	5.4

표 9

침지에 의한 메틸렌 블루의 흡착량

조성	소성온도 (°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	8.5	5.6	1.8	2.1	1.1	0.9
80/20	8.5	11.2	2.0	3.4	1.6	1.2
70/30	8.1	9.2	2.3	2.1	1.8	1.0
60/40	3.8	16.1	1.4	1.8	0.7	0.4
50/50	3.2	17.1	1.6	1.1	1.1	0.7
40/60	5.8	17.8	2.7	1.0	1.1	0.8
30/70	18.3	15.9	2.2	1.6	1.2	0.7
20/80	17.2	14.3	2.3	1.9	1.0	0.8
10/90	18.9	15.8	3.1	1.9	0.8	0.5

표 10

자외선 조사에 의한 메틸렌 블루의 분해율

조성	소성온도 (°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	0.69	0.24	0.68	0.80	0.85	0.86
80/20	0.46	0.56	0.61	0.63	0.88	0.88
70/30	0.46	0.49	0.68	0.72	0.72	0.61
60/40	0.49	0.55	0.80	0.87	0.89	0.88
50/50	0.54	0.42	0.68	0.78	0.78	0.65
40/60	0.31	0.44	0.83	0.89	0.61	0.57
30/70	0.32	0.40	0.85	0.77	0.62	0.29
20/80	0.33	0.24	0.99	0.83	0.80	0.71
10/90	0.31	0.41	0.89	0.84	0.72	0.88

상기 표 6에 나타난 바와 같이, 도포막 경도는, 바인더의 비율이 증가함에 따라서, 향상하였다. 또, 소성온도가 높을수록 경도는 높았다. TNS/TIPO가 90/10, 80/20, 70/30, 60/40의 경우는, 500°C 이상의 소성 온도에서, 가장 딱딱한 9H 이상으로 되었다. TNS/TIPO가 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90의 경우는 300°C 이상의 소성 온도에서 가장 딱딱한 9H 이상으로 되었다.

상기 표 7에 나타내는 바와 같이, 밀착성은 TNS와 바인더의 조성비에 따르지 않고, 300°C 이상의 소성에 의해 한층 양호하게 되었다.

상기 표 8에 나타내는 바와 같이, 친수성은 TNS와 바인더의 조성비에 따르지 않고, 300°C 이상의 소성에 의해 접촉각 10도 이하의 초친수성을 나타냈다.

상기 표 9에 나타내는 바와 같이, 방오성은, 소성온도가 300°C 이상에서 특히 우수하며, MB의 부착량이 2 전후였다. 게다가, 고온의 소성으로 보다 양호한 도포막으로 되었다. 바인더의 비율이 증가하여도 방오성은 저하하

지 않았다.

- [0180] 상기 표 10에 나타내는 바와 같이, 분해 성능은 TNS와 바인더의 조성비에 따르지 않고, 300℃ 이상에서 특히 양호하였다.
- [0181] 이상의 결과로부터, 바인더로 TIPO를 이용한 코팅제에서는, 소성 온도를 300℃ 이상 600℃ 이하로 하고, TNS/TIPO를 50/50 ~ 10/90으로 한 경우, 또는 소성 온도를 500℃ 이상 600℃ 이하로 하고, TNS/TIPO를 90/10 ~ 10/90으로 한 경우에, 도포막의 경도, 부착성, 친수성, 방오성, 분해 성능이 특히 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0182] 실시예 4
- [0183] 우선, 상기 실시예 1의 코팅제 A와 동일하게 하여, 1wt%의 티타니아나노시트(TNS)를 포함하는 알콜 분산액을 제조하였다.
- [0184] 또, 일차 입자径가 7nm인 구상(球狀) 산화티탄 분말(상품명 ST-01, 이시하라산교제)을 1wt%의 농도로 포함하는 알콜 분산액을 제조하였다. 여기서, ST-01은 아나타제, 루틸, 브루카이트 중 주로 아나타제를 포함한다.
- [0185] 그리고, 티타니아나노시트의 알콜 분산액과, 구상 산화티탄 분말의 알콜 분산액을, 하기의 용량비로 혼합하고, 코팅제를 제조하였다.
- [0186] TNS/ST-01 = 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90
- [0187] 상기와 같이 제조한 코팅제는, 비늘조각 형상의 산화티탄 미립자에 더하여, 비늘조각 형상 이외의 형상(구상)의 산화티탄 미립자도 포함한다.
- [0188] 또한, 상기의 비율 표시에 있어서, TNS는 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액의 용량을 나타내고, ST-01은 구상 산화티탄 분말을 포함하는 알콜 분산액의 용량을 나타낸다.
- [0189] 제조한 코팅제를 50mm x 50mm x 두께 3mm의 파이렉스(등록 상표) 유리 상에 도포하고, 그 후 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃로 소성하여 도포막을 형성하였다.
- [0190] 형성한 도포막의 경도, 친수성, 방오성, 분해 성능을 상기 실시예 2와 동일하게 평가하였다. 그 결과를 표 11 ~ 표 14에 나타낸다. 또한, 표 11 ~ 표 14의 「조성」의 란의 표시는 상기 TNS/ST-01의 비율 표시이다.

표 11

연필 스크래칭 시험

조성	소성온도 (°C)				
	200	300	400	500	600
90/10	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
80/20	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
70/30	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
60/40	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
50/50	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
40/60	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
30/70	< 6B	> 9H	> 9H	> 9H	> 9H
20/80	< 6B	7H	> 9H	> 9H	> 9H
10/90	< 6B	7H	> 9H	> 9H	> 9H

[0191]

표 12

접촉각

조성	소성온도 (°C)				
	200	300	400	500	600
90/10	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0
80/20	6.6	5.9	0.0	0.0	8.0
70/30	0.0	11.2	5.6	0.0	0.0
60/40	6.6	8.8	5.7	0.0	0.0
50/50	0.0	8.5	0.0	7.3	6.4
40/60	0.0	0.0	0.0	0	0
30/70	6.2	6.0	5.6	5.6	0
20/80	0.0	0.0	0.0	0	0
10/90	0.0	0.0	0.0	0	0

표 13

침지에 의한 메틸렌 블루의 흡착량

조성	소성온도 (°C)				
	200	300	400	500	600
90/10	2.7	2.4	2.2	1.4	1.6
80/20	2.1	1.8	1.8	1.4	1.6
70/30	2.5	2.3	1.5	1.4	2.4
60/40	2.1	1.9	2.1	1.7	1.8
50/50	3.1	2.1	2.1	1.7	1.8
40/60	2.3	2.2	1.8	1.5	1.8
30/70	2.4	2.3	1.8	1.7	1.9
20/80	2.3	2.0	2.0	1.9	2.1
10/90	2.4	2.1	2.2	2.3	2.7

표 14

자외선 조사에 의한 메틸렌 블루의 분해율

조성	소성온도 (°C)				
	200	300	400	500	600
90/10	0.62	0.74	0.86	0.86	0.82
80/20	0.87	0.94	0.87	0.85	0.86
70/30	0.71	0.75	0.81	0.90	0.85
60/40	0.76	0.77	0.80	0.87	0.89
50/50	0.72	0.87	0.90	0.84	0.80
40/60	0.70	0.86	0.83	0.89	0.80
30/70	0.66	0.79	0.84	0.81	0.75
20/80	0.68	0.75	0.79	0.81	0.78
10/90	0.69	0.80	0.84	0.84	0.77

상기 표 11에 나타낸 바와 같이, TNS/ST-01이 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70의 도포막에 대해서는, 소성 온도를 300℃ 이상으로 하는 것으로, 가장 딱딱한 9H 이상의 도포막 경도가 얻어졌다. 또, TNS/ST-01이 20/80, 10/90의 도포막에 대해서는, 소성 온도를 400℃ 이상으로 하는 것으로, 가장 딱딱한 9H 이상의 도포막 경도가 얻어졌다.

상기 표 12에 나타내는 바와 같이, 친수성은 TNS/ST-01의 조성에 따르지 않고, 200℃ 이상의 소성에 의해 접촉각 10도 이하의 초친수성을 나타냈다.

상기 표 13에 나타내는 바와 같이, 방오성은 소성 온도가 300℃ 이상일 때에 한층 우수하며, MB의 부착량이 2전후였다. 게다가, 고온의 소성으로 보다 방오성이 양호한 도포막으로 되었다.

상기 표 14에 나타내는 바와 같이, 분해 성능은 TNS/ST-01의 조성비에 따르지 않고, 300℃ 이상에서 한층 양호하였다.

- [0199] 이상의 결과로부터, 티타니아나노시트와 구상 산화티탄 분말을 포함하는 코팅제의 경우, 소성 온도가 300℃ 이상 600℃ 이하인 때, 도포막의 경도, 친수성, 방오성, 분해 성능이 특히 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0200] 또, 본 실시예 4의 코팅제는, 구상 산화티탄 분말을 포함함으로써, 바인더의 혼합 비율이 낮은 것이라도, 300℃ 라고 하는 낮은 소성 온도에서 연필 스크래칭 경도를 9H 이상으로 할 수 있다. 따라서, 본 실시예 4의 코팅제는, 높은 고도를 유지한 채, 바인더의 혼합 비율을 낮출 수 있다. 이 경우, 방오성과 분해 성능을 한층 높일 수 있다.
- [0201] 또한, 본 실시예 4의 코팅제는, 구상 산화티탄에도 광촉매 기능이 있기 때문에, 티타니아나노시트의 비율이 낮아도, 높은 광촉매 활성(초친수성, 산화 분해 성능)을 나타낼 수 있다.
- [0202] 실시예 5
- [0203] 상기 실시예 1에서 작성한 도포막에 대하여 평활성을 AFM을 이용하여 평가하였다. 그 측정 장치로서 에스아이아이?나노테크놀로지사제 SPA300 타입을 이용하며, 측정 조건은 탭핑모드(tapping mode)로 하였다. 상기 실시예 1에서 형성한 도포막의 표면 거칠기(Ra)는 0.4nm였다. 그것에 대하여, 도포막을 형성하기 전의 유리의 표면 거칠기는 0.2 ~ 0.3nm였다. 따라서, 코팅제를 도포하여 도포막을 형성하여도 평활성이 상실되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0204] 실시예 6
- [0205] 우선, 상기 실시예 1의 코팅제 A와 동일하게 하여, 1wt%의 티타니아나노시트(TNS)를 포함하는 알콜 분산액을 제조하고, 그것을 에탄올로 희석하여, 0.25wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액을 제조하였다. 이 알콜 분산액을 고반사율 알루미늄 경면(鏡面)(메테리얼하우스사제)의 표면에 도포하고, 그 후, 후술하는 표 15에 기재한 각 온도에서 소성하였다. 다음으로, 알콜 분산액을 도포한 부분의 반사율을 가시자의 분광 광도계를 이용하여, 입사각 5°의 정(正)반사로 측정하였다. 또, 반사율은 가시자의 분광 광도계에 부속하는 알루미늄 증착막을 기준으로 하였다. 그 결과를, 표 15에 나타낸다.

표 15

반사율

시료	소성온도 (°C)	반사율 (%)
알루미늄 표면	실온	97.8
알루미늄 표면	500	75.2
TNS 코트	200	98.9
TNS 코트	300	100.2
TNS 코트	350	97.5
TNS 코트	400	100.0
TNS 코트	500	88.4

- [0206]
- [0207] 이 표 15에 나타내는 바와 같이, 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액을 도포하여 도포막을 형성하여도, 원래의 기재의 반사율이 손상되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 또, 500℃로 소성하면, 기재 그 자체의 반사율은 저하하지만, 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액을 도포하여 도포막을 형성하여 두면, 반사율의 저하가 억제된다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0208] 실시예 7
- [0209] 우선, 상기 실시예 1의 코팅제 A와 동일하게 하여, 1wt%의 티타니아나노시트(TNS)를 포함하는 알콜 분산액을 제조하고, 그것을 에탄올로 희석하여, 0.25wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액을 제조하였다. 이 알콜 분산액과 바인더인 테트라에톡시실란(TEOS)을 중량비로 이하의 조성으로 혼합하여, 코팅제를 제조하였다.
- [0210] TNS/TEOS = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90
- [0211] 또한, 상기의 비율표시에 있어서, TNS는 0.25wt%의 티타니아나노시트를 포함하는 알콜 분산액 중의 티타니아나노시트의 중량을 나타내고, TEOS는 테트라에톡시실란의 중량을 나타낸다.
- [0212] 제조한 코팅제를, 50mm x 50mm x 두께 3mm의 파이렉스(등록 상표) 유리 상에 스핀 코팅에 의해 도포하고, 그 후, 400℃에서 소성을 행하여 도포막을 형성하였다. 도포막을 형성한 부분의 투과율을 가시자의 분광 광도계를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 표 16에 나타낸다.

표 16

투과율

조성	투과율 (%)
100/0	96.2
90/10	96.4
80/70	98.1
60/40	96.7
40/60	95.1
30/70	97.0
20/80	95.3
10/90	99.5

[0213]

[0214]

투과율은, 가시광 영역(400 ~ 800nm)의 투과율의 평균이며, 원래의 기재에 대한 투과율로서 나타내었다. 이 표 16에 나타내는 바와 같이, 평균의 투과율은 96.8%이며, 코팅제를 도포하여 도포막을 형성하여도 투과율은 거의 저하하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 여기서, 상기 「평균의 투과율」이란 표 16 중의 투과율의 평균값을 의미한다.

[0215]

(비교예 2)

[0216]

코팅되지 않은 50mm x 50mm x 두께 3mm의 파이렉스(등록 상표) 유리를 0.1mM의 메틸렌블루 수용액에 하룻밤 침지하고, 증류수로 세정한 후, 메틸렌블루의 초기 흡착량을 측정하였더니, 2.1이었다. 이것은 1wt%의 티타니아나 노시트 코팅을 도포한 기관의 경우와 동일한 정도이거나 그보다 흡착량이 많다. 따라서, 이 비교예 2와의 대비에 의해, 상기 실시예 2 ~ 실시예 4의 코팅제를 도포하여 형성된 도포막은, 원래의 기재의 방오성을 손상하지 않거나 향상시킨다는 것을 확인할 수 있었다.

[0217]

(비교예 3)

[0218]

50mm x 50mm x 두께 3mm의 파이렉스(등록 상표) 유리 상에, 시판되는 구상 산화티탄을 포함하는 코팅제(상품명: 비스트레이터 NRC-360L, 니폰소다사제)를 도포하였다. 도포 방법은, 사양에 따라서, 하부 도포층, 광촉매층을 딥코팅(dip-coating)에 의해 도포하고, 실온에서 건조를 행하였다. 그 후, 0.1mM의 메틸렌블루 수용액에 하룻밤 침지하고, 증류수로 세정한 후, 메틸렌블루의 초기 흡착량을 측정하였더니 53.5였다. 또, 10분간의 자외선 조사 후의 메틸렌블루의 분해율은 0.70이었다. 따라서, 시판되는 광촉매 코팅제는 원래의 기재의 방오성을 손상한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0219]

(비교예 4)

[0220]

50mm x 50mm x 두께 3mm의 파이렉스(등록 상표) 유리 상에 구상의 산화티탄 미립자를 포함하는 시판하는 광촉매 코팅제(상품명: ST-K211, 이시하라산교제)를 딥코팅하고, 그 후 후술하는 표 17에 기재한 각 온도에서 소성을 행하여 도포막을 형성하였다.

[0221]

형성한 도포막의 도포막 정도, 방오성에 관한 성능 시험을 상기 실시예 2와 동일하게 행하였다. 그 결과를 표 17 ~ 19에 나타낸다.

표 17

연필스크래치 시험

시료	연필경도
ST-K211-rt- 딥	3H
ST-K211-100℃- 딥	5H
ST-K211-300℃- 딥	8H
ST-K211-400℃- 딥	>9H
ST-K211-500℃- 딥	>9H

[0222]

표 18

침지에 의한 메틸렌 블루의 흡착량

소성온도 (°C)	실온	100	300	400	500
흡착량	3.0	3.1	3.6	5.2	4.3

표 19

특성의 정리

시료	도포막 경도	방오염성능
ST-K211 (rt~100°C 소성)	△	○
ST-K211 (300°C~500°C 소성)	◎	△

상기 표 17에 나타내는 바와 같이, 도포막 경도가 가장 단단한 9H 이상이 되는 것은 500°C 이상의 소성을 행한 때였다.

상기 표 18에 나타내는 바와 같이, 방오성은 모든 조건에서 3이상이며, 상기 실시예 2 ~ 4의 결과와 비교하면, 오염되기 쉬운 도포막이었다.

따라서, 상기 표 19에 나타내는 바와 같이, 본 비교예 4의 코팅제는, 도포막의 경도와 방오성을 동시에 만족하는 조건은 존재하지 않는다.

(비교예 5)

상기 비교예 3에서 작성한 도포막에 대하여, 상기 실시예 5와 마찬가지로 하여, 평활성을 평가하였다. 상기 비교예 3에서 형성한 도포막의 표면 거칠기(Ra)는 3.5nm였다. 그것에 대하여, 도포막을 형성하기 전의 유리의 표면 거칠기는 0.2 ~ 0.3nm였다. 따라서, 상기 비교예 3의 코팅제를 도포하여 도포막을 형성하면, 기재의 평활성을 상실한다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 본 발명은 상기 실시예로 한정되는 것은 아니며, 본 발명을 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지 다양한 형태로 실시할 수 있는 것은 물론이다.

예컨대, 실시예 1에 있어서, 산화규소의 졸 용액과 코팅제 A의 혼합비를 변경하는 것으로 코팅제 B 중의 Si와 Ti의 비율이 Si:Ti = 2:8 ~ 0:10이 되도록 코팅제를 조제하여도 좋다. 이 경우에도, 코팅제 B에 의해 형성된 도포막은, 방오성, 셀프클리닝성 등의 효과에 있어서 동등하다.

또, 상기 실시예 1 ~ 7에 있어서, 기재를 금속, 반도체, 탄소재료, 질화물, 탄화물로 하여, 금속 제품, 반도체 제품, 탄소재료 제품, 질화물 제품, 탄화물 제품을 제조하여도 좋다.

또한, 상기 실시예 4에 있어서, 배합하는 비늘조각 형상 이외의 산화티탄은, 아나타제, 루틸, 브루카이트 중 어느 것이어도 좋다. 또, 상기 3종 중에서 선택되는 2종 이상의 혼합물이어도 좋다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 코팅제를 이용하여 형성된 도포막(塗膜)의 구성을 나타내는 단면도이다.

도 2는, 방오성(防汚性) 및 셀프클리닝성에 관한 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은, 종래의 코팅제를 이용하여 형성된 도포막의 구성을 나타내는 단면도이다.

- 부호의 설명 -

1...도포막

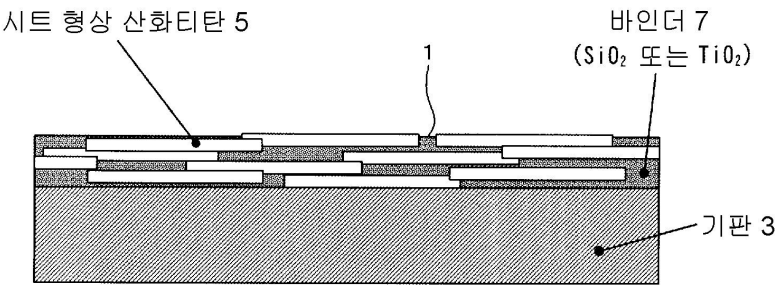
3...기판

5...시트 형상(비늘조각 형상, scale-like) 산화티탄

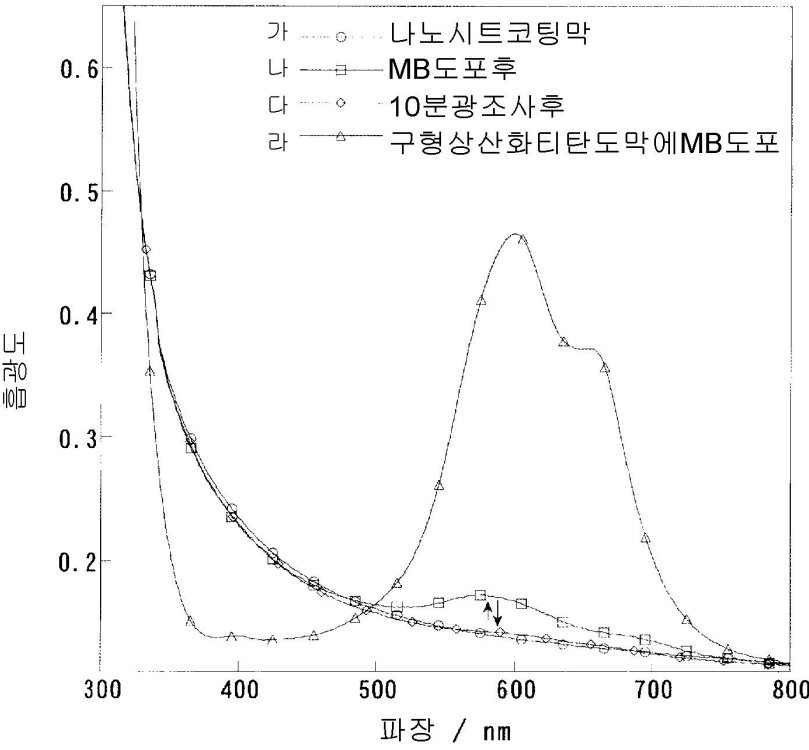
[0094] 7...바인더

도면

도면1



도면2



도면3

