

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 3/18
A47G 1/00
C08J 7/04

(45) 공고일자 2002년10월25일
(11) 등록번호 10-0342150
(24) 등록일자 2002년06월14일

(21) 출원번호	10-1997-0706530	(65) 공개번호	특 1998-0703128
(22) 출원일자	1997년09월19일	(43) 공개일자	1998년10월15일
번역문제출일자	1997년09월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1996/00733	(87) 국제공개번호	WO 1996/29375
(86) 국제출원일자	1996년03월21일	(87) 국제공개일자	1996년09월26일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브 라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일 본 대한민국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케 냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀랜 드 영국		

(30) 우선권 주장	99425/1995 1995년03월20일 일본(JP) 117600/1995 1995년04월06일 일본(JP) 182019/1995 1995년06월14일 일본(JP) 182020/1995 1995년06월14일 일본(JP) 205019/1995 1995년07월08일 일본(JP) 326167/1995 1995년11월09일 일본(JP) 354649/1995 1995년12월22일 일본(JP)
(73) 특허권자	도토기키 가부시기가이샤
(72) 발명자	일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메1반 1고 하야카와 마코토 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메 1-1 토토기키 가 부시기가이샤 내 코지마 에이이치 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메 1-1 토토기키 가 부시기가이샤 내 노리모토 케이이치로 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메 1-1 토토기키 가 부시기가이샤 내 마치다 미츠요시 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메 1-1 토토기키 가 부시기가이샤 내 기타무라 아츠시 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메 1-1 토토기키 가 부시기가이샤 내 와타나베 도시야 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메 1-1 토토기키 가 부시기가이샤 내 지쿠니 마코토 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메 1-1 토토기키 가 부시기가이샤 내 후지시마 아키라 일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 710-5 하시모토 가즈히토 일본 가나가와켄 요코하마시 사카에쿠 고수가야초 2 -10-2-506
(74) 대리인	김윤배, 이범일

심사관 : 최성근

(54) 기재의 표면을 광촉매적으로 초친수성이 되게 하는 방법, 초친수성의 광촉매성 표면을 갖는 기재 및 그의 제조 방법

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 광의로는 기재의 표면을 고도로 친수성이 되게 하고, 또한 유지하는 기술에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 거울, 렌즈, 판유리 등의 투명기재의 표면을 고도로 친수화함으로써, 기재의 흐림이나 물방울형성을 방지하는 방담기술(防曇技術)에 관한 것이다. 본 발명은 또한 건물, 창유리, 기계장치 또는 물품의 표면을 고도로 친수화함으로써, 표면이 오염되는 것을 방지하거나, 또는 표면을 자기정화하거나 또는 용이하게 청소하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 한냉시에, 자동차나 기타 운송수단의 방풍유리 및 창유리, 건물의 창유리, 안경의 렌즈 및 각종 측정기의 커버유리가 응축수분 의해 흐리게되는 것을 자주 경험하게 된다. 이와 유사하게, 욕실이나 세면장에서 거울과 안경 렌즈가 증기에 의해 흐리게 되는 경우가 종종 있다.
- <3> 물품의 표면에 흐림이 생기는 것은 표면이 분위기의 이슬점보다 낮은 온도로 두면, 분위기 중의 수분이 응축해서 표면에 결로하기 때문이다.
- <4> 응축물방울이 충분히 미세하고, 이들의 직경이 가시광선의 파장의 1/2정도이면, 물방울은 빛을 산란시켜, 창유리나 거울은 불투명하게 되어 가시성이 없어진다.
- <5> 수분의 응축이 더 진행되어 미세한 응축 물방울이 서로 융합하여 더 큰 물방울로 성장하면, 물방울과 표면과의 계면 및 물방울과 공기와의 계면에 있어서, 빛의 굴절에 의해 표면은 희미해지거나 뿌여지거나, 얼룩지거나, 또는 흐리게 된다. 그 결과, 유리와 같은 투명 물품에서는 투시성이 일그러져 투시성이 저하하여, 거울에서는 반사상이 흐트러진다.
- <6> 또한, 차량의 방풍유리 및 창유리, 건물의 창유리, 차량의 백미러, 안경의 렌즈 또는 마스크 또는 헬멧의 실드(shield)는 비 또는 물이 튀겨, 이산한 다수의 물방울이 표면에 부착하면, 표면은 희미해지거나 뿌여지거나, 얼룩지거나, 또는 흐리게 되어, 역시 가시성이 없어진다.
- <7> 본 명세서와 첨부된 특허청구 범위에서 사용되는 "방담(防曇)"이라는 용어는 이와 같은 흐림이나 응축물방울의 성장이나 물방울의 부착에 의한 광학적 장애를 방지하는 기술을 광범위하게 의미한다.
- <8> 말할 것도 없이, 방담기술은, 안전성이나 여러 가지의 작업의 능률에 깊이 영향을 미친다. 예를 들면, 차량의 방풍유리, 창유리 또는 백미러가 희미해지거나 흐려지면 차량이나 교통의 안전성이 손상된다. 내시경 렌즈나 치과용 치경이 흐리면, 정확한 진단, 수술 및 치료의 장애가 된다. 측정기의 커버유리가 흐리면, 데이터를 판독하는 것이 곤란하게 된다.
- <9> 한냉시나 우천시에 시계를 확보하기 위하여, 자동차, 기타 차량의 방풍유리에는 일반적으로 와이퍼나 서지제거장치나 히터가 설치되어 있다. 그러나, 이 장치를 자동차의 외부에 있는 사이드 윈도우와 백미러에 설치하는 것은 상업적으로 실현가능성이 없다. 또, 이들의 방담장치를 건물의 창유리, 안경과 내시경의 렌즈, 치과용 치경, 보호안경, 마스크와 헬멧의 실드 또는 측정기구의 커버유리에 장치하는 것이 가능할지라도 어려운 일이다.
- <10> 잘알려진 바와 같이, 종래 통상적으로 사용되는 간편한 방담방법은 폴리에틸렌 글리콜 등의 친수성 화합물 또는 실리콘 등의 소수성 또는 발수성 화합물을 함유한 방담성 조성물을 표면에 도포하는 것이다. 그러나, 이러한 종류의 방담성 피막은 어디까지나 일시적인 것으로, 수세나 접촉에 의해서 용이하게 벗겨져, 조기에 효과를 잃는 단점이 있다.
- <11> 일본 실용신안 공개 제 1991-129357호(미쯔비시 레이온)에는 기재 표면에 폴리머층을 형성하고, 이 층에 자외선을 조사한 후, 알칼리수용액에 의해 처리함으로써 고밀도의 산성기를 생성하고, 이 것에 의해 폴리머층의 표면을 친수성으로 하는 것으로 되는 거울의 방담방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에 있어서도, 표면에 부착하는 오염물질에 의해 시간이 경과함에 따라서 표면은 친수성을 잃고, 방담성능이 차차로 없어지는 것으로 생각되어진다.
- <12> 일본 실용신안 공개 제 1993-68006호(Stanley Electric)에는 친수성기를 갖는 아크릴계 모노머와 소수성기를 갖는 모노머의 그래프트 중합체로 이루어진 방담성 필름이 기재되어 있다. 이 그래프트 중합체의 물과의 접촉각은 50° 정도이고, 이 방담성 필름은 충분한 방담성능을 갖지 않는 것으로 생각되어진다.
- <13> 이사오가에츠(嘉悦勳)의 「우리의 방담성 코팅기술」(최신 코팅기술, p.237 - 249, 총합기술 센터발행.)에는, 종래기술의 여러 가지의 방담기술이 기재되어 있다. 저자인 이사오가에츠씨는, 표면의 친수화에 의한 방담기술도 실용적으로 극복되어야 할 큰 문제점이 있고, 현재의 방담성 코팅기술은 한개의 벽에 부딪힌 것으로 생각된다고 기술하고 있다.
- <14> 따라서, 본 발명의 목적은 거울, 렌즈 및 유리, 기타 투명기재의 고도의 가시성을 실현시킬 수 있는 방담 방법을 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명의 또다른 목적은 거울, 렌즈 및 유리 등의 투명기재의 표면을 장기간에 걸쳐서 고도의 친수성으로 유지할 수 있는 방담방법을 제공하는 것이다.

- <16> 본 발명의 또다른 목적은 거울, 렌즈 및 유리 등의 투명기재의 표면을 거의 영구적으로 고도의 친수성으로 유지할 수 있는 방담방법을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명의 또다른 목적은 내구성과 내마모성이 우수한 방담성 코팅을 제공하는 것이다.
- <18> 본 발명의 또 다른 목적은 방담이 요구되는 표면에 쉽게 사용될 수 있는 방담성 코팅을 제공하는 것이다.
- <19> 본 발명의 또 다른 목적은 장기간에 걸쳐서 표면을 고도의 친수성으로 유지하고, 고도의 방담성을 유지할 수 있는 방담성의 거울, 렌즈, 유리, 기타 투명기재 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <20> 한편, 건축 및 도장 분야에 있어서는, 환경오염에 따른, 건축외장재료, 옥외 건조물 및 그의 도막의 더러움이 문제로 되고 있다.
- <21> 대기 중에 부유하는 먼지 및 먼지 입자는 맑은 날씨에는 건물의 지붕이나 건물의 외벽에 퇴적한다. 퇴적물은 비가 내릴 때, 빗물에 의해 씻기어 건물의 외벽을 타고 흐른다. 또한, 우천에는 부유 먼지는 비에 의해 포획되고, 운반되어 건물의 외벽이나 옥외 건조물의 표면을 타고 흐른다. 그 결과, 표면에는 빗물의 경로를 따라 오염물질이 부착된다. 표면이 건조해지면, 표면에는 얼룩의 모양의 오물이 나타내진다.
- <22> 건축 외장재료나 도막의 오염은 카본 블랙 등의 연소 생성물이나, 도시먼지, 점토 입자 등의 무기 물질을 포함하는 오염 물질로 이루어져 있다. 이와 같은 오염 물질의 다양성이 방오대책을 복잡하게 하는 것으로 생각되어지고 있다(기쓰다까요시노리(橋高義典)자, "외벽마무리재료의 오염의 촉진시험방법," 일본건축학회 구조계 논문보고집, 제404호, 1989년 10월, P.15 - 24).
- <23> 종래 통념으로는, 건축외장 등의 오염을 방지하기 위해서는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)와 같은 발수성 도료가 바람직한 것으로 생각되고 있으나, 최근에는, 친유성 성분을 많이 함유하는 도시의 먼지에 대해서는, 도막의 표면을 가능한한 친수성으로 하는 것이 바람직한 것으로 생각되고 있다. (고분자, 제44권, 1995년 5월호, P.307).
- <24> 따라서, 친수성 그래프트 폴리머로 건물을 도장하는 것이 제안되고 있다 (신문 "화학공업일보", 1995년 1월 30일). 보고에 의하면, 이 도막은 물과의 접촉각이 30 내지 40°의 친수성을 나타낸다.
- <25> 그러나, 점토 광물에 의해 전형적으로 나타날 수 있는 무기질 먼지는 물과의 접촉각이 20 내지 50°이고, 물과의 접촉각이 30 내지 40°인 그래프트 폴리머에 대해 친화성을 갖고, 그의 표면에 부착하기 쉬우므로, 이 그래프트 폴리머의 도막은 무기질 먼지에 의한 오염을 방지할 수 없는 것으로 여겨진다.
- <26> 또한, 시판되고 있는 여러가지의 친수성 도료로는 아크릴 수지, 아크릴-실리콘 수지, 수성 실리콘, 실리콘 수지와 아크릴 수지의 블록 중합체, 아크릴-스티렌 수지, 소르비탄 지방산 에틸렌 산화물, 소르비탄 지방산 에스테르, 우레탄계 아세테이트, 폴리카르보네이트디올 및/또는 폴리이소시아네이트의 가교형 우레탄, 또는 알킬에스테르 폴리아크릴레이트 가교체 등이 있다. 그러나, 이들 친수성 도료의 물과의 접촉각이 기껏해서 50 내지 70°이므로, 친유성 성분을 많이 함유하고 있는 도시의 먼지에 의한 오염을 효과적으로 방지할 수 없다.
- <27> 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 기재의 표면을 고도의 친수성으로 하는 방법을 제공하는 것이다.
- <28> 본 발명의 또 다른 목적은 건물, 창유리, 기계장치 또는 물품의 표면을 고도로 친수화함으로써, 표면이 오염되는 것을 방지하거나, 또는 표면을 자기정화하거나 또는 용이하게 청소하는 방법을 제공하는 것이다.
- <29> 본 발명의 또 다른 목적은 표면이 오염되는 것을 방지하거나, 또는 자기정화 또는 용이하게 청소하는 것이 가능한 고도의 친수성이 있는 방오성기재 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <30> 어떤 종류의 장치에 있어서는, 표면에 부착한 수분응축수가 물방울로 성장하면 그의 기능이 저해된다. 예를 들면, 열교환기에서, 방열판에 부착한 물방울이 큰 물방울로 성장하면 열교환 효율이 저하한다.
- <31> 따라서, 본 발명의 다른 목적은 표면을 고도로 친수화하여 부착한 수분 응축수를 수막화시켜, 부착한 수분 응축수가 큰 물방울로 성장하는 것을 방지하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

- <32> 본 발명자들은 광촉매를 광여기하면 광촉매의 표면이 고도로 친수화 되는 것을 세계 최초로 발견했다. 놀랍게도, 광촉매성 티타니아를 자외선으로 광여기한 결과, 물과의 접촉각이 10° 이하, 더욱 구체적으로는 5° 이하, 심지어는 약 0°에까지 이르는 정도로 표면이 고도로 친수화 되는 것을 발견하였다.
- <33> 본 발명은 이러한 새로운 발견에 기초한 것으로, 본 발명은, 광의로는, 기재의 표면을 고도의 친수성으로 하는 방법, 고도로 친수성의 표면을 갖는 기재, 및 그의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의하면, 기재의 표면은 광촉매 반도체재료로부터 되는 내마모성의 광촉매성 코팅에 의해서 회복된다.
- <34> 광촉매 반도체의 밴드갭 에너지보다 에너지가 더 높은 파장을 갖는 광을 충분한 조도로 충분한 시간 동안 조사하면, 광촉매성 코팅의 표면은 고도로 초친수성을 나타내기에 이른다. 본 명세서에서 사용되는 "초친수성"(superhydrophilicity), "초친수성의(superhydrophilic)"의 용어는 물과의 접촉각으로 환산해서 약 10° 이하, 바람직하게는 약 5° 이하의 고도의 친수성(즉, 수습윤성)을 의미한다. 이와 유사하게, "초친수화" (superhydrophilification) 또는 "초친수화하다(superhydro philify)" 라는 용어는 표면을 물과의 접촉각으로 환산해서 약 10° 이하, 바람직하게는 약 5° 이하의 고도의 친수성으로 하는 것을 의미한다.

- <35> 광촉매의 광여기에 의해서 일어나는 표면의 초친수화현상은 현재, 반드시 명확히 설명할 수는 없다. 광촉매에 의한 초친수화현상은 광촉매 분야에서 알려져 있는 광촉매적 산화환원반응에 의한 물질의 광분해와 반드시 동일한 것은 아니다. 이점에 관하여, 광촉매적 산화환원반응에 관한 종래의 정설은, 광여기에 의해 전자 - 정공대(正孔對)가 생성하고, 생성한 전자는 표면 산소를 환원시켜 과산화물(O_2^-)을 생성하고, 정공은 표면의 수산기를 산화시켜 수산라디칼($\cdot OH$)을 생성시키고, 이들 고도로 반응성인 활성산소종(O_2^- 와 $\cdot OH$)은 산화환원반응에 의해서 물질이 분해되는 것으로 말할 수 있다.
- <36> 그러나, 광촉매에 의한 초친수화 현상은 최소한 2가지 면에서, 물질의 광촉매적 분해반응에 관한 종래의 이해 및 관찰과 일치하지 않는다. 첫째로, 종래의 정설에서는, 루틸과 주석산화물 등의 광촉매는, 전도체의 에너지 준위가 충분히 높지 않기 때문에, 환원반응이 진행하지 않고, 그 결과, 전도체에 광여기된 전자가 과잉으로 되고, 광여기에 의해 생성한 전자-정공대가 산화환원 반응에 관여함이 없이 재결합하는 것으로 여겨져 왔다. 이 것에 대해서, 광촉매에 의한 초친수화현상은, 후술하는 바와 같이, 루틸이나 산화주석과 같은 광촉매에서도 일어나는 것이 확인되었다.
- <37> 둘째로, 종래 광촉매성 산화환원반응에 의한 물질의 분해는 광촉매층의 두께가 최소한 100nm이상 이 아니라면 일어나지 않는 것으로 여겨져 왔다. 이것에 대해서, 광촉매성 초친수화는 수nm의 두께를 갖는 광촉매성 코팅에 있어서도 일어나는 것이 관찰되었다.
- <38> 따라서, 명확하게 결론지을 수는 없지만, 광촉매에 의한 초친수화현상은 광촉매적 산화환원반응에 의한 물질의 광분해와는 다소 다른 현상이라고 여겨진다. 그러나, 후술하는 바와 같이, 광촉매의 밴드갭 에너지보다 높은 에너지의 광을 조사하지 않으면 표면의 친수화는 일어나지 않는 것으로 확인되었다. 아마도, 광촉매의 광촉매적작용에 의해서, 광촉매성 코팅의 표면에 물이 수산기($HO-$)형으로 화학 흡착됨으로써, 표면이 초친수성으로 된다고 여겨진다.
- <39> 광여기에 의해 광촉매성 코팅의 표면이 일단 고도로 친수화되었다면, 기재를 암소에 두어도, 표면의 친수성은 어느 정도의 기간 동안 지속된다. 시간이 경과함에 따라, 표면수산기에 오염물질이 흡착되어, 표면이 서서히 초친수성을 잃었을 때에는 다시 광여기하면 초친수성은 회복한다.
- <40> 광촉매성 코팅을 초기에 초친수화하기 위해서는, 광촉매의 밴드갭 에너지보다 높은 에너지의 파장을 갖는 임의의 광원이 이용될 수 있다. 티타니아와 같이 광여기 파장의 자외선 영역에 위치하는 광촉매의 경우에는, 광촉매성 코팅으로 피복된 기재에 태양광이 비쳐지는 조건에서는, 태양광에 포함되는 자외선을 적합하게 이용할 수 있다. 옥내나 야간에는, 인공광원에 의해 광촉매를 광여기할 수 있다. 후술하는 바와 같이, 광촉매성 코팅이 실리카 배합 티타니아로부터 되는 경우에는, 형광등에 포함되는 미약한 자외선에서도 용이하게 친수화할 수 있다.
- <41> 광촉매성 코팅의 표면이 일단 초친수화된 후에는, 초친수성은 비교적 미약한 광에 의해 유지하거나 회복시킬 수 있다. 예를 들면, 티타니아의 경우에, 초친수성의 유지와 회복은 형광등과 같은 실내 조명등에 포함되는 미약한 자외선에 의해서도 충분히 행할 수 있다.
- <42> 광촉매성 코팅은 매우 얇아도 초친수성을 나타내고, 특히 금속 산화물로부터 되는 광촉매 반도체 재료는 충분한 경도를 갖기 때문에, 광촉매성 코팅은 충분한 내구성과 내마모성을 갖는다.
- <43> 표면의 초친수화는 여러 가지의 용도에 응용할 수 있다. 본 발명의 한 관점에 있어서는, 본 발명은 투명부재의 방담방법, 방담성의 투명부재, 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 미리 광촉매성 코팅이 피복된 투명부재가 준비되고, 또는 투명부재의 표면은 광촉매성 코팅에 의해 피복된다.
- <44> 투명부재는 차량용 백미러, 옥실용 또는 세면장용 거울, 치과용 치경, 도로 거울 등의 거울; 안경 렌즈, 광학 렌즈, 사진기 렌즈, 내시경 렌즈, 조명용 렌즈 등의 렌즈; 프리즘; 건물과 감시탑의 창유리; 자동차, 철도차량, 항공기, 선박, 잠수정, 설상차(雪上車), 로프웨이의 곤도라, 유원지의 곤도라 및 우주선 등의 운송수단의 창유리; 자동차, 철도차량, 항공기, 선박, 잠수정, 설상차, 스노우모빌, 오토바이, 로프웨이의 곤도라, 유원지의 곤도라, 우주선 등의 운송수단의 방풍유리, 방호용 또는 스포츠용 보호안경 또는 마스크(잠수용 마스크를 포함)의 실드; 헬멧의 실드; 냉동식품 진열케이스의 유리; 계측기기의 커버유리를 포함한다.
- <45> 광촉매성 코팅을 갖는 투명부재에 광을 조사하여 광촉매를 광여기하는 것에 의해, 광촉매성 코팅의 표면을 초친수화하면, 공기 중의 수분 또는 증기가 결로해도, 응축수는 개개의 물방울을 형성하지 않고, 균일한 수막으로 되므로, 표면에는 광산란성의 흐름은 발생하지 않는다.
- <46> 이와 유사하게, 창유리, 차량용 백미러, 차량용 방풍유리, 안경렌즈 또는 헬멧의 실드가 비 또는 물에 튀기는 경우에도, 표면에 부착한 물방울은 재빨리 균일한 수막으로 퍼져 시야를 방해하는 분리된 물방울이 형성되지 않는다.
- <47> 따라서, 고도의 시계(視界)와 가시성을 확보할 수 있고, 차량이나 교통의 안전성을 보증하고, 각종 작업이나 활동의 능률을 향상시킬 수 있다.
- <48> 본 발명의 다른 관점에 있어서는, 본 발명은 기재의 표면을 초친수화하여 기재의 표면을 강우에 의해 자기정화하는 방법, 자기정화성 기재, 및 그 제조방법을 제공한다.
- <49> 기재는, 예를 들면, 금속, 세라믹, 유리, 플라스틱, 나무, 돌, 시멘트, 콘크리트, 이들의 조합, 이들의 적층체, 또는 기타 재료로 형성된 건물의 외장, 창틀, 구조부재, 창유리; 자동차, 철도차량, 항공기, 선박과 같은 운송수단의 외장 및 코팅; 기계장치나 물품의 외장, 방진커버 및 코팅; 교통표지, 각종 표시장치, 광고탑의 외장 및 코팅을 포함한다. 기재의 표면은 광촉매성 코팅에 의해 피복된다.
- <50> 건물이나 옥외에 배치된 기계장치나 물품은, 낮동안은 태양광에 노출되기 때문에, 광촉매성 코팅의 표면은 고도로 친수화된다. 또한, 표면은 때때로 강우에 노출된다. 초친수화된 표면이 비를 맞을 때마다, 기재의 표면에 부착한 먼지와 오염물질은 빗물에 의해 씻기어, 표면은 자기정화된다.

<51> 광촉매성 코팅의 표면은 물과의 접촉각이 10° 이하, 바람직하게는 5° 이하, 특히 약 0° 로 되는 정도로 고도로 친수화되기 때문에, 친유성 성분을 많이 함유한 도시 먼지 뿐만 아니라, 점토광물과 같은 무기질 먼지도 용이하게 표면으로부터 씻긴다. 이렇게 하여, 기재의 표면은 자연의 작용에 의해 고도로 자기정화되어, 청정이 유지된다. 예를 들면, 고층건물의 창유리 세척작업이 불필요해지거나, 크게 줄일 수 있다.

<52> 본 발명의 다른 관점에 있어서는, 본 발명은 건물, 창유리, 기계장치 또는 물건의 표면에 광촉매성 코팅을 제공하고, 표면을 고도로 친수화함으로써 표면이 오염되는 것을 방지하는 방법을 제공한다.

<53> 초친수화된 표면은, 대기중에 부유하는 먼지와 같은 오염물을 동반하는 빗물이 흘러내릴 때, 오염물이 표면에 부착하는 것을 저지한다. 따라서, 상기한 경우에 의한 자기정화작용과 함께, 건물 등의 표면이 거의 항구적으로 고도로 청정이 유지된다.

<54> 본 발명의 다른 관점에 있어서는, 금속, 세라믹, 유리, 플라스틱, 나무, 돌, 시멘트, 콘크리트, 이들의 조합 또는 이들의 적층체로 형성된 장치 또는 물품(예를 들면, 건물의 외장, 건물의 내장재, 창유리, 주택설비, 변기, 욕조, 세면대, 조명기구, 부엌용품, 식기, 설겜이대, 조리 레인지, 키친후드, 환기팬)의 표면은 광촉매성 코팅으로 피복되고, 필요에 따라서 광여기된다.

<55> 기름과 지방으로 오염된 이들 물품을 물에 담그고, 물에 적시고, 또는 행구면, 기름 오물은 초친수화된 광촉매성 코팅의 표면으로부터 방출되어, 용이하게 제거된다. 예를 들면, 기름이나 지방으로 오염된 식기를 세제를 사용하지 않고 세정할 수 있다.

<56> 본 발명의 다른 관점에 있어서는, 본 발명은 기재에 부착한 물방울의 성장을 방지하거나, 또는 부착 물방울을 균일한 수막으로 넓히는 방법을 제공한다. 이를 위해, 기재의 표면은 광촉매성 코팅으로 피복된다.

<57> 광촉매성 코팅을 광여기하여 표면을 초친수화하면, 기재의 표면에 부착한 수분응축수 또는 물방울은 표면에 퍼지어, 균일한 수막을 형성한다. 예를 들어, 이 방법을 열교환기의 방열판에 적용하면, 열교환 매체의 통로가 응축수에 의해 막히는 것을 방지하여, 열교환 효율을 증가시킬 수 있다. 또는, 이 방법을 거울, 렌즈, 창유리, 방풍유리, 도로 포장재료에 적용하면, 물로 젖은 후의 표면의 건조를 촉진할 수 있다.

<58> 본 발명의 상기 특징과 효과 및 그외 다른 특징과 효과는 하기의 실시예의 기재에 의해 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

<59> 도 1은 본 발명에 사용할 수 있는 여러 가지의 반도체 광촉매의 가전자대와 전도대의 준위를 나타낸 것이고,

<60> 도 2A 및 도 2B는 기재의 표면에 형성된 광촉매성 코팅을 현미경적으로 확대하여 나타난 모식적 단면도로, 광촉매의 광여기에 의해 표면에 수산기가 화학흡착된 모습을 나타낸 것이고,

<61> 도 3 내지 도 5, 도 7, 도 9는 각각 실시예의 여러 가지 시료의 자외선 조사에 대해 시간에 따른 물과의 접촉각의 변화를 나타낸 그래프이고,

<62> 도 6은, 실리콘으로 되는 광촉매성 코팅 표면의 라만분광스펙트럼을 나타낸 것이고,

<63> 도 8과 도 16은, 연필경도시험의 결과를 나타내는 그래프이고,

<64> 도 10은, 실리콘으로 되는 광촉매성 코팅의 막두께와 메틸머캡탄의 분해성능과의 관계를 나타내는 그래프이고,

<65> 도 11A 및 도 11B는, 각각 옥외 오물가속시험장치의 정면도 및 측면도이고,

<66> 도 12 내지 도 15는, 실리카 배합 티타니아 중의 실리카의 물비와 물과의 접촉각과의 관계를 나타내는 그래프이고,

<67> 도 17은, 다른 친수성을 갖는 표면이 도시 먼지와 오니에 의해 오염된 정도를 나타낸 그래프이고,

<68> 도 18은, 다른 파장의 자외선을 광촉매성 코팅의 표면에 조사할 때 물과의 접촉각의 시간적 변화를 나타낸 그래프이다.

실시예

<69> 표면의 초친수화를 필요로 하는 기재를 준비하고, 광촉매성 코팅으로 피복한다. 기재가 금속, 세라믹, 유리 등의 내열성의 재료로 형성되어 있는 경우에는, 하기와 같은 광촉매의 입자를 소결하여 광촉매성 코팅을 기재의 표면에 고정할 수 있다. 또는, 무정형의 광촉매 전구체의 박막을 기재의 표면에 고정하고, 가열하여 결정화시켜 광활성 있는 광촉매로 변화시켜도 좋다.

<70> 기재가 플라스틱 등의 비내열성 재료로 형성되어 있는 경우와 기재가 도료로 포장되어 있는 경우에는, 하기와 같이 광촉매를 함유하는 내광산화성 도료를 표면에 도포하여 경화시킴으로써 광촉매성 코팅을 형성할 수 있다.

<71> 방담성 거울을 제조하는 경우에는, 미리 반사코팅이 형성된 거울의 전면에 광촉매성 코팅을 피복하던가, 피복공정의 전, 후, 또는 도중에 기재에 반사코팅을 형성할 수 있다.

<72> 광촉매

- <73> 본 발명의 광촉매성 코팅에 사용하는 광촉매로서는 티타니아(TiO_2)가 가장 바람직하다. 티타니아는 무해하고, 화학적으로 안정하며, 또한 염가로 입수가 가능하다. 또한, 티타니아는 밴드갭 에너지가 높아서 광여기에는 자외선을 필요로 하고, 광여기 과정에서 가시광을 흡수하지 않기 때문에, 보색 성분에 의한 발색이 일어나지 않는다. 따라서, 유리, 렌즈 및 거울 등의 투명부재에 코팅하는 데 특히 적합하다.
- <74> 티타니아로서는 아나타제와 루틸을 모두 사용할 수 있다. 아나타제형 티타니아의 이점은, 매우 가는 미립자를 분산시킨 졸을 시장에서 용이하게 입수할 수 있고, 매우 얇은 박막을 용이하게 형성할 수 있다는 것이다. 한편, 루틸형 티타니아는 고온에서 소결될 수 있고, 강도와 내마모성이 우수한 피막이 얻어진다고 하는 이점이 있다. 도 1에 나타난 바와 같이, 루틸형 티타니아는 아나타제형보다 전도대 준위가 낮지만, 광촉매에 의한 초친수화의 목적에 사용할 수 있다.
- <75> 도 2A에 나타난 바와 같이, 기재(10)를 티타니아로 되는 광촉매성 코팅(12)으로 피복하고, 티타니아를 자외선에 의해 광여기하면, 광촉매 작용에 의해 물이 수산기(OH^-)의 형태로 화학흡착되고, 그 결과, 표면이 초친수성이 된다고 생각된다.
- <76> 본 발명의 광촉매성 코팅에 사용할 수 있는 다른 광촉매로서는, 도 1에 도시한 바와 같이 ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 및 Fe_2O_3 등의 금속산화물이 있다. 이들 금속산화물은, 티타니아와 동일한 형태로, 표면에 금속원소와 산소가 존재하기 때문에 표면 수산기(OH^-)를 흡착하기 쉽다고 생각된다.
- <77> 도 2B에 도시한 바와 같이, 광촉매의 입자(14)를 금속산화물의 층(16)내에 배합함으로써 광촉매성 코팅을 형성하여도 좋다. 특히, 하기와 같이 실리카 또는 산화주석에 광촉매를 배합한 경우에는, 표면을 고도로 친수화할 수 있다.
- <78> 광촉매성 코팅의 막두께
- <79> 기재가 유리, 렌즈 및 거울과 같이 투명재료로 되는 경우에는, 광촉매성 코팅의 막두께는 $0.2\mu\text{m}$ 이하로 하는 것이 바람직하다. 이렇게 하면, 광의 간섭에 의한 광촉매성 코팅의 발색을 방지할 수 있다. 또, 광촉매성 코팅이 얇으면 얇을수록 기재의 투명도를 확보할 수 있다. 또한, 막두께를 얇게하면 광촉매성 코팅의 내마모성이 향상된다.
- <80> 또한, 광촉매성 코팅의 표면에 친수화 가능한 내마모성 또는 내식성의 보호층과 다른 기능막을 형성시켜도 좋다.
- <81> 무정형 티타니아의 소성에 의한 광촉매층의 형성
- <82> 기재가 금속, 세라믹, 유리와 같은 내열성 재료로 형성되어 있는 경우에는, 물과의 접촉각이 0° 로 되는 정도의 초친수성을 나타내는 내마모성이 우수한 광촉매성 코팅을 형성하는 바람직한 방법의 한가지는, 우선 기재의 표면을 무정형 티타니아로 피복하고, 이어서 소성에 의해 무정형 티타니아를 결정성 티타니아(아나타제 또는 루틸)로 상변화시키는 것이다. 무정형 티타니아의 형성은, 다음의 어느 한가지 방법을 사용할 수 있다.
- <83> (1) 유기티탄 화합물의 가수분해와 탈수축중합
- <84> 티탄의 알콕시드, 예를 들면, 테트라에톡시티탄, 테트라이소프로폭시티탄, 테트라-n-프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄, 및 테트라메톡시티탄에 염산 또는 에틸아민과 같은 가수분해 억제제를 첨가하고, 에탄올, 프로판올과 같은 알코올로 희석한 후, 부분적으로 가수분해를 진행시키거나 또는 완전하게 가수분해를 진행시킨후, 혼합물을 스프레이 코팅, 플로우 코팅, 스프인 코팅, 딥 코팅, 롤 코팅 또는 기타 코팅법에 의해 혼합물을 기재의 표면에 도포하고, 상온에서부터 200°C 의 온도로 건조시킨다. 건조에 의해, 티탄의 알콕시드의 가수분해가 완수되어 수산화티탄이 생성되고, 수산화티탄의 탈수축중합에 의해 무정형 티타니아의 층이 기재의 표면에 형성된다.
- <85> 티탄의 알콕시드 대신에, 티탄의 킬레이트 또는 티탄의 아세테이트와 같은 다른 유기티탄 화합물을 사용하여도 좋다.
- <86> (2) 무기 티탄화합물에 의한 무정형 티타니아의 형성
- <87> 무기 티탄화합물, 예를 들면, TiCl_4 또는 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 의 산성 수용액을 스프레이코팅, 플로우 코팅, 스프인 코팅, 딥 코팅 또는 롤 코팅에 의해 기재의 표면에 도포한다. 이어서 무기 티탄화합물을 약 100°C 내지 200°C 의 온도로 건조시킴으로써 가수분해와 탈수축중합하여, 무정형 티타니아의 층을 기재의 표면에 형성한다. 또는, TiCl_4 의 화학증착에 의해 기재의 표면에 무정형 티타니아를 형성시켜도 좋다.
- <88> (3) 스퍼터링에 의한 무정형 티타니아의 형성
- <89> 금속 티탄의 타겟에 산화분위기에서 전자빔을 조사함으로써 기재의 표면에 무정형 티타니아를 피착시킨다.
- <90> (4) 소성온도
- <91> 무정형 티타니아의 소성은 적어도 아나타제의 결정화 온도 이상의 온도에서 실시한다. 400°C 내지 500°C 이상의 온도에서 소성하면, 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환시킬 수 있다. 600°C 내지 700°C 이상의 온도에서 소성하면, 무정형 티타니아를 루틸형 티타니아로 변환시킬 수 있다.
- <92> (5) 확산방지층의 형성
- <93> 기재가 나트륨과 같은 알칼리 망 수식이온(alkaline network-modifier ions)을 함유한 유리와 유약을 바른 타일인 경우에는, 기재와 무정형 티타니아층과의 사이에 미리 실리카 등의 중간층을 형성하여 두는 것이 좋다. 이렇게 하면, 무정형 티타니아의 소성중에 알칼리 망 수식이온이(alkaline network-modifier ions) 기재로부터 광촉매성 코팅중에 확산하는 것이 방지되고, 물과의 접촉각이 0° 로 되는 정

도의 초친수성이 실현된다.

<94> 실리카 배합 티타니아로 되는 광촉매층

<95> 물과의 접촉각이 0° 로 되는 정도의 초친수성을 나타내는 내마모성이 우수한 광촉매성 코팅을 형성하는 다른 바람직한 방법은, 티타니아와 실리카와의 혼합물로 되는 광촉매성 코팅을 기재의 표면에 형성하는 것이다. 티타니아와 실리카와의 합계에 대한 실리카의 비율은 5 내지 90몰%, 바람직하기로는 10 내지 70몰%, 더욱 바람직하기로는 10 내지 50몰%로 할 수 있다. 실리카 배합 티타니아로 되는 광촉매성 코팅의 형성은, 다음 중 한가지 방법으로 실시할 수 있다.

<96> (1) 아나타제형 또는 루틸형 티타니아의 입자와 실리카의 입자를 함유한 현탁액을 기재의 표면에 도포하고, 기재의 연화점 이하의 온도에서 소결한다.

<97> (2) 무정형 실리카의 전구체(예를 들면, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 및 테트라메톡시실란 등의 테트라알콕시실란; 이들의 가수분해물인 실란; 또는 평균 분자량 3000 이하의 폴리실록산)와 결정성 티타니아졸과의 혼합물을 기재의 표면에 도포하고, 필요에 따라서 가수분해시켜 실라놀을 형성한 후, 약 100°C 이상의 온도에서 가열하여 실라놀을 탈수축중합시켜 티타니아가 무정형 실리카로 결합(結着)된 광촉매성 코팅을 형성한다. 특히, 실라놀의 탈수축중합 온도를 약 200°C 이상의 온도에서 실시하면, 실라놀의 중합도를 증가시켜, 광촉매성 코팅의 내알칼리 성능을 향상시킬 수 있다.

<98> (3) 무정형 티타니아의 전구체(티탄의 알콕시드, 킬레이트, 또는 아세테이트와 같은 유기 티탄화합물, 또는 TiCl_4 또는 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 와 같은 무기 티탄화합물)의 용액에 실리카의 입자를 분산시켜서 된 현탁액을 기재의 표면에 도포하고, 티탄화합물을 상온에서부터 200°C 의 온도로 가수분해와 탈수축중합하여, 실리카 입자가 분산된 무정형 티타니아의 박막을 형성한다. 다음에, 티타니아의 결정화 온도 이상의 온도, 또한 기재의 연화점 이하의 온도로 가열하여, 무정형 티타니아를 결정성 티타니아로 상변화시킨다.

<99> (4) 무정형 티타니아의 전구체(티탄의 알콕시드, 킬레이트, 또는 아세테이트와 같은 유기 티탄화합물, 또는 TiCl_4 또는 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 와 같은 무기 티탄화합물)의 용액에 무정형 실리카의 전구체(예를 들면, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 및 테트라메톡시실란 등의 테트라알콕시실란; 이들의 가수분해물인 실란; 또는 평균 분자량 3000 이하의 폴리실록산)를 혼합하고, 기재의 표면에 도포한다. 다음에, 이들 전구체를 가수분해와 탈수축중합하여, 무정형 티타니아와 무정형 실리카의 혼합물로 된 박막을 형성한다. 다음에, 티타니아의 결정화 온도 이상의 온도, 또한 기재의 연화점 이하의 온도로 가열하여, 무정형 티타니아를 결정성 티타니아로 상변화시킨다.

<100> 산화주석 배합 티타니아로 되는 광촉매층

<101> 물과의 접촉각이 0° 로 되는 정도의 초친수성을 나타내는 내마모성이 우수한 광촉매성 코팅을 형성하는 다른 바람직한 방법은, 티타니아와 산화주석과의 혼합물로 되는 광촉매성 코팅을 기재의 표면에 형성하는 것이다. 티타니아와 산화주석과의 합계에 대한 산화주석의 비율은 1 내지 95 중량%, 바람직하기로는 1 내지 50 중량%로 할 수 있다. 산화주석 배합 티타니아로 되는 광촉매성 코팅의 형성은, 다음중 한가지 방법으로 실시할 수 있다.

<102> (1) 아나타제형 또는 루틸형 티타니아 입자와 산화주석 입자를 함유한 현탁액을 기재의 표면에 도포하고, 기재의 연화점 이하의 온도에서 소결한다.

<103> (2) 무정형 티타니아의 전구체(티탄의 알콕시드, 킬레이트, 또는 아세테이트와 같은 유기 티탄화합물, 또는 TiCl_4 또는 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 와 같은 무기 티탄화합물)의 용액에 산화주석의 입자를 분산시켜서 되는 현탁액을 기재의 표면에 도포하고, 티탄화합물을 상온에서부터 200°C 의 온도로 가수분해와 탈수축중합하여, 산화주석 입자가 분산된 무정형 티타니아의 박막을 형성한다. 다음에, 티타니아의 결정화 온도 이상의 온도, 또한 기재의 연화점 이하의 온도로 가열하여, 무정형 티타니아를 결정성 티타니아로 상변화시킨다.

<104> 광촉매함유 실리콘 도료

<105> 물과의 접촉각이 0° 로 되는 정도의 초친수성을 나타내는 광촉매성 코팅을 형성하는 다른 바람직한 방법은, 경화되지 않은 또는 부분적으로 경화된 실리콘(오르가노 폴리실록산) 또는 실리콘의 전구체로 되는 도막형성요소로 광촉매 입자를 분산시켜서 되는 도료용 조성물을 사용하는 것이다.

<106> 이 도료용 조성물을 기재의 표면에 도포하고, 도막형성요소를 경화시킨 후, 광촉매를 광여기하면, 실시예 13 및 14에 관련하여 하기하는 바와 같이 실리콘 분자의 규소원자에 결합한 유기기는 광촉매의 광촉매 작용에 의해 수산기로 치환되고, 광촉매성 코팅의 표면은 초친수화된다.

<107> 상기 방법에는 몇가지 이점이 있다. 광촉매 함유 실리콘 도료는 상온 또는 비교적 저온에서 경화할 수 있기 때문에, 플라스틱과 같은 비내열성 재료로 형성되어 있는 기재에도 적용할 수 있다. 광촉매를 함유한 이 도료용 조성물은, 표면의 초친수화를 필요로하는 기존의 기재에 브러쉬 페인팅, 스프레이 코팅, 롤코팅 등에 의해 필요에 따라 언제라도 도포할 수 있다. 광촉매의 광여기에 의한 초친수화는, 태양광과 같은 광원으로도 용이하게 실시할 수 있다.

<108> 또한, 강판과 같은 소성가공 가능한 기재에 도막을 형성한 경우에는, 도막을 경화시킨 후, 광여기하기 전에, 강판을 필요에 따라서 용이하게 소성가공할 수 있다. 광여기전에는, 실리콘 분자의 규소원자에는 유기기가 결합하여 있고, 따라서 도막은 충분한 가소성을 갖추고 있으므로, 도막을 손상시키지 않고 용이하게 강판을 소성가공할 수 있다. 소성가공 후에는, 광촉매를 광여기하면 실리콘 분자의 규소원자에 결합한 유기기는 광촉매작용에 의해 수산기로 치환되어 도막의 표면은 초친수화된다. 광촉매함유 실리콘 도료는 실록산 결합을 갖으므로, 광촉매의 광산화작용에 대한 충분한 대항성을 갖는다.

<109> 광촉매 함유 실리콘 도료로 되는 광촉매성 코팅의 또 다른 이점은, 표면이 일단 초친수화된 후에

는, 암소에 있더라도 장기간 초친수성을 유지하고, 또한 형광등과 같은 실내조명등의 빛에도 초친수성을 회복한다는 것이다.

<110>

도막형성요소로서는, 메틸트리클로로실란, 메틸트리브로모실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리아소프로폭시실란, 메틸트리-t-부톡시실란; 에틸트리클로로실란, 에틸트리브로모실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리아소프로폭시실란, 에틸트리-t-부톡시실란; n-프로필트리클로로실란, n-프로필트리브로모실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-프로필트리아소프로폭시실란, n-프로필트리-t-부톡시실란; n-헥실트리클로로실란, n-헥실트리브로모실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, n-헥실트리아소프로폭시실란, n-헥실트리-t-부톡시실란; n-데실트리클로로실란, n-데실트리브로모실란, n-데실트리메톡시실란, n-데실트리에톡시실란, n-데실트리아소프로폭시실란, n-데실트리-t-부톡시실란; n-옥타데실트리클로로실란, n-옥타데실트리브로모실란, n-옥타데실트리메톡시실란, n-옥타데실트리에톡시실란, n-옥타데실트리아소프로폭시실란, n-옥타데실트리-t-부톡시실란; 페닐트리클로로실란, 페닐트리브로모실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리아소프로폭시실란, 페닐트리-t-부톡시실란; 테트라클로로실란, 테트라브로모실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라부톡시실란, 디메톡시디에톡시실란; 디메틸디클로로실란, 디메틸디브로모실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란; 디페닐디클로로실란, 디페닐디브로모실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란; 페닐메틸디클로로실란, 페닐메틸디브로모실란, 페닐메틸디메톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란; 트리클로로히드로실란, 트리브로모히드로실란, 트리메톡시히드로실란, 트리에톡시히드로실란, 트리아소프로폭시히드로실란, 트리-t-부톡시히드로실란; 비닐트리클로로실란, 비닐트리브로모실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아소프로폭시실란, 비닐트리-t-부톡시실란; 트리플루오로프로필트리클로로실란, 트리플루오로프로필트리브로모실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리에톡시실란, 트리플루오로프로필트리아소프로폭시실란, 트리플루오로프로필트리-t-부톡시실란; γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리아소프로폭시실란, γ -글리시독시프로필트리-t-부톡시실란; γ -메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리아소프로폭시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리-t-부톡시실란; γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필메틸디에톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -아미노프로필트리아소프로폭시실란, γ -아미노프로필트리-t-부톡시실란; γ -머캅토프로필메틸디메톡시실란, γ -머캅토프로필메틸디에톡시실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, γ -머캅토프로필트리에톡시실란, γ -머캅토프로필트리아소프로폭시실란, γ -머캅토프로필트리-t-부톡시실란; β -(3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리에톡시실란; 및 이들의 부분 가수분해물; 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<111>

실리콘 도막의 양호한 경도와 평활성을 확보하기 위해서는, 3차원 가교형 실록산을 10몰% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 또한, 양호한 경도와 평활성을 확보하면서 도막의 충분한 가소성을 제공하기 위해서는, 2차원 가교형 실록산을 60몰% 이하 함유시키는 것이 바람직하다. 또한, 실리콘 분자의 규소 원자에 결합한 유기기가 광여기에 의해 수산화로 치환되는 속도를 빠르게 하기 위해서는, 실리콘분자의 규소 원자에 결합한 유기기가 n-프로필기 또는 페닐기로 되는 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 실록산 결합을 갖는 실리콘 대신에, 실라잔 결합을 갖는 오르가노 폴리실라잔 화합물을 사용하는 것도 가능하다.

<112>

항균증강제의 첨가

<113>

광촉매성 코팅에 Ag, Cu 및 Zn 등의 금속을 도핑할 수 있다.

<114>

광촉매에 Ag, Cu, 또는 Zn을 도핑하기 위해서는, 광촉매 입자의 현탁액에 이들 금속의 가용성염을 첨가하여 얻어진 용액을 사용하여 광촉매성 코팅을 형성할 수 있다. 또는, 광촉매성 코팅을 형성한 후, 이들 금속 가용성염을 도포하고, 빛을 조사하여 광환원 석출시켜도 좋다.

<115>

Ag, Cu, 또는 Zn으로 도핑된 광촉매성 코팅은, 표면에 부착한 세균을 사멸시킬 수 있다. 또한, 이 광촉매성 코팅은, 곰팡이, 조류, 이끼 등의 미생물의 성장을 억제한다. 따라서, 건물, 기계장치, 주택 설비, 물품 등의 표면을 장기간에 걸쳐 청정하게 유지할 수 있다.

<116>

광활성 증강제의 첨가

<117>

광촉매성 코팅에는, 또한, Pt, Pd, Rh, Ru, Os 및 Ir 등의 백금족 금속을 도핑할 수 있다. 이들 금속도, 동일하게 광환원 석출과 가용성염의 첨가에 의해 광촉매에 도핑할 수 있다.

<118>

광촉매를 백금족 금속으로 도핑하면, 광촉매의 산화환원활성을 증강시킬 수 있고, 표면에 부착한 오염물질을 분해할 수 있다.

<119>

광여기 · 자외선 조사

<120>

유리, 렌즈, 거울 등의 투명부재의 방담에 대해서는, 티타니아와 같이 높은 밴드갭 에너지를 갖고, 자외선에 의해서만 광여기된 광촉매로 광촉매성 코팅을 형성하는 것이 바람직하다. 그렇게 하면, 가시광이 광촉매성 코팅에 흡수되지 않고, 유리, 렌즈 또는 거울이 보색 성분에 의해 발색하지 않는다. 아나타제형 티타니아는 파장 387nm 이하, 루틸형 티타니아는 413nm 이하, 산화주석은 344nm 이하, 산화아연은 387nm 이하의 자외선으로 광여기할 수 있다.

<121>

자외선 광원으로서, 형광등, 백열전등, 금속할라이드 램프, 수은등과 같은 실내조명등을 사용할 수 있다. 방담성의 유리, 렌즈, 또는 거울은 자외선에 노출될 때, 광촉매의 광여기에 의해 표면이 초친수화된다. 차량의 백미러와 같이 태양광에 노출된 조건에서는, 태양광에 함유된 자외선에 의해 광촉매는 유리하게 자연히 광여기된다.

<122>

광여기는, 표면의 물과의 접촉각이 약 10° 이하, 바람직하기로는 약 5° 이하, 특히 약 0° 로 되기까지 실시하거나 실시되게 할 수 있다. 일반적으로는, 0.001mW/cm²의 자외선 조도로 광여기하면, 수일 내에 물과의 접촉각이 약 0° 로 초친수화할 수 있다. 지표에 내려쬰 태양광에 함유된 자외선의 조도는 약

0.1 내지 1mW/cm²이므로, 태양광에 노출시키면 더욱 단시간에 표면을 초친수화할 수 있다.

- <123> 기재의 표면을 강우에 의해 자기정화하기도 하고, 오염물질의 부착을 방지하기 위해서는, 자외선 또는 가시광으로 광여기 가능한 광촉매로 광촉매성 코팅을 형성할 수 있다. 광촉매성 코팅으로 피복된 물품은 옥외에 배치되고, 태양광의 조사와 강우에 노출된다.
- <124> 광촉매성 코팅이 티타니아 함유 실리콘으로 형성되어 있는 경우에는, 실리콘 분자의 규소원자에 결합한 표면 유기기의 충분한 양만 수산기로 치환되기에 충분한 조도로 광촉매를 광여기하는 것이 바람직하다. 이를 위해 가장 유리한 방법은 태양광을 이용하는 것이다.
- <125> 표면이 일단 고도로 친수화된 후는, 친수성은 야간에도 지속된다. 다시, 태양광에 노출될 때마다 친수성은 회복되어, 유지된다.
- <126> 본 발명의 광촉매성 코팅으로 피복된 기재를 사용자에게 제공하기 위해서는, 광촉매성 코팅을 미리 초친수화하여 두는 것이 바람직하다.
- <127> 이하의 실시예는 본 발명의 산업상의 이용가능성을 여러 가지 관점에서 나타낸 것이다.
- <128> 실시예 1
- <129> 방담성, 거울-실리카층을 삽입한 방담성 광촉매성 코팅
- <130> 에탄올 용매 86 중량부에, 테트라에톡시실란 Si(OC₂H₅)₄(和光純藥, 大阪) 6 중량부, 순수 6 중량부, 테트라에톡시실란의 가수분해 억제제로서 36% 염산 2 중량부를 첨가하여 혼합해서 실리카 코팅용액을 제조하였다. 혼합에 의해 용액은 발열하기 때문에, 혼합액을 약 1시간 방치하여 냉각하였다. 이 용액을 플로우 코팅법에 의해 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 도포하고, 80℃의 온도에서 건조시켰다. 건조시킴에 따라, 테트라에톡시실란은 가수분해하여 먼저 실라놀 Si(OH)₄이 되고, 이어서 실라놀의 탈수축 중합에 의해 무정형 실리카의 박막이 유리판의 표면에 형성되었다.
- <131> 다음에, 테트라에톡시티탄 Ti(OC₂H₅)₄(Merck) 1 중량부와 에탄올 9중량부의 혼합물에 가수분해 억제제로서 36% 염산을 0.1 중량부 첨가하여 티타니아 코팅 용액을 제조하고, 이 용액을 상기 유리판의 표면에 건조 공기 중에서 플로우 코팅법에 의해 도포하였다. 도포량은 티타니아로 환산하여 45μg/cm²였다. 테트라에톡시티탄의 가수분해 속도는 매우 빠르기 때문에, 도포 단계에서 테트라에톡시티탄의 일부는 가수분해되어, 수산화 티탄 Ti(OH)₄이 생성되기 시작하였다.
- <132> 다음에, 이 유리판을 1 내지 10분간 약 150℃의 온도로 유지함으로써, 테트라에톡시티탄의 가수분해를 완료시킴과 동시에, 생성된 수산화티탄을 탈수축중합하여, 무정형 티타니아를 생성시켰다. 이렇게 하여, 무정형 실리카 위에 무정형 티타니아가 코팅된 유리판을 얻었다.
- <133> 이 시료를 500℃의 온도에서 소성하여, 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환시켰다. 무정형 티타니아 코팅의 하층에는 무정형 실리카의 코팅이 실시되었으므로, 소성하는 동안 유리판 중의 나트륨과 같은 알칼리 망 수식이온이 유리기재로부터 티타니아 코팅으로 확산하지 않는다고 생각된다.
- <134> 다음에, 이 유리판의 이면에 진공증착에 의해 알루미늄의 반사코팅을 형성하여 거울을 제작하여, 1번 시료를 얻었다.
- <135> 1번 시료를 수일간 어두운 곳에 방치한 후, 20W의 블루 라이트 램프(BLB) 형광등(三共電氣, FL20BLB)를 사용하여 시료의 표면에 0.5mW/cm²의 자외선 조도(아나타제형 티타니아의 밴드갭 에너지보다 높은 에너지의 자외선-387nm보다 짧은 파장의 자외선의 조도)로 약 1시간 자외선을 조사하여, 2번 시료를 얻었다.
- <136> 비교를 위해, 실리카 및 티타니아 코팅을 실시하지 않은 유리판의 이면에 진공증착에 의해 알루미늄의 반사코팅을 형성하고, 수일간 어두운 곳에 방치한 후, 3번 시료를 얻었다.
- <137> 2번 시료와 3번 시료의 물과의 접촉각을 접촉각 측정기(協和界面科學社製, 埼玉縣朝霞市, Model CA-X150)로 측정하였다. 이 접촉각 측정기의 자각도측 검출한계는 1°였다. 접촉각은, 마이크로시린지로부터 시료표면에 물방울을 적하한 후 30초 후에 측정하였다. 2번 시료의 표면의 물에 대한 측정기의 표시는 0°이고, 초친수성을 나타내었다. 이에 대하여 3번 시료의 물과의 접촉각은 30 내지 40°이었다.
- <138> 다음에, 2번 시료와 3번 시료에 대해서, 방담성과, 부착 물방울이 퍼지는 방식을 평가하였다. 방담성의 평가는, 500ml의 비이커에 약 80℃의 뜨거운 물을 300ml 넣고, 이어서 비이커위에 거울의 표면을 밑으로 향하게 하여 시료를 약 10초간 놓아두고, 그 직후 시료 표면의 흐림의 유무와 시험자의 얼굴의 반사상태를 평가하였다.
- <139> 3번 시료에서는 거울의 표면은 증기로 흐리고, 시험자의 얼굴의 영상이 잘 반영되지 않았지만, 2번 시료에서는 흐림은 전혀 관찰되지 않고, 시험자의 얼굴은 명료하게 반영되었다.
- <140> 부착 물방울이 퍼진 상태의 평가는, 45°로 경사진 거울의 표면에 스포이드로 위에서부터 다수의 물방울을 적하하고, 거울을 한번 수직방향으로 회전시킨 후, 물방울 부착상태와 시험자의 얼굴의 반사상태를 평가하였다.
- <141> 3번 시료에서는, 거울의 표면에 분산된 눈에 장애가 되는 분리된 물방울이 부착하고, 물방울에 의한 빛의 굴절에 의해 반사상이 흩뜨려져, 반사상을 명료하게 관찰하는 것이 곤란하였다. 이에 대하여, 2번 시료에서는, 거울의 표면에 부착한 물방울은 고립된 물방울을 형성하지 않고, 표면에 퍼져서 균일한 수막을 형성하였다. 수막의 존재에 의해 반사상에는 다소의 비틀림이 관찰되었지만, 시험자의 얼굴의 반사상은 충분히 명료하게 인식할 수 있었다.
- <142> 실시예 2

- <143> 방담성 거울-실리카 배합 티타니아로 되는 광촉매성 코팅
- <144> 니혼이따가라스(日本板硝子)제의 거울(MFL3)의 표면에 실시예 1과 동일한 방법으로 무정형 실리카의 박막을 형성하였다.
- <145> 다음에, 테트라에톡시실란(和光純藥) 0.69g, 아나타제형 티타니아졸(日産化學, TA-15, 평균입경 $0.01\mu\text{m}$) 1.07g, 에탄올 29.88g 및 순수 0.36g을 혼합하여 코팅 용액을 제조하였다. 이 코팅 용액을 스프레이코팅법에 의해 거울의 표면에 도포하였다. 이 거울을 약 20분간 약 150°C 의 온도로 유지하여, 테트라에톡시실란을 가수분해와 탈수축중합해서, 아나타제형 티타니아 입자가 무정형 실리카의 바인더로 결합된 코팅을 거울의 표면에 형성하였다. 티타니아와 실리카의 중량비는 1이었다.
- <146> 이 거울을 몇일간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조도로 약 1시간 자외선을 조사하여, 1번 시료를 얻었다. 이 거울의 표면의 물과의 접촉각을 실시예 1과 동일한 접촉각 측정기로 측정한 결과, 접촉각은 0° 이었다.
- <147> 다음에, 1번 시료와 광촉매성 코팅이 없는 거울 MFL3에 있어서 실시예 1과 동일한 방법으로 방담성과 부착 물방울이 퍼지는 것을 평가하였다. 방담성의 검사에서는, 거울 MFL3에서는 거울의 표면에 흐림이 관찰되고, 시험자의 얼굴의 영상이 잘 반영되지 않았지만, 1번 시료에서는 흐림은 전혀 관찰되지 않고, 시험자의 얼굴도 명료하게 반영되었다. 부착 물방울이 퍼지는 검사에서는, 거울 MFL3에서는, 표면에 분산된 물방울에 의해 빛이 굴절하여 반사상이 흐트러져, 반사상을 명료하게 관찰하는 것이 곤란하였지만, 1번 시료에서는, 거울의 표면에 부착된 물방울은 표면에 퍼져서 균일한 수막을 형성하고, 수막의 존재에 의해 반사상에는 다소의 비틀림이 관찰되었지만, 시험자의 얼굴의 반사상은 충분히 명료하게 인식할 수 있었다.
- <148> 실시예 3
- <149> 방담성 안경렌즈
- <150> 시판 중인 안경렌즈의 양면에 실시예 1과 동일한 방법으로 우선 무정형 실리카 박막을 형성하였다.
- <151> 다음에, 실시예 2와 동일한 코팅용액을 스프레이코팅법에 의해 렌즈 양면에 도포한 후, 약 20분간 약 150°C 의 온도로 유지하여 테트라에톡시실란을 가수분해와 탈수축중합하여, 아나타제형 티타니아 입자가 무정형 실리카의 바인더로 결합된 코팅을 렌즈의 양면에 형성하였다.
- <152> 이 렌즈를 몇일간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조도로 약 1시간 자외선을 조사하였다. 이 렌즈 표면의 물과의 접촉각을 실시예 1과 동일한 접촉각 측정기로 측정한 결과, 접촉각은 0° 이었다. 이 렌즈를 안경의 오른쪽테에 장착하고, 비교를 위해 왼쪽테에는 통상의 렌즈를 장착하였다.
- <153> 몇시간 후에 시험자가 이 안경을 쓰고 약 5분간 목욕한 결과, 왼쪽의 통상의 렌즈는 증기로 흐려 시계를 잃었지만, 자외선 조사된 광촉매성 코팅을 갖는 오른쪽 렌즈에는 흐림이 전혀 발생하지 않았다.
- <154> 다음에, 시험자가 이 안경에 고의로 물을 뿌린 결과, 왼쪽의 통상의 렌즈에는 시야에 장애가 되는 물방울이 부착하여 시야가 방해되었지만, 오른쪽의 렌즈에 부착한 물방울은 재빨리 수막으로 퍼져서, 충분한 시야가 확보되었다.
- <155> 실시예 4
- <156> 방담성 유리-막두께 7nm의 티타니아코팅
- <157> 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 티탄킬레이트 함유액을 도포하고, 티탄킬레이트를 가수분해와 탈수축중합하여, 무정형 티타니아를 유리판의 표면에 형성하였다. 이 유리판을 500°C 의 온도로 소성하여, 아나타제형 티타니아 결정으로된 표면층을 형성하였다. 표면층의 막두께는 7nm이었다.
- <158> 얻은 시료의 표면에 우선, BLB 형광등을 사용하여 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조도로 약 1시간 자외선을 조사하였다. 이 시료의 표면의 물과의 접촉각을 접촉각 측정기(ERMA사제, 형식 G-I-1000, 저각도측 검출한계 3°)로 측정한 결과, 접촉각은 3° 미만이었다.
- <159> 다음에, 20W의 백색 형광등(東芝, FL20SW)을 사용하여 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조도로 자외선을 조사하면서, 접촉각의 시간적 변화를 측정하였다. 결과를 도 3의 그래프에 나타내었다. 이 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 백색 형광등에서 나온 미약한 자외선에 의해서도 시료의 표면이 고도의 친수성으로 유지되었다.
- <160> 이 실시예로부터, 광촉매성 티타니아 코팅의 막두께를 7nm로 매우 얇게 하여도 표면이 고도의 친수성으로 유지되는 것을 알 수 있다. 이것은 창유리 등의 기재의 투명도를 확보하는 데에 매우 중요하다.
- <161> 실시예 5
- <162> 방담성 유리-막두께 20nm의 티타니아코팅
- <163> 실시예 4와 동일하게 하여 소다석회 유리판의 표면에 아나타제형 티타니아 결정으로 되는 표면층을 형성하였다. 표면층의 막두께는 20nm이었다.
- <164> 실시예 4와 동일하게, 얻어진 시료의 표면에 우선 BLB 형광등을 사용하여 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조도로 약 1시간 자외선을 조사한 후, 백색 형광등을 사용하여 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조도로 자외선을 조사하면서, 접촉각의 시간적 변화를 측정하였다. 결과를 도 4의 그래프에 나타내었다. 이 실시예에 있어서도, 백색 형광등의 미약한 자외선에 의해서 시료의 표면이 고도의 친수성으로 유지되었다.
- <165> 실시예 6

- <166> 방담성 유리-무정형 티타니아의 소성온도의 영향
- <167> 실시예 1과 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 우선 무정형 실리카의 박막을 형성하고, 다음에, 이 위에 무정형 티타니아의 박막을 형성하여, 여러개의 시료를 얻었다.
- <168> 이들 유리판을 각각 450℃, 475℃, 500℃, 525℃의 온도로 소성하였다. 분말 X선 회절로 조사한 결과, 475℃, 500℃, 525℃의 온도로 소성한 시료에 있어서는 아나타제형의 결정질 티타니아가 검출되어, 무정형 티타니아가 아나타제형 결정질 티타니아로 변환되어 있는 것이 확인되었지만, 450℃에서 소성한 시료에 있어서는 아나타제형 티타니아는 검출되지 않았다.
- <169> 얻어진 유리판의 표면에 우선 BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 자외선 조도로 약 3시간 자외선을 조사한 후, 백색 형광등을 사용하여 0.02mW/cm²의 자외선조도로 자외선을 조사하면서, 접촉각측정기(CA-X150)를 사용하여 접촉각의 시간적 변화를 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

소성온도(℃)	BLB 조사직후의 접촉각(°)	3일후의 접촉각(°)	9일후의 접촉각(°)	14일후의 접촉각(°)
450	10	13	15	23
475	0	0	0	0
500	0	0	0	0
525	0	0	0	0

- <171> 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 475℃, 500℃, 525℃의 온도에서 소성된 아나타제 결정이 관찰된 시료에 있어서는, 백색 형광등의 자외선의 조사를 계속하는한 접촉각이 0°로 유지되어, 유리판의 표면이 초친수성으로 유지되는 것이 확인되었다. 그러나, 450℃로 소성한 시료의 무정형 티타니아 피복에는 광촉매 활성이 없고, 시간의 경과에 따라서 접촉각이 증가하는 것이 확인되었다.
- <172> 475℃, 500℃, 525℃의 온도로 소성한 시료에 입김을 붙여본 결과, 시료의 표면에는 흐림이 전혀 발생하지 않았다.
- <173> 실시예 7
- <174> 방담성 유리-알칼리 망 수식이온의 확산의 영향
- <175> 실시예 1과 동일한 티타니아 코팅용액을 제조하고, 이 용액을 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 플로우 코팅법에 의해 도포하였다. 도포량은 실시예 1과 동일하게 티타니아로 환산하여 45μg/cm²이었다.
- <176> 이 유리판을 동일하게 하여 1 내지 10분간 약 150℃의 온도로 유지하여, 유리판의 표면에 무정형 티타니아를 생성시켰다. 이 시료를 500℃의 온도로 소성하여, 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환시켰다.
- <177> 이 시료를 몇일간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 시료의 표면에 0.5mW/cm²의 자외선 조도로 약 1시간 자외선을 조사하였다. 접촉각 측정기(CA-X150)로 물과의 접촉각을 측정한 결과, 접촉각은 3°였다.
- <178> 이 시료의 접촉각이 0°으로 되지 않은 것은, 실시예 1에 비교해서 이 실시예에서는 유리기재와 티타니아층과의 사이에 실리카의 층이 끼여있지 않기 때문에, 500℃에서 소성하는 동안 나트륨 등의 알칼리 망 수식이온이 유리기재로부터 티타니아 코팅 층으로 확산하여, 아나타제의 광촉매 활성을 저해한 것이라고 생각된다.
- <179> 따라서, 물과의 접촉각이 0°로 되는 정도의 초친수성을 실현하기 위해서는, 실시예 1과 같이 실리카의 중간층을 개재시킨 쪽이 좋은 것으로 생각된다.
- <180> 실시예 8
- <181> 방담성 유리-스퍼터링에 의한 무정형 티타니아의 형성
- <182> 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 스퍼터링에 의해 금속 티탄막을 피착하고, 500℃의 온도로 소성하였다. 분말 X선회절로 조사한 결과, 유리판의 표면에는 아나타제형 티타니아가 생성되어 있는 것이 관찰되었다. 소성에 의해 금속티탄이 산화되어, 아나타제가 생성된 것이라고 생각된다.
- <183> 소성 직후 부터 BLB 형광등을 사용하여 시료의 표면에 0.5mW/cm²의 자외선 조도로 자외선을 조사하면서, 접촉각 측정기(CA-X150)로 물과의 접촉각을 측정하여, 접촉각의 시간적 변화를 관측하였다. 그 결과를 도 5의 그래프에 나타내었다. 이 그래프로부터 알수 있는 바와 같이, 물과의 접촉각은 3°미만으로 유지되었다. 이 시험으로부터, 스퍼터링에 의해 광촉매층을 형성한 경우에도 자외선의 조사에 의해 유리판의 표면이 고도의 친수성으로 유지된다는 것이 확인하였다.

- <184> 실시예 9
- <185> 방담성 유리-자외선 조도 800 룩스
- <186> 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 실시예 1과 동일한 방법으로 무정형 실리카의 박막을 형성하였다.
- <187> 다음에, 실시예 2의 코팅용액을 스프레이 코팅법에 의해 유리판의 표면에 도포하였다. 이 유리판을 약 20분간 약 150℃의 온도로 유지하여, 아나타제형 티타니아 입자가 무정형 실리카의 바인더로 결합된 코팅을 유리판의 표면에 형성하였다. 티타니아와 실리카의 중량비는 1이었다.
- <188> 이 유리판을 몇일간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 조도로 약 1시간 자외선을 조사하였다. 자외선 조사 후, 이 유리판의 표면의 물과의 접촉각을 접촉각 측정기(CA-X150)로 측정한 결과, 접촉각은 0° 이었다.
- <189> 다음에, 이 시료에 백색 형광등을 사용하여 0.004mW/cm²(800룩스)의 자외선조도로 4시간 자외선을 조사하였다. 조사하는 동안 시료표면의 접촉각은 2° 미만으로 유지되었다. 4일 후에 유리판에 입김을 붙여보 결과, 흐림은 생기지 않았다.
- <190> 이상으로부터, 백색 형광등과 같은 실내 조명하에서 미약한 자외선에 의해서 유리판의 표면이 고도의 친수성으로 유지되어, 유리판이 흐려지는 것이 방지된다는 것이 확인되었다.
- <191> 실시예 10
- <192> 방담성 유리-실리카/티타니아 배합비의 영향
- <193> 다음에, 테트라에톡시실란(化光純藥), 아나타제형 티타니아졸(日産化學, TA-15), 에탄올 및 순수를 혼합하여, 테트라에톡시실란과 티타니아졸과의 배합비가 다른 4종의 코팅용액을 조제하였다. 테트라에톡시실란과 티타니아졸과의 비율은, 테트라에톡시실란을 무정형 실리카로 변화한 후 실리카와 티타니아의 합계에 대한 실리카의 비율로 환산하여, 10몰%, 30몰%, 50몰%, 70몰%가 되도록 하였다.
- <194> 이들의 코팅용액을 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 스프레이 코팅법에 의해 도포하고, 약 20분간 약 150℃의 온도로 유지하여, 테트라에톡시실란을 가수분해와 탈수축중합하여, 아나타제형 티타니아 입자가 무정형 실리카의 바인더로 결합된 코팅을 유리판의 표면에 형성하였다.
- <195> 이들의 시료를 1주간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 0.3mW/cm²의 조도로 약 1시간 자외선을 조사하였다. 자외선 조사 후, 이들 시료의 표면의 물과의 접촉각을 접촉각측정기(CA-X150)로 측정한 결과, 접촉각은 모두 0° 이었다.
- <196> 다음에, 이들 시료 중, 실리카의 비율이 30몰% 및 50몰%인 시료에 백색 형광등을 사용하여 0.004mW/cm²의 자외선조도로 3일간 자외선을 조사한 결과, 조사하는 동안 시료 표면의 접촉각은 3° 미만으로 유지되었다.
- <197> 실시예 11
- <198> 방담성 유리-루틸 형광 촉매성 코팅
- <199> 테트라에톡시티탄 $Ti(OC_2H_5)_4$ (Merck) 1중량부와 에탄올 9 중량부와의 혼합물에 가수분해 억제제로서 36% 염산을 0.1 중량부 첨가하여 티타니아 코팅용액을 조제하였다. 이 코팅용액을 10cm 사각형의 여러 개의 석영 유리판의 표면에 건조 공기중에서 플로우 코팅법에 의해 도포하였다. 도포량은 티타니아로 환산해서 45μg/cm²로 하였다.
- <200> 다음에, 이들 유리판을 1 내지 10분간 약 150℃의 온도로 유지하여, 테트라에톡시티탄을 가수분해와 탈수축중합하여, 유리판의 표면에 무정형 티타니아 코팅을 형성하였다.
- <201> 이들 시료를 650℃ 및 800℃의 온도에서 소성하여, 무정형 티타니아를 결정화하였다. 분말 X선회절법에 의해 조사한 결과, 650℃ 소성시료의 결정형은 아나타제형이고, 800℃ 소성시료의 결정형은 루틸형인 것을 알았다.
- <202> 얻어진 시료를 1주간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 0.3mW/cm²의 조도로 2일간 자외선을 조사하였다. 자외선 조사 후, 접촉각을 측정한 결과, 모든 시료 표면의 물과의 접촉각도 0° 이었다.
- <203> 이상으로부터, 아나타제형 티타니아 뿐만 아니라, 광촉매가 루틸인 경우에도 표면이 고도의 친수성으로 유지되는 것을 알았다.
- <204> 이 것으로부터, 광촉매에 의한 초친수화현상은, 광촉매성 산화환원반응과는 반드시 같은 것은 아닌 것으로 여겨진다.
- <205> 실시예 12
- <206> 방담성 유리-투명성 시험
- <207> 실시예 1과 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 우선 무정형 실리카의 박막을 형성하고, 다음에, 그 위에 무정형 티타니아의 박막을 형성했다. 이 유리판을 500℃의 온도에서 소성하여, 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환하였다. 얻어진 시료를 몇일간 어두운 곳에 방치하였다. 다음에, BLB 형광등을 내장한 데시케이터(온도 24℃, 습도 45 내지 50%)내에 이 유리판을 배치하고, 0.5mW/cm²의 조도로 1일간 자외선을 조사하여, 1번 시료를 얻었다. 1번시료의 물과의 접촉각을 측정한 결과 30° 이었다.
- <208> 다음에, 1번 시료를 데시케이터에서 꺼내서, 60℃로 유지한 따뜻한 욕조위로 신속히 이동시키고,

15초 후에 투과율을 측정하였다. 측정된 투과율을 초기의 투과율로 나누고, 수증기 응축에 의해 생성된 흐름으로 인한 투과율의 변화를 계산하였다.

<209> 실시예 7과 동일하게 하여, 유리판의 표면을 아나타제형 티타니아로 피복하여, 2번 시료를 얻었다. 2번 시료를 상기 데시케이터 내에 배치하고, $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조도로, 물과의 접촉각이 3° 가 될때까지 자외선을 조사하였다.

<210> 다음에, 2번 시료를 어두운 곳에 방치하였다. 다른 시간 간격으로, 2번 시료를 어두운 곳으로부터 꺼내어, 물과의 접촉각을 그 때마다 측정하였다. 또한, 2번 시료를 일단 데시케이터(온도 24°C , 습도 45 내지 50%)내로 옮기고, 온도를 평형시킨 후, 1번 시료와 동일하게 60°C 로 유지한 따뜻한 욕조위로 신속하게 옮기고, 15초 후에 투과율을 측정하고, 수증기 응축에 의해 생성된 흐름으로 인한 투과율의 변화를 계산하였다.

<211> 비교를 위해, 시판되는 평판유리, 아크릴수지판, 폴리염화비닐판, 폴리카보네이트판에 대해서, 물과의 접촉각을 측정하였다. 또한, 이들 판재를 동일한 조건의 데시케이터내로 옮겨서, 온도를 평형시킨 후, 동일하게 60°C 로 유지한 따뜻한 욕조위로 신속하게 옮기고, 15초 후에 투과율을 측정하고, 수증기의 응축에 의해 생성된 흐름으로 인한 투과율의 변화를 계산하였다.

<212> 얻어진 결과를 표2에 나타내었다.

[표 2]

시료	물과의 접촉각($^\circ$)	투과율의 변화(%)
1번 시료	0	100
2번 시료(3시간 후)	5.0	100
2번 시료(6시간 후)	7.7	100
2번 시료(8시간 후)	8.2	100
2번 시료(24시간 후)	17.8	89.8
2번 시료(48시간 후)	21.0	88.5
2번 시료(72시간 후)	27.9	87.0
평판 유리	40.6	45.5
아크릴 수지판	64.5	60.6
폴리염화비닐판	75.3	44.7
폴리카보네이트판	86.0	49.0

<214> 상기 결과로부터 물과의 접촉각이 10° 이하이면, 매우 높은 방담성이 실현되는 것이 확인되었다.

<215> 실시예 13

<216> 광촉매 함유 실리콘 코팅

<217> 이 실시예에는, 광촉매를 함유하는 어떤 종의 고분자 코팅에 자외선을 조사하면, 도막이 고도로 친수화된다고 하는 발견에 관한 것이다.

<218> 기재로서, 10cm 사각형의 알루미늄기판을 사용하였다. 기판의 표면을 평활화하기 위해, 미리 실리콘층으로 피복하였다. 이를 위해, 일본합성고무(동경)의 도료용 조성물 "Glaska" A액(실리카졸)과 B액(트리메톡시메틸실란)을, 실리카 중량과 트리메톡시메틸실란의 중량의 비가 30이 되도록 혼합하고, 이 혼합액을 알루미늄기재에 도포하고, 150°C 의 온도로 경화시켜, 막두께 $3\mu\text{m}$ 의 실리콘 베이스 코팅으로 피복된 여러개의 알루미늄 기재(1번 시료)를 얻었다.

<219> 다음에, 광촉매를 함유한 고분자 도료로 1번 시료를 피복하였다. 도료의 도막 형성요소가 광촉매의 광산화작용에 의해 질이 저하되는 것을 방지하기 위해, 도막 형성요소로서 실리콘을 선택하였다.

<220> 보다 상세하게는, 아나타제형 티타니아졸(日産化學, TA-15)과 상기 "Glaska" A액(실리카졸)을 혼합하고, 에탄올로 희석한 후, 다시 상기 "Glaska" B액을 첨가하여, 티타니아 함유 도료용 조성물을 조제하였다. 이 도료용 조성물의 조성은, 실리카 3중량부, 트리메톡시메틸실란 1중량부, 티타니아 4중량부이었다.

<221> 이 도료용 조성물을 1번 시료의 표면에 도포하고, 150°C 의 온도에서 경화시켜, 아나타제형 티타니아 입자가 실리콘 도막 중에 분포된 톱코팅을 형성하여, 2번 시료를 얻었다.

<222> 다음에, 2번 시료에 BLB 형광등을 사용하여 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조도로 5일간 자외선을 조사하여, 3번 시

료를 얻었다. 이 시료의 표면의 물과의 접촉각을 접촉각 측정기(ERMA사제)로 측정한 결과, 놀랍게도, 접촉각이 3° 미만이었다.

<223> 자외선 조사전의 2번 시료의 접촉각을 측정한 결과, 70° 이었다. 1번 시료의 접촉각을 측정한 결과, 90° 이었다. 또한, 1번 시료에 2번 시료와 같은 조건으로 5일간 자외선을 조사하고, 접촉각을 측정한 결과, 접촉각은 85° 이었다.

<224> 이상으로부터, 실리콘은 본래 상당히 소수성인데도 불구하고, 광촉매를 함유시키고, 자외선 조사에 의해 광촉매를 여기한 경우에는, 고도로 친수화된다는 것을 발견하였다.

<225> 실시예 14

<226> 라만 분광 분석

<227> 실시예 13의 2번 시료에 수은등을 사용하여 $22.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선조도로 2시간 자외선을 조사하여, 4번 시료를 얻었다. 조사전의 2번 시료와 조사후의 4번 시료의 라만 분광 분석을 실시하였다. 비교를 위해, 1번 시료에도 동일한 조건에서 자외선을 조사하고, 조사전후 시료의 라만 분광 분석을 실시하였다. 라만 스펙트럼을 도 6의 그래프에 나타내었다. 1번 시료의 조사 전후의 라만 스펙트럼은 동일했으므로, 도 6의 그래프에서는 곡선 1번으로 나타냈다.

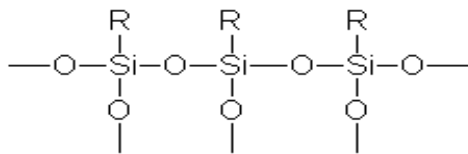
<228> 도 6의 그래프를 참조하여, 2번 시료의 라만 스펙트럼에 있어서, 파수 2910cm^{-1} 의 위치에는 sp^3 혼성궤도의 C-H 결합 대칭 신축의 큰 피크가 확인되고, 파수 2970cm^{-1} 의 위치에는 sp^3 혼성궤도의 C-H 결합 역대칭 신축의 큰 피크가 인정된다. 따라서, 2번 시료에는 C-H 결합이 존재하는 것으로 귀결되었다.

<229> 4번 시료의 라만 스펙트럼에 있어서는, 파수 2910cm^{-1} 의 위치 및 2970cm^{-1} 의 위치 모두에서 피크가 확인되지 않는다. 그 대신에, 파수 3200cm^{-1} 의 위치에 피크를 갖는 넓은 폭의 O-H 결합 대칭 신축이 확인된다. 따라서, 4번 시료에는 C-H 결합이 존재하지 않고, 그 대신에, O-H 결합이 존재하는 것으로 귀결된다.

<230> 이 것에 대하여, 1번 시료의 라만 스펙트럼에 있어서는, 조사전후를 통해서, 파수 2910cm^{-1} 의 위치에는 sp^3 혼성궤도의 C-H 결합 대칭신축의 큰 피크가 확인되고, 파수 2970cm^{-1} 의 위치에는 sp^3 혼성궤도의 C-H 결합 역대칭 신축의 큰 피크가 확인된다. 따라서, 1번 시료에는 C-H 결합이 존재하는 것이 확인된다.

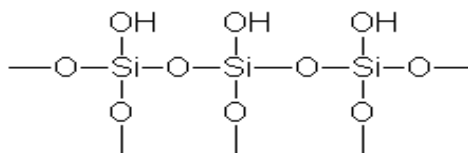
<231> 이상의 것으로부터, 광촉매를 함유하는 실리콘에 자외선을 조사한 경우에는, 하기의 화학식 1로 나타낸 실리콘의 분자의 규소원자에 결합한 유기기가 광촉매 작용에 의해 수산기로 치환되고, 화학식 2로 나타낸 바와 같은 실리콘 유도체가 표면에 형성되어 있는 것으로 생각된다.

<232> [화학식 1]



<234> (식 중, R은, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다)

<235> [화학식 2]



<237> 실시예 15

<238> 방담성 플라스틱판-광촉매함유 실리콘으로 되는 방담성 코팅

<239> 플라스틱 기재가 광촉매에 의해 질이 저하되는 것을 방지하기 위해, 기재의 표면을 미리 실리콘층으로 피복하였다.

<240> 이를 위해, 실시예 13과 동일한 방법으로, 일본 합성고무의 "Glaska" A액과 B액을, 실리카 중량과 트리메톡시메틸실란의 중량의 비가 30이 되도록 혼합하여, 코팅액을 조제하였다. 이 코팅액을 10cm 사각형의 아크릴 수지판의 표면에 도포하고, 100°C 에서 경화시켜, 막두께 $5\mu\text{m}$ 의 실리콘 베이스 코팅으로 피복된 여러개의 아크릴 수지판(1번)을 얻었다.

<241> 다음에, 아나타제형 티타니아졸(日産化學, TA-15)과 상기 "Glaska" A액을 혼합하고, 에탄올로 희석한 후, 또한 상기 "Glaska" B액을 첨가하여, 조성이 다른 4종류의 코팅액을 조제하였다. 이들 코팅액의 조성은, 티타니아 중량과 실리카 중량과 트리메톡시실란 중량과의 합에 대한 티타니아의 중량의 비가, 각각, 5%, 10%, 50%, 80%로 되도록 조제하였다.

<242> 각각의 코팅액을 실리콘층이 피복된 상기 아크릴수지판에 도포하고, 100°C 의 온도로 경화시켜, 아나타제형 티타니아 입자가 실리콘 도막 중에 분산된 톱코팅을 형성하여, 2번 내지 5번 시료를 얻었다.

- <243> 1번 내지 5번 시료에 BLB 형광등을 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조도로 최대 200시간 자외선을 조사하면서, 다른 시간 간격으로 이들 시료의 표면의 물과의 접촉각을 접촉각 측정기(ERMA사제)로 측정하고, 접촉각의 시간적 변화를 관측하였다. 결과를 도 7의 그래프에 나타내었다.
- <244> 도 7의 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 티타니아 함유층이 없는 1번 시료에 있어서는, 자외선을 조사하여도 물과의 접촉각에는 거의 변화가 보이지 않는다.
- <245> 이 것에 대하여, 티타니아 함유 톱코팅을 갖춘 2번 내지 5번 시료에 있어서는, 자외선 조사에 따라서 물과의 접촉각이 10° 미만이 되기까지 친수화되는 것을 알 수 있다.
- <246> 특히, 티타니아의 비율이 10중량% 이상인 3번 내지 5번 시료에 있어서는, 물과의 접촉각은 3° 이하로 되는 것을 알 수 있다.
- <247> 또한, 티타니아의 비율이 각각 50중량%와 80중량%인 4번 시료와 5번 시료에 있어서는, 단시간의 자외선 조사로 물과의 접촉각은 3° 이하로 되는 것이 주목된다.
- <248> 4번 시료에 입김을 분 결과, 흐림은 발생하지 않았다. 4번 시료를 2주간 어두운 곳에 방치한 후, 접촉각측정기(CA-X150)에 의해 물과의 접촉각을 측정한 결과, 물과의 접촉각은 3° 이하였다.
- <249> 실시예 16
- <250> 연필 스크래치 시험
- <251> 티타니아 함유 톱코팅의 내마모성을 조사하기 위해, 연필 스크래치 시험(pencil scratch test)을 실시하였다.
- <252> 실시예 15와 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 여러개의 아크릴 수지판의 표면에 막두께 $5\mu\text{m}$ 의 실리콘 베이스 코팅을 피복하고, 이어서 티타니아 함유량이 다른 톱코팅을 각각 피복하였다. 톱코팅의 티타니아의 비율은, 각각 50중량%, 60중량%, 90중량%이었다.
- <253> 일본공업규격(JIS) H8602에 따라서, 시료의 표면을 연필심으로 스크래치하고, 톱코팅이 박리하는 가장 강한 연필심을 검출하였다. 또한, 베이스 코팅만으로 피복된 시료에 있어서도 동일하게 시험하였다. 결과를 도 8의 그래프에 나타내었다.
- <254> 티타니아의 비율이 90중량%인 톱코팅은 경도 5B의 연필심으로 박리하였지만, 티타니아 비율이 60중량%인 톱코팅은 경도 H의 연필심에 견딜 수 있고, 충분한 내마모성을 나타내었다. 명백히, 톱코팅의 내마모성은 티타니아 함유량이 감소함에 따라 증가한다.
- <255> 실시예 17
- <256> 막두께의 영향
- <257> 실시예 13과 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 알루미늄판의 표면에 우선 막두께 $5\mu\text{m}$ 의 실리콘 베이스코팅을 형성하고, 이어서, 그 위에 막두께가 다른 아나타제형 티타니아 함유 톱코팅을 형성하여, 여러개의 시료를 얻었다. 1번 시료의 톱코팅 막두께는 $0.03\mu\text{m}$, 2번 시료의 톱코팅 막두께는 $0.1\mu\text{m}$, 3번 시료의 톱코팅 막두께는 $0.2\mu\text{m}$, 4번 시료의 톱코팅 막두께는 $0.6\mu\text{m}$, 5번 시료의 톱코팅 막두께는 $2.5\mu\text{m}$ 이었다.
- <258> 각각의 시료에 BLB 형광등으로 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조도로 자외선을 조사하면서, 접촉각측정기(ERMA사제)를 사용하여 시료 표면의 물과의 접촉각의 시간적 변화를 조사하였다. 결과를 도 9의 그래프에 나타내었다.
- <259> 도 9의 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 각각의 시료에 있어서는, 막두께에 관계없이, 조사 50시간 이내에 표면은 고도로 친수화되고, 물과의 접촉각은 3° 미만이었다. 특히, 티타니아 함유 톱코팅의 막두께를 $0.2\mu\text{m}$ 이하로 하여도, 톱코팅 표면을 고도로 친수화하기에 충분한 광촉매 활성이 얻어지는 것이 주목된다. 이 점에 관해서, 일반적으로, 투명층의 막두께가 $0.2\mu\text{m}$ 이상이면 빛의 간섭에 의한 발색이 생기는 것이 알려져 있다. 이 실시예는, 톱코팅의 막두께를 $0.2\mu\text{m}$ 이하로 하면, 빛의 간섭에 의한 톱코팅의 발색을 방지하면서도 표면을 고도로 친수화할 수 있는 것을 나타내고 있다.
- <260> 다음에, 1번 내지 5번 시료에 대해서 메틸머캅탄의 광분해성능을 조사하였다. 자외선이 투과할 수 있는 용적 11l 의 석영유리제 데시케이터 내에 각각의 시료를 배치하고, 메틸머캅탄을 함유하는 질소 가스를 메틸머캅탄의 농도가 3ppm이 되도록 주입하였다. 데시케이터 내에서 시료로부터 8cm 의 거리에 4W 의 BLB 형광등을 배치하고, $0.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조도로 자외선을 조사하였다. 30분 후에, 데시케이터 내의 가스를 채취하고, 가스크로마토그래피에 의해 메틸머캅탄 농도를 측정하여, 메틸머캅탄의 제거율을 계산하였다. 결과를 도 10의 그래프에 나타내었다.
- <261> 도 10의 그래프는, 광촉매층의 막두께가 증가함에 따라 메틸머캅탄의 광분해성능이 증가하는 것을 나타내고 있다. 도 9의 그래프에 관련하여 전술한 바와 같이, 광촉매에 의한 초친수화현상은 막두께의 영향을 받지 않는데 반하여, 광촉매의 광분해성능은 명백하게 막두께의 영향을 받는 것이 밝혀졌다. 따라서, 광촉매에 의한 초친수화 현상은, 광촉매의 분야에 있어서 종래 알려져 있는 광촉매성 산화환원반응과는 반드시 같은 것은 아니라고 여겨진다.
- <262> 실시예 18
- <263> 티타니아 함유 실리콘으로 되는 고친수성 광촉매성 코팅
- <264> 실시예 13과 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 알루미늄판의 표면에 우선 막두께 $5\mu\text{m}$ 의 실리콘 베이스코팅을 형성하였다.
- <265> 다음에, 아나타제형 티타니아졸(日産化學, TA-15)과 상기 "Glaska" B액(트리메톡시메틸실란)을

혼합하고, 에탄올로 희석하여 티타니아 함유 도포용 조성물을 제조하였다. 트리메톡시메틸실란의 중량과 티타니아의 중량비는 1이었다.

- <266> 이 도포용 조성물을 알루미늄판에 도포하고, 150℃의 온도로 경화시켜 아나타제형 티타니아 입자가 실리콘 도막중에 분산된 톱코팅을 형성하였다. 톱코팅의 막두께는 0.1 μ m이었다.
- <267> 다음에, 이 시료에 BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 조도로 1일간 자외선을 조사하였다. 이 시료 표면의 물과의 접촉각을 접촉각측정기(CA-X150)로 측정한 결과, 접촉각은 0° 이었다.
- <268> 또한, 이 시료를 3주간 어두운 곳에 보관하면서, 1주마다 물과의 접촉각을 측정하였다. 접촉각을 표 3에 표시하였다.

[표 3]

조사직후	1주 후	2주 후	3주 후
0°	2°	1°	3°

- <270> 표 3으로부터 알수 있는 바와 같이, 광촉매성 표면을 일단 초친수화하면, 광여기하지 않고도 상당히 장기간에 걸쳐서 초친수성이 유지된다.
- <271> 실시예 19
- <272> 항균성 증강제-Ag첨가 광촉매
- <273> 실시예 1과 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 소다석회 알루미늄판의 표면에 무정형 실리카 박막과 무정형 티타니아 박막을 형성하고, 이 시료를 500℃의 온도에서 소성하고, 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환시켜, 1번 시료를 얻었다.
- <274> 다음에, 1번 시료의 표면에 1중량%의 유산은(silver lactate) 수용액을 도포하고, 시료로부터 거리 20cm의 지점에 20W의 BLB 형광등을 배치하고 점등하여, 시료에 자외선을 1분간 조사하여 2번 시료를 얻었다. 자외선 조사에 의해, 유산은이 광환원되어 은이 석출됨과 동시에, 티타니아의 광촉매작용에 의해 시료의 표면이 친수화되었다. 1번 시료에도 같은 조건에서 자외선을 조사하였다.
- <275> 접촉각측정기(ERMA사제)를 사용하여 1번 시료와 2번 시료 표면의 물과의 접촉각을 조사한 결과, 모두 3° 미만이었다. 또한, 이들 시료에 입김을 분 결과, 흐림은 생기지 않았다. 비교를 위해, 기재의 소다석회 유리판을 조사한 결과, 물과의 접촉각은 50° 이고, 입김을 불면 쉽게 흐림이 생겼다.
- <276> 다음에, 1번 시료 및 2번 시료와 소다석회 유리판에 있어서 항균성능을 조사하였다. 대장균(Escherichia coli W3110주)을 하룻밤 진탕 배양한 배양액을 원심세정하고, 멸균증류수로 10,000배로 희석하여 균액을 제조하였다. 이 균액 0.15ml(10000-50000CFU)를 10cm 사각형의 3장의 슬라이드 유리에 적하하고, 각각의 슬라이드 유리를 미리 70% 에탄올로 살균한 1번 시료 및 2번 시료와 소다석회 유리판에 밀착시켜, 슬라이드 유리의 전면에서 백색 형광등을 3500룩스의 조도로 30분간 조사하였다. 다음에, 각 시료의 균액을 멸균가제로 취해서 10ml의 생리식염수로 회수하고, 회수한 균액을 보통의 한천배지에 도포한 후, 37℃에서 1일간 배양하였다. 배지상의 대장균 집락수를 계산하여, 대장균의 생존율을 계산하였다. 그 결과, 1번 시료와 소다석회 유리판에 있어서는 대장균의 생존율은 70% 이상이었지만, 2번 시료에서는 10% 미만이었다.
- <277> 이 시험은, 광촉매를 Ag로 도핑한 경우에는, 기재의 표면이 고도로 친수화될 뿐만 아니라, 항균성을 나타내는 것을 보여준다.
- <278> 실시예 20
- <279> 항균성 증강제-Cu첨가 광촉매
- <280> 실시예 1과 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 무정형 실리카 박막을 형성하여, 여러개의 1번 시료를 얻었다.
- <281> 다음에, 실시예 1과 동일한 방법으로, 1번 시료의 표면에 무정형 티타니아 박막을 생성시키고, 500℃의 온도에서 소성하여 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환시켰다. 이 시료의 표면에 1중량%의 아세트산구리 에탄올용액을 스프레이 코팅법에 의해 도포한 후 건조시키고, 시료로부터 20cm 거리로 배치한 20W의 BLB 형광등에 의해 시료에 자외선을 1분간 조사하여 아세트산구리 에탄올을 광환원석출시켜, 티타니아 결정이 구리로 도핑된 2번 시료를 얻었다. 2번 시료를 육안으로 관찰한 결과, 충분한 투과성을 갖추고 있었다.
- <282> 소다석회 유리판과 제작 직후의 2번 시료 및 1번 시료(티타니아 코팅없음)의 방담성과 물과의 접촉각을 검사하였다. 방담성의 검사는, 시료에 입김을 불어 시료의 표면에 흐림을 생기게 하여, 현미경에 의해 응축 물방울의 유무를 관찰하는것으로 행하였다. 접촉각은 접촉각측정기(ERMA사제)에 의해 측정하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4]

	물과의 접촉각(°)	방담성
2번 시료	10	흐림없음
1번 시료	9	흐림없음
소다석회 유리판	50	흐림있음

<284>

또한, 2번 시료 및 1번 시료와 소다석회 유리판 각각에 BLB 형광등을 0.5mW/cm²의 자외선 조도로 약 1개월간 조사한 후, 방담성과 물과의 접촉각을 동일하게 검사하였다. 결과를 표 5에 나타내었다.

[표 5]

	물과의 접촉각(°)	방담성
2번 시료	3	흐림없음
1번 시료	49	흐림있음
소다석회 유리판	53	흐림있음

<286>

다음에, 제작 직후의 2번 시료 및 1번 시료와 소다석회 유리판에 대해서 실시예 19와 동일한 방법으로 항균성능을 조사하였다. 그 결과, 소다석회 유리판 및 1번 시료에 대해서는 대장균의 생존율은 70%이상이었지만, 2번 시료에서는 10%미만이었다.

<287>

다음에, 제작직후의 2번 시료 및 1번 시료와 소다석회 유리판에 대해서 탈취성능(脫臭性能)을 조사하였다. 자외선이 투과할 수 있는 용적 11ℓ의 석영유리제 데시케이터 내에 각각의 시료를 배치하고, 메틸머캅탄을 함유한 질소가스를 메틸머캅탄의 농도가 3ppm이 되도록 주입하였다. 데시케이터 내에서 시료로부터 8cm의 거리에 4W의 BLB 형광등을 배치하고, 0.3mW/cm²의 자외선 조도로 자외선을 조사하였다. 30분 후에, 데시케이터 내의 가스를 채취하고, 가스크로마토그래피에 의해 메틸머캅탄 농도를 측정하고, 메틸머캅탄의 제거율을 계산하였다. 1번 시료와 소다석회 유리판에서는 메틸머캅탄의 제거율은 10% 미만이었지만, 2번 시료에서는 제거율은 90%이상이고, 양호한 탈취성능을 나타내었다.

<288>

실시예 21

<289>

항균성 증강제-Cu첨가 광촉매

<290>

일본합성고무의 "Glaska" A액(실리카졸)과 B액(트리메톡시메틸실란)을, 실리카 중량과 트리메톡시메틸실란의 중량의 비가 3이 되도록 혼합하고, 이 혼합액을 10cm 사각형의 아크릴 수지판의 표면에 도포하고, 100℃의 온도에서 경화시켜, 막두께 3μm의 실리콘 베이스코팅으로 피복된 아크릴 수지판을 얻었다.

<291>

다음에, 아나타제형 티타니아졸(TA-15)과 3중량%의 아세트산구리 수용액을 혼합하고, 또한 "Glaska" A액(실리카졸)을 첨가하고, 프로판올로 희석하였다. 이어서 "Glaska" B액을 첨가하여, 티타니아 함유 도료용 조성물을 제조하였다. 이 도료용 조성물의 조성은, 실리카 3중량부, 트리메톡시메틸실란 1중량부, 티타니아 4중량부, 아세트산 구리는 금속 구리로 환산하여 0.08중량부 이었다.

<292>

이 도료용 조성물을 아크릴 수지판의 표면에 도포하고, 100℃의 온도로 경화시켜 톱코팅을 형성하였다. 이어서, 이 시료에 BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 조도로 5일간 자외선을 조사하여, 1번 시료를 얻었다.

<293>

실시예 20과 동일한 방법으로 1번 시료와 아크릴 수지판에 대해서 방담성과 물과의 접촉각, 항균성능 및 탈취성능을 조사하였다. 아크릴 수지판에서는 물과의 접촉각은 70°이고, 입김을 불면 흐림이 발생하였지만, 1번 시료에서는 물과의 접촉각은 3 내지 9°이며, 흐림은 생기지 않았다. 항균성에 대해서는, 아크릴 수지판에 대해서는 대장균의 생존율은 70% 이상이었지만, 1번 시료에서는 10% 미만이었다. 탈취성능에 대해서, 아크릴 수지판에서는 메틸머캅탄의 제거율은 10% 미만이었지만, 1번 시료에서는 제거율은 90% 이상이었다.

<294>

실시예 22

<295>

광산화 환원성 증강제-Pt첨가 광촉매

<296>

실시예 1과 같은 방법으로, 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 우선 무정형 실리카 박막을 형성하고, 이어서, 그 위에 무정형 티타니아 박막을 형성하고, 500℃의 온도에서 소성하여 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환시켰다.

- <297> 다음에, 이 시료에 백금농도 0.1 중량%의 염화백금산 6수화물 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 1ml 도포한 후, BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 조도로 1분간 자외선을 조사하여, 염화백금산 6수화물을 광환원하여 백금을 석출시켜, 티타니아 결정이 백금으로 도핑된 시료를 얻었다.
- <298> 얻어진 시료를 1일 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 조도로 1일간 자외선을 조사하였다. 자외선 조사 후에, 물과의 접촉각을 측정한 결과, 0° 이었다. 또한, 실시예 20과 동일한 방법으로 메틸머캅탄의 제거율을 계산한 결과, 98%이었다.
- <299> 실시예 23
- <300> 자기정화성능 및 방오성능
- <301> 실시예 13의 2번 시료에 BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 조도로 10시간 자외선을 조사하여, 3번 시료를 얻었다. 이 시료 표면의 물과의 접촉각을 접촉각 측정기(ERMA사제)로 측정한 결과, 접촉각은 3° 미만이었다.
- <302> 치가사키시 소재의 건물 옥상에 도 11A 및 도 11B에 도시한 옥외오염가속시험장치를 설치하였다. 도 11A 및 도 11B를 참고하여, 이 장치는 프레임(20)에 지지된 경사진 시료 지지면(22)을 갖추고, 시료(24)를 부착하도록 되어 있다. 프레임의 정부에는 전방으로 경사진 지붕(26)이 고정되어 있다. 이 지붕은 파형 플라스틱판으로 되어 있고, 모여진 비가 시료 지지면(22)에 부착된 시료(24) 표면의 줄무늬 패턴을 따라 흘러내리도록 되어 있다.
- <303> 이 장치의 시료 지지면(22)에 3번 시료, 실시예 13의 1번 시료 및 실시예 13의 2번 시료를 각각 여러개 부착하고, 1995년 6월 12일부터 9일간 기상 조건에 노출시켰다. 이 기간의 날씨와 강우량은 표 6에 나타내었다.

[표 6]

날짜	날씨	강우량(mm)	직사 일조시간
6월 12일	흐림	0.0	0
6월 13일	폭우	53.0	0
6월 14일	비/때때로흐림	20.5	0
6월 15일	흐리고 때때로맑음	0.0	3.9
6월 16일	흐림	0.0	0.2
6월 17일	맑고 때때로 흐림	0.0	9.6
6월 18일	맑은후 흐림	0.0	7.0
6월 19일	비온후 흐림	1.0	0.2
6월 20일	흐리고 때때로 폭우	56.0	2.4

- <305> 6월 14일에 관찰한 결과, 1번 시료에서는, 시료표면에 줄무늬 모양의 오물이 관찰되었다. 이것은, 전날의 폭우시에, 대기 중의 카본블랙 등의 연소 생성물과 도시먼지 등의 소수성 오물이 비를 타고 운반되어, 비가 시료표면을 흐르는 동안 소수성 오물이 시료표면에 부착한 것이라고 생각된다. 이에 대하여, 3번 시료에서는, 오물은 관찰되지 않았다. 이것은, 시료표면의 친수성이 높기 때문에, 소수성 오물을 함유한 비가 흘러도 오물이 친수성 표면에 부착하기 어려운 것과, 오물이 강우에 의해 씻겨 내린 것에 의한 것으로 생각된다.
- <306> 2번 시료에서는, 얼룩진 오염이 관찰되었다. 이것은, 자외선 조사가 되지 않은 2번 시료를 시험 장치에 부착한 후, 광촉매 피막이 태양광에 의해 자외선 조사를 아직 충분하게 받지 못하고, 표면이 불균일하게 친수화되어 있기 때문인 것으로 생각된다.
- <307> 6월 20일에 관찰한 결과, 광촉매피막이 없는 1번 시료에서는, 시료표면에 줄무늬 모양의 오물이 현저하게 관찰되었다. 이에 대하여, 광촉매피막이 있는 3번 시료와 2번 시료에서는, 오물은 관찰되지 않았다.
- <308> 물과의 접촉각을 측정한 결과, 1번 시료에서는 70°, 2번 시료 및 3번 시료에서는 모두 3° 미만이었다. 2번 시료의 접촉각이 3° 미만으로 된 것은, 태양광에 함유된 자외선의 조사에 의해, 2번 시료의 톱코팅 중의 실리콘 분자의 규소원자에 결합한 유기기가 광촉매작용에 의해 수산기로 치환되어, 톱코팅이 고도로 친수화된 것을 나타내고 있다. 3번 시료에서도 태양광 조사에 의해 초친수성이 유지되어 있는 것을 알 수 있다.
- <309> 실시예 24

<310> 색차시험(色差試験)

<311> 실시예 23의 1번 시료와 2번 시료에 대해서, 옥외오염가속시험장치에 부착하기 전과 부착 1개월 후에 표면의 색차(色差)를 색차계(東京電色)를 사용하여 계측하였다. 색차는 일본공업규격(JIS) H0201에 따라서, ΔE^* 표시를 사용하였다. 가속시험장치 부착 전후의 색차변화를 표 7에 나타내었다.

[표 7]

	줄무늬 영역	바탕
1번 시료	4.1	1.1
2번 시료	0.8	0.5

<313> 표 7은, 광촉매피막이 있는 2번 시료에 비교해서, 광촉매피막이 없는 1번 시료에서는, 빗물의 유로인 줄무늬 영역에 다량의 오물이 부착한 것을 나타내고 있다. 또한, 바탕 오물에도, 2번 시료와 1번 시료에서는 상당한 차이가 있는 것이 확인되었다.

<314> 실시예 25

<315> 기름 오염의 청정화성능

<316> 실시예 23의 1번 시료와 3번 시료의 표면에 올레인산을 도포하고, 시료 표면을 수평자세로 유지하면서 각각의 시료를 수조에 채운 물속에 침지하였다. 1번 시료에서는, 올레인산은 시료의 표면에 부착한채로 있었다. 이에 대하여, 3번 시료에서는, 올레인산은 둥근 기름방울이 되어, 시료의 표면에서 해리되어 위로 떠올랐다.

<317> 이와 같이, 기재의 표면이 광촉매성 톱코팅에 의해 피복되어 있으면, 기재의 표면이 친수성으로 유지되고, 유성오염이 물속에서 표면으로부터 용이하게 방출되어 표면이 청정화되는 것이 확인되었다.

<318> 이 실시예는, 예를 들면, 식기 표면에 광촉매성 코팅을 형성하고, 자외선에 의해 광촉매를 여기하면, 기름으로 더럽혀진 식기를 세제를 사용하지 않고 물에 담그는 것만으로 간단하게 청정화할 수 있는 것을 나타내고 있다.

<319> 실시예 26

<320> 물에 젖은 표면의 건조성능

<321> 실시예 23의 1번 시료와 3번 시료의 표면을 물로 적신후, 맑은 날에 옥외에 방치하고, 자연건조하였다. 기온은 약 25℃였다. 30분 후에, 1번 시료를 관찰한 결과, 시료 표면에는 물방울이 잔존하였다. 이에 대하여, 3번 시료의 표면은 완전하게 건조되어 있었다.

<322> 광촉매성 코팅을 가진 3번 시료에서는, 부착시킨 물방울이 균일한 수막이 되어, 그로 인해 건조가 촉진되는 것으로 생각된다.

<323> 이 실시예는, 예를 들면, 안경렌즈와 자동차의 방풍유리가 물에 젖어도 빨리 건조될 수 있는 것을 나타내고 있다.

<324> 실시예 27

<325> 고친수성 표면을 갖는 타일-티타니아·실리카 소결막

<326> 아나타제형 티타니아졸(石原産業, 大阪 STS-11)과 콜로이달 실리카졸(日産化學, "Snowtex 0")을 고형분 몰비로 88:12의 비율로 혼합하여, 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(東陶器機, AB02E01)의 표면에 스프레이코팅법에 의해 도포하고, 800℃의 온도로 1시간 소성하여, 티타니아와 실리카로 되는 피막으로 피복된 시료를 얻었다. 피막의 막두께는 0.3 μ m이었다. 소성 직후 물과의 접촉각은 5° 이었다.

<327> 시료를 1주간 어두운 곳에 방치한 후의 물과의 접촉각은 여전히 5° 이었다.

<328> BLB 형광등을 사용하여 시료의 표면에 0.03mW/cm²의 자외선 조도로 1시간 자외선을 조사한 결과, 물과의 접촉각은 0° 가 되었다.

<329> 실시예 28

<330> 티타니아·실리카 소결막-실내조명하에서의 친수화

<331> 아나타제형 티타니아졸(STS-11)과 콜로이달 실리카졸(日産化學, "Snowtex 20")를 고형분 몰비로 80:20의 비율로 혼합하여, 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01) 표면에 스프레이코팅법에 의해 도포하고, 800℃의 온도로 1시간 소성하고, 티타니아와 실리카로 된 피막으로 피복된 시료를 얻었다. 피막의 막두께는 0.3 μ m이었다. 소성 직후 물과의 접촉각은 5° 이었다.

<332> 시료를 2주간 어두운 곳에 방치한 후의 물과의 접촉각은 14° 이었다.

<333> 백색 형광등을 사용하여 시료의 표면에 0.004mW/cm²의 자외선 조도로 1시간 자외선을 조사한 결과, 물과의 접촉각은 4° 로 되었다.

- <334> 따라서, 실내 조명하에서도 충분히 친수화되는 것을 알았다.
- <335> 실시예 29
- <336> 티타니아·실리카 소성막-실리카의 함유율
- <337> 아나타제형 티타니아졸(STS-11)과 콜로이달실리카졸(日産化學, "Snowtex 20")를 다른 비율로 혼합한 여러개의 현탁액을 조제하였다. 각 현탁액의 고형분에 대해 실리카의 물분율은 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%이었다. 각각의 현탁액 0.08g을 각각 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)의 표면에 각각 스프레이코팅법에 의해 균일하게 도포하고, 800℃의 온도로 1시간 소성하여, 티타니아와 실리카로 되는 피막으로 피복된 여러개의 시료를 얻었다.
- <338> 소성 직후 각 시료의 물과의 접촉각은 도 12의 그래프에 나타낸 바와 같다. 도 12의 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 실리카를 첨가하면 초기의 접촉각이 낮게되는 경향이 있다.
- <339> 또한, 8일간 어두운 곳에 방치한 후 물과의 접촉각을 도 13의 그래프에 나타내었다. 도 12의 그래프와 도 13의 그래프를 대비하면 알 수 있는 바와 같이, 실리카의 물분율이 10% 이상인 시료에서는 어두운 곳에 방치함으로 인한 친수성 상실이 작다.
- <340> 그후, BLB 형광등을 사용하여 시료의 표면에 0.03mW/cm²의 자외선 조도로 2일 간 자외선을 조사하였다. 조사 후 물과의 접촉각을 도 14의 그래프에 나타내었다. 티타니아에 실리카가 첨가되어 있는 경우에는, 자외선 조도에 의해 쉽게 친수성이 회복되는 것을 알 수 있다.
- <341> 그 후 다시 시료를 8일간 어두운 곳에 방치하고, 물과의 접촉각을 조사하였다. 결과를 도 15에 나타내었다. 티타니아에 실리카가 첨가되어 있는 경우에는, 자외선 조사후 어두운 곳에 방치하여도 친수성 상실이 작다는 것을 알았다.
- <342> 티타니아·실리카 소결막의 내마모성을 조사하기 위해, 연필 스크래치 시험을 실시하였다. 결과를, 도 16의 그래프에 나타내었다. 실리카의 물분율이 증가함에 따라서 내마모성이 증대하는 것을 알았다.
- <343> 실시예 30
- <344> 오니 시험
- <345> 아나타제형 티타니아졸(STS-11)과 콜로이달 실리카졸("Snowtex 20")과의 혼합물(고형분에 있어서 실리카의 비율이 10중량%)을 고형분 환산하여 4.5mg을 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)에 도포하고, 880℃의 온도에서 10분 소성하였다. 이 시료에, BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 자외선 조도로 3시간 자외선을 조사하여, 1번 시료를 얻었다. 1번 시료와 유약을 바른 타일(AB02E01)의 물과의 접촉각은 각각 0° 및 30° 이었다.
- <346> 황토 64.3 중량%, 소성된 관동 양토 점토 21.4 중량%, 소수성 카본블랙 4.8 중량%, 실리카 분말 4.8 중량%, 친수성 카본블랙 4.7 중량%를 함유한 분체 혼합물을 1.05g/ℓ의 농도로 물에 현탁시킨 슬러리를 조제하였다.
- <347> 45도로 경사시킨 1번 시료와 유약을 바른 타일(AB02E01)에 상기 슬러리 150ml를 흘리고 15분간 건조시키고, 이어서 증류수 150ml를 흘리고 15분간 건조시키고, 이 과정을 25회 반복하였다. 시험 전후의 색차 변화와 광택도 변화를 조사하였다. 광택도 측정은 일본공업규격(JIS) Z8741의 규정에 따라서 실시하고, 광택도 변화는 시험후의 광택도를 시험전의 광택도로 나누어 계산하였다. 결과를 표 8에 나타내었다.

[표 8]

	1번 시료	유약을 바른 타일(AB02E01)
물과의 접촉각(°)	0	30
색차 변화	0.7	5.6
광택도 변화(%)	93.4	74.1

- <349> 실시예 31
- <350> 물과의 접촉각과 자체정화성능 및 방오성능과의 관계
- <351> 여러 가지의 시료로 실시예 30과 동일한 오니 시험을 실시하였다. 조사한 시료는, 실시예 30의 1번 시료, 티타니아가 구리로 도핑된 2번 시료, 유약을 바른 타일(AB02E01), 아크릴 수지판, 폴리에스테르 수지를 매트릭스로 하는 인조대리석판(東陶器機, ML03) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)판이었다. 2번 시료는, 실시예 30의 1번 시료에, 구리농도 50 μmol/g의 아세트산구리 1수염의 수용액을 0.3g 스프레이코팅법에 의해 도포한 후, 건조시키고, BLB 형광등으로 0.4mW/cm²의 자외선 조도로 자외선을 10분간 조사하여 아세트산구리 1수염을 광환원석출시켜 얻었다. 오니 시험의 결과를 표 9에 나타내었다.

[표 9]

시료	물과의 접촉각(°)	색차 변화	광택도 변화(%)
1번 시료	0.0	0.7	93.4
2번 시료	4.0	2.0	81.5
유약을 바른 타일	19.4	4.6	68.3
아크릴수지판	50.9	4.5	69.3
인조대리석판	54.8	3.2	85.2
PTFE판	105.1	0.9	98.2

<353>

또한, 여러 가지 시료에 대해서 1개월간에 걸쳐서 실시에 23과 동일한 오염가속시험을 실시하였다. 사용한 시료는, 실시에 30의 1번 시료, 유약을 바른 타일(AB02E01), 아크릴수지판, 실시에 13과 동일한 방법으로 실리콘의 베이스 코팅으로 피복한 알루미늄판 및 PTFE판이었다. 가속시험의 결과를 표 10에 나타내었다. 표 10에 있어서, 색차변화는, 실시에 24와 동일하게 하여, 시료의 줄무늬 영역의 색차변화를 나타내었다.

[표 10]

시료	물과의 접촉각(°)	색차 변화
1번 시료	0.0	0.9
유약을 바른 타일(AB02E01)	19.4	1.5
아크릴 수지판	50.9	2.3
실리콘 피복판	90.0	4.2
PTFE판	105.1	7.8

<355>

이해를 쉽게하기 위해, 표 9와 표 10에 표시한 물과의 접촉각 및 색차 변화를 도 17의 그래프에 나타내었다. 도 17의 그래프에서, 곡선 A는 오염가속시험에 있어서 대기중의 카본블랙 등의 연소생성물이나 도시 먼지와 같은 오염에 의한 색차 변화와 물과의 접촉각과의 관계를 나타내고, 곡선 B는 오니시험에 있어서 오니에 의한 색차 변화와 물과의 접촉각과의 관계를 나타낸다.

<356>

도 17의 그래프를 참조하여, 곡선 A에서 잘 알 수 있는 바와 같이, 기재의 물과의 접촉각이 증가함에 따라서 연소 생성물이나 도시먼지에 의한 오염이 눈에 띄게 된다. 이것은, 연소생성물이나 도시먼지와 같은 오염물질은 기본적으로 소수성이고, 따라서, 소수성의 표면에 부착하기 쉽기 때문이다.

<357>

이에 대하여, 곡선 B는, 슬러지에 의한 오염은 물과의 접촉각이 20° 에서 50° 의 범위에서 피크값을 나타내는 것을 보여주고 있다. 이 것은, 양토, 토양 등의 무기물질은, 본래, 물과의 접촉각이 20° 내지 50° 정도의 친수성을 갖고, 유사한 친수성을 갖는 표면에 부착하기 쉽기 때문이다. 따라서, 표면을 물과의 접촉각이 20° 이하의 친수성으로 하거나, 또는 물과의 접촉각이 60° 이상으로 소수화시키면, 표면으로의 무기물질의 부착을 방지할 수 있는 것을 알 수 있다.

<358>

물과의 접촉각이 20° 이하로 되면 오니에 의한 오염이 감소하는 것은, 표면이 물과의 접촉각이 20° 이하의 고도의 친수성이 되면, 무기물질에 대한 친화성보다도 물에 대한 친화성폭이 높아져서, 표면에 우선적으로 부착하는 물에 의해 무기물질의 부착이 저해되는 것과 동시에, 부착한 또는 부착하고자 하는 무기물질이 물에 의해 쉽게 씻겨 내려가기 때문이다.

<359>

이상으로부터 건물 등의 표면에 소수성의 오염물질과 친수성의 오염물질이 모두 부착하지 않도록 하기 위해, 또는 표면에 퇴적된 오염이 강우에 의해 씻겨 내려 표면이 자체정화되도록 하기 위해서는, 표면의 물과의 접촉각이 20° 이하, 바람직하기로는 10° 이하, 더욱 바람직하기로는 5° 이하로 하면 좋은 것을 알았다.

<360>

실시에 32

<361>

티타니아·산화주석 소결막-유약을 바른 타일

<362>

아나타제형 티타니아졸(STS-11)과 산화주석졸(多木化學, 兵庫縣加古川市; 평균결정자 크기

3.5nm)를 다음표 11에 나타낸 여러 가지의 배합비(티타니아와 산화주석과의 합계에 대한 산화주석의 중량%)로 혼합하고, 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)의 표면에 스프레이 코팅법에 의해 도포하고, 750℃ 또는 800℃의 온도로 10분간 소성하여, 1번 내지 6번 시료를 얻었다. 2번 시료, 4번 시료, 5번 시료, 6번 시료에 대해서는, 소성 후에 또한 1중량%의 질산은 수용액을 도포하여 광환원석출시킴으로써 은을 도핑하였다. 또한, 유약을 바른 타일에 산화주석졸만 또는 티타니아졸만 도포하여 소성한 7번 시료 내지 9번 시료를 제조하였다. 7번 시료와 9번 시료에는, 소성 후에 또한 은을 도핑하였다.

<363>

각각의 시료를 1주간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 시료의 표면에 0.3mW/cm²의 자외선 조도로 3일간 자외선을 조사하고, 물과의 접촉각을 측정하였다. 결과를 표 11에 나타내었다.

[표 11]

시료	SnO ₂ 배합비 (중량%)	소성온도(℃)	Ag 첨가	물과의 접촉각(°)
1번	1	800	없음	0
2번	5	800	있음	0
3번	15	800	없음	0
4번	15	750	있음	0
5번	50	750	있음	0
6번	95	800	있음	5
7번	100	750	있음	8
8번	0	800	없음	11
9번	0	800	있음	14

<365>

표 11에서 알 수 있는 바와 같이, 티타니아만으로 피복된 8번 시료 및 9번 시료에 있어서는, 물과의 접촉각이 10°를 초과하고 있다. 이것은, 소성 중에 나트륨과 같은 알칼리 망 수식이온이 유약으로부터 티타니아 속으로 확산하여, 아나타제의 광촉매 활성을 저해했기 때문이다. 이 것에 비해서, SnO₂를 배합한 1 내지 6번 시료에 있어서는, 표면이 고도로 친수화 되어있다. 7번 시료에서 알 수 있는 바와 같이, 산화주석도 티타니아와 동일하게 반도체광촉매이며, 표면을 친수화하는 데에 효과가 있다. 이유는 명백하지 않지만, 이 실시예는, 티타니아에 산화주석을 첨가하면 알칼리 망 수식이온 확산의 영향을 극복할 수 있다는 것을 나타내고 있다.

<366>

실시예 33

<367>

티타니아 소결막과 확산방지층-유약을 바른 타일

<368>

테트라에톡시실란(Colcoat 판매, "Ethyl 28")을 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)의 표면에 스프레이 코팅법에 의해 도포하고, 약 20분간 약 150℃의 온도로 유지하여, 테트라에톡시실란을 가수분해와 탈수축중합하여, 무정형 실리카층을 유약을 바른 타일의 표면에 형성하였다.

<369>

다음에, 이 유약을 바른 타일의 표면에 아나타제형 티타니아졸(STS-11)을 스프레이코팅법에 의해 도포하고, 800℃의 온도에서 1시간 소성하였다.

<370>

이 시료와 비교하기 위해, 실시예 32의 8번 시료를 1주간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 시료의 표면에 0.3mW/cm²의 자외선 조도로 1일간 자외선을 조사하고, 물과의 접촉각을 측정하였다.

<371>

실시예 32의 8번 시료에서는 물과의 접촉각은 12°이었지만, 무정형 실리카층을 개재시킨 시료에서는, 물과의 접촉각이 3° 미만으로까지 친수화되었다. 무정형 실리카층은 유약중의 알칼리 망 수식이온의 확산을 방지하는 데에 효과적이라고 생각된다.

<372>

실시예 34

<373>

무정형 티타니아 소결막과 확산방지층-유약을 바른 타일

<374>

실시예 1과 동일한 방법으로, 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)의 표면에 먼저 무정형 실리카의 박막을 형성하고, 이어서, 그 위에 무정형 티타니아의 박막을 형성하였다. 이 타일을 500℃의 온도에서 소성하고, 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환하였다.

<375>

얻어진 시료를 수일간 어두운 곳에 방치한 후, BLB 형광등을 사용하여 0.5mW/cm²의 조도로 1일간 자외선을 조사하여 시료를 얻었다. 이 시료의 물과의 접촉각을 측정한 결과 0°이었다. 실시예 33과 동일

하게, 무정형 실리카층은 타일의 표면을 고도로 친수화하는데에 효과적이라고 생각된다.

- <376> 실시예 35
- <377> 유약을 바른 타일-기름 오염의 청정화성능
- <378> 실시예 30의 1번 시료의 표면에 올레인산을 도포하고, 타일표면을 수평자세로 유지하면서 타일을 수조에 채운 물속에 침지시킨 결과, 올레인산은 둥근 기름방울이 되고, 타일의 표면에서 방출되어 위로 떠올랐다.
- <379> 이 실시예도, 또한, 타일과 식기와 같은 도자기의 표면에 광촉매성 코팅을 형성하고, 자외선에 의해 광촉매를 여기하면, 도자기를 물에 담그거나 물로 적시는것만으로 기름으로 오염된 표면을 간단하게 청정화할 수 있다는 것을 보여주고 있다.
- <380> 실시예 36
- <381> 유리-기름 오염의 청정화성능
- <382> 실시예 1과 동일한 방법으로, 10cm 사각형의 소다석회 유리판의 표면에 우선 무정형 실리카의 박막을 형성하고, 이어서, 그 위에 무정형 티타니아의 박막을 형성하였다. 이 유리를 500℃의 온도에서 소성하여, 무정형 티타니아를 아나타제형 티타니아로 변환하였다.
- <383> 이 유리판의 표면에 올레인산을 도포하고, 유리판 표면을 수평자세로 유지하면서 유리판을 수조에 채운 물속에 침지시킨 결과, 올레인산은 둥근 기름방울이 되고, 유리판의 표면에서 방출되어 위로 떠올랐다.
- <384> 실시예 37
- <385> 유리-자체정화 성능 및 방오성능
- <386> 실시예 36의 시료를 1개월간에 걸쳐서 실시예 23과 동일한 오염가속시험을 실시하였다. 1개월 후에 눈으로 관찰한 결과, 줄무늬모양의 오염은 확인되지 않았다.
- <387> 실시예 38
- <388> 유약을 바른 타일-항균성 증강제(Ag 도핑)
- <389> 실시예 27과 동일한 방법으로, 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)의 표면에 티타니아와 실리카로 되는 피막을 형성하였다.
- <390> 다음에, 이 타일의 표면에 1중량%의 유산은 수용액을 도포하고, BLB 형광등을 사용하여 자외선을 조사하여 유산은을 광환원시켜 은을 석출하여, 티타니아가 은으로 도핑된 시료를 얻었다. 물과의 접촉각을 측정한 결과 0° 이었다.
- <391> 다음에, 이 타일에 대해 실시예 19와 같은 방법으로 항균성능을 조사한 결과, 대장균의 생존율은 10% 미만이었다.
- <392> 실시예 39
- <393> 유약을 바른 타일-항균성 증강제(Cu 도핑)
- <394> 실시예 27과 동일한 방법으로, 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)의 표면에 티타니아와 실리카로된 피막을 형성하였다.
- <395> 다음에, 이 타일의 표면에 1중량%의 아세트산구리 1수염 수용액을 도포하고, BLB 형광등을 사용하여 자외선을 조사하여 아세트산구리를 광환원시켜 은을 석출하여, 티타니아가 구리로 도핑된 시료를 얻었다. 물과의 접촉각을 측정한 결과 3° 미만 이었다.
- <396> 다음에, 이 타일에 대해 실시예 19와 같은 방법으로 항균성능을 조사한 결과, 대장균의 생존율은 10% 미만이었다.
- <397> 실시예 40
- <398> 유약을 바른 타일-광산화환원성 증강제
- <399> 실시예 27과 동일한 방법으로, 15cm 사각형의 유약을 바른 타일(AB02E01)의 표면에 티타니아와 실리카로된 피막을 형성하였다.
- <400> 다음에, 이 타일의 표면에 실시예 22와 동일한 방법으로 백금을 도핑하였다. 물과의 접촉각을 측정한 결과 0° 이었다.
- <401> 다음에, 실시예 20과 같은 방법으로 메틸머캅탄의 제거율을 계산한 결과, 98%이었다.
- <402> 실시예 41
- <403> 여기파장의 영향
- <404> 실시예 32의 8번 시료, 및 비교를 위해 티타니아 피복이 없는, 유약을 바른 타일(AB02E01)을 10일간 어두운 곳에 방치한 후, Hg-Xe 램프를 사용하여 다음 표 12의 조건에서 자외선을 조사하면서 물과의 접촉각의 시간적 변화를 계속하였다.

[표 12]

자외선 파장(nm)	자외선 조도(mW/cm ²)	프로톤 밀도 (프로톤/초/cm ²)
313	10.6	1.66×10^{10}
365	18	3.31×10^{10}
405	6	1.22×10^{10}

- <406> 측정결과를 도 18A 내지 도 18C에 나타내었다. 도 18A 내지 도 18C에서, 하얀점으로 나타낸 값은 실시예 32의 8번 시료의 물과의 접촉각을 나타내고, 검은점으로 나타낸 값은 티타니아 피복이 없는 유약을 바른 타일의 접촉각을 나타낸다.
- <407> 도 18C로부터 알 수 있는 바와 같이, 아나타제형 티타니아의 밴드갭 에너지에 상당하는 파장 387 nm보다 낮은 에너지의 자외선(387nm보다 긴 파장의 자외선)에서는, 자외선을 조사하여도 친수화가 일어나지 않는다.
- <408> 이에 대하여, 도 18A 및 도 18B에 나타낸 바와 같이, 아나타제형 티타니아의 밴드갭 에너지보다 높은 에너지의 자외선에서는, 자외선 조사에 따라서 표면이 친수화되는 것을 알 수 있다.
- <409> 이상의 것으로부터, 표면의 친수화는, 광반도체가 광여기되는 것에 밀접한 관련이 있는 것이 확인되었다.
- <410> 실시예 42
- <411> 광촉매 함유 실리콘으로 피복된 플라스틱판
- <412> 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(富士 Xerox, monochromatic PPC film for OHP, JF-001)에 실시예 18과 동일한 티타니아 함유 도료용 조성물을 도포하고, 110℃의 온도로 경화시켜, 티타니아 함유 실리콘으로 피복된 1번 시료를 얻었다.
- <413> 또한, 다른 PET 필름(JF-001)에 수성 폴리에스테르 도료(高松油脂 제조, A-124S)를 도포하고, 110℃의 온도에서 경화시켜, 프라이머 코팅을 형성하였다. 이 프라이머 코팅위에, 실시예 18과 동일한 티타니아 함유 도료용 조성물을 도포하고, 110℃의 온도에서 경화시켜, 2번 시료를 얻었다.
- <414> 또한, 폴리카보네이트(PC)판에 실시예 18과 동일한 티타니아 함유 도료용 조성물을 도포하고, 110℃의 온도에서 경화시켜, 3번 시료를 얻었다.
- <415> 또한, 다른 폴리카보네이트판에 수성 폴리에스테르 도료(A-124S)를 도포하고, 110℃의 온도에서 경화시켜, 프라이머 코팅을 형성한 후, 실시예 18과 동일한 티타니아 함유 도료용 조성물을 도포하고, 110℃의 온도에서 경화시켜, 4번 시료를 얻었다.
- <416> 1번 내지 4번 시료 및 PET필름(JF-001)과 폴리카보네이트판에 BLB 형광등을 사용하여 0.6mW/cm²의 조도로 자외선을 조사하면서, 시료 표면의 물과의 접촉각의 시간적 변화를 측정하였다. 결과를 표 13에 나타내었다.

[표 13]

시료	조사 전	1일 후	2일 후	3일 후	10일 후
1번	71°	44°	32°	7°	2°
2번	73°	35°	16°	3°	2°
3번	66°	55°	27°	9°	3°
4번	65°	53°	36°	18°	2°
PET	70°	72°	74°	73°	60°
PC	90°	86°	88°	87°	89°

- <418> 표 13으로부터 알 수 있는 바와 같이, 자외선 조사에 의해 시료 표면이 친수화되고, 약 3일후에는 표면이 초친수화되어 있다. 실시예 14에 관련하여 상기한 바와 같이, 티타니아 함유 실리콘층의 실리콘

큰 분자의 규소원자에 결합한 유기기가 광여기에 의한 광촉매작용에 의해 수산기로 치환되었기 때문이라고 생각된다.

<419> 주지한 바와 같이, $0.6\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조도는, 지표에 쬘이는 태양광에 함유된 자외선의 조도와 거의 같다. 따라서, 티타니아 함유 실리콘의 도막을 단순히 태양광에 노출하는 것만으로도 초친수화를 달성할 수 있다는 것이 주목된다.

<420> 실시예 43

<421> 광촉매 함유 실리콘의 내후시험

<422> 실시예 13의 1번 시료(실리콘 피복 알루미늄 기판)와 2번 시료(티타니아 함유 실리콘 도막으로 피복된 알루미늄 기판)를 내후시험기(Suga Testing Instruments 제조, WEL-SUN-HC)를 사용하여, 카본 아크등에 의해 광조사를 하면서, 60분중 12분 동안 비를 분무하고, 온도 40°C 의 조건에서 내후시험을 실시하였다. 내후성은, 광택유지율(초기광택도에 대한 시험후의 광택도의 100분율)로 평가하였다. 시험결과를 표 14에 나타내었다.

[표 14]

시료	500시간	1000시간	3000시간
1번 시료	91	95	90
2번 시료	99	100	98

<424> 표 14에서 알수 있는 바와 같이, 광택유지율은 티타니아의 유무에 상관없이 거의 동등하였다. 이것은, 티타니아의 광촉매 작용에 의해 실리콘의 주사슬을 구성하는 실록산 결합은 파괴되지 않는 것을 나타내고 있다. 따라서, 실리콘 분자의 규소원자에 결합한 유기기가 수산기로 치환되어도, 실리콘의 내후성에는 영향이 없다고 생각된다.

<425> 이상에서 본 발명의 특정한 실시예에 대해서 기재하였지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니고, 여러 가지 수정과 변경을 실시할 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 용도 이외의 여러 가지 분야에 응용할 수 있다. 예를 들면, 물속에서 표면으로의 기포의 부착을 방지하기 위해 초친수화된 표면을 이용할 수 있다. 또한, 초친수화된 표면은, 균일한 수막을 형성, 유지하기 위하여 이용할 수 있다. 또한, 초친수성의 광촉매성 코팅은 생체에 대해 친화성이 우수하기 때문에, 콘택트렌즈, 인공장기, 카테테르(catheter), 항혈전재료 등의 의료분야에 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

태양광 또는 $0.001 \sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선하에서 사용되는 방담 부재로

기재와

상기 기재의 표면에 접합된 광촉매성 반도체재료를 함유해서 되는 광촉매층을 갖고,

상기 광촉매성 반도체재료가 태양광 또는 $0.001 \sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선에 의한 광여기에 따라서 상기 부재의 표면을 물과의 접촉각으로 환산해서 10° 이하의 친수성으로 되게 하고, 이것에 의해 부착한 수분 응축수 및/또는 물방울에 의해서 부재 표면이 흐리거나 또는 희미한 것이 없는 방담 부재.

청구항 2

태양광 또는 $0.001 \sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선하에서 사용되는 자기정화성 부재로

기재와

상기 기재의 표면에 접합된 광촉매성 반도체재료를 함유해서 되는 광촉매를 갖고,

상기 광촉매성 반도체재료가 태양광 또는 $0.001 \sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선에 의한 광여기에 따라서 상기 부재의 표면을 물과의 접촉각으로 환산해서 20° 이하의 친수성으로 되게 하고,

때때로 강우 또는 유수에 노출되어, 그 결과 표면의 부착되적물 및/또는 오염물이 씻겨내려가 표면이 청정화되는 자기정화성 부재.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 부재의 표면이 물과의 접촉각으로 환산해서 5° 이하의 수습윤성을 나타내는 방담 부재.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 부재의 표면이 물과의 접촉각으로 환산해서 0° 이하의 수습윤성을 나타내는 방담 부재.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 광촉매성 반도체 재료가 TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , 및 Fe_2O_3 으로 되는 군으로부터 선택되는 것인 방담 부재.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 광촉매층이 SiO_2 또는 실리콘을 또한 함유해서 되는 것인 방담 부재.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 광촉매층이 그의 표면에 또한 보호층을 가져서 되는 방담 부재.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 광촉매층이 Ag, Cu, 또는 Zn을 또한 함유해서 되는 것인 방담 부재.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 광촉매층이 Pt, Pd, Rh, Ru, Os, 또는 Ir를 또한 함유해서 되는 것인 방담 부재.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 기재가 알칼리망 수식 이온을 함유하는 유리로부터 되고, 상기 기재와 상기 광촉매층과의 사이에 상기 이온이 기재로부터 상기 광촉매층 중에서 확산하는 것을 방지하기 위한 박막이 형성되어서 되는 방담 부재.

청구항 11

제 1항에 있어서, 거울 또는 창유리인 방담 부재.

청구항 12

제 2항에 있어서, 상기 부재의 표면이 물과의 접촉각으로 환산해서 10° 이하의 수습윤성을 나타내는 자기정화성 부재.

청구항 13

제 2항에 있어서, 상기 부재의 표면이 물과의 접촉각으로 환산해서 5° 이하의 수습윤성을 나타내는 자기정화성 부재.

청구항 14

광촉매성 반도체재료를 적어도 함유해서 되는 코팅조성물을 기재의 표면에 피복해서 광촉매층을 형성하는 공정을 포함해서 되는 제 1항에 기재된 방담 부재의 제조방법.

청구항 15

광촉매성 반도체재료를 적어도 함유해서 되고, 기재에 도포해서 사용되는 제 1항에 기재된 방담 부재를 제조하기 위한 코팅조성물.

청구항 16

기재의 표면을 방담성으로 하는 방법으로,

그 표면에 광촉매성 반도체 재료를 함유해서 되는 광촉매층을 피복한 기재를 준비하고, 태양광 또는 $0.001 \sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$ 이 자외선에 의한 광여기에 따라서, 상기 부재의 표면을 물과의 접촉각으로 환산해서 10° 이하의 친수성으로 되게 하는 공정을 포함해서 되는 방법.

청구항 17

제 2항에 있어서, 상기 부재의 표면이 물과의 접촉각으로 환산해서 0° 이하의 수습윤성을 나타내는 자기정화성 부재.

청구항 18

제 2항에 있어서, 상기 광촉매성 반도체 재료가 TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , 및 Fe_2O_3 으로 되는 군으로부터 선택되는 것인 자기정화성 부재.

청구항 19

제 2항에 있어서, 상기 광촉매층이 SiO_2 또는 실리콘을 또한 함유해서 되는 것인 자기정화성 부재.

청구항 20

제 2항에 있어서, 상기 광촉매층이 그의 표면에 또한 보호층을 가져서 되는 것인, 자기정화성 부재.

청구항 21

제 2항에 있어서, 상기 광촉매층이 Ag, Cu, 또는 Zn을 또한 함유해서 되는 것인 자기정화성 부재.

청구항 22

제 2항에 있어서, 상기 광촉매층이 Pt, Pd, Rh, Ru, Os, 또는 Ir을 또한 함유해서 되는 것인 자기정화성 부재.

청구항 23

제 2항에 있어서, 상기 기재가 알칼리망 수식 이온을 함유하는 유리로부터 되고, 상기 기재와 상기 광촉매층과의 사이에 상기 이온이 기재로부터 상기 광촉매층 중으로 확산하는 것을 방지하기 위한 박막이 형성되어서 되는 자기정화성 부재.

청구항 24

제 2항에 있어서, 창유리, 타일, 운송수단의 외장 또는 도장, 또는 건물의 외벽재 또는 내벽재인 자기정화성 부재.

청구항 25

광촉매성 반도체재료를 적어도 함유해서 되는, 기재에 도포해서 사용되는 제 2항에 기재된 자기정화성 부재를 제조하기 위한 코팅조성물.

청구항 26

광촉매성 반도체재료를 적어도 함유해서 되는 코팅조성물을 기재의 표면에 피복해서 광촉매층을 형성하는 공정을 포함해서 되는 제 2항에 기재된 자기정화성 부재의 제조방법.

청구항 27

기재의 표면을 자기정화성으로 하는 방법으로,

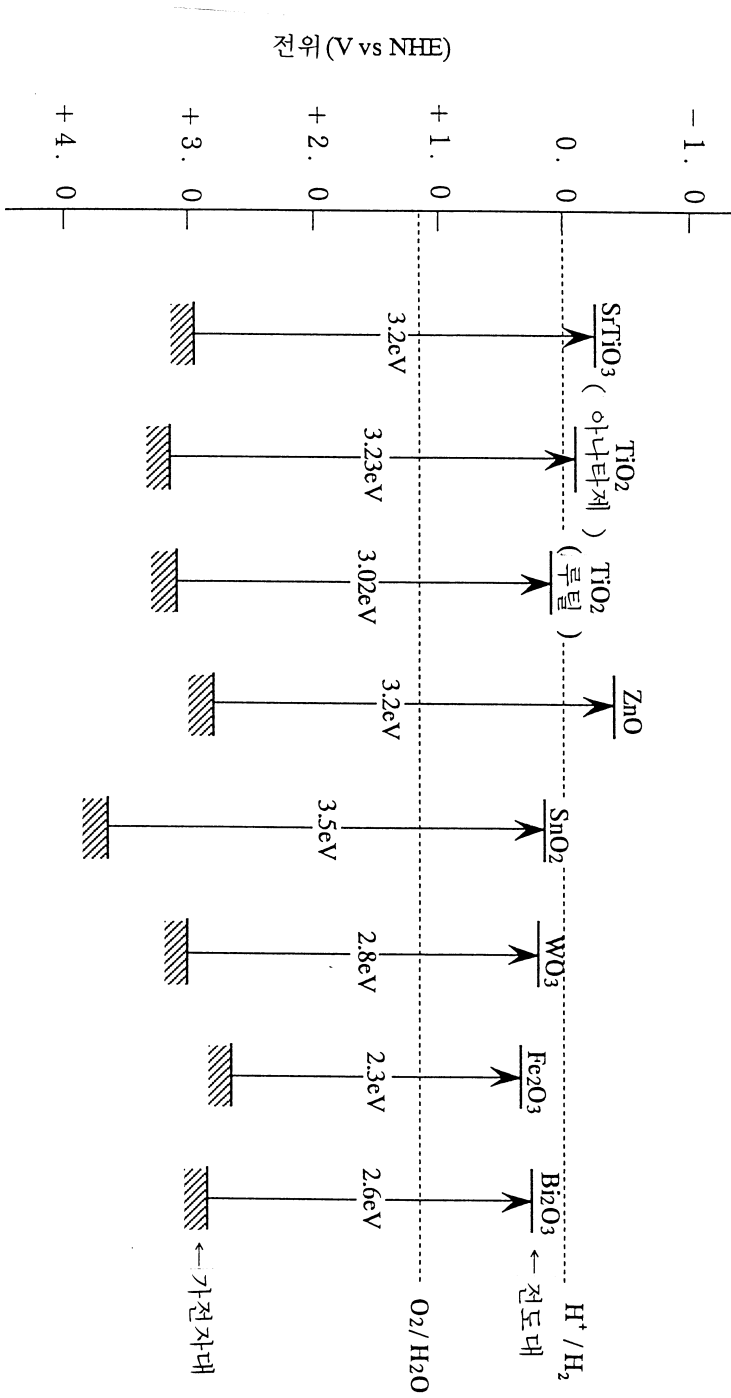
그 표면에 광촉매성 반도체 재료를 함유해서 되는 광촉매층을 피복한 기재를 준비하고, 태양광 또는 $0.001 \sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선에 의한 광여기에 따라서, 상기 부재의 표면을 물과의 접촉각으로 환산해서 20° 이하의 친수성으로 되게 하는 공정을 포함해서 되는 방법.

요약

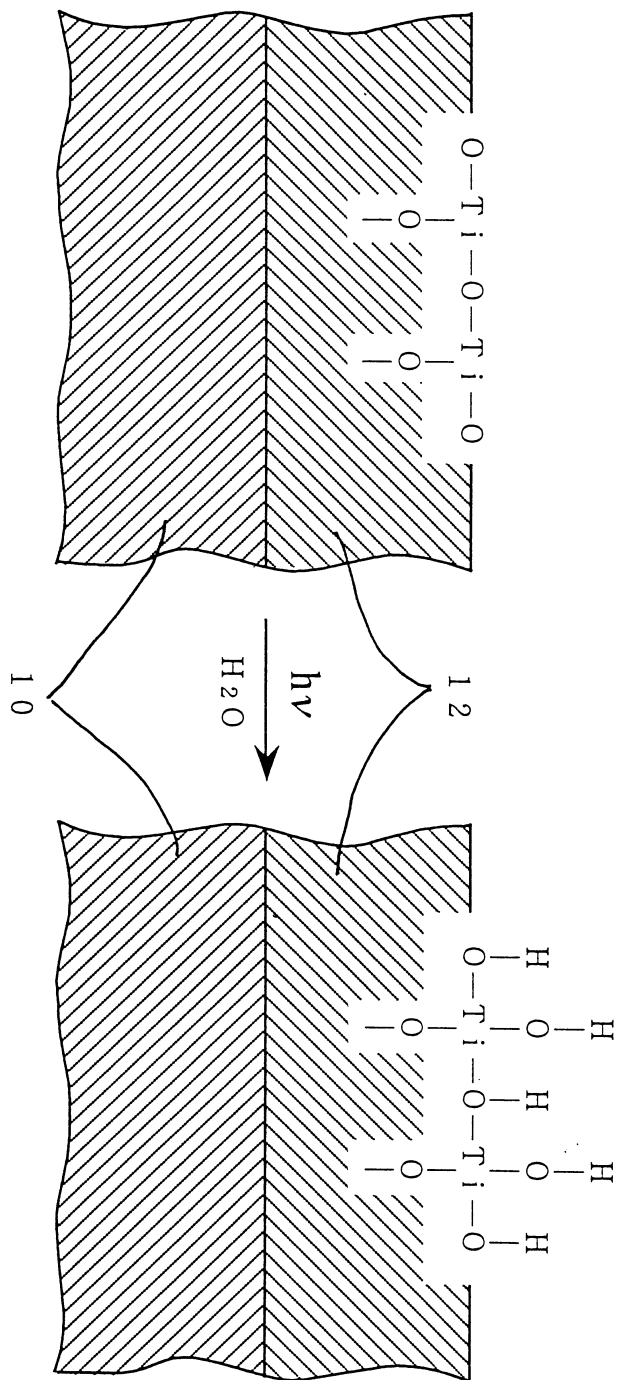
기재의 표면은 반도체 광촉매로 되는 내마모성의 광촉매성 코팅에 의해 피복된다. 광촉매의 밴드 갭 에너지보다 높은 에너지의 파장을 갖는 빛을 조사하면, 표면에 물이 수산기(OH^-)의 형태로 화학흡착되어, 광촉매성 코팅의 표면은 고도의 친수성을 나타낸다. 어떤 태양에 있어서는, 거울, 렌즈 또는 창유리의 표면은 광촉매성 코팅에 의해 피복되어, 고도의 방담성을 발휘한다. 다른 태양에 있어서는, 광촉매성 코팅에 의해 피복된 물품은 옥외에 배치되어, 고도로 친수성인 표면은 강우에 의해 자기정화된다. 또 다른 태양에 있어서는, 광촉매성 코팅에 의해 피복된 물품을 물속에 침지시키고, 물로 세척하거나, 또는 물로 적시면, 기름 오염이 방출되어 세제를 사용하지 않고 쉽게 세정된다.

대표도**도2A****도면**

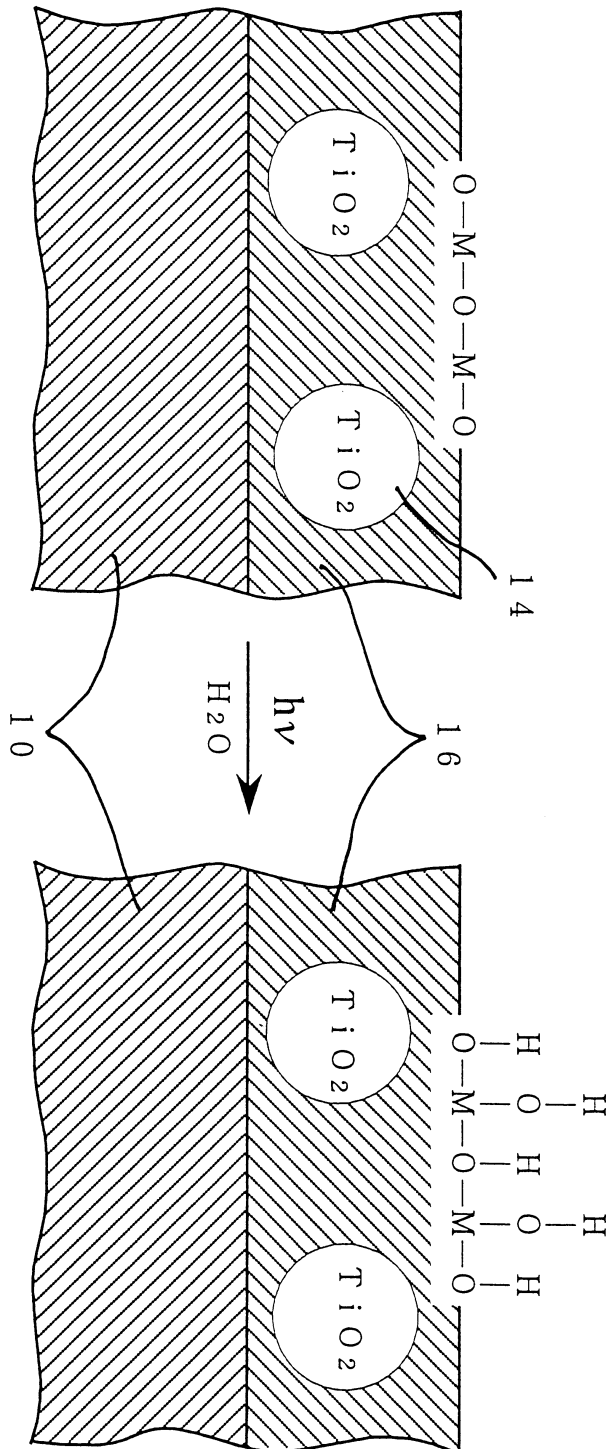
도면1



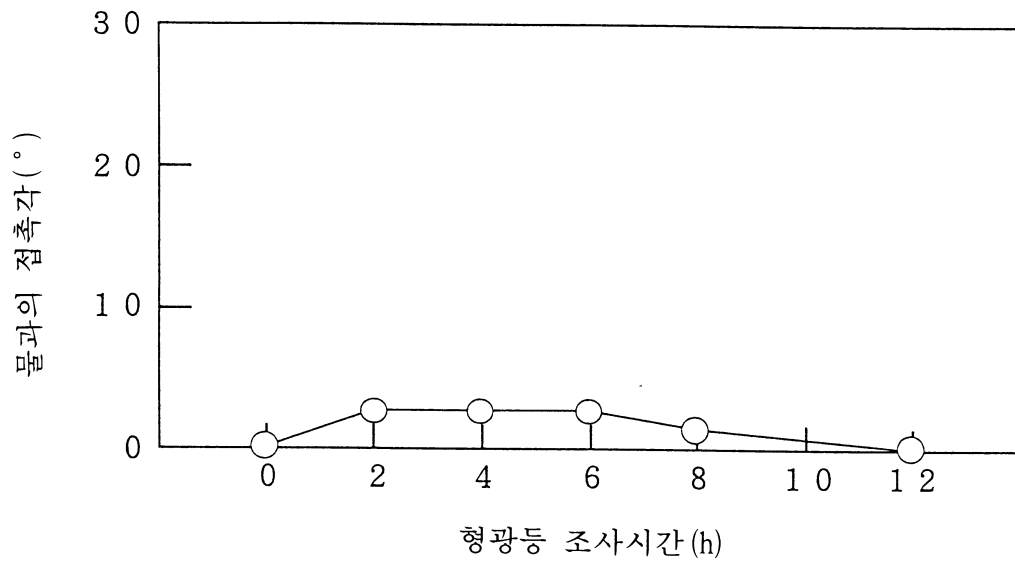
도면2A



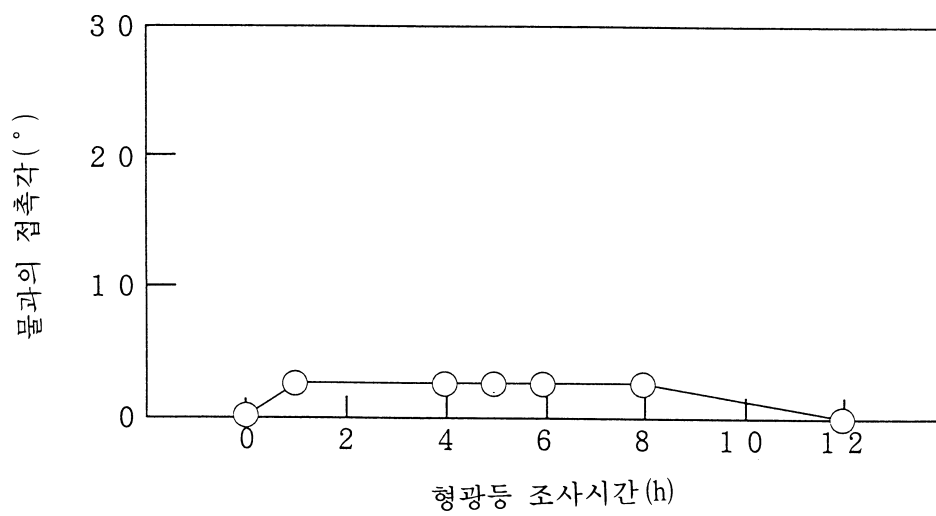
도면28



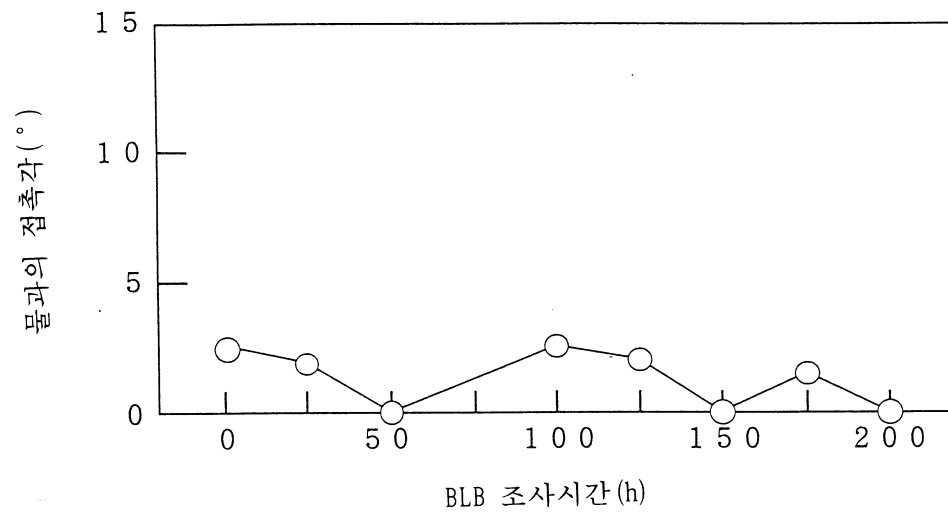
도면3



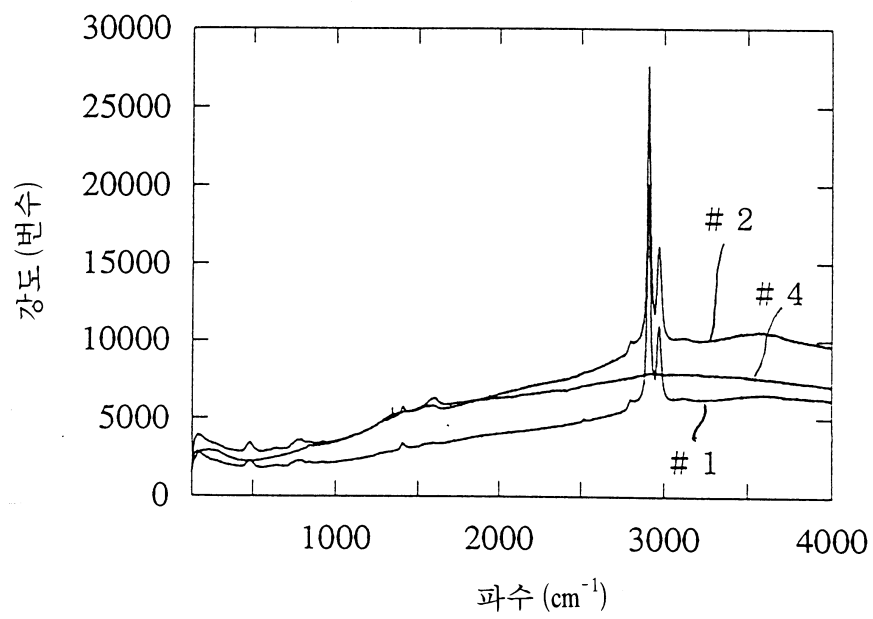
도면4



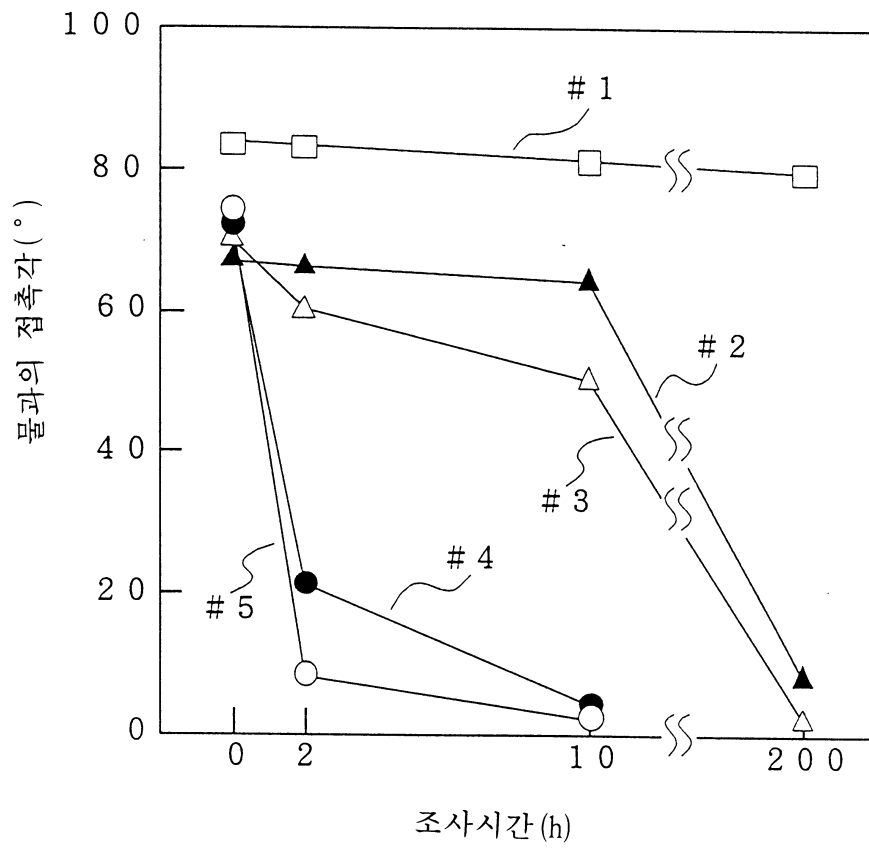
도면5



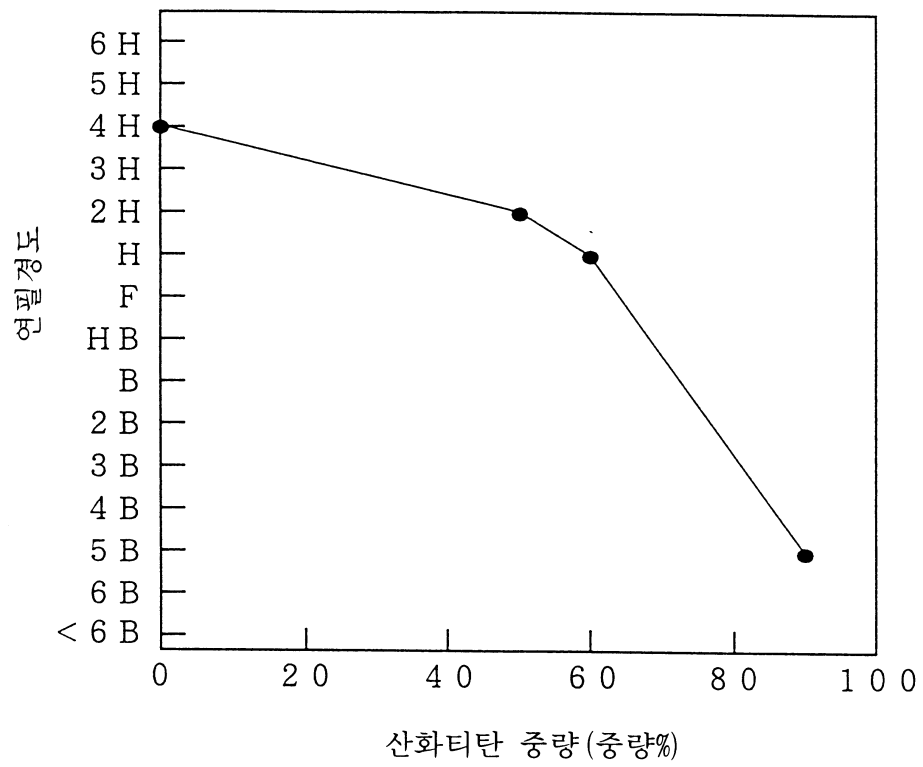
도면6



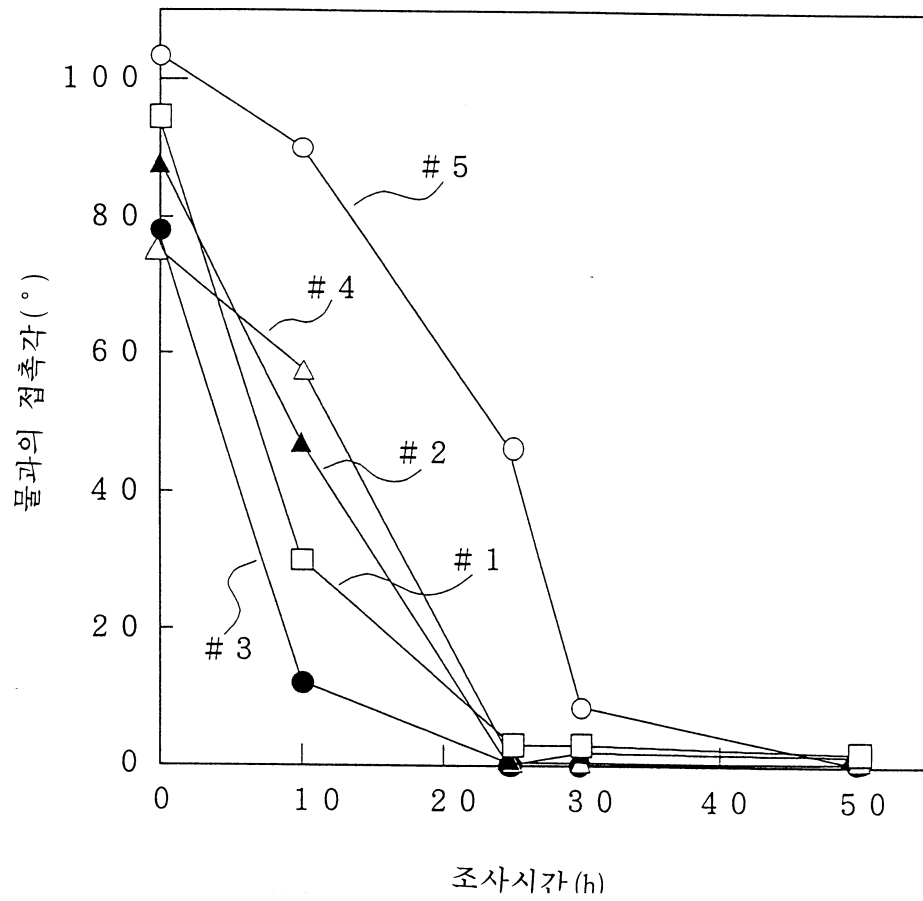
도면7



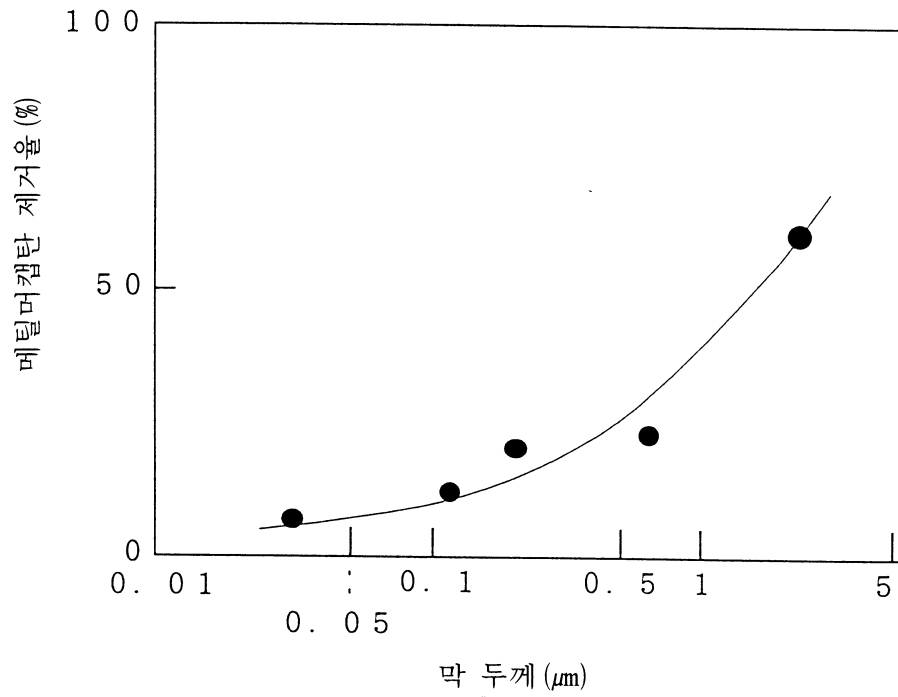
도면8



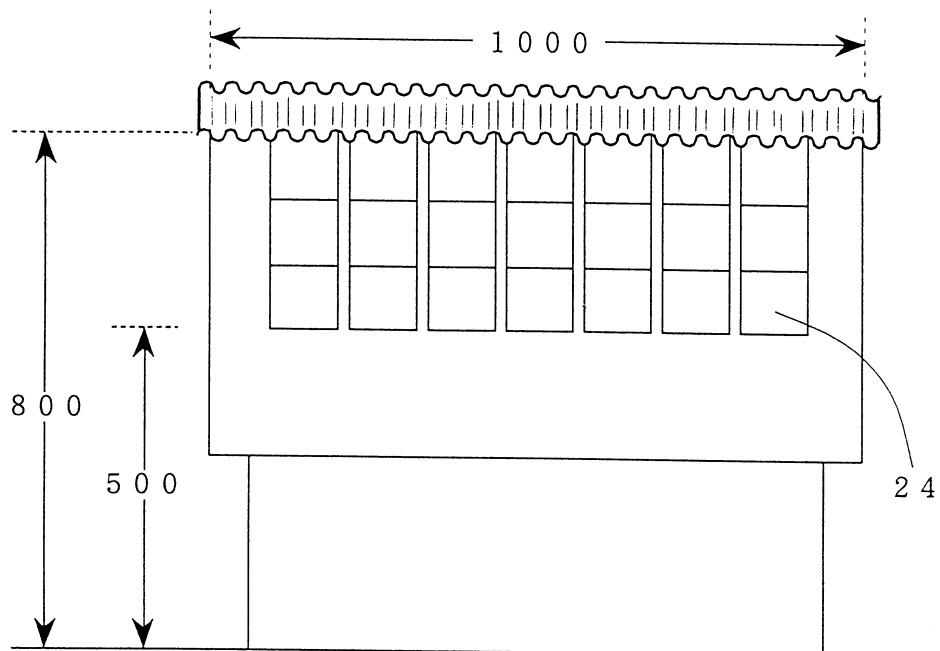
도면9



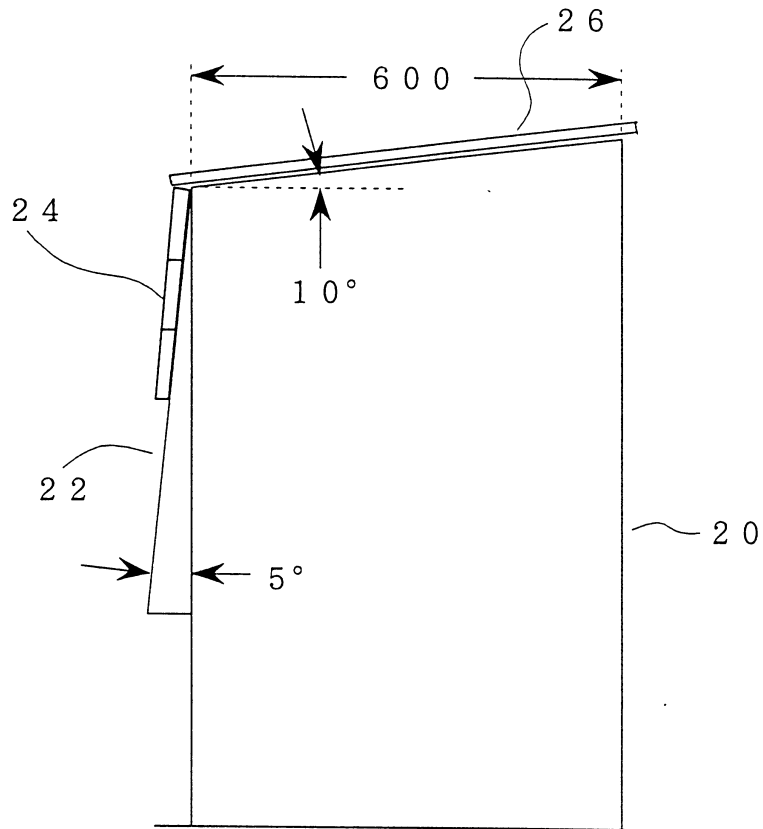
도면10



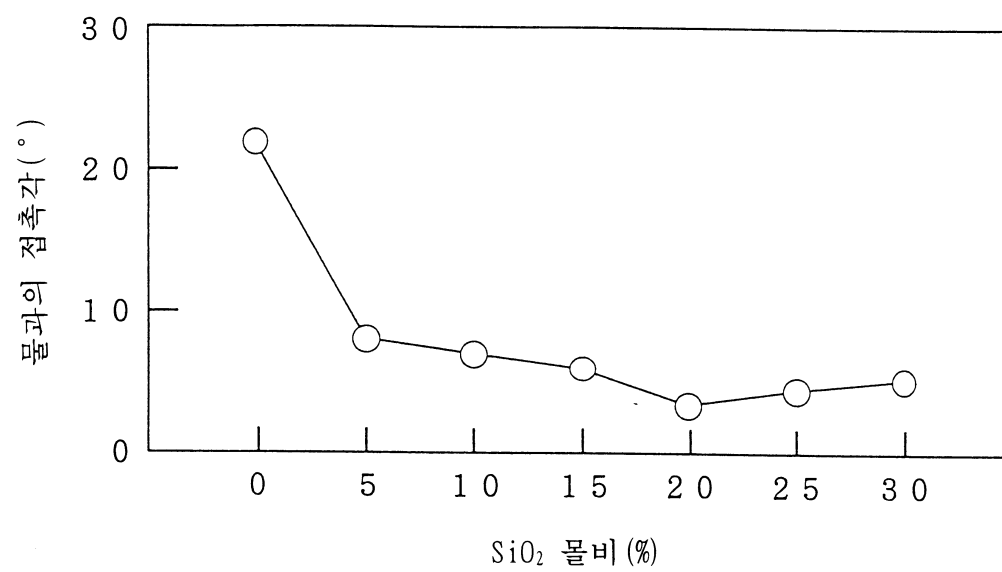
도면11A



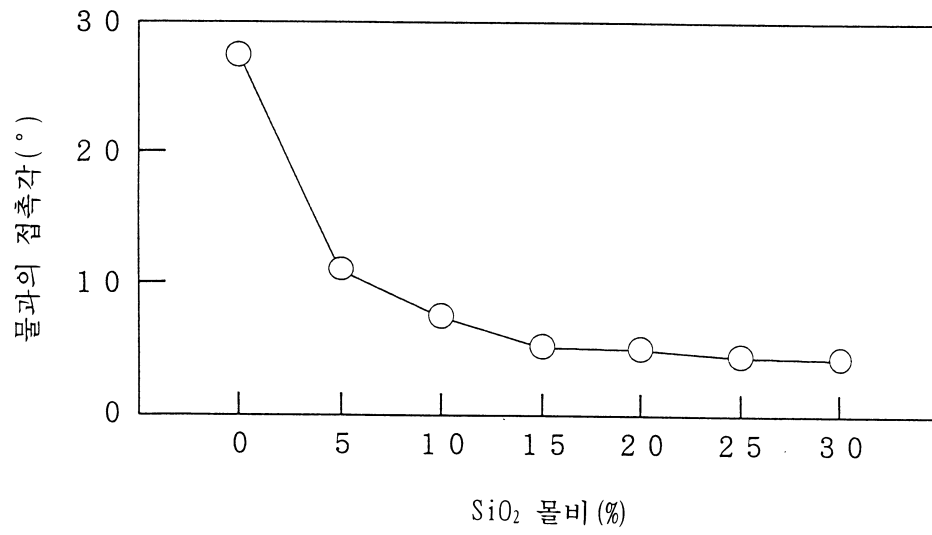
도면11B



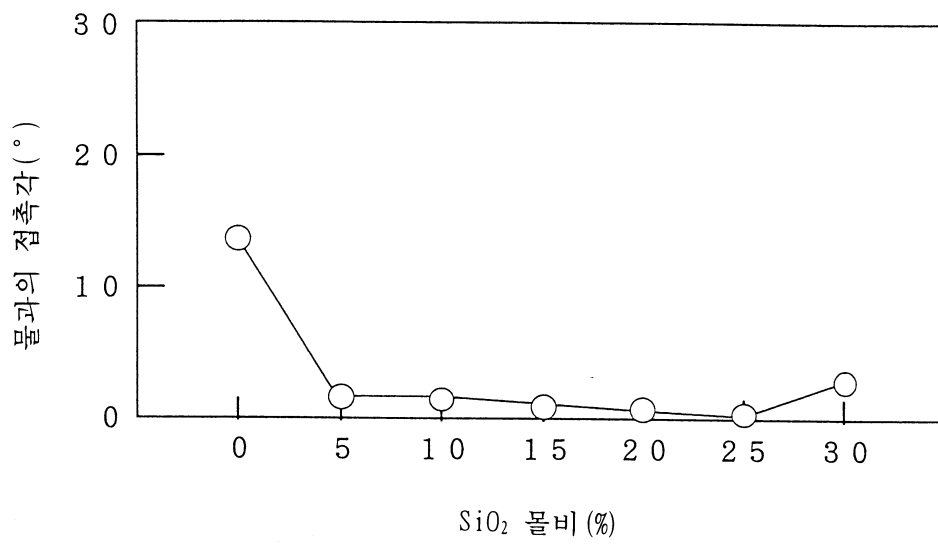
도면12



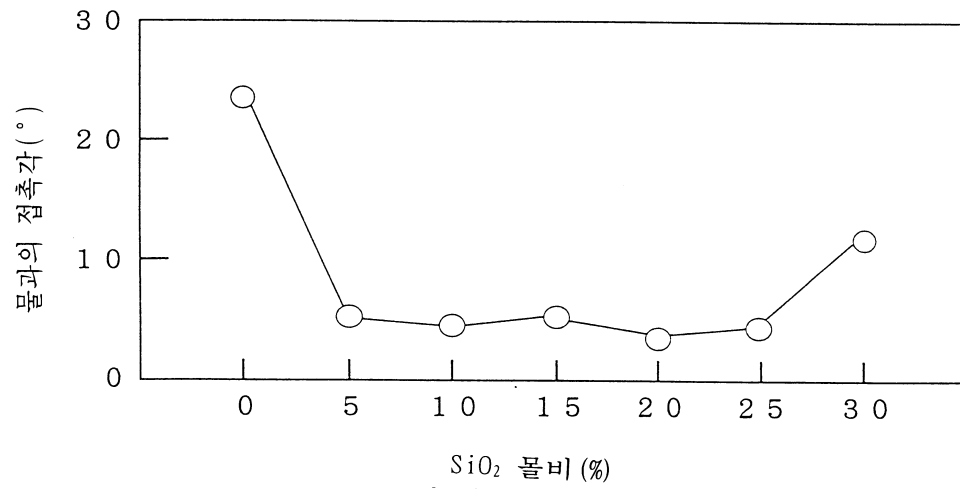
도면13



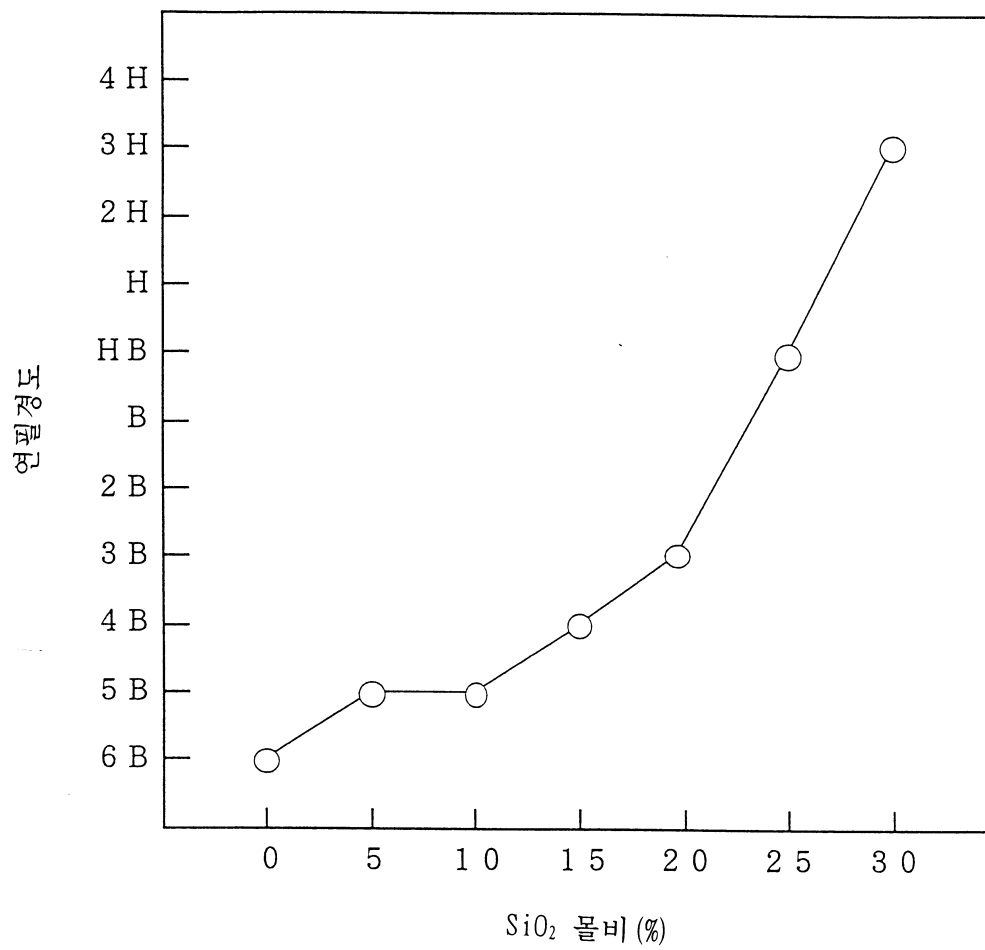
도면14



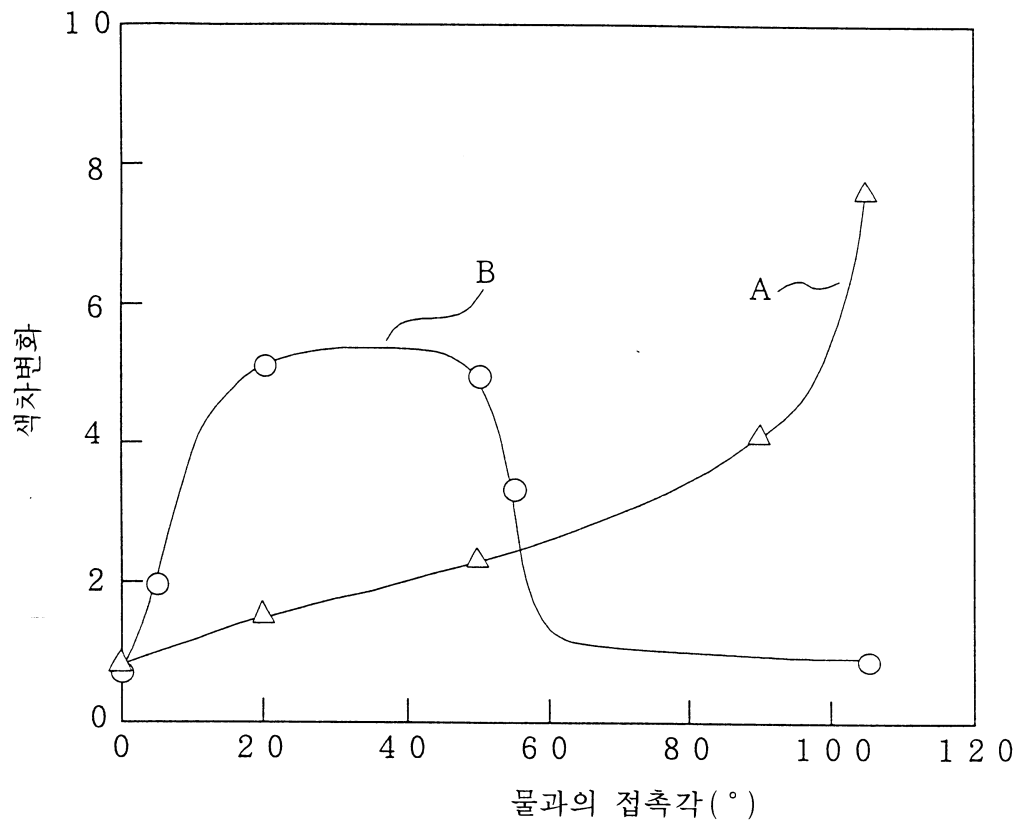
도면15



도면16

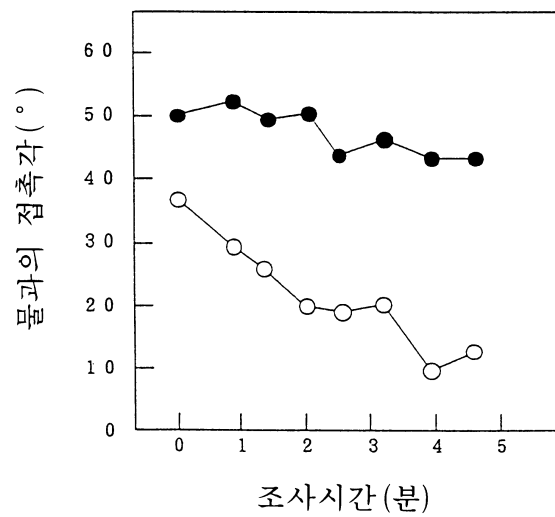


도면 17



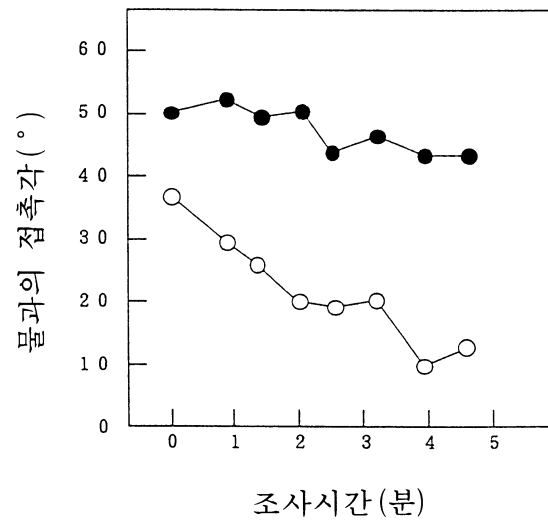
도면 18A

(313 nm)



도면 18B

(365 nm)



도면 18C

(405 nm)

