

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> D21H 27/00	(11) 공개번호 특2000-0000069	(43) 공개일자 2000년01월15일
(21) 출원번호 10-1999-0037009		
(22) 출원일자 1999년09월01일		
(71) 출원인 임한철	서울특별시 서초구 서초동 1567-5 한림빌딩 701호	
(72) 발명자 임한철	서울특별시서초구서초4동금호아파트다동903호	
	선주남	
	전라남도목포시영해동1-1번지6/2	
	강성훈	
	서울특별시송파구삼전동168-11	
	임한철	
	서울특별시서초구서초동1567-5한림빌딩701호	

**심사청구 : 있음**

**(54) 이산화티탄을 이용한 탈취, 항균 기능을 갖는 벽지 및 커튼지 및 액자표면 유리 개발**

**요약**

본 발명은 주거환경 개선을 위한 것으로 특히 주택 공간에서 발생하는 악취 및 실내공기 정화를 위해 이산화티탄(광촉매)을 벽지 또는 커튼지 및 액자 등 표면 유리상에 코팅시켜 이 광촉매가 형광등과 같은 광원이나 햇볕 같은 빛을 받아 실내 공기 중에 있는 악취 성분이나 유해성분을 분해하여 실내 공기를 정화시키고자 하는데 그 목적이 있다.

그래서 본 발명에서는 이산화티탄(광촉매) 분말 또는 액상을 접착제 이용 이산화티탄 분말을 벽지, 커튼지 및 유리 표면에 코팅시키는 방법이나, 이산화티탄 용액에 벽지나 커튼지를 침지시킨 후 접착제 등으로 고정화시키는 방법으로 이산화티탄이 함유한 벽지 및 커튼지 제조방법에 관한 것으로 좀더 상세하게는 물 100 중량부에 0.5~5%의 폴리비닐알코올(PVA)를 넣어 80~90℃에서 녹인 후 실온으로 냉각시킨 후 이것을 기존의 벽지에 열계 코팅 시킨 후, 이산화티탄 미분말을 그 위에 골고루 뿌려 고착시키는 방법을 하였다. 또한 커튼천 등에는 이산화티탄을 물에 분산시킨 용액에 침지시켜 섬유에 흡착시킨 후 0.5~2%(w/w) PVA 수용액으로 그 위에 살포시켜 TiO<sub>2</sub> 가 섬유상에 고착하도록 하며 이산화티탄이 함유한 벽지 및 커튼지를 제조하였다.

또한 티타늄-이소프로필레이트(TIPT)을 에탄올에 용해시킨 후 이것을 졸용액으로 만들어 유리판 또는 관 위에 코팅시켜 액자 표면과 같은 유리장식물에 사용함으로써 하고, 여기에 코팅된 광촉매가 빛과 반응하여 냄새 제거 및 항균 및 살균 작용을 하게 제조하였다.

이와 같이 벽지나 커튼천 및 유리 표면에 이산화 티탄을 고정화시킨 것을 가지고 냄새, 곰팡이 제거실험을 행한 결과 냄새 제거가 됐으며, 또한 이산화티탄을 벽지나 커튼지에 코팅시킨 경우 하절기 벽이나 커튼지에 곰팡이가 발생하는 것을 막는 항균작용도 있는 것으로 알려졌다.

**색인어**

벽지, 이산화티탄(광촉매), 커튼지, 유리판, 포름알데하이드, 가스크로마토그래피, Endo배지, YM배지, Nutrient배지, MRSA(황색 포도상 구균)

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 실내 공간의 공기 정화에 관한 것으로, 특히 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)을 이용한 물리적 방법으로 공기

중의 냄새 성분을 분해하고, 공기 중의 균 등을 살균시켜 줌으로 해서 공기를 정화시키는 것에 관한 것이다.

종래의 방법으로는 활성탄 등을 이용 이것들이 갖는 미세구조 (Micro Pore)의 모세관에 의해 냄새 분자를 흡착시키는 방법 등이 있었으며 시설 초기에는 냄새 제거가 가능하나, micro pore에 냄새 분자가 가득 차면 더 이상 냄새 분자를 흡착시키지 못하는 단점이 있어 자주 활성탄을 교환해 주어야 하는 번거로움과 그로 인한 유지비가 많이 든다는 단점을 갖고 있었다.

또한 주택 실내에 촛불, 가스 불꽃 등을 이용 공기 중의 냄새 분자를 태우는 방법 등이 있는데 이것 역시 작업 과정이 번거롭고, 화재 및 실내 온도조절 등에 문제점을 내포하고 있다.

또 오존 등에 의한 공기 산화법, 향수 등을 이용 실내 악취 등을 마스킹 시키는 방법 등이 있으나, 관리 유지비나 일시적인 냄새 제거 방법일 뿐 영구적 방법은 아닌 것으로 알려지고 있다.

본 발명에서는 이산화티탄(광촉매)이 빛을 받아 전위를 일으켜 그 전위 차에 의해 공기 중의 향균(抗菌), 탈취(脫臭) 등의 기능을 갖고 있는 것으로 알려지고 있다. 그 예로서 MRSA(황색 포도상구균)가 병원 내에 감염되어 인명에 손상시키는데 병원내 감염을 막기 위해 TiO<sub>2</sub>가 함유된 타일을 제조하여 병원내 벽, 바닥 등에 시공하여 MRSA균 번식을 억제했다는 보고가 되어지고 있다.<sup>1)</sup> 이 방법은 타열에 광촉매를 코팅시킨 것으로 광촉매(TiO<sub>2</sub>)를 분말 그대로 코팅이 안되고 TiO<sub>2</sub>를 겔-졸 법에 의해 액상으로 코팅시키므로 많은 코팅 비용이 소모되고 타일이라는 세라믹 위에 코팅하므로 monolayer상으로 코팅되므로 광촉매의 비표면적이 작아 촉매 기능(냄새, 향균...)이 미약하다는 결점을 갖고 있다. 또 TiO<sub>2</sub>와 활성탄 등의 흡착제와 섞어서 부직포 중에 봉입시켜 탈취를 시도<sup>2)</sup> 하는 보고 등이 있다. 이 방법 역시 TiO<sub>2</sub>가 다공성 활성탄 틈에 끼어 빛을 받을 수 없어 광반응이 일어나지 않아 단순 활성탄에 의한 탈취, 향균 수준의 기능만 나타내고 있다. 이와 같은 TiO<sub>2</sub>에 실내 공간의 미약한 자외선이 에너지 적으로는 미약하지만, 그 光子 하나 하나가 갖고 있는 에너지는 높아, 400nm의 광자가 갖는 에너지는, 열에너지로 환산하면 30,000℃에 이르기 때문에, 광에너지가 낮은 경우에도 분해 대상물에 탈취, 향균 등 적용이 가능하다고 보고되고 있다.

### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

한편 최근 들어 주거 생활수준의 향상과 더불어, 실내의 환경 문제가 주목되어 지고 있다. 그러므로 인간 생활에서 발생하는 냄새, 특히 신건축의 보급과 더불어 이것에서 발산하는 化學物質(접착제 냄새, ...), 기름냄새, 세균등 저농도 이지만 이러한 오염 물질의 제거가 절실히 요구되어지고 있다. 또한 지하에 설치된 실내 공간에서는 이와 같은 냄새 제거, 세균 제거 등이 더욱더 요구되어 지고 있는 실정이다. 그래서 본 발명에서는 에너지가 적게 들면서 물리적인 방법으로 이와 같은 문제점을 해소시킬 수 있는 방법으로 광촉매(이산화티탄)를 이용하여 탈취, 향균 용도로 사용하고자 한다.

좀 더 자세히 광촉매를 이용한 부분을 언급한다면 광촉매 표면을 micro level로 제어하여, 촉매 표면적을 크게 하여 줌으로 해서 해서 촉매 활성이 높은 광촉매 제작이 가능하여질 것으로 생각되어져, 실리카 matrix를 micro level로 多孔質化하기 위해 티탄 아르코시드를 이용해 겔-졸 반응 용액계에 유리 상에 코팅시킨 후, 피박을 만든 후 이것을 소성 함으로 해서 다공질 TiO<sub>2</sub> 박막이 만들어지는데 이때 상대 습도를 10% 이하로 유지하여야 하며, 끌어올리는 속도를 조절할 수 있어야 하며 dip용액으로부터 유리기판을 끌어올리면 티탄 알코시드가는 백색 불투명으로 되어지지 않고 투명한 박막으로 형성되어 진다.

이와 같이 만들어진 투명한 광촉매는 여러 방면에 널리 사용되어질 것이다.

본 발명의 첫 번째 목적을 광촉매(이산화티탄)을 벽지, 커튼 또는 액자의 유리 부분에 박막 또는 분말을 코팅시켜, 태양 광선 및 형광등 등 실내 빛을 이용하여 실내 공기 중에 함유되어 있는 냄새 성분 및 균 등이 광촉매에 닿는 순간 빛에 의한 에너지를 이용 산화 반응을 일으켜 냄새 분자는 파괴되고, 균들은 산화 반응을 일으켜 살균 되어지는 성질을 이용한 것이다.

좀 더 자세한 설명을 하면 앞에서 언급한 바와 같이 티탄 아르코시드를 이용 액자, 거울 등 유리 표면에 투명 박막으로 코팅시켜 이것을 550℃이상으로 열처리 시켜 이산화티탄의 구조가 아나타제 상태로 한 뒤 상온으로 냉각시킨 후 사용한다.

또 벽지나 커튼에는 광촉매(이산화티탄) 미분말을 PVA 또는 아크릴 에멀존 수지 등과 같이 표면에 뿌려주어, 벽지나 커튼지 표면에 코팅시키는 방법 또는 PVA 옅은 농도의 용액에 분산시킨 후 커튼지나 벽지를 침지법으로 광촉매를 고착시키는 방법 등을 이용하여 벽지나 커튼지 표면에 광촉매를 고정화 시킨 후 사용 하였다. 이렇게 만든 광촉매가 고정화된 시편을 가지고 냄새 성분이 제거되고 정도를 측정하기 위하여 밀폐된 아크릴 상자(52.5cm×10cm×12cm)를 만든 후 그 속에 작은 전동 팬을 붙여 밀폐된 상자 속의 공기대류가 균일하게 잘 일어나도록 하였다. 또한 밀폐된 상자 중앙 부분에 파이렉스 유리관(φ35mm)을 관통시켰다. 그 관통시킨 Pyrex 유리관 속에 φ32mm 길이 525mm, 20W 형광등 삽입, 광반응의 광원으로 사용했다.

또 밀폐된 상자 속에 광촉매를 코팅시킨 벽지(가로 9.8cm×세로 40cm)의 시편을 만든 후 광촉매가 코팅된 부분이 형광등 빛을 받을 수 있도록 놓았다. 그 후 신축 가옥 등에서 대표적으로 많이 발생하는 포르말린 냄새를 만들기 위해 35% 포르말데하이드 용액에 공기를 불어 넣어 포르말린 냄새를 만든 후 밀폐된 상자 속에 주입시킨 후 다시 외부와 차단되게 밀폐시켰다. 외부 빛도 차단되게 상자 외부를 빛 차단 포장지로 포장했다. 이 때 밀폐된 상자 내의 체적은 5178cm<sup>3</sup>이었으며, 시편 벽지에 살포된 광촉매의 도포량은 0.63g, 그러므로 단위 면적당 이산화티탄(광촉매)도포량은 1.6×10<sup>-3</sup> g/cm<sup>2</sup>이었다.

이렇게 하여 만든 장치에 포르말린 냄새가 제거되는 정도를 측정하기 위해 포르말린 냄새 농도의 감소량

을 가스 크로마토그래피(G.C)을 사용하였다.

포르말린 냄새 농도를 측정하기 위해 GC, Detection: FID, column : DB-5, Temp. (oven : 100℃, Detection : 120℃, injection : 120℃), Carrier Gas : He (30ml/min), 주연소 가스 : H<sub>2</sub> (30ml/min), 조연소 가스 : Air(300ml/min)으로 하여 검토하였다.

그 결과 포르말린 가스 농도는 갓 주입 후 0.84분 후에 단일 peak로 나타내었다.(그림 1 참조)

그리하여 본 실험에서는 시간의 경과에 따른, 포르말린 농도 감소를 검토하였다.

그 결과 광반응 290분만에 포르말린 초기 농도의 10%가 감소되는 결과를 얻을 수 있었다.(그림 2 참조)

이러한 방법으로 암모니아, 담배, 유화수소, 및 김치 냄새 등과 같은 냄새 성분의 감소량을 검토하였다.

또한 벽지 대신, 광촉매가 코팅된 유리, 커튼지 등도 같은 실험을 반복하여 실험하였다.

한편 본 발명의 목적인 광촉매를 이용한 기능성 벽지, 커튼지에 대한 항균성 조사를 하기 위해 하절기 벽이나 커튼에 잘 발생하는 검은 곰팡이(Aspergillus niger)를 액체 배양하여 항균 실험을 하였다. 이 때 배양액은 Malt Extract Agar(Blakeslee's Formular)를 사용했으며 그 성분을 보면 다음과 같다.

Malt Extract . . . . . 20.0g  
 Glucose . . . . . 20.2g  
 Peptone . . . . . 1.0g  
 Agar . . . . . 20.0g  
 Distilled Water . . . . . 1.0L

고밀도로 액체 배양된 A. niger를 광촉매가 코팅된 벽지와 코팅되지 않는 벽지 위에 배양된 용액을 도포시킨 후 37℃±1℃ 균 배양기 속에서 배양하여 항균 Test를 하였다. 한편 오염시킨 공기 중의 병원균의 살균 시험에 있어서 광촉매가 있는 밀폐된 상자 속의 공기와, 광촉매가 존재하지 않는 밀폐된 상자 속의 공기를 흡입 Endo 배지, YM배지, Neutrient 배지 수용액에 넣어넣어 공기 중의 병원균을 배지 용액 내에 넣어넣은 다음 이 배지를 살균된 페트라디쉬 상에 도포시킨 후 35℃에서 48시간동안 고체 배양한 후 균체의 수를 측정하여 비교하였다.

이하, 본 발명의 비제한적인 실시 예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

**발명의 구성 및 작용**

[실시 예1]

벽지에 1% PVA를 살포시킨 후 그 위에 광촉매(이산화티탄) 분말을 살포시켜 벽지 위에 고착시켰다. 이것을 건조한 후 크기 98mm×400mm의 크기로 잘라, 냄새 제거 실험의 시료에 사용하였다.

우선 냄새제거 정도를 측정하기 위해 밀폐된 아크릴 상자(525mm×100mm×120mm)를 만든 후 그 속에 작은 전동 팬을 붙여 밀폐된 상자 속의 공기 대류가 균일하게 일어나도록 하였다. 또한 밀폐된 상자 중앙 부분에 파이렉스 유리관(ø35mm)을 관통시켰다. 그 관통시킨 파이렉스 유리관 속에 ø32mm, 길이 52.5mm, 20W 형광등을 삽입시켰다. 이 형광등 불빛을 광원으로 사용하였다. 또 밀폐된 상자 속에 광촉매를 코팅시킨 벽지 시편을, 광촉매가 코팅된 부분이 형광등 불빛을 받을 수 있도록 놓았다.

그 후 35% 포름아라데하이드(포르말린) 수용액에 공기를 주입시켜 발생하는 포르말린 냄새를 밀폐된 상자 속으로 주입한 뒤 외부 공기 유통을 차단시킨 후, 밀폐된 상자 속의 포르말린 냄새 농도가 감소되는 것을 시간에 따른 효과를 검토하였다.

이 때 밀폐된 상자 내의 체적은 5178cm<sup>3</sup>이었고, 시편 벽지에 살포된 광촉매의 도포량은 0.638g이었다. 그리므로 단위면적당 이산화티탄(광촉매) 도포량은 1.6×10<sup>-3</sup> g/cm<sup>2</sup> 이었다.

이렇게 하여 만든 장치에 포르말린 냄새가 제거되는 정도를 측정하기 위해, 공기 중의 포르말린 농도의 감소량을 가스 크로마토그래피(G. C)를 사용하였다.

사용 기기 G. C의 Detector : FID, column : DB-5(oven : 100℃, Detection : 120℃, injector : 120℃), Carrier Gas : He(30ml/min), 주 연소 가스 : H<sub>2</sub>(30ml/min), 조 연소 가스 : Air(300ml/min)으로 검토하였다.

그 결과 포르말린 가스 농도는 가스 주입 후 0.84분 후에 단일 피크로 나타내었다.(그림 1 참조) 그리하여 본 예에서는 시간 경과에 따른 포르말린 냄새 분자 감소를 검토하였다.

그 결과 광반응 290분만에 포르말린 초기 농도의 10%가 감소되는 결과를 얻을 수 있었다.(그림 2 참조)

이와 같은 실험을 반복하였으며, 또 포르말린 냄새를 관능 시험을 통해서 시행한 결과 냄새가 감소된 것을 알 수 있었다.

[비교 예1]

실시 예1에서, 실시 예1의 벽지 대신에 커튼지를 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일한 방법으로 냄새 제거 실험을 행하였다. 그 결과 냄새 제거의 결과를 얻을 수 있었다.

[비교 예2]

실시 예1에서, 실시 예1의 포르말린 가스 대신에 암모니아 가스를 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일한 방법으로 냄새 제거 실험을 행하였다. 그 결과 암모니아 냄새의 감소를 알 수 있었다.

[비교 예3]

실시 예1에서, 실시 예1의 포르말린 가스 대신에 유화수소 가스를 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일한 방법으로 냄새 제거 실험을 행하였다. 그 결과 유화 수소 냄새의 감소를 알 수 있었다.

[비교 예4]

실시 예1에서, 실시 예1의 포르말린 가스 대신에 담배 냄새 가스를 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일한 방법으로 냄새 제거 실험을 행하였다. 그 결과 담배 냄새 감소를 알 수 있었다.

[비교 예5]

실시 예1에서, 실시 예1의 포르말린 가스 대신에 김치 냄새를 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일한 방법으로 냄새 제거 실험을 행하였다. 그 결과 김치 냄새 감소를 알 수 있었다.

[실시 예2]

티타늄-이소프로필레이트(TIPT) 568.5g을 에탄올 737.1g에 용해시킨 후 여기에 사염화 티탄 64.5g과 에틸아세톤아세이트 130g을 각각 넣어 충분히 교반시켰다. 여기서 얻은 졸 용액을 에탄올 1105.7g과 물 144g에 섞은 혼합액을 첨가하여 충분히 교반하여 투명한 졸 상의 이산화티탄 용액을 얻었다.

한편, 유리판을 및 관을 아세톤으로 잘 씻어낸 후 건조시켰다. 유리관 또는 관을 상기 투명한 졸 용액에 담근 후 130mm/min 속도로 끌어 올렸다. 이것을 상온에서 3시간 자연 건조 시킨 후 550℃에서 2시간 열처리하여 피복두께 140mm의 이산화티탄(광촉매)이 피복 처리된 유리판 및 관이 얻어졌다.

이렇게 하여 제조한 이산화티탄을 피복처리 시킨 유리판 및 관을 거울 또는 그림 액자 위 보호 유리판으로 사용하여 여기에 빛의 에너지를 공기 중의 냄새 분자 및 병원균을 분해 또는 살균하는 실험을 행하였다. 그 결과 냄새 성분이 제거 된 것을 알 수 있었으며, 관능 시험 결과 냄새의 감소를 알 수 있었다. 또한 항균 시험에서도 항균성을 보였다.

[비교 예6]

실시 예1에서, 실시 예1의 냄새 제거 장치를 사용하고 실시 예1의 광촉매를 코팅시킨 벽지 대신에 실시 예2에서 제조한 광촉매를 코팅시킨 유리판 및 관을 사용한 것을 제외하고는 실시 예1과 동일한 방법으로 냄새 제거 실험을 행하였다. 그 결과 냄새 제거 효능을 보였다.

[실시 예3]

오염된 공기 중의 병원균을 살균하는 시험으로 공기중의 병원균을 공기펌프로 흡입하여, Endo 배지, YM 배지, Nutrient 배지 수용액에 넣어 이 배지 수용액을 하기 Endo, YM, N 고체 배지 위에 도포 시킨 후 35℃에서 48시간 동안 고체 배양한 후 균체의 수를 측정하여 비교하였다.

이 때 흡입하는 공기는 밀폐된 상자 속에서 이산화티탄을 코팅시킨, 벽지, 커튼지 및 유리표면에서 광반응을 일으킨 공기와 광반응을 일으키지 않는 공기 2종류를 각각 실험하였다. 그 결과 광반응을 시키지 않는 공기에서는 Endo 배지, YM 배지, N 배지에서 균 코로니가 발생하였으나, 광반응을 일으켰던 공기 중에서는 어떤 종류 균에도 효과가 있었다.(표 1 참조)

또한 광촉매를 코팅시킨 벽지, 커튼지 및 유리 표면 어디에서나 살균 효과가 있었다.

배양 배지는 다음의 조성을 갖는 배지 용액을 만든 다음 압열 멸균기(auto clave)에서 온도 120℃, 기압 1.3atm의 조건하에 40분간 멸균 처리한 후 80℃까지 냉각시킨 후 멸균 처리된 샐레(페트리 디쉬)에 냉각 시켜서 결화 시켜 제조하였다.

(1) Endo 배지

- 한천 10g
- 락토스 10g
- 펩톤 10g
- K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
- 염기성 푸크신 0.5g
- 증류수 1.0 l
- pH 10.4±0.24

(2) YM 배지

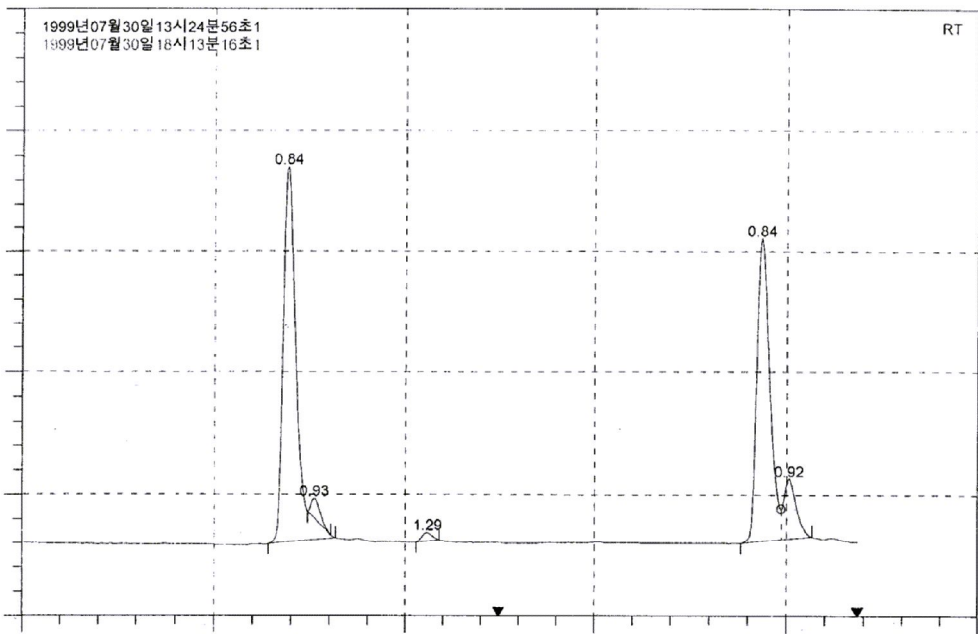
- 효모 엑기스 4.0g
- 맥아 엑기스 10.0g
- 글루코스 4.0g
- 한천 20.0g
- 증류수 1.0g
- pH to 7.3

(3) Nutrient 배지

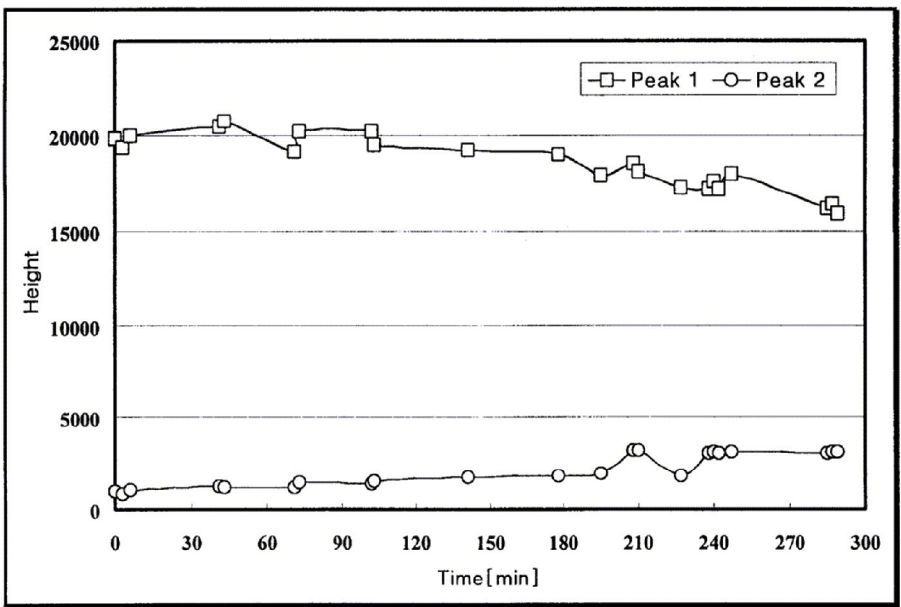
- 소고기 엑기스 3.0g
- 펩톤 5.0g
- 한천 15.0g
- 증류수 1.0g
- pH to 6.8

[표 1] 광촉매가 코팅된 벽지 사용한 뒤, 공기 중의 살균처리 효과

배양 배지	시료	대조군 [광촉매로 살균처리 하지 않은 시료 중의 균수]	광촉매 처리군 [광촉매로 살균처리한 시료 중의 균수]
Neutrient 배지		32	2
YM 배지		21	0
Endo 배지		16	0



[그림 1] 포르말린 가스농도의 단일피크



[그림 2] 시간에 따른 포르말린의 냄새감소

**발명의 효과**

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

가정용 벽지 제조 방법에 있어서,

- ① 벽지를 마련하는 단계와,
- ② 상기 벽지에 접착제를 부착시키는 단계와,
- ③ 상기 접착제를 부착시킨 벽지에, 티탄을 함유하는 분말을 분사하는 단계를 포함하는 벽면 치장재 제조 방법.

**청구항 2**

커텐지 방법에 있어서,

- ① 커텐지를 마련하는 단계와,
- ② 티탄을 함유하는 용액을 마련하는 단계와,
- ③ 상기 티탄 함유 용액에 상기 커텐지를 침지시키는 단계와,
- ④ 상기 커텐지에 접착제를 살포시키는 단계를 포함하는 커텐지 제조 방법.

**청구항 3**

가정용 내부 치장재에 있어서,

상기 가정용 내부 치장재는 벽지, 커텐지, 액자 중 어느 하나이고,

상기 가정용 내부 치장재는 접착제 성분 및, 상기 접착제 성분에 의해 고착되어 있는 티탄을 함유하는 미분말을 그 표면에 갖는 가정용 벽지.

[참고 문헌]

- 1) 木村, 坪内, 橋本 等, 光觸媒反應 の最近の 展開要旨集7-8(1994)
- 2) 松原, 高田, 神山, 橋本 等, 電氣化學協會秋期大會豫稿集133(1994)