



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년12월31일  
(11) 등록번호 10-0876529  
(24) 등록일자 2008년12월22일

(51) Int. Cl.  
C09D 183/02 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)  
C09D 5/16 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2005-0033621  
(22) 출원일자 2005년04월22일  
심사청구일자 2006년12월30일  
(65) 공개번호 10-2006-0047423  
(43) 공개일자 2006년05월18일  
(30) 우선권주장  
1020040073799 2004년09월15일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP09302280 A\*  
KR1020000009647 A\*  
US6656425 B1\*  
US6440569 B1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20  
(72) 발명자  
강양구  
대전 서구 삼천동 보라아파트 201동 1113호  
이승헌  
대전 서구 월평2동 무지개아파트 107동 902호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
함현경

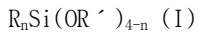
전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이병진

**(54) 자기세정성을 갖는 코팅용 조성물을 이용한 필름 또는 건축외장재 및 이의 제조 방법**

**(57) 요약**

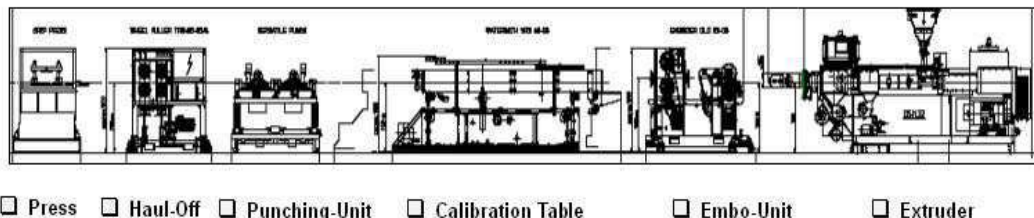
본 발명은 (a) 평균 입경이 5 내지 30nm인 히드록시기를 갖는 무기물 입자; (b) 평균 입경이 0.2 내지 5μm인 히드록시기를 갖는 무기물 입자; (c) 하기 일반식 (I)로 표기되는 오르가노 실란; 및 (d) 용매를 포함하는 우수한 자기세정성(自己洗淨性)을 갖는 코팅용 조성물, 상기 조성물을 이용한 필름 및 건축 외장재와 이들의 제조방법에 관한 것이다.



(상기에 있어서, R은 탄소 원자수 1 내지 8 범위인 아미노알킬기, 글리시독시 알킬기 또는 이소시아네이트 알킬기이고, R'은 탄소 원자수 1 내지 6의 저급 알킬기이며, n은 0 내지 3의 정수이다.)

본 발명에 따른 코팅용 조성물은 히드록시기를 갖는 무기물 입자를 사용하여 기존 코팅재의 초기친수성을 개선시킬 뿐만 아니라, 다른 입경을 갖는 2종의 무기물 입자를 혼용하여 수 접촉각이 30도 이하인 친수성 코팅층을 형성할 수 있으며, 특히 코팅 기재에 대한 침식성과 낮은 비등점을 갖는 유기 용제를 사용하여 종래 건축 외장재의 생산 라인에 새로운 코팅 라인의 구축 없이 용이하게 적용할 수 있으므로, 예컨대 비닐사이딩과 같은 기재에 코팅시 친수성 및 이로 인한 탁월한 자기세정성을 갖는 장수명의 건축 자재를 제공할 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**홍영준**

대전 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 8동 307호

**김정훈**

충북 청주시 흥덕구 복대1동 2620번지 203호

**이혜정**

경기 수원시 권선구 고색동 408-19 13동 5반

**신상호**

충북 청주시 흥덕구 봉명동 LG화학 사택C-102호

**장성훈**

대전 서구 월평동 누리아파트 114동 706호

**신홍철**

서울 양천구 신정동 1279 목동 현대 아파트 101동 1507

**장영래**

대전 유성구 전민동 청구나래아파트 109동 1504호

**이연빈**

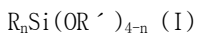
서울 노원구 상계동 주공아파트 1426동 1101호

**특허청구의 범위**

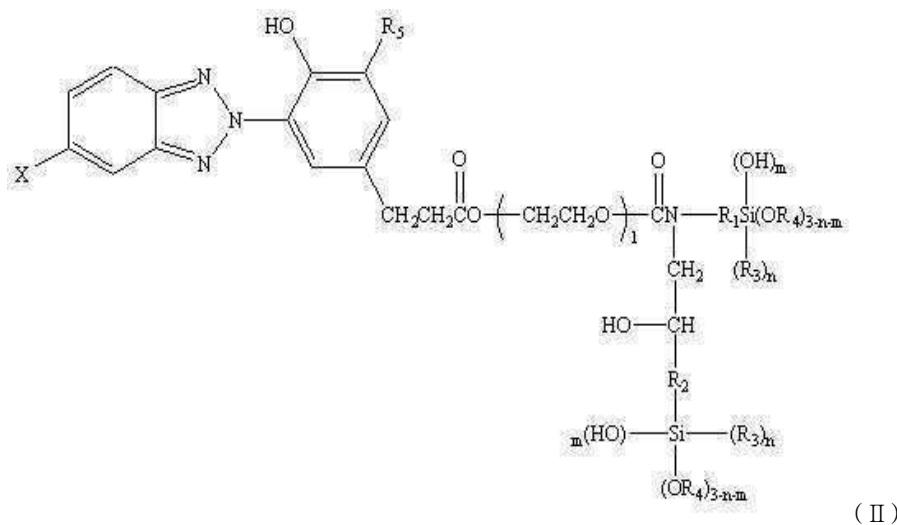
**청구항 1**

- (a) 평균 입경이 5~30 nm 범위이면서, 히드록시기를 갖는 제 1 무기물 입자 1~15 중량%;
- (b) 평균 입경이 0.2~5 μm 범위이면서, 히드록시기를 갖는 제 2 무기물 입자 0.05~3 중량%;
- (c) 하기 일반식 (I)로 표기되는 오르가노 실란 1~15 중량%;
- (d) 용매 50~85 중량%;
- (e) 광촉매 입자 0.1~3 중량%;
- (f) 하기 일반식 (II)로 표기되는 알콕시 실란 관능화 방향족 자외선 흡수제 가수분해물 1~10 중량%;
- (g) 산 0.001~2 중량%;
- (h) 열경화촉매 1~10 중량%; 및
- (i) 폴리우레탄 수성에멀전 1~10 중량%

를 포함하는 자기세정용(自己洗淨用) 코팅조성물:



상기 식 (I)에 있어서, R은 탄소 원자수 1 내지 8 범위인 아미노알킬기, 글리시독시 알킬기 또는 이소시아네이트 알킬기이고, R'은 탄소 원자수 1 내지 6의 저급 알킬기이며, n은 0 내지 3의 정수이며,



상기 식 (II)에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며; R<sub>3</sub>는 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 아릴기이며; OR<sub>4</sub>는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시 또는 아세톡시기이며; R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 아릴기이며; X는 수소 또는 할로젠 원자이며; 1은 5 내지 9의 정수이며; m은 1 내지 3의 정수이며; n은 0 내지 2의 정수이다(단, 3-n-m은 0 내지 2의 정수임).

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 상기 용매는 평균 끓는점(b.p.)이 60 내지 150℃ 범위인 1종 이상의 유기용제를 포함하는 자

기세정용 코팅조성물.

**청구항 5**

제 1항에 있어서, 상기 용매는 플라스틱에 대한 용해도 지수(solubility parameter,  $\delta$ )가  $9.5 \text{ Mpa}^{0.5}$  이하인 유기용제를 포함하는 자기세정용 코팅조성물.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

(a) 기재(substrate); 및

(b) 상기 기재의 한 면 또는 양면에 제 1항, 제4항 및 제 5항 중 어느 한 항의 코팅조성물을 코팅하여 형성된 코팅층

을 포함하는 자기세정성 기재.

**청구항 9**

제 8항에 있어서, 상기 기재는 필름, 건축 외장재, 타일, 플라스틱, 유리, 수지, 세라믹, 금속, 콘크리트, 섬유, 나무, 종이 및 돌로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 자기세정성 기재.

**청구항 10**

제 8항에 있어서, 상기 코팅층 두께는 0.01 내지  $50\mu\text{m}$  범위인 자기세정성 기재.

**청구항 11**

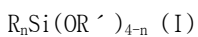
(a) 평균 입경이 5 내지 30nm인 제1무기물 입자를 분산매에 첨가 및 혼합하여 무기물 입자 분산액을 제조하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 제조된 제1무기물 입자 분산액에 평균 입경이 0.2 내지  $5\mu\text{m}$ 인 제2무기물 입자, 하기 일반식 (I)로 표기되는 오르가노 실란, 산 및 용매를 혼합 및 반응시키는 단계;

(c) 상기 단계 (b)의 반응 결과물에 열경화 촉매 및 하기 일반식 (II)로 표기되는 알콕시실란 관능화 방향족 자외선 흡수제 가수분해물을 첨가하여 반응시키는 단계;

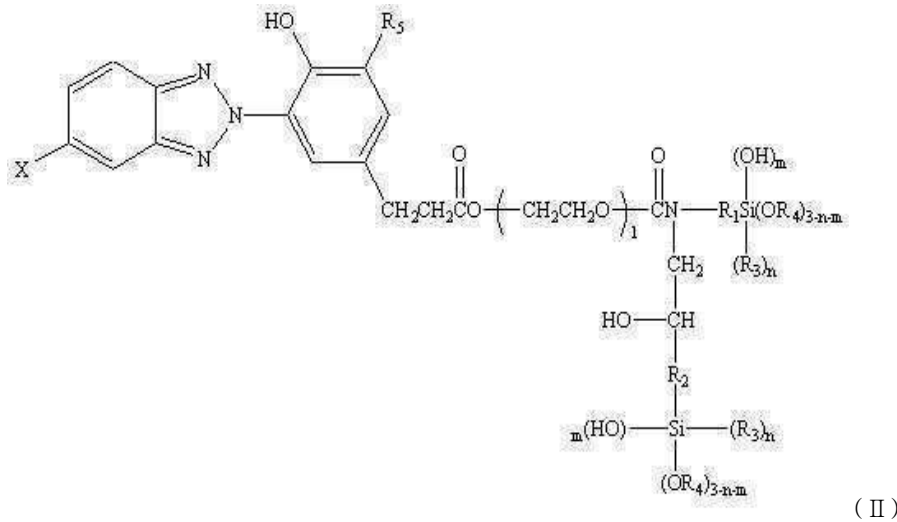
(d) 상기 단계 (c)의 반응 결과물에 유기 용제, 광촉매 입자 분산액, 폴리우레탄 수성에멀전 또는 이들 혼합물을 첨가하는 단계

를 포함하며, 제1항에 기재된 자기세정용 코팅조성물의 제조방법:



상기 식 (I)에 있어서,

R은 탄소 원자수 1 내지 8 범위인 아미노알킬기, 글리시독시 알킬기 또는 이소시아네이트 알킬기이고, R'은 탄소 원자수 1 내지 6의 저급 알킬기이며, n은 0 내지 3의 정수이며;



상기 식 (II)에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며; R<sub>3</sub>는 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 아릴기이며; OR<sub>4</sub>는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시 또는 아세톡시기이며; R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 아릴기이며; X는 수소 또는 할로겐 원자이며; 1은 5 내지 9의 정수이며; m은 1 내지 3의 정수이며; n은 0 내지 2의 정수이다(단, 3-n-m은 0 내지 2의 정수임).

**청구항 12**

제 11항에 있어서, 상기 단계 (a)와 단계 (b)의 분산매 또는 용매는 물, 알코올 및 케톤으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 자기세정용 코팅조성물의 제조방법.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

(a) 냉각 단계를 거치기 이전의 건축 외장재의 한 면 또는 양면을 제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항의 코팅 조성물로 코팅하는 단계; 및

(b) 상기 단계 (a)에서 코팅된 건축 외장재를 냉각 또는 절단하는 단계를 포함하는 건축 외장재의 제조방법.

**청구항 15**

제 14항에 있어서, 상기 건축 외장재는 압출(Extrude) 단계, 양각 처리(Embo Unit) 단계 및 성형 단계로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단계를 거친 플라스틱 기재인 것을 특징으로 하는 건축 외장재의 제조방법.

**청구항 16**

제 14항에 있어서, 상기 단계 (a)의 건축 외장재 표면 온도는 100 내지 250℃인 건축 외장재의 제조방법.

**청구항 17**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <2> 본 발명은 자기세정성(自己洗淨性)을 갖는 코팅용 조성물, 상기 조성물을 이용하여 우수한 자기세정성 및 내오염성을 갖는 기재, 예컨대 필름 또는 건축 외장재; 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.
- <3> 종래 광고용 필름 및 건축 외장재를 장시간 옥외에 노출시키는 경우, 먼지나 매연 등에 의한 오염 및 자외선에 의한 변색 등이 심각한 문제였다. 그러므로 옥외용 필름 및 외장재의 경우 장기 신뢰성을 나타내는 자기세정성, 내후성 등과 같은 물성이 특별히 요구된다.
- <4> 옥외용 필름 및 건축 외장재의 표면상 오염은 주로 공기중의 도시 먼지 또는 카본 블랙 등의 연소 생성물 및 점토 입자 등과 같은 무기 물질에 의한 것이다. 통상적으로 옥외용 필름 및 건축 외장재 표면에 침적된 오염원들은 간헐적으로 내리는 비에 의해 세정되어 원상회복되기도 하지만, 소량의 비가 내릴 경우에는 비에 포획되어 표면에 부착하게 되며, 건조되는 과정에서 먼지, 오염 또는 얼룩의 줄무늬 형태로 표면에 존재하게 된다. 또한, 가뭄에는 비가 내리지 않아 대기 중에 대기 오염 물질의 발생량이 많아지고, 비에 의한 세척도 이뤄지지 않아 오염 물질이 계속 침적되는 악순환이 가속화된다. 따라서, 이와 같은 문제를 해결하기 위해 종래에 사용한 내오염 코팅제로는 다음과 같다.
- <5> 가장 널리 알려진 방법은 광촉매 입자를 이용하는 것으로서, 광촉매 입자 표면에 자외선광을 조사하게 되면 표면이 강한 친수성을 나타나게 된다. 이 상태는 광조사를 멈추어도 수시간 내지 1주일 정도 지속되지만 결국 서서히 광조사 전의 본래의 소수적인 상태로 돌아가게 된다. 또한 소수성으로 돌아간 후에도 자외선 광조사에 의해 다시 초친수성을 빠르게 회복하게 된다. 즉, 광조사를 계속적으로 하지 않고도 간헐적인 광조사에 의해 표면을 초친수성 및 이에 따른 내오염성을 유지할 수가 있다. 하지만 유기물을 분해하는 특성 때문에 광촉매 코팅을 하기 전에 추가로 열가소성 수지와 같은 플라스틱 기재에 프라이머(primer) 코팅을 해야 하는 단점이 있다.
- <6> 또한, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 플루오로기를 함유하는 발수성 코팅제가 상기한 오염을 방지하는데 바람직하다고 간주되어왔다. 발수성 코팅제는 낮은 표면 장력으로 인해 형성된 도막 표면의 물방울이 하부로 이동하면서 표면층의 먼지를 제거하는 역할을 하나, 그 물방울의 크기가 작아서 중력에 의한 이동이 불가능할 경우에는 오염된 상태로 건조됨으로써 국부적인 오염 자국을 형성하는 문제점이 발생하게 된다.
- <7> 또한, 친수성 그래프트 혼성중합체를 도포하는 것이 제안되었으나, 종래 무기질 먼지와 물과의 접촉각이 20 내지 50도인 것에 비하여, 상기한 친수성 그래프트 혼성중합체에 의한 코팅막의 수 접촉각은 30 내지 40도이므로 (*Newspaper Daily Chemical Industry*, 30, 1995), 상기한 혼성중합체는 표면에 침적된 무기질 먼지에 의한 얼룩이나 오염을 효과적으로 세정할 수 없게 된다. 또한, 용이하게 구입할 수 있는 친수성 도료들도 수 접촉각이 50 내지 70도이므로, 마찬가지로 도시의 먼지에 의한 오염을 효과적으로 방지하지 못한다는 문제점이 발생하게 된다.
- <8> 한편, 종래 건축 외장재, 예컨대 비닐사이드(vinyl siding)은 아직까지 자기세정성 및 내오염성 기능을 가진 제품이 출시된 적이 없다. 전술한 특성을 나타내기 위해서는 내오염 코팅이 요구되는데, 비닐사이드 기제가 견고하여 종래 롤(roll) 방식의 일반 필름처럼 양산하기가 어려운 문제점이 있다.
- <9> 또한, 건축 외장재는 일반적으로 압출(Extruder) 단계, 성형 및 냉각(Calibration Table) 단계 및 절단(Press) 단계 등의 생산 라인에 의해 제조되거나 또는 선택적으로 상기 공정 사이에 별도의 공정이 추가되어 압출(Extruder) 단계, 양각 처리(Embo Unit) 단계, 성형 및 냉각(Calibration Table) 단계, 투공(Punching Unit) 단계, 장력 조절(Haul-Off) 단계 및 절단(Press) 단계 등의 양산 라인에 의해 생산될 수 있다.
- <10> 건축 외장재에 내오염성을 부여하기 위해서는 전술한 양산 공정 후 별도의 코팅 작업을 수행해야 하는데, 이 경우 코팅 양산 라인이 추가적으로 요구되어 양산 수율의 감소 및 생산 비용의 증가 등의 문제점이 발생하게 되며, 이로 인해 비용 및 작업 공간 측면에서 불리한 면이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <11> 본 발명자는 상기 문제점을 고려하여, 친수성기인 히드록시기를 갖는 무기물 입자 및 이와 다른 크기의 무기물 입자를 혼용하는 경우 초기 친수성 및 표면 거칠기 효과에 의한 친수성 향상을 도모하여, 이로 인해 표면에 형성된 빗물의 수막이 하부로 이동하면서 코팅층 표면 상에 부착된 오염물질을 효과적으로 제거하는 탁월한 자기세정성을 나타낼 수 있다는 것을 발견하였다.
- <12> 게다가 코팅 기재, 예컨대 건축 외장재에 대한 침식성과 낮은 비등점을 갖는 유기 용제를 상기 코팅용 조성물의 용매 성분으로 사용하는 경우 전술한 건축 외장재의 양산 라인에 별도의 코팅 공정의 추가 없이 어느 생산 단계

에서든 코팅 조성물을 적용할 수 있다는 것을 발견하였다.

<13> 이에, 본 발명은 탁월한 자기세정성을 부여하는 코팅용 조성물 및 이의 제조방법, 상기 조성물을 이용한 자기세정성 기재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<14> 또한, 본 발명은 상기 조성물을 이용하여 건축 외장재의 양산 라인에서 새로운 양산 라인의 추가 없이 내오염성 및 자기세정성을 갖는 건축 외장재의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

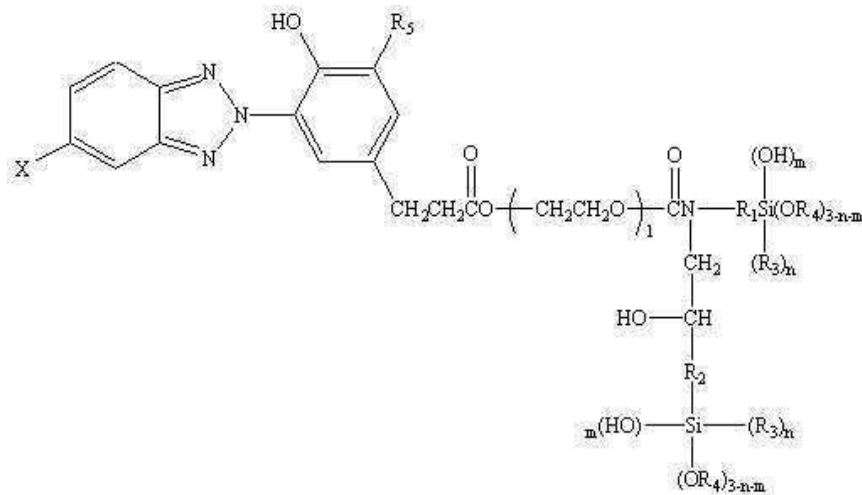
<15> 본 발명은 (a) 평균 입경이 5~30 nm 범위이면서, 히드록시기를 갖는 제 1 무기물 입자 1~15 중량%; (b) 평균 입경이 0.2~5 μm 범위이면서, 히드록시기를 갖는 제 2 무기물 입자 0.05~3 중량%; (c) 하기 일반식 (I)로 표기되는 오르가노 실란 1~15 중량%; (d) 용매 50~85 중량%; (e) 광촉매 입자 0.1~3 중량%; (f) 하기 일반식 (II)로 표기되는 알콕시 실란 관능화 방향족 자외선 흡수제 가수분해물 1~10 중량%; (g) 산 0.001~2 중량%; (h) 열경화 촉매 1~10 중량%; 및 (i) 폴리우레탄 수성에밀전 1~10 중량%를 포함하는 자기세정용(自己洗淨用) 코팅조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

**화학식 1**

<16>  $R_nSi(OR')_{4-n}$  (I)

<17> 상기 식 (I)에 있어서, R은 탄소 원자수 1 내지 8 범위인 아미노알킬기, 글리시독시 알킬기 또는 이소시아네이트 알킬기이고, R' 은 탄소 원자수 1 내지 6의 저급 알킬기이며, n은 0 내지 3의 정수이다.

**화학식 2**



상기 식 (II)에 있어서, R1 및 R2는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며; R3는 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 아릴기이며; OR4는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시 또는 아세톡시기이며; R5는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 아릴기이며; X는 수소 또는 할로젠 원자이며; 1은 5 내지 9의 정수이며; m은 1 내지 3의 정수이며; n은 0 내지 2의 정수이며, 단, 3-n-m은 0 내지 2의 정수이다.

<18> 또한, 본 발명은 (a) 기재(substrate); 및 (b) 상기 기재의 한 면 또는 양면에 상기 코팅용 조성물을 코팅하여 형성된 코팅층을 포함하는 자기세정성 기재, 바람직하게는 필름 또는 건축 외장재를 제공한다.

<19> 추가적으로, 본 발명은 (a) 냉각 단계를 거치기 이전의 건축 외장재의 한 면 또는 양면을 코팅용 조성물로 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 단계 (a)에서 코팅된 건축 외장재를 냉각 또는 절단하는 단계를 포함하는 건축 외장재의 제조방법을 제공한다.

<20> 본 명세서 및 청구범위의 용어 중 저급은 탄소수 6 이하, 바람직하게는 5 이하의 원자단 기 또는 화합물을 의미한다.

<21> 저급 알킬기는 선형 또는 가지형 저급 포화지방족 탄화수소를 의미하는데, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필,

이소프로필, *n*-부틸, *s*-부틸, 이소부틸, *t*-부틸 및 *n*-펜틸기이다.

- <22> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- <23> 1) 본 발명은 코팅용 조성물의 구성 성분으로 히드록시기를 갖는 두 가지 이상의 다른 크기를 갖는 무기물 입자들을 혼용함으로써, 우수한 자기세정성(自己洗淨性)을 나타낼 수 있다.
- <24> 근래 내오염성을 갖는 옥외용 필름 및 건축 외장재는 주로 광촉매 입자 또는 친수성기를 도입하였으나, 이 경우 기재를 보호할 수 있는 프라이머층이 요구되거나 또는 부분적인 세정으로 인한 표면 얼룩 등의 부작용, 단시간 지속성 등의 문제점이 있었다.
- <25> 이에 비해, 본 발명에서는 기존 실리카 또는 알루미늄과 같은 무기물 입자를 물, 알코올 또는 케톤 등의 분산액에 분산시켜 히드록시기를 보유하게 함으로써, 물이 표면에 도달시 수막 형성 및 젖음성을 향상시켜 친수성을 나타낼 수 있다.
- <26> 또한 전술한 친수성기의 도입 이외에, 표면 거칠기 즉, 종래 히드록시기를 갖는 특정 크기의 무기물 입자 보다 평균 입경이 더 큰 입자를 첨가하여 혼용함으로써, 표면 거칠기에 의해 코팅층의 친수성을 보다 더 상승시킬 수 있다.
- <27> 게다가, 상기 코팅용 조성물의 구성 성분인 오르가노 실란과의 반응으로 인해 망목 구조를 형성함으로써, 전술한 친수성과 동시에 내마모성을 나타낼 수 있다.
- <28> 2) 본 발명에서는 코팅용 조성물의 용매 성분으로 코팅 기재, 예컨대 건축 외장재에 대한 침식성 및 낮은 비등점을 갖는 유기 용제를 사용함으로써, 일반적인 플라스틱 기재 표면의 일부를 다소 침식시켜 기재와 코팅층이 서로 엉켜있는(anchor) 구조를 형성하게 되므로, 이로 인해 자기세정성을 갖는 코팅층이 안정적으로 존재할 뿐만 아니라 경화가 용이하게 일어나 전술한 우수한 내오염성 및 자기세정성을 장시간동안 동시에 나타낼 수 있다.
- <29> 3) 추가적으로, 본 발명의 코팅용 조성물은 종래 건축 외장재의 생산 공정에 새로운 코팅 양산 라인의 추가 없이 어느 단계에든 용이하게 적용할 수 있으므로, 비용 및 작업 공간 측면에서 높은 경제성을 도모할 수 있다.
- <30> 즉, 도 1에 나타난 바와 같이 종래 건축 외장재의 양산 라인은 압출(Extrude) 단계, 양각 처리(Embo Unit) 단계, 성형 및 냉각(Calibration Unit) 단계, 투공(Punching Unit), 장력 조절(Haul-Off) 단계, 절단(Press) 단계로 구성될 수 있다. 일반적으로 코팅 작업은 기재에 코팅한 후 건조 및 경화를 하므로, 상기 건축 외장재, 예컨대 비닐 사이딩에 코팅을 하기 위해서는 추가적인 코팅 양산 라인이 요구되며, 이로 인해 추가 생산 설비를 설치해야 하는 비용이 수반된다.
- <31> 본 발명에서는 전술한 건축 외장재의 생산 라인에서 추가적인 생산 설비 설치 없이 동시에 코팅 작업을 하기 위해서, 냉각 단계 이전, 바람직하게는 압출 단계 직후 외장재의 표면이 높은 온도일 때 전술한 코팅용 조성물을 이용하여 코팅을 실시한다. 이때, 코팅용 조성물에 포함된 낮은 비등점을 갖는 유기 용제로 인해 열 또는 자외선 경화제의 추가 사용 없이 경화가 용이하게 일어나게 될 뿐만 아니라 전술한 생산 라인의 모든 공정 중 어느 단계라도 상관 없이 코팅 설비 설치 및 코팅 적용이 가능하다.
- <32> 본 발명에 따른 코팅용 조성물의 구성 성분 중 첫번째 무기물 입자(a)는 당업계에 알려진 통상적인 무기물 입자가 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는 실리카(SiO<sub>2</sub>), 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SnO<sub>2</sub>, MgO, CaO 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- <33> 상기 첫번째 무기물 입자의 평균 입경은 5 내지 30nm 범위가 적절하며, 바람직하게는 평균 입경이 10 내지 20nm 범위이다. 무기물 입자의 평균 입경이 5nm 미만인 경우 높은 원재료비로 인하여 가격 경쟁력이 저하되는 문제점이 있으며, 30nm를 초과하는 경우 입자 크기가 커져서 입자 충전도(packing density)가 저하되어 막 강도가 저하될 수 있다.
- <34> 평균 입경이 5 내지 30nm인 무기물 입자의 함량으로는 본 발명의 코팅용 조성물 100 중량% 당 1 내지 15 중량%가 적절하며, 특히 3 내지 10 중량%가 바람직하다. 1 중량% 미만일 경우에는 필름의 막 강도가 저하되며, 15 중량%를 초과하는 경우에는 코팅 도막 형성이 적절하게 이루어지지 않게 된다.
- <35> 본 발명에 따른 코팅용 조성물의 구성 성분 중 두번째 무기물 입자(b) 역시 전술한 당업계에 알려진 통상적인 무기물 입자를 사용할 수 있다. 두번째 무기물 입자의 평균 입경으로는 0.2 내지 5 $\mu$ m 범위가 적절하며, 바람직하게는 1.5 내지 2 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 무기물 입자를 사용하는 것이 표면 거칠기에 의해 코팅층의 친수성을



향상시킬 수 있다. 무기물 입자의 평균 입경이 0.2 $\mu\text{m}$  미만인 경우 높은 원재료비로 인하여 가격 경쟁력이 저하되는 문제가 있으며, 5 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 코팅용 조성물의 저장 안정성에 문제가 발생할 수 있다.

- <36> 평균 입경이 0.2 내지 5 $\mu\text{m}$ 인 무기물 입자의 함량으로는 본 발명의 코팅용 조성물 100 중량% 당 0.05 내지 3 중량%가 적절하다. 0.05 중량% 미만일 경우 친수성이 떨어져 자기세정성이 저하되며, 3 중량%를 초과할 경우 코팅막 균열 및 박리 등의 문제가 발생하기 때문이다.
- <37> 상기에 기재된 서로 상이한 평균 입경을 갖는 무기물 입자들((a), (b))은 적어도 2종 또는 그 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 무기물 입자들은 친수성을 향상시키기 위해 무기물 입자 내 친수성 관능기를 포함하는 것이 바람직하며, 이를 위해 물, 알코올 또는 케톤 등의 용매에 분산시켜 사용하는 것이 좋다.
- <38> 본 발명에 따른 코팅용 조성물의 구성 성분 중 세번째는 상기 화학식 1로 표기되는 오르가노 실란(c)이다.
- <39> 오르가노 실란은 친수성 실란으로서, 기재와의 부착력을 향상시킵니다. 동시에 전술한 2종 이상의 평균 입경을 갖는 무기물 입자와 결합하여 유-무기 혼성(hybrid) 나노 망목 구조를 형성하므로, 실란계 커플링제로 사용하게 된다.
- <40> 상기 오르가노 실란은 테트라알콕시 실란 또는 가수 분해 후 히드록시기 이외에 다른 친수성 관능기를 갖는 실란을 사용할 수 있으며, 특히 친수성 관능기가 1 또는 2개 있는 실란이 바람직하다. 상기 화학식 1에서, 친수성 관능기는 화학식 1의 R을 의미하며, 그의 예로는 글리시독시 알킬기, 아미노 알킬기, 이소시아네이트 알킬기 등을 들 수 있으며, 이외에 싸이올기, 아민옥사이드기, 설펜옥사이드기, 포스페이트기, 설펜이트기 또는 이들 염; 또는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌의 친수성기도 포함할 수 있다.
- <41> 상기에 있어서, 친수성 실란의 비제한적인 예로는 N-아미노에틸 감마-아미노프로필 트리메톡시 실란, N-아미노에틸 감마-아미노 프로필 트리에톡시 실란, 감마-아미노프로필 트리메톡시 실란, 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란, 감마-글리시독시프로필 트리메톡시 실란, 감마-글리시독시프로필 트리에톡시 실란, 감마-이소시아노프로필 트리에톡시 실란, 감마-이소시아노프로필 트리메톡시 실란 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- <42> 오르가노 실란의 함량으로는 본 발명의 코팅용 조성물 100 중량% 당 1 내지 15중량%가 적절하다. 1 중량% 미만일 경우 필름 도막 형성이 되지 않으며, 15 중량%를 초과하는 경우 친수성이 저하되는 문제가 발생하게 된다.
- <43> 본 발명에 따른 코팅용 조성물의 구성 성분 중 네번째는 용매(d)로서, 당업계에 알려진 통상적인 물, 유기용제 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- <44> 상기 용매는 코팅 기재, 바람직하게는 PVC 등의 일반 플라스틱에 대한 용해도 지수 (solubility parameter,  $\delta$ )가 9.5  $\text{Mpa}^{0.5}$  이하인 유기 용제를 포함하는 것이 바람직하다. 이는 코팅 기재에 코팅시 다소 침식성을 가짐으로써 코팅 기재와 코팅층이 서로 견고하게 결합하게 하기 때문이다. 또한, 상기 용매는 낮은 비등점으로 인해 경화를 용이하게 발생시키고자, 평균 끓는점(b.p.)이 60 내지 150 $^{\circ}\text{C}$  범위인 1종 이상의 유기용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- <45> 사용 가능한 유기용제로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 또는 디아세톤 알코올 등과 같은 탄소수 1 내지 4의 알코올; 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 이소부틸 케톤 등과 같은 탄소수 1 내지 5의 케톤; 메틸 아세테이트 또는 에틸 아세테이트와 같은 아세테이트; 탄소수 4 내지 6의 셀로솔브류; 탄소수 7의 방향족 용제류 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <46> 상기 용매의 함량은 특별한 제한은 없으나, 본 발명의 코팅용 조성물 100중량% 당 50 내지 85 중량% 범위가 바람직하다. 용매의 함량이 50 중량% 미만일 경우에는 미경화가 발생할 수 있으며, 85 중량%를 초과하는 경우 친수성이 저하될 수 있다.
- <47> 본 발명의 코팅용 조성물은 추가적으로 광촉매 입자를 포함할 수 있다.
- <48> 광촉매 입자는 촉매에 쏘여진 빛 에너지에 의해 활성이 높은 물질을 생성하여 화학반응을 촉진시키는 물질로서, 밴드갭(band gap) 에너지 이상의 빛을 쏘여주면 전자와 홀이 생성되고, 이들에 의해 강한 산화-환원 반응이 진행된다. 산화-환원 과정에서 유기화학물질이 무해한 이산화탄소와 물로 분해됨으로써, 부유 분진의 코팅층 표면에 대한 부착력을 떨어뜨릴 수 있다. 또한, 시간이 경과함에 따라 표면 친수성기 간의 축합(condensation) 발생으로 인한 친수성 감소를 방지하고, 친수 지속성을 도모할 수 있다.
- <49> 광촉매 입자 표면에 자외선광을 조사하게 되면 표면이 강한 친수성을 나타나게 되며, 이 상태는 광조사를 멈추어도 수시간 내지 1주일 정도 지속되며 서서히 광조사 전의 소수적인 상태로 돌아가게 된다. 또한 소수성으로

돌아간 후에도 자외선 광조사에 의해 다시 초친수성을 빠르게 회복하게 된다. 즉, 항상 광조사를 하지 않고도 간헐적인 광조사에 의해 표면을 초친수성으로 유지시킬 수 있게 된다. 그러므로 본 발명의 코팅용 조성물에 광촉매 입자를 첨가하여 코팅 기재, 바람직하게는 광고용 필름 또는 건축 외장재를 코팅할 경우, 낮 동안의 태양 조사에 의해 친수화될 뿐만 아니라 친수성이 지속적으로 유지될 수 있다.

- <50> 사용 가능한 광촉매 입자의 비제한적인 예로는 아나타제형 산화티탄, 루틸형 산화티탄, 산화석, 삼산화 텅스텐, 산화제이철, 티탄산 스트론튬, ZnO, SnO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 이들의 혼합체 등을 사용할 수 있으며, 이중 티타니아(TiO<sub>2</sub>)가 가장 바람직하다. 티타니아는 밴드갭 에너지가 높으므로 광여기시에 자외선을 필요로 하며, 광여기 과정에서 가시광을 흡수하지 않으므로 보색성분에 의한 발색이 일어나지 않는다.
- <51> 광촉매 입자를 여기시키는 데 사용하는 광원으로는 형광등, 백열 전등, 수은 램프와 같은 실내 조명, 태양 등이 적합하며, 구체적으로 광 여기의 조도로는 0.001mW/cm<sup>2</sup> 이상이 적절하며, 특히 0.1mW/cm<sup>2</sup>의 조도가 바람직하다.
- <52> 상기 광촉매 입자의 평균 입경으로는 10 내지 80 nm 범위가 적절하며, 특히 15 내지 60nm인 것이 바람직하다. 10 nm 미만인 경우에는 높은 원재료 비용으로 가격 경쟁력이 저하되는 문제가 있고, 80 nm를 초과하는 경우에는 입자 크기에 의한 광 산란으로 필름의 투명성(백화 발생) 문제가 발생하게 된다.
- <53> 광촉매 입자의 함량은 본 발명의 코팅용 조성물 100 중량% 당 0.1 내지 3 중량%가 적절하다. 0.1 중량% 미만일 경우 친수성이 떨어져 자기세정성이 저하되며, 3중량%를 초과할 경우 코팅 막 균열 및 박리 등의 문제가 발생하기 때문이다.
- <54> 또한, 본 발명의 코팅용 조성물은 상기 화학식 2로 표기되는 알콕시실란 관능화 방향족 자외선 흡수제의 가수분해물을 포함할 수 있다.
- <55> 삭제
- <56> 삭제
- <57> 삭제
- <58> 삭제
- <59> 삭제
- <60> 삭제
- <61> 삭제
- <62> 전술한 알콕시실란 관능화 자외선 흡수제의 가수분해물은 오르가노 실란과 결합하여 코팅용 조성물의 상용성을 극대화하며, 매트릭스 실란과의 화학 결합으로 장기간 내후성을 유지시킬 수 있는 작용을 한다. 이 자외선 흡수제 가수분해물의 제조방법은 대한민국 특개 2000-0009647호에 기재되어 있다.
- <63> 알콕시실란 관능화 자외선 흡수제의 가수분해물 함량은 본 발명의 코팅용 조성물 100 중량% 당 1 내지 10 중량%가 적절하며, 1 중량% 미만일 경우 자외선 흡수 효과가 떨어지게 되며, 10 중량%를 초과할 경우 경제성이 떨어지는 문제점이 발생하게 된다.
- <64> 본 발명의 코팅용 조성물은 전술한 성분 이외에 산, 경화제, 폴리우레탄 수성예멀전 또는 기타 첨가물 등을 추가적으로 포함할 수 있다.

- <65> 본 발명에 따른 코팅용 조성물은 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시 형태를 들면 (a) 평균 입경이 5 내지 30nm인 무기물 입자를 분산액에 첨가 및 혼합하여 무기물 입자 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 제조된 무기물 입자 분산액에 평균 입경이 0.2 내지 5 $\mu$ m인 무기물 입자, 상기 화학식 1로 표기되는 오르가노 실란, 산 및 용매를 혼합 및 반응시키는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)의 반응 결과물에 유기 용제를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함한다.
- <66> 우선, 1) 친수성기인 히드록시기를 갖는 평균 입경 5 내지 30nm의 무기물 입자 분산액은 상기 무기물 입자 1 내지 15 중량%와 분산매 15 내지 30 중량%를 혼합하여 제조한다.
- <67> 이때 무기물 입자의 분산액 제조에 사용되는 분산매는 물, 알코올, 케톤 등을 사용할 수 있으며, 이후 사용되는 유기 용제와의 균일한 혼합, 낮은 비등점으로 인한 용이한 경화 및 친수성 관능기인 히드록시기를 갖기 위해서는 메탄올 등의 알코올류가 바람직하다. 그러나, 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 한 통상적인 용매를 사용하더라도 무방하다.
- <68> 히드록시기를 갖는 무기물 입자 분산액의 고형 성분량은 10 내지 40 중량% 범위가 적절하며, 특히 15 내지 35 중량%의 고형분 함량이 바람직하다.
- <69> 2) 제조된 히드록시기를 갖는 평균 입경 5 내지 30nm의 무기물 입자 분산액 1 내지 15 중량%와 알코올 15 내지 30 중량%에 평균 입경이 0.2 내지 5 $\mu$ m인 무기물 입자 0.05 내지 2중량%, 오르가노 실란 1 내지 10중량%, 가수분해 촉매인 0.001 내지 2 중량%의 산, 용매를 첨가 및 혼합하여 20 내지 80 $^{\circ}$ C의 온도에서 1 내지 48시간 솔젤 반응시킨 후, 상온으로 냉각시킨다.
- <70> 평균 입경이 0.2 내지 5 $\mu$ m인 무기물 입자는 전술한 바와 같이 친수성 및 표면 거칠기를 조절하기 위하여 사용할 수 있으며, 무기물 입자의 크기 및 종류는 제한 없이 사용할 수 있다.
- <71> 반응 온도와 시간은 각각 20 내지 80 $^{\circ}$ C 및 1 내지 48시간이 적절하며, 특히 25 내지 60 $^{\circ}$ C의 온도 및 5 내지 24시간이 바람직하다.
- <72> 상기에 있어서, 산은 반응 촉매의 역할을 하는 것으로서, 이의 비제한적인 예로는 플루오르화수소산, 질산, 염산, 아세트산, 황산 또는 이의 혼합산 등이 있다. 산의 사용량으로는 본 발명의 코팅용 조성물 100 중량% 당 0.001 내지 2 중량% 범위가 적절하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 산을 첨가한 반응물의 산도(pH)는 1 내지 5로 조절하는 것이 좋으며, pH가 6 이상일 경우 기재와의 부착성이 나오지 않거나 백화와 같은 코팅성에 문제가 발생할 수 있다.
- <73> 3) 반응 결과물에 유기 용제를 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 반응을 유지시킨다.
- <74> 상기 제조단계에서, 유기 용제를 첨가하기 전의 반응 결과물에 열경화성 촉매 1 내지 4 중량%를 첨가하여 사용할 수 있다.
- <75> 상기 열경화성 촉매는 무기물 입자와 결합하여 나노 망목 구조를 형성할 수 있도록 오르가노 실란의 구조를 변화시키고, 비교적 짧은 경화 조건(90 $^{\circ}$ C, 2분)에서 경화가 될 수 있도록 해주는 역할을 한다. 일반적으로 열경화성 촉매는 염기성이므로, 산성 상태인 무기물 입자의 분산액에 첨가할 때에는 적절한 교반하에서 용해성이 있는 용매에 대하여 약 10 중량% 정도로 희석시킨 상태에서 소량씩 첨가하여야 국부적인 겔화를 방지할 수 있다.
- <76> 사용할 수 있는 열경화 촉매의 비제한적인 예로는 아세트산나트륨 또는 포름산칼륨 등과 같은 카르복실산의 알칼리 금속염; 디메틸아민 아세테이트, 에탄올아민 아세테이트 또는 디메틸아닐린 포르메이트 등과 같은 카르복실산 아민염; 테트라메틸암모늄 아세테이트, 벤질트리메틸암모늄 아세테이트 또는 에탄올트리메틸 아세테이트 (콜린 아세테이트)와 같은 카르복실산 4차 암모늄염; 트리에틸아민, 트리에탄올아민 또는 파라핀 등과 같은 아민; 또는 수산화나트륨, 수산화암모늄과 같은 알칼리 수산화물 등이 있다.
- <77> 열경화성 촉매의 사용량으로는 본 발명의 코팅용 조성물 100 중량% 당 1 내지 10중량%가 적절하다. 1 중량% 미만일 경우 도막 강도의 저하가 발생하며, 10 중량% 초과시에는 코팅액 자체의 저장 안정성이 떨어지는 문제점이 발생하게 된다.
- <78> 상기의 제조단계에 있어서, 유기 용제를 첨가하기 전의 솔젤 반응 결과물에 추가적으로 상기 화학식 2로 표기되는 알콕시실란 관능화 방향족 자외선 흡수제의 가수분해물 1 내지 10 중량%를 첨가하여 내후성을 도모할 수 있다. 이때 자외선 흡수제의 가수분해물을 첨가한 후 상온에서 1 내지 2시간 정도 교반하는 것이 적절하다. 또한 친수성을 높이기 위하여 아미노실란 0.001 내지 1 중량%를 첨가하여 친수성을 향상시킬 수 있다.

- <79> 상기 제조 단계에 있어서, 광촉매 입자 분산액 0.1 내지 3 중량% 및/또는 폴리우레탄 수성에멀전 1 내지 10 중량% 범위를 추가적으로 사용하여 친수지속성, 내마모성 및 내스크래치성을 증대시킬 수 있다. 이때, 광촉매 입자 분산액은 평균 입경이 10 내지 80nm인 티타니아(TiO<sub>2</sub>)와 적정량의 용매를 사용하여 제조할 수 있으며, 이의 고형분 함량은 15 중량%가 적절하다. 또한, 폴리우레탄 수성에멀전은 폴리에스테르를 주쇄로 갖는 수성 에멀전 폴리우레탄 수지를 사용할 수 있으며, 이의 사용량으로는 코팅용 조성물 100 중량% 당 1 내지 10 중량%가 바람직하다.
- <80> 또한, 상기의 제조단계에 있어서, 코팅성과 슬립성을 향상시키기 위해 계면활성제 0.001 내지 0.5 중량%를 선택적으로 사용할 수 있으며, 이외에 기타 첨가제, 즉 여러 가지 종류의 계면 활성제, 내수성 향상제, 산화방지제, 활제, 열 흡수제, 착색제, 대전 방지제 또는 가소제 등과 같은 첨가물을 추가적으로 사용할 수 있다. 필요에 따라 필름의 평활성을 향상시키기 위한 레벨링제, 조성물의 표면장력을 감소시켜 기재에 대한 젖음성을 개선시키기 위한 습윤제, 자외선 흡수제, 균염제, 복사선 차단제(적외선 흡수제 또는 적외선 반사제) 등을 첨가제를 더 포함할 수 있다. 계면 활성제로는 비이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제 또는 양성 이온 계면 활성제 중 1 종 이상의 사용이 가능하다.
- <81> 상기와 같이 제조된 코팅용 조성물의 제형은 특별히 제한되지 않으며, 사용의 편리성을 위해 주로 액형으로 제형화하여 사용될 수 있다.
- <82> 본 발명은 (a) 기재(substrate); 및 (b) 상기 기재의 한 면 또는 양면에 전술한 코팅용 조성물을 코팅하여 형성된 코팅층을 포함하는 자기세정성 기재를 제공한다.
- <83> 기재(substrate)는 물과 공기를 제외한 모든 것이 사용 가능하며, 이러한 기재의 비제한적인 예로는 건축 외장재, 타일, 플라스틱, 유리, 수지, 필름, 세라믹, 금속, 콘크리트, 섬유, 나무, 종이, 돌 등이 있으며, 특히 필름, 수지, 건축 외장재 등은 당 업계에 알려진 통상적인 플라스틱을 제한 없이 사용할 수 있다. 이중 필름 또는 건축 외장재가 바람직하다.
- <84> 기재의 표면 상에 형성된 자기세정성 코팅층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 0.01 내지 50 $\mu$ m 범위가 바람직하다. 코팅층의 두께가 0.01 $\mu$ m 미만인 경우 막 경도가 불량하며, 50 $\mu$ m를 초과하는 경우 코팅층의 유연성이 떨어져 도막에 균열이 발생하는 문제점이 있다.
- <85> 본 발명에 따른 자기 세정성 기재의 제조방법은 특별한 제한은 없으며, 이의 일 실시예를 들면 코팅 기재의 한 면 또는 양면을 상기 코팅용 조성물로 코팅한 후 코팅된 기재를 건조함으로써 구성될 수 있다.
- <86> 코팅용 조성물의 도포 방법은 당업계의 통상적인 도포 방법을 사용하며, 특별히 한정하지 않는다. 상기 도포 방법으로는 에어-나이프법, 그라비아법, 리버스 롤법, 키스 롤법, 닥터 블레이드법, 스프레이법, 침지법, 솔질법, 바 코팅법, 스핀 코팅법 또는 이들의 혼합 방식을 들 수 있다. 경화 조건은 60 내지 150 $^{\circ}$ C에서 4초 내지 2분이 적당하나, 이를 특별히 제한하지 않는다. 경화 온도가 60 $^{\circ}$ C 미만일 경우 필름이 완전 건조되지 못하며, 150 $^{\circ}$ C를 초과할 경우, 코팅 필름 및 기재의 열화가 발생하게 된다.
- <87> 또한, 본 발명은 압출단계를 거쳐 생산되는 건축 외장재의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법의 일 실시예를 들면, (a) 냉각 단계를 거치기 이전의 건축 외장재의 한 면 또는 양면을 코팅용 조성물로 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 단계 (a)에서 코팅된 건축 외장재를 냉각 또는 절단하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- <88> 상기 제조방법에서 특이할 만한 점은 압출(a) 단계 직후 건축 외장재의 표면 온도는 100 내지 250 $^{\circ}$ C 정도로 높기 때문에, 냉각수에 들어가기 전까지 코팅층의 건조 및 경화가 가능하다는 것이다. 따라서, 냉각 이전 단계, 예컨대 압출(Extrude) 단계, 양각 처리(Embo Unit) 단계 및 성형 단계 까지, 바람직하게는 압출 단계 직후 외장재의 표면이 100 내지 250 $^{\circ}$ C 범위인 고온에서 코팅을 실시하는 것이 바람직하다. 그러나 상기 온도 범위로 특별히 제한하는 것은 아니며, 상온에서 실시하여도 무방하다. 또한, 상기 기술한 방식 이외에 건축 외장재의 모든 공정, 예컨대 압출(Extrude)-양각 처리(Embo Unit)-성형 및 냉각(Calibration Unit)-투공(Punching Unit)-장력 조절(Haul-Off)-절단(Press) 단계 중 어느 단계라도 코팅 설비 설치 및 코팅 단계 추가가 가능하다.
- <89> 전술한 특징으로 인해, 본 발명에 따른 건축 외장재의 제조방법은 특별한 열 경화 또는 자외선 경화 등이 요구되지 않을 뿐만 아니라 별도의 코팅 라인 설치 및 공간 등이 필요치 않으며, 기존에 사용되는 건축 외장재, 예컨대 비닐 사이딩의 생산 라인에 코팅 단계를 용이하게 추가할 수 있다.
- <90> 상기 제조방법은 압출 공정으로 생산되는 모든 플라스틱 기재에 적용 가능하다. 또한, 상기 코팅용 조성물은 특별한 제한은 없으며, 코팅 공정을 통해 건축 외장재에 나타내고자 하는 물성, 예컨대 내오염성, 자기세정성, 내

후성, 내스크래치성 또는 기타 물성을 부여할 수 있는 코팅용 조성물을 사용할 수 있다. 특히, 상기 조성물은 낮은 비등점으로 인한 용이한 경화 발생 및 침식성에 의한 견고한 코팅층 형성을 위하여, 평균 끓는점(b.p.)이 60 내지 150℃ 정도로 낮거나 또는 플라스틱 기재에 대한 용해도 지수(solubility parameter,  $\delta$ )가  $9.5 \text{ Mpa}^{0.5}$  이하인 유기용제를 포함하는 것이 바람직하다. 따라서 전술한 유기용제 성분을 포함하는 본 발명의 코팅용 조성물을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 건축 외장재가 본 발명의 코팅용 조성물을 사용하여 제조되는 경우 상기 코팅용 조성물이 도모하고자 하는 우수한 내오염성 및 자기세정성을 동시에 구현할 수 있다.

<91> 사용 가능한 코팅법은 전술한 바와 동일하다. 제조된 건축 외장재의 코팅층 두께는 0.01 내지 50 $\mu\text{m}$  정도가 적절하며, 특히 0.5 내지 20 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

<92> 경화 조건은 압출 단계 직후 외장재의 표면 온도가 100 내지 250℃, 코팅 후 경화시간이 4초 이상이면 적당하다. 경화 시간이 4초라면 경화 온도가 100℃ 미만일 경우 필름이 미건조 및 미경화가 발생할 수 있으며, 250℃를 초과할 경우 친수성이 감소할 수 있다.

<93> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<94> **제조예. 알콕시 실란 관능화 방향족 자외선 흡수제의 가수 분해물의 합성**

<95> 벤조트리아졸계 자외선 흡수제인 티누빈 1130(Tinuvin 1130, 시바가이기사) 30.5 중량% 및 아세톤 42 중량%를 혼합하여 반응기 내부에 투입하였으며, 반응기 내부 온도를 55 내지 57℃로 유지하면서 교반하였다. 이 혼합물에  $\gamma$ -이소시아네이트 프로필 트리에톡시실란 11.5 중량%를 30분간 적하시킨 후 55 내지 57℃의 온도에서 90분간 반응시켰으며, 글라이시독시프로필 트리메톡시 실란 11 중량%를 첨가하고, 55 내지 57℃에서 30분간 반응시켰다. 이 용액에 물 5 중량%를 투입하고 55 내지 57℃의 온도에서 2시간 반응시켜 알콕시실란 관능화 자외선 흡수제인 가수 분해물을 수득하였으며, 얻어진 가수 분해물의 고형분 함량은 52%였다.

<96> 삭제

<97> 삭제

<98> 삭제

<99> 삭제

<100> 삭제

<101> 삭제

<102> 삭제

<103> 삭제

<104> 삭제

<105> 삭제

<106> 삭제

<107> 삭제

<108> 삭제

<109> 삭제

<110> 삭제

<111> 삭제

<112> 삭제

<113> 삭제

<114> **실시예 5**

<115> 5-1. 코팅용 조성물 제조

<116> 고형분 함량이 20%인 평균 입경 20nm의 수분산 실리카 분산액(ST-C, 일산화학사) 32중량% (실리카 6.4 중량%과 물 25.6 중량%) 및 평균 입경이 1.7  $\mu\text{m}$ 인 실리카 입자(파인실 T-32, 도쿠야마사) 0.56 중량%, 글리시독시 프로 필 트리메톡시 실란 4.48 중량%, 67% 농도의 질산 0.05 중량%와 물 31.5 중량%를 반응기에 투입한 후, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 반응을 유지시켰다. 이후 상온으로 냉각하여 열경화성 촉매인 에틸렌디아민 0.37 중량%와 콜린아세테이트 1.92 중량%를 투입하고 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 상기의 용액에 아미노프로필에톡시실레인 0.28 중량%, 계면활성제 (BYK 333, BYK Chemie사) 0.19 중량% 및 메틸셀룰로솔브 4.16 중량%를 투입한 후 상온에서 1시간 교반하였으며, 이에 고형분 함량이 15%인 평균 입경 40nm의 티타니아(ST-21, 이사하라 산교사) 수분산액 20 중량% ( $\text{TiO}_2$  3 중량%, 물 17 중량%), 10% 고형분의 폴리우레탄 수지 (PES A160-P, 다카마수사) 3중량% 및 상기 제조예에서 제조된 자외선 흡수제 1.5 중량%를 혼합하여 코팅용 조성물을 제조하였다.

<117> 5-2. 광고지 제작

<118> 상기 실시예 5-1에서 제조된 코팅용 조성물을 이용하여 백색 PVC 광고지(LG화학사, Hi-Cast)에 바 코팅(bar coating) 방법을 이용하여 건조 두께가 1 $\mu\text{m}$ 가 되도록 코팅한 후, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분간 경화하여 광고지를 제조하였다.

<119> **실시예 6**

<120> 6-1. 코팅용 조성물 제조

<121> 평균 입경이 1.7 $\mu\text{m}$ 인 실리카를 대신하여 평균 입경이 3  $\mu\text{m}$ 인 실리카 입자를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 코팅용 조성물을 제조하였다.

<122> 6-2. 광고지 제작

<123> 상기 실시예 6-1에서 제조된 코팅용 조성물을 이용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-2와 동일한 방법을 수행하여 광고지를 제작하였다.

<124> **실시예 7**

- <125> 7-1. 코팅용 조성물 제조
- <126> 평균 입경이 1.7 $\mu$ m인 실리카 입자 0.56 중량% 및 물 31.5 중량%를 대신하여 평균 입경이 1.7 $\mu$ m인 실리카 입자 1.12중량% 및 물 30.94중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 코팅용 조성물을 제조하였다.
- <127> 7-2. 광고지 제작
- <128> 상기 실시예 7-1에서 제조된 코팅용 조성물을 이용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-2와 동일한 방법을 수행하여 광고지를 제작하였다.
- <129> 삭제
- <130> 삭제
- <131> 삭제
- <132> 삭제
- <133> 삭제
- <134> 삭제
- <135> 삭제
- <136> **비교예 4**
- <137> 고형분 함량이 15%인 티타니아(평균 입경 40 nm, ST-21, 이사하라 산교사) 수분산액 20 중량%를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법을 수행하여 코팅용 조성물 및 상기 조성물을 이용한 광고지를 제조하였다.
- <138> **비교예 5**
- <139> 평균 입경 20nm의 실리카를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법을 수행하여 코팅용 조성물 및 상기 조성물을 이용한 광고지를 제조하였다.
- <140> **비교예 6**
- <141> 자외선 흡수제의 가수분해물을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 코팅용 조성물 및 상기 조성물을 이용한 광고지를 제조하였다.
- <142> **비교예 7**
- <143> 평균 입경이 20nm인 티타니아 입자 대신 평균 입경이 90 nm인 티타니아 입자를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 코팅용 조성물 및 상기 조성물을 이용한 광고지를 제조하였다.
- <144> **비교예 8**
- <145> 고형분 함량이 15%인 티타니아 수분산액 20 중량% 대신 동일 광촉매입자 수분산액 40 중량% (TiO<sub>2</sub> 6 중량% 및 물 34 중량%)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 코팅용 조성물 및 상기 조성물을 이용한 광고지를 제조하였다.

- <146> **비교예 9**
- <147> 평균 입경이 20nm인 티타니아 입자와 평균 입경이 1.7 $\mu$ m인 실리카를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 코팅용 조성물 및 상기 조성물을 이용한 광고지를 제조하였다.
- <148> **실험예 1. 친수성 및 친수지속성 평가**
- <149> 본 발명의 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 광고지 및 건축용 외장재의 친수성 및 친수지속성 평가를 위하여 하기와 같이 실시하였다.
- <150> 크루스(Kruss)사의 접촉각 측정기로 측정하였으며, 각 시료들을 각각 옥외에 비치한 후, 1개월, 3개월 및 6개월 경과한 후 이들의 표면 접촉각을 측정하였다.
- <151> 삭제
- <152> 삭제
- <153> 삭제
- <154> 삭제
- <155> 삭제
- <156> 삭제
- <157> 시료로는 상기 실시예 5 내지 7; 및 비교예 4 내지 9에서 제조된 광고지를 사용하였으며, 상기 방법에 의해 측정된 결과를 하기 표 2에 기재하였다.
- <158> 실험 결과, 광촉매 입자를 사용하지 않은 코팅용 조성물을 이용하여 각각 제조된 비교예 4, 5, 9의 광고지는 22 내지 60° 정도의 수 접촉각을 나타냈으며, 이를 제외한 모든 광고지는 5° 이하의 수 접촉각을 나타냈다. 특히 본 발명의 평균 입경이 다른 2종의 무기물 입자 중 하나를 사용하지 않고 또한 광촉매 입자를 사용하지 않은 비교예 9의 광고지는 광촉매 입자만을 사용하지 않은 비교예 5의 광고지에 비해 초기 친수성 뿐만 아니라 친수지속성이 가장 저조함을 나타냈다. 이는 평균 입경이 다른 2종의 무기물 입자가 친수성 및 친수지속성의 영향 인자라는 것을 나타내는 것이다.
- <159> 이로서, 본 발명의 코팅용 조성물은 탁월한 친수성 및 친수지속성을 나타냄을 확인할 수 있었다(표 2 참조).

**표 2**

<160>

시 료 (광고지)	친수성 및 친수지속성 (°)		
	1개월	3개월	6개월
실시예 5	<5	<5	<5
실시예 6	<5	<5	<5
실시예 7	<5	<5	<5
비교예 4	22	35	50
비교예 5	15	14	15
비교예 6	<5	<5	<5
비교예 7	<5	<5	<5
비교예 8	<5	<5	<5
비교예 9	32	48	59



<161> **실험예 2. 자기세정성 평가**

<162> 본 발명의 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 광고지 및 건축용 외장재의 자기세정성 평가를 위하여 하기와 같이 수행하였다.

<163> 측정 방법으로는 평균 입경이 10 $\mu$ m인 토사를 고형분 5%로 물에 분산시킨 후 각 시료인 비닐 사이딩 또는 광고지에 스프레이 분사하였으며, 건조시킨 후 증류수로 재분사하였다. 6개월 경과 후, 광고지 표면에 잔존하는 토사량을 육안으로 관찰하였으며, 토사량에 의한 오염을 기준으로 우수(깨끗함), 양호(약간 더러워짐), 미흡(더러워짐), 불량(아주 더러워짐)으로 구분하였다.

<164> 삭제

<165> 삭제

<166> 삭제

<167> 삭제

<168> 삭제

<169> 시료로는 상기 실시예 5 내지 7; 및 비교예 4 내지 9에서 제조된 광고지를 사용하였으며, 상기 방법에 의해 측정된 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

<170> 실험 결과, 광촉매 입자를 사용하지 않은 코팅용 조성물로 제조된 비교예 4의 광고지는 미흡한 자기세정성을 나타냈으며, 또한 광촉매 입자를 사용하고 평균 입경이 1.7 $\mu$ m인 무기물 입자를 사용하지 않은 비교예 5의 광고지는 양호한 자기세정성을 나타내었고 광촉매 입자와 평균 입경이 다른 무기물 입자 중 하나를 사용하지 않은 비교예 9의 광고지는 자기세정성이 불량임을 나타냈다. 이는 평균 입경이 하나인 무기물 입자를 사용한 코팅용 조성물은 히드록시기에 의한 친수성은 존재하나, 표면 거칠기에 의한 친수성의 향상이 유의적으로 일어나지 못하여 자기세정성이 감소되는 것을 의미하는 것이다. 이에 비해, 2종의 평균 입경을 갖는 무기물 입자를 사용한 본 발명의 코팅용 조성물은 우수한 자기세정성을 가짐을 확인할 수 있었다(표 4 참조).

**표 4**

<171>

시 료 (광고지)	자기세정성
실시예 5	우수
실시예 6	우수
실시예 7	우수
비교예 4	미흡
비교예 5	양호
비교예 6	우수
비교예 7	우수
비교예 8	우수
비교예 9	불량

<172> **실험예 3. 내후성 평가**

<173> 본 발명의 코팅용 조성물을 이용하여 제조된 광고지 및 건축용 외장재의 내후성 평가를 위하여 하기와 같이 수행하였다.

<174> 각 시료인 비닐사이딩 또는 광고지를 QUV 가속화 내후시험기(UVB 313 램프, 60 $^{\circ}$ C)를 이용하여 1000시간 시험한

후, 황변도( $\Delta$ Yellow Index) 및 크랙 발생 여부를 측정하였다.

<175> 삭제

<176> 삭제

<177> 삭제

<178> 삭제

<179> 삭제

<180> 시료로는 실시예 5 내지 7; 및 비교예 4 내지 9에서 제조된 광고지를 사용하였으며, 상기 방법에 의해 측정된 결과를 하기 표 6에 기재하였다.

<181> 실험 결과, 본 발명에 따라 실시예 5 내지 7 및 비교예 4 내지 9에서 제조된 코팅용 조성물로 코팅된 광고지는 모두 비교적 우수한 황변도를 보였다(표 6 참조). 이중 자외선 흡수제를 사용하지 않은 비교예 6의 코팅용 조성물로 코팅된 광고지는 다소 높은 황변도를 보였으나, 다른 내후성 저하 징후를 나타내지 않았다.

<182> 이로서, 본 발명의 코팅용 조성물로 제조된 광고지는 뛰어난 자기세정성을 갖는 동시에 우수한 내후성도 가짐을 확인할 수 있었다.

**표 6**

<183>

시 료 (광고지)	내후성	
	$\Delta$ YI	크랙
실시예 5	0.2	없음
실시예 6	0.4	없음
실시예 7	0.3	없음
비교예 4	0.2	없음
비교예 5	0.3	없음
비교예 6	0.8	없음
비교예 7	0.4	없음
비교예 8	0.3	없음
비교예 9	0.3	없음

<185> 삭제

<186> 삭제

<187> 삭제

<188> 삭제

<189> 삭제

<190> **실험예 5. 탁도 평가**

<191> 본 발명에서 제조된 코팅용 조성물의 탁도 평가를 하기와 같이 수행하였다.

<192> 시료로는 상기 실시예 5 내지 7; 및 비교예 4 내지 9에서 제조된 광고지를 사용하였으며, 측정 방법으로는 각 시료들인 투명 PVC 필름을 ASTM D-1003법에 의하여 Reflectance-Transmittance Meter(HR-100, Murakami사)를 이용하여 입사광에 대한 투과광의 산란된 정도 즉, 탁도를 측정하였으며, 이들의 결과는 하기 표 8에 기재하였다.

<193> 일반적으로 눈부심 방지 효과를 위해서는 광택도가 낮아지고 동시에 탁도는 증가하게 된다. 시각적 전달 측면에서 옥외용 광고재의 탁도는 20% 까지는 허용된다.

<194> 실험 결과, 본 발명에 따라 제조된 코팅용 조성물로 코팅된 실시예 5의 광고지는 탁도가 10 정도인 반면, 비교예에 의해 제조된 광고지는 5 내지 20사이의 값을 나타냄을 확인하였다(표 8 참조).

**표 8**

<195>

시료 (광고지)	탁도 (% Haze)
실시예 5	10
실시예 6	34
실시예 7	23
비교예 4	8
비교예 5	5
비교예 6	9
비교예 7	20
비교예 8	17
비교예 9	5

<196> **실험예 6. 광택도 평가**

<197> 본 발명에서 제조된 코팅용 조성물의 광택도 평가를 하기와 같이 수행하였다.

<198> 시료로는 상기 실시예 5 내지 7; 및 비교예 4 내지 9에서 제조된 광고지를 사용하였으며, 측정 방법으로는 각 시료들인 투명 PVC 필름을 BYK Gardner사의 광택도 측정기를 이용하여 60° 입사광에 대한 60° 반사광의 상대값을 통해 표면의 광택도를 측정하였으며, 결과는 하기 표 9에 기재되었다.

<199> 일반적으로 표면의 광택도에 따라서 유광(80% 이상), 반광(40 ~ 80%), 무광(40% 이하)으로 분류된다. 눈부심 방지효과를 부여하기 위해서는 광택도가 20 내지 40%의 값을 갖는 것이 바람직하다.

<200> 실험 결과, 본 발명에 따라 코팅용 조성물로 코팅된 광고지는 우수한 광택도를 보임을 확인할 수 있었다(표 9 참조).

**표 9**

<201>

시료 (광고지)	광택도
실시예 5	30
실시예 6	8
실시예 7	9
비교예 4	15
비교예 5	75
비교예 6	30
비교예 7	20
비교예 8	22
비교예 9	74

**발명의 효과**

- <202> 본 발명의 코팅용 조성물은 친수성인 히드록시기를 갖는 평균 입경이 다른 두 가지 이상의 무기물 입자를 사용함으로써, 친수성과 표면 거칠기 효과에 의한 우수한 자기세정성 코팅층을 옥외용 필름 및 건축 외장재에 제공할 수 있다. 또한 낮은 비등점을 갖는 유기용제를 사용함으로써 종래 압출 공정으로 생산되는 비닐사이딩을 포함한 모든 플라스틱 기재를 기존 양산 라인에서 동시에 코팅하여 비용과 공간 절약을 할 수 있다.
- <203> 따라서 기존의 일반 옥외용 필름 및 건축 외장재에 자기세정성에 의한 오염 방지 기능을 부여함으로써, 깨끗한 외관을 유지하여 정기적인 청소의 인력과 비용을 절감할 수 있으며, 또한 산업적 활용 가치가 높을 것으로 기대된다.

**도면의 간단한 설명**

- <1> 도 1은 종래 건축외장재의 통상적인 제조공정(압출(Extruder) 단계, 양각 처리(Embo Unit) 단계, 성형 및 냉각(Calibration Table) 단계, 투공(Punching Unit) 단계, 장력 조절(Haul-Off) 단계 및 절단(Press) 단계)의 일 실시예를 나타내는 모식도이다.

**도면**

**도면1**

