



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월29일

(11) 등록번호 10-2572409

(24) 등록일자 2023년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09C 1/36 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)

C09D 7/40 (2018.01) C09D 7/62 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C09C 1/3661 (2013.01)

C09C 3/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0019200

(22) 출원일자 2021년02월10일

심사청구일자 2021년02월10일

(65) 공개번호 10-2022-0115327

(43) 공개일자 2022년08월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090030635 A\*

KR1020140143756 A\*

P. A. DeSario, J. J. Pietron 외 3인.,  
Nanoscale. (2013. 7. 공지) 1부.\*

KR1020150028188 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박형호

서울특별시 강남구 압구정로29길 23 현대아파트  
208-402

김영훈

경기도 김포시 중봉로58번길 20, 102-1005  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 7 항

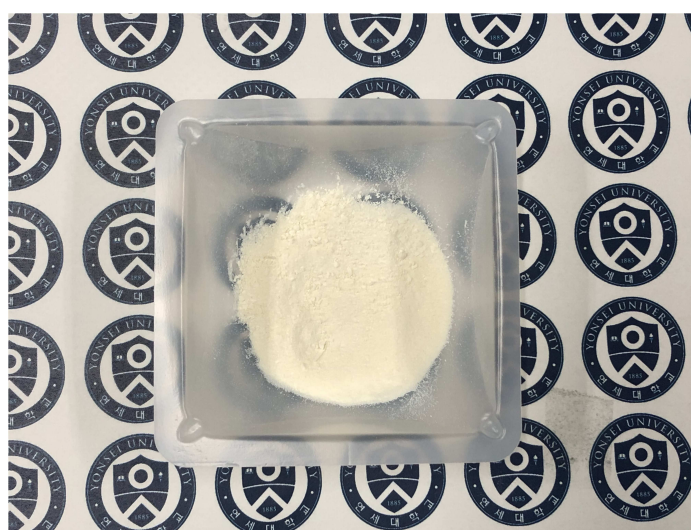
심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 복합 기능성 안료 및 이의 제조 방법

## (57) 요약

본 발명에 따른 복합 기능성 안료는 단열, 방음, 미화, 내후성, 내구성, 내화학적, 항바이오성, 표면의 친수화/소수화 등의 기능화를 위해 도료 조성물에 첨가되는 안료의 함량, 즉, 도료 조성물의 고형분 함량을 최소화하면서도 효과적으로 도료를 기능화할 수 있으며, 도료 조성물 내에 고함량으로 첨가되더라도 분산성이 우수한 효과가 있다. 또한 도막의 색상 구현 영역이 넓어 다양한 색상을 구현할 수 있는 것은 물론, 요구 색상으로의 조절이 용이한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C09D 7/40* (2018.01)

*C09D 7/62* (2018.01)

*C09D 7/70* (2018.01)

(72) 발명자

**김태희**

서울특별시 서대문구 신촌로11길 50, 206호

**최하령**

서울특별시 강동구 올림픽로 664 대우한강베네시티  
102-2204

**이지훈**

경기도 군포시 금산로6번길 37 무지개맨션 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020111063
과제번호	2020R1A5A1019131
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro)(ERC)에어로겔소재연구센터(1/3,1단계)(2020.7.1~2024.2.29)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.07.01 ~ 2021.05.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

삭제

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

(a1) 티타늄 전구체를 포함하는 제1용액을 준비하는 단계;

(b1) 상기 제1용액에 산을 혼합하고 가수분해하여 제1졸을 제조하는 단계;

(c1) 귀금속 및 전이금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 금속 전구체를 포함하는 제2용액을 준비하는 단계;

(d) 상기 제1졸에 제2용액을 혼합하여 반응용액을 제조하고 축합 반응시켜 겔을 제조하는 단계; 를 포함하되,

(a2) 티타늄 전구체를 포함하는 제3용액을 제조하는 단계; 및

(b2) 상기 제3용액을 가수분해하여 제2졸을 제조하는 단계; 를 더 포함하고,

상기 (d) 단계에서, 축합반응이 부분 진행된 상기 반응 용액에 상기 제2졸을 혼합한 후 축합 반응시켜 겔을 제조하는 복합 기능성 산화티타늄 에어로겔 안료의 제조 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (d) 단계 이후, (e) 고온에서 에이징하는 단계를 더 포함하는, 복합 기능성 산화티타늄 에어로겔 안료의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (e) 단계 이후, (f) 초임계 상태에서 용매를 제거하는 단계를 더 포함하는, 복합 기능성 산화티타늄 에어로겔 안료의 제조 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서,

상기 금속 전구체는 금속할로겐 화합물에 C2-C4 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조된 것인, 복합 기능성 산화티타늄 에어로겔 안료의 제조 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제1줄은 그래핀계 화합물을 더 포함하는, 복합 기능성 산화티타늄 에어로겔 안료의 제조 방법.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

제11항에 있어서,

상기 제3용액은 양이온성 계면활성제를 더 포함하는, 복합 기능성 산화티타늄 에어로겔 안료의 제조 방법.

#### 청구항 18

제11항에 있어서,

상기 (d) 단계는 0 내지 50℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 복합 기능성 산화티타늄 에어로겔 안료의 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 도료에 사용되는 복합 기능성 안료에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 도료는 피도포체의 외관에 도막을 형성함으로써, 각종 원자재나 완제품의 노화, 산화 등을 방지하여 수

명을 연장시키고, 방수, 방오, 내화, 전자파 차폐, 단열 등의 특수 목적에 부합한 기능성을 부여하며, 색상을 구현하는 핵심소재이다.

[0003] 일반적인 도료 조성물은 수지에 색을 구현하는 안료 및 각종 기능성을 부여하기 위한 첨가제, 균일한 피막을 형성하도록 하는 용제와 수지 등이 혼합되어 제조된다. 이러한 도료 조성물은 대상 표면에 도포 및 건조되어 도막을 형성함으로써 비로소 성능을 구현한다.

[0004] 도막이 피도포체에 고착하여 보호와 미화를 구현할 수 있도록 하는 첨가제로 기능성 안료 등이 주로 사용되고 있으며, 이는 색상 구현과 함께 은폐력, 코팅 내구성, 살오염성 등을 향상시킬 수 있다.

[0005] 이와 같이, 도료에 요구되는 성능을 부여하거나 향상시키고자 할 경우, 추가적으로 도료 조성물에 첨가제를 혼합하여 기능성이 부여된다. 최근에는 도료 기능화의 한 방안으로 에어로겔을 도료 조성물에 첨가하는 방법이 있으며, 이는 주로 단열과 미화 특성을 향상 또는 부여하기 위해 적용된다. 또한 이 외에도 에어로겔은 단열성, 방음성, 항바이오성, 발수성 등의 기능을 부여할 수 있다.

[0006] 그러나 기능성 향상 또는 부여를 위해 도료 조성물에 에어로겔을 첨가할 경우, 효과적인 기능성을 구현하기 위해서는 에어로겔의 함량이 상당히 높아야 하며, 도료 조성물의 고형분 함량이 높을 경우, 균일하게 분산되지 않거나 도료의 다른 물성이 저하되는 등의 한계가 있다. 따라서 도료의 특성상 종래 기술로 제조된 에어로겔의 경우, 효과적인 기능성 구현을 위한 함량 증대가 현실적으로 어려우므로, 안료의 기능성을 도료에 효과적으로 적용할 수 없는 문제가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2015-0114811호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 단열, 방음, 미화, 내후성, 내구성, 내화학적성, 항바이오성, 표면의 친수화/소수화 등의 기능화를 위해 도료 조성물에 첨가되는 안료의 함량, 즉, 도료 조성물의 고형분 함량을 최소화하면서도 효과적으로 도료를 기능화할 수 있으며, 도료 조성물 내에 고함량으로 첨가되더라도 분산성이 우수한 복합 기능성 안료 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 도막의 색상 구현 영역이 넓어 다양한 색상을 구현할 수 있는 것은 물론, 요구 색상으로의 조절이 용이한 복합 기능성 안료 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 복합 기능성 안료는, 50 내지 2,000 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적 및 가시광 영역에서 흡수성을 가지며, 귀금속 및 전이금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속이 도핑된 산화티타늄 에어로겔을 포함한다.

[0011] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 귀금속 및 전이금속은 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Cu, Fe, Mg, V, Cr, Sr 및 Nb 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 에어로겔에 포함되는 Ti, 귀금속 또는 전이금속은 단일상의 원소 균일성을 가질 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 에어로겔은 귀금속 및 전이금속 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 금속 전구체와 티타니아 졸의 겔화에 의해 제조된 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 예에 따른 에어로겔은 메조기공 및 매크로기공을 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 예에 따른 에어로겔은 가시광 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 내지 800 nm의 파장 전체

범위에서 가시광 흡수 특성을 가질 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일 예에 따른 에어로겔은 그래핀계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 그래핀계 화합물은 질소 도핑된 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 예에 따른 에어로겔은 에어로겔 입자 표면에 친수성 고분자가 입자 내부로 앵커링되어 표면 코팅된 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 도료 조성물은 상기 복합 기능성 안료를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, (a1) 티타늄 전구체를 포함하는 제1용액을 준비하는 단계; (b1) 상기 제1용액에 산을 혼합하고 가수분해하여 제1졸을 제조하는 단계; (c1) 귀금속 및 전이금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 금속 전구체를 포함하는 제2용액을 준비하는 단계; 및 (d) 상기 제1졸에 제2용액을 혼합하여 반응용액을 제조하고 축합 반응시켜 겔을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0021] 본 발명의 일 예에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, 상기 (d) 단계 이후, (e) 고온에서 에이징하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, 상기 (e) 단계 이후, (f) 초임계 상태에서 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전구체는 금속할로젠 화합물에 C2-C4 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조된 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 제2졸은 그래핀계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 예에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, (a2) 티타늄 전구체를 포함하는 제3용액을 제조하는 단계; 및 (b2) 상기 제3용액을 가수분해하여 제2졸을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있으며, 상기 (d) 단계에서 축합반응이 부분 진행된 반응 용액에 상기 제2졸을 혼합한 후 축합 반응시켜 겔을 제조하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 제3용액은 양이온성 계면활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 (d) 단계는 0 내지 50℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

## 발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 복합 기능성 안료는 단열, 방음, 미화, 내후성, 내구성, 내화확성, 항바이오성, 표면의 친수화/소수화 등의 기능화를 위해 도료 조성물에 첨가되는 안료의 함량, 즉, 도료 조성물의 고형분 함량을 최소화하면서도 효과적으로 도료를 기능화할 수 있으며, 도료 조성물 내에 고함량으로 첨가되더라도 분산성이 우수한 효과가 있다.
- [0030] 또한 본 발명에 따른 복합 기능성 안료는 도막의 색상 구현 영역이 넓어 다양한 색상을 구현할 수 있는 것은 물론, 요구 색상으로의 조절이 용이한 효과가 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 실시예 2로부터 제조된 안료 입자를 관찰한 이미지이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 복합 기능성 안료 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0034] 본 명세서에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0035] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본

발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0036] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0037] 본 명세서에서 언급되는 a, b, c, ...; a1, a2, a3, ...; b1, b2, b3, ...; 등의 각 단계를 지칭하는 용어 자체는 어떠한 단계, 수단 등을 지칭하기 위해 사용되는 것일 뿐, 그 용어들이 지칭하는 각 대상들의 순서 관계를 의미하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0038] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 별다른 정의가 없는 한 중량%를 의미한다.
- [0040] 종래의 일반적인 산화티타늄 에어로겔을 도료의 기능성 향상 또는 부여를 위해 안료로 사용할 경우, 기능성을 효과적으로 구현하기 위해서는 산화티타늄 에어로겔의 함량이 상당히 높아야 했으나, 도료 조성물 내에 안료가 상대적으로 높은 함량으로 존재할 경우 균일하게 분산되지 않거나 도료의 다른 물성이 저하되는 등의 문제를 유발했다. 특히 요구 색상에 따라 안료를 고함량으로 도료에 첨가해야 하는 상황에서는, 위와 같은 이유로 도료에 원하는 색상을 구현하는 것이 쉽지 않았다.
- [0041] 이에, 본 발명은 가시광 파장 영역의 광 흡수를 통해 안료로서 작용하도록 하여, 미량의 금속을 산화티타늄에 도핑하는 것만으로도 넓은 색상 범위에서 자유롭게 색상 조절이 가능할 뿐만 아니라, 가시광 영역에서 광촉매 특성을 나타내는 효과를 가지는 복합 기능성 안료 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0042] 상기 효과를 구현하는 수단으로, 본 발명에 따른 복합 기능성 안료는, 50 내지 2,000 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적 및 가시광 영역에서 흡수성을 가지며, 귀금속 및 전이금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속이 도핑된 산화티타늄 에어로겔을 포함한다.
- [0043] 특히 본 발명은 산화티타늄에 귀금속 또는 전이금속이 도핑됨에 따라 가시광 영역에서의 광 흡수성을 가져 다양한 색상으로 제어가 용이한 안료를 제공할 수 있다. 구체적으로, 산화티타늄에 귀금속 또는 전이금속의 금속이 도입됨으로써 photoreactivity, charge carrier recombination rate 및 밴드갭 조절에 영향을 줌에 따라 가시광 영역에서 높은 광 흡수성을 나타낸다. 이때 도핑되는 금속의 함량이 증가함에 따른 적색 편이(red shift)의 유도를 통해 안료의 색상을 제어할 수 있다.
- [0044] 바람직한 일 양태에 따르면, 본 발명에 따른 귀금속 또는 전이금속이 도핑된 산화티타늄 에어로겔은 단일상의 원소 균일성을 가질 수 있다. 상세하게, 귀금속 또는 전이금속이 도핑된 산화티타늄에서, 티타늄과 귀금속 또는 전이금속이 단일상의 원소 균일성을 가질 경우, 우수한 색상 균일성을 가지며, 미량의 금속 도핑량만으로도 색상 구현이 가능함은 물론, 금속 도핑량에 따른 안료의 색상 변화를 정밀하게 제어할 수 있다. 티타늄과 귀금속 또는 전이금속이 단일상의 원소 균일성을 가지도록 하는 바람직한 일 예로서, 상기 에어로겔은 금속 전구체와 티타니아 졸의 겔화를 통해 제조된 것일 수 있다. 이의 제조 방법은 다음에서 더 구체적으로 설명한다.
- [0045] 상기 귀금속 및 전이금속은 산화티타늄에 도핑되어 가시광 영역의 광 흡수성을 구현하도록 하는 것이라면 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Cu, Fe, Mg, V, Cr, Sr 및 Nb 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속일 수 있다.
- [0046] 상기 귀금속 및 전이금속의 도핑 함량은 전술한 효과를 구현할 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 에어로겔 전체 중량 중 도핑된 금속이 0.001 내지 20 중량%로 함유될 수 있다. 이를 만족할 경우, 전술한 효과를 구현하면서 도핑된 금속의 사용 함량을 조절하여 요구 색상으로 제어가 용이한 효과가 있다.
- [0047] 상술한 바와 같이, 상기 에어로겔은 가시광 영역의 파장을 흡수하며, 이때 가시광 영역의 파장의 구체적인 범위의 예로, 상기 에어로겔은 가시광 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 내지 800 nm의 파장 전체 범위에서 가시광 흡수 특성을 가질 수 있다.
- [0048] 상기 에어로겔의 평균입경은 안료로서 사용될 수 있으면서 전술한 효과를 구현할 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 0.5 내지 800 μm, 구체적으로 1 내지 100 μm일 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0049] 또한 본 발명에 따른 에어로겔을 포함하는 복합 기능성 안료는 전술한 바와 같이, 가시광 영역의 파장에서 광 흡수성을 가짐으로써 색상 제어가 용이할 뿐만 아니라, 휘발성 유기 화합물을 흡착하여 분해하는 우수한 광촉매 특성을 갖는다.
- [0050] 상기 에어로겔은 전술한 범위의 BET 비표면적을 가지도록 다수의 내부 기공을 포함하며, 상기 에어로겔



의 기공은 메조 기공(Mesopores) 및 매크로 기공(Macropores)을 포함하는 것이 휘발성 유기 화합물의 흡착과 광촉매 특성에 의한 분해를 효과적으로 수행할 수 있는 측면에서 바람직할 수 있다. 이때 메조 기공은 2 내지 50 nm 크기를 가질 수 있으며, 매크로 기공은 50 nm 초과, 구체적으로 50 nm 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가질 수 있다. 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 메조 기공(Mesopores)은 템플레이트 주형에 의해 정렬된 메조 기공일 수 있다. 에어로겔을 포함하는 복합 기능성 안료가 정렬된 메조 기공을 가짐에 따라 보다 높은 비표면적을 가질 수 있으며, 안료의 기능뿐만 아니라 휘발성 유기화합물의 흡착 특성이 보다 뛰어나고 가시광 파장 영역에서 흡착된 휘발성 유기화합물을 효과적으로 제거할 수 있어 바람직하다.

[0051] 비한정적인 일 양태에 따르면, 상기 에어로겔이 그래핀계 화합물을 더 포함할 경우, 자외선 차단성이 현저히 향상됨으로써, 자외선에 의한 도막의 물성 감소를 최소화하여 내구성이 증가하며, 우수한 광촉매 특성을 효과적으로 구현할 수 있다. 이에 따라 휘발성 유기화합물을 높은 효율로 분해하는 초기 특성이 오랫동안 지속적으로 유지 가능한 효과가 있다. 또한 안료와 함께 사용될 수 있는 도료 내 함유되는 고분자 및 유기물들의 화학적 안정성의 증대도 도모할 수 있다. 구체적으로, 상기 그래핀계 화합물이 추가적으로 사용될 경우, 그래핀계 화합물은 산화티타늄 에어로겔의 기공 내부, 구체적으로 매크로 기공 내부에 물리적으로 함입 및 부착되어 존재할 수 있다. 상기 그래핀계 화합물은 구체적으로 그래핀 산화물일 수 있으며, 액정성 그래핀 산화물일 경우 보다 우수한 자외선 차단성을 가질 수 있어 바람직하다.

[0052] 상기 그래핀계 화합물이 사용될 경우, 그 사용 함량은 자외선 차단성, 광촉매 특성, 화학적 안정성 등의 전술한 효과를 구현할 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 산화티타늄 에어로겔 총 중량 중 0.1 내지 2 중량%로 그래핀계 화합물이 포함될 수 있다.

[0053] 상기 그래핀계 화합물이 사용될 경우, 보다 바람직하게는 질소 도핑된 그래핀계 화합물이 사용되는 것이 자외선 차단성을 더 향상시킬 수 있는 측면에서 좋다. 질소 도핑된 그래핀계 화합물은 한국등록특허 제10-1832663호에 구체적으로 공지되어 있으므로, 이를 참고하면 무방하다. 구체적인 일 예로, 카르보닐기, 에테르기 및 에폭시기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 그래핀 관능기에 질소가 결합되어 도핑된 그래핀계 화합물일 수 있다. 그래핀계 화합물은 그래핀 옥사이드 및 상기 그래핀 옥사이드 100 중량부 대비 200 내지 1,000 중량부의 질소를 함유하는 화합물을 포함하는 혼합물을 분무하여, 그래핀 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 그래핀 구조체를 환원시키는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0054] 상기 그래핀계 화합물의 평균입경은 전술한 효과를 구현하면서 상기 산화티타늄 에어로겔의 기공, 구체적으로, 매크로 기공 내부에 함입될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 0.01 내지 10  $\mu\text{m}$ , 구체적으로 0.1 내지 1  $\mu\text{m}$ 일 수 있으나 이에 제한받지 않는다.

[0055] 본 발명에 따른 금속이 도핑된 산화티타늄 에어로겔을 포함하는 복합 기능성 안료는 도료에 적용되어 높은 분산성을 가지며, 상기 에어로겔의 입자 표면에 친수성 고분자가 상기 에어로겔 입자 내부로 앵커링(Anchoring)되어 표면 코팅될 경우, 분산성을 더 향상시키면서 에어로겔의 구조 안정성 및 내구성을 현저히 향상시킬 수 있는 측면에서 더 좋을 수 있다.

[0056] 상기 친수성 고분자는 친수성을 부여할 수 있으면서 전술한 효과를 구현할 수 있는 것이라면 다양한 것들이 사용될 수 있으며, 물에 용해성을 가지거나 분산성을 가지는 친수성 고분자 중에서 선택될 수 있다. 구체적으로 양이온성 고분자 또는 음이온성 고분자일 수 있으며, 바람직하게는 음이온성 고분자일 수 있다. 음이온성 고분자의 일 예로는, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산계 공중합체, 설펜화 셀룰로오스 및 알긴산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것이 바람직할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 이때 고분자의 중량평균분자량은 전술한 효과를 구현할 수 있는 수준으로서 크게 제한되는 것은 아니며, 예컨대 1만 내지 30만 g/mol 일 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0057] 또한 본 발명은 상기 금속 도핑된 산화티타늄 에어로겔을 포함하는 복합 기능성 안료를 포함하는 도료 조성물을 제공할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 도료 조성물은 베이스 수지 및 상기 복합 기능성 안료를 포함할 수 있으며, 다양한 첨가제를 더 포함할 수 있음은 물론이다. 구체적인 일 예로, 상기 도료 조성물의 조성비는 크게 제한되는 것은 아니며, 예컨대 도료 조성물은 고형분 기준으로 베이스 수지 50 내지 95 중량% 및 복합 기능성 안료 0.01 내지 40 중량%를 포함할 수 있으며, 잔량의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 베이스 수지는 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 우레탄계 수지, 우레아계 수지, 에폭시계 수지, 에스테르계 수지 등 도료 분야에서 공지된 다양한 것들이 사용될 수 있다.



- [0059] 상기 첨가제는 요구 기능의 부여 또는 향상을 위한 것이라면 다양한 것들이 있으며, 예를 들어 조막제, 분산제, 강도 증진제, 충전제, 증점제, 점도 안정화제, 소포제, 방부제, 항균제, 침강방지제, 동결방지제 및 pH 조절제 등이 단독 또는 함께 사용될 수 있다. 이러한 첨가제가 더 사용될 경우 그 사용 함량은 적절히 조절될 수 있으므로 크게 제한되지 않으며, 일 예로 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부, 구체적으로 0.1 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0060] 이하, 본 발명에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법을 구체적으로 설명하며, 후술하는 제조 방법을 통해 전술한 특성, 효과, 물성을 가지는 안료가 제조된다.
- [0061] 본 발명에 따른 산화티타늄 에어로겔을 포함하는 복합 기능성 안료의 제조 방법은, (a1) 티타늄 전구체를 포함하는 제1용액을 준비하는 단계; (b1) 상기 제1용액에 산을 혼합하고 가수분해하여 제1졸을 제조하는 단계; (c1) 귀금속 및 전이금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 금속 전구체를 포함하는 제2용액을 준비하는 단계; 및 (d) 상기 제1졸에 제2용액을 혼합하여 반응용액을 제조하고 축합 반응시켜 겔을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0062] 상기와 같이, 산을 촉매로 하여 티타늄 전구체를 가수분해시켜 제1졸을 제조하고, 금속 전구체를 포함하는 제2용액과 상기 제1졸을 혼합하고 축합반응시켜 겔을 제조함으로써 산화티타늄 에어로겔을 제조할 수 있다.
- [0063] 특히 상기 제1졸과 상기 제2용액을 축합반응시켜 겔화함으로써 티타늄, 귀금속 및 전이금속이 단일상의 원소 균일성을 갖도록 하여 전술한 바와 같은 우수한 안료적 특성 및 광촉매 특성을 구현할 수 있다.
- [0064] 보다 바람직하게는, 상기 (d) 단계의 축합반응이 0 내지 50℃, 바람직하게는 0 내지 5℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 특히 0 내지 5℃의 온도범위에서 축합반응이 수행될 경우, 산화티타늄 에어로겔이 단일상의 원소 균일성을 가지도록 유도할 수 있다. 또한 귀금속 또는 전이금속이 미반응 상태로 잔류하지 않고 실질적으로 모든 귀금속 및 전이금속이 산화티타늄 에어로겔에 도핑되어 우수한 안료적 특성 및 광촉매 특성을 나타낼 수 있으며, 우수한 화학적 안정성 및 구조적 안정성을 확보할 수 있다.
- [0065] 상기 산은 티타늄 전구체를 가수분해시킬 수 있도록 하는 촉매로 작용하는 것이라면 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 질산, 황산, 염산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 무기산 또는 무기산 수용액일 수 있다.
- [0066] 상기 티타늄 전구체는 티타늄 메톡사이드(titanium methoxide), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide), 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide), 티타늄 아세테이트(titanium acetate), 티타늄 아세테이트 하이드레이트(titanium acetate hydrate), 티타늄 아세틸아세토네이트(titanium acetylacetonate), 티타늄 플루오라이드(Titanium fluoride), 티타늄 클로라이드(Titanium chloride), 티타늄 브로마이드(Titanium bromide), 티타늄 아이오다이드(Titanium iodide), 티타늄 나이트레이트(Titanium nitrate), 티타늄 설페이트(Titanium sulfate), 티타늄 옥시플루오라이드(Titanium oxyfluoride), 티타늄 옥시클로라이드(Titanium oxychloride), 티타늄 옥시브로마이드(Titanium oxybromide) 및 티타늄 옥시아이오다이드(Titanium oxyiodide) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는할 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 금속 전구체는 해당 금속을 산화티타늄에 도핑할 수 있는 하는 것이라면 무방하며, 예컨대 염화물, 브롬화물, 아이오딘화물 등의 할로겐화물, 수화물, 질화물, 황화물, 산화물 등의 다양한 것일 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 금속 전구체는 금속 할로젠 화합물에 알킬렌 옥사이드, 구체적으로, C2-C4 알킬렌 옥사이드를 부가하여 제조된 것이 좋을 수 있다. 이를 만족할 경우, 졸겔 공정에서 C2-C4 알킬렌 옥사이드의 부가에 의해 균일한 금속 전구체 용액을 형성하고, 또한 안정한 금속 산화물 졸을 형성하여 금속 산화물 겔 네트워크를 형성하도록 함으로써, 우수한 화학적 안정성 및 구조적 안정성을 확보할 수 있다. 상기 C2-C4 알킬렌 옥사이드의 구체적인 예로, 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(Propylene oxide), 부틸렌 옥사이드(Butylene oxide) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 제1용액, 제2용액 및 후술하는 제3용액은 각 전구체와 용매를 포함하는 것으로, 상기 용매는 각 전구체가 용해될 수 있는 것이라면 크게 제한되지 않으며, 일 예로 에탄올을 들 수 있다. 이때 각 용액의 조성비는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 용매 100 중량부에 대하여 전구체가 0.1 내지 10 중량부로 사용될 수 있다.

하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0069] 본 발명의 일 예에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, 상기 (d) 단계 이후, (e) 고온에서 에이징하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 에이징은 제조된 에어로겔을 40 내지 90℃의 고온에서 6 내지 48 시간 열처리하는 것일 수 있으며, 이를 통해 에어로겔의 구조적 안정성이 더욱 강화될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0070] 본 발명에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, 상기 (e) 단계 이후, (f) 초임계 상태에서 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 전술한 범위의 비표면적을 갖는 산화티타늄 에어로겔을 보다 안정적으로 제조할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 예에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, (a2) 티타늄 전구체를 포함하는 제3용액을 제조하는 단계; 및 (b2) 상기 제3용액을 가수분해하여 제2졸을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있으며, 상기 (d) 단계에서 축합반응이 부분 진행된 반응 용액에 상기 제2졸을 혼합한 후 축합 반응시켜 겔을 제조하는 것일 수 있다.

[0072] 바람직하게는, 상기 제2졸이 전술한 그래핀계 화합물을 더 포함할 수 있으며, 그래핀계 화합물이 에어로겔의 매크로 기공 내부에 함입되도록 할 수 있다. 이를 통해 자외선 차단성을 부여하여 도료에 적용 시 자외선 노출에 의한 열화 및 수명 단축을 최소화할 수 있고, 휘발성 유기 화합물의 흡착 및 분해를 더 효과적으로 수행할 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 예에 따른 복합 기능성 안료의 제조 방법은, 상기 (d) 단계 이후에, 제조된 에어로겔의 표면에 상기 친수성 고분자를 도포하고 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이를 통해 상기 에어로겔의 입자 표면에 친수성 고분자가 상기 에어로겔 입자 내부로 앵커링(Anchoring)되어 표면 코팅되며, 따라서 분산성을 더 향상시킬 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 예에 있어서, 에어로겔 제조 시 양이온성 계면활성제가 더 포함될 수 있으며, 구체적으로, 상기 제3용액이 양이온성 계면활성제를 더 포함하여 사용될 수 있다. 제3용액이 양이온성 계면활성제를 포함함에 따라 양이온성 계면활성제가 자기조립을 통해 2 내지 50 nm 크기의 메조기공이 규칙적이거나 불규칙적으로 배열된 구조가 얻어질 수 있다. 또한 양이온성 계면활성제의 친수성 헤드그룹은 양이온기를 가지기 때문에 에어로겔의 수분산성이 더 향상되며, 특히 상기 친수성 고분자로 음이온성 고분자와 함께 사용될 경우에 음이온성 고분자와의 복합화가 용이하고 수분산성이 더 향상될 수 있다.

[0075] 상기 양이온성 계면활성제는 도료 분야에 공지된 것들을 사용하면 무방하며, 바람직하게 지방족 암모늄 염일 수 있다. 구체적인 일 예를 들면 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide), 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드(Hexadecyltrimethylammonium bromide), 벤잘코늄 클로라이드(Benzalkonium chloride), 세틸트리메틸암모늄 클로라이드(Cetyltrimethylammonium chloride), 벤조도데실디메틸암모늄 브로마이드(Benzylododecyldimethylammonium bromide) 및 도데실트리메틸암모늄 클로라이드(Dodecyltrimethylammonium chloride) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0077] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

## 실시예 1

[0078] 티타늄 전구체로서 티타늄이소프로폭사이드 4 mL를 무수에탄올 20 mL에 혼합하여 균일한 티타늄이소프로폭사이드 제1용액을 제조하였다. 상기 티타늄이소프로폭사이드 제1용액에 질산 0.25 mL 및 증류수 0.9 mL를 혼합하고 교반하여 티타늄이소프로폭사이드의 가수분해 반응을 통해 제1졸인 티타니아 졸을 제조하였다.

[0079] 그리고 염화금 3수화물(Gold chloride trihydrate) 0.5 mg을 무수에탄올 4 mL에 혼합하여 염화금 수용액을 제조하였다. 이어서 염화금 수용액에 프로필렌 옥사이드 0.1 mL를 혼합한 후 개환반응을 통해 제2용액인 염화금 전구체 용액을 제조하였다. 상기 티타니아 졸(제1졸)과 염화금 전구체 용액(제2용액)을 5:1의 중량비로 혼합한 후, 아이스 베스에서 반응 온도를 4℃로 1 시간 동안 유지하면서 겔화를 유도하였다. 겔화 반응이 완료된 후, 60℃에서 하루 동안 숙성하고, 초임계 상태에서 에탄올, 물 등의 용매를 완전히 제거하여 금속이 도핑된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

## 실시예 2

[0080] 실시예 1에서 염화금 3수화물(Gold chloride trihydrate) 0.5 g을 무수에탄올 4 mL에 혼합하여 염화금 수용액을 제조하고, 티타니아졸과 염화금 전구체 용액을 중량비로 2.5:1로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속이 도핑된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

## 실시예 3

[0081] 실시예 1에서 염화금 3수화물(Gold chloride trihydrate) 0.5 g을 무수에탄올 4 mL에 혼합하여 염화금 수용액을 제조하고, 티타니아졸과 염화금 전구체 용액을 중량비로 1:1로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속이 도핑된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

## 실시예 4

[0082] 실시예 1에서 염화금 3수화물(Gold chloride trihydrate) 대신 염화백금(Platinum(IV) chloride) 0.65 mg을 무수에탄올 5 mL에 혼합하여 염화백금 수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속이 도핑된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

## 실시예 5

[0083] 실시예 1에서 염화금 3수화물(Gold chloride trihydrate) 대신 염화제2철 6수화물(Iron chloride hexahydrate) 0.35 mg을 무수에탄올 5 mL에 혼합하여 염화철 수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속이 도핑된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

## 실시예 6

[0084] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 티타니아 졸(제1졸)에 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 염화금 전구체 용액(제2용액)을 중량비로 5:1로 혼합한 후, 아이스 베스에서 반응 온도를 4℃로 1 시간 동안 유지하면서 부분 겔화를 유도하였다.

[0085] 한편, 티타늄 전구체로서 티타늄이소프로폭사이드 4 mL를 무수에탄올 20 mL에 혼합하여 균일한 티타늄 이소프로폭사이드 제3용액을 제조하고, 상기 제3용액에 질산 0.25 mL, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide) 0.5 g 및 증류수 0.9 mL를 혼합하고 교반하여 티타늄이소프로폭사이드의 가수분해 반응을 통해 제2졸인 계면활성제를 포함하는 티타니아 졸을 제조하였다. 상기 티타니아 졸(제2졸)에 질소 도핑된 그래핀 산화물(질소 함량: 3.2 atom%) 0.5 중량% 수용액 10 mL을 혼합하여 균일한 용액을 제조한 후, 상기 부분 겔화된 용액에 추가하고 혼합하였다. 이때 질소 도핑된 그래핀 산화물은 한국등록특허 제1832663호에 공지된 방법에 따라 제조하였다. 혼합된 용액은 아이스 베스에서 반응 온도를 4℃로 24시간 동안 유지하면서 겔화를 유도하였다.

[0086] 겔화 반응이 완료된 후, 60℃에서 하루 동안 숙성하고, 초임계 상태에서 용매를 완전히 제거하여 금속이 도핑된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

## 실시예 7

[0087] 실시예 6에서 제조된 티타니아 에어로겔 안료 입자에 폴리아크릴산(중량평균분자량: 132,000 g/mol) 5 중량% 수용액을 도포하고 건조하는 단계를 2회 수행하여 폴리아크릴산으로 코팅된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

[0088] [비교예 1]

[0089] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 티타니아 졸(제1졸)을 아이스 베스에서 반응 온도를 4℃로 1 시간 동안 유지하면서 겔화를 유도하였다. 겔화 반응이 완료된 후, 60℃에서 하루 동안 숙성하고, 초임계 상태에서 용매를 완전히 제거하여 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

[0090] 그리고 상기 티타니아 에어로겔 안료 입자를 물에 혼합하여 10 중량% 농도의 수분산액 50 mL을 플라스크에 제조하여 충진한 후 염화금 3수화물(Gold chloride trihydrate)을 혼합하였다. 이때 혼합은 티타니아가 99.9 중량%가 되도록, 염화금 3수화물이 0.1 중량%가 되도록 하였으며, 혼합된 반응액은 40 KHz 및 500 Watt에

서 30 분 동안 초음파 처리를 진행하였다.

[0091] 초음파 처리가 완료된 반응액은 세척 및 여과를 3회 반복한 후, 80℃의 온도로 24시간 동안 건조시켰다. 이러한 과정을 통해 금속이 도핑된 티타니아 에어로겔 안료 입자를 제조하였다.

[0092] [비교예 2]

[0093] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 티타니아 졸(제1졸)을 아이스 배스에서 반응 온도를 4℃로 1 시간 동안 유지하면서 겔화를 유도하였다. 겔화 반응이 완료된 후, 60℃에서 하루 동안 숙성하고, 초임계 상태에서 용매를 완전히 제거하여 티타니아 에어로겔 입자를 제조하였다.

[0095] [실험예]

#### [0096] <BET 비표면적 측정>

[0097] 실시예 1 내지 실시예 7과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 티타니아 에어로겔 안료를 시료로서 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적을 측정하였다. 구체적으로, 시료를 샘플 튜브에 넣은 후, 질소가스를 주입하여 질소가스가 시료에 흡착 및 탈착되는데, 등은 흡착곡선을 통해 단분자층 흡착(Monolayer Adsorption) 지점을 찾고, 이로부터 샘플의 표면적을 산출할 수 있다.

표 1

	실시예							비교예	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
비표면적( $m^2/g$ )	851.2	844.5	821.7	867.9	832.2	722.8	704.2	850.6	849.2
기공부피(cc/g)	1.43	1.39	1.41	1.32	1.37	2.93	2.87	1.42	1.43
밀도( $g/cm^3$ )	0.05	0.06	0.06	0.08	0.08	0.03	0.05	0.12	0.06

#### [0099] <분산성 측정>

[0100] 물 100 중량부에 대하여 실시예 1 내지 실시예 7과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 티타니아 에어로겔 안료 20 중량부, 아크릴계 에멀전 100 중량부를 혼합하고 1,500 rpm에서 고속 교반하여 도료 조성물을 제조한 후, 상기 도료 조성물의 분산성을 시험하였다. 분산액의 안정성을 판별하기 위해 고속 교반 후 티타니아 에어로겔 안료가 상층부로 분리되는 것이 5분 내에 관찰되면 고속 교반을 더 실시하였고, 5분 내에 상층부로 분리되는 것이 관찰되지 않으면 안정한 분산액이 제조된 것으로 판단하고 교반을 중단하였다. 안정한 분산액이 제조될 때까지 소요되는 총 고속 교반 시간을 하기 표 2에 기재하였다.

#### [0101] <색상 측정>

[0102] 실시예 1 내지 실시예 7과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 티타니아 에어로겔 안료의 색상을 육안으로 관찰하였다.

#### [0103] <도막에 사용 시 안정성>

[0104] 물 100 중량부에 대하여 실시예 1 내지 실시예 7과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 티타니아 에어로겔 안료 20 중량부, 아크릴계 에멀전 100 중량부를 혼합하고 1,500 rpm에서 고속 교반하여 제조된 도료 조성물을 기재에 도포하고 건조하여 도막 시료를 제조하였다. 그리고 상기 도막 시료에 일정 시간 자외선을 조사하는 가속 시험을 하였으며, 이때 도막의 균열과 박리 정도를 측정하여 균열과 박리가 없을 경우 5점, 균열과 박리가 가장 심한 경우를 1점으로 하는 5점법으로 평가하였다.

[0105] 하기 표 2는 실시예 1 내지 실시예 7과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 에어로겔 안료의 분산성, 색상 및 도막 안정성을 나타낸 것이다.

표 2

	실시예							비교예	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
총 분산 시간	30분	30분	30분	30분	30분	20분	5분	30분	30분
도막 안정성	4	4	4	4	4	4	5	3	1



[0107] 분산성 측정 결과, 실시예 1 내지 실시예 5는 1,500 rpm에서 30분 동안 고속 교반이 되어야만 안정한 분산액이 제조되었고, 실시예 6은 20분 동안 고속 교반이 된 후 안정한 분산액이 제조되었으며, 실시예 7은 5분의 짧은 시간 동안 고속 교반만으로도 안정한 분산액이 제조되는 것으로 나타났다.

[0108] 색상 측정 결과, 실시예들은 금속의 도핑량이 다르게 설정된 것으로, 실시예 1은 청색을 나타내었고, 도 1에 도시된 바와 같이 실시예 2는 황색을 나타내었으며, 실시예 3은 적색을 나타내었다. 또한 실시예 4와 실시예 5는 각각 초록색과 청색을 나타내었으며, 모든 실시예에서 산화티타늄 에어로겔입자들은 색상의 편차가 없이 균일한 색상을 가짐을 확인하였다. 반면, 비교예 1은 청록색을 나타내었으며 색상이 균일하지 않았고, 비교예 2는 백색으로 나타났다.

## 도면

### 도면1

