



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월12일
 (11) 등록번호 10-1048907
 (24) 등록일자 2011년07월06일

(51) Int. Cl.

C01G 23/00 (2006.01) C01G 25/00 (2006.01)

C01G 19/00 (2006.01) C01F 17/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0111033

(22) 출원일자 2006년11월10일

심사청구일자 2008년10월08일

(65) 공개번호 10-2008-0042498

(43) 공개일자 2008년05월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR100440702 B1*

KR1020050086910 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

임상혁

대전 유성구 어은동 한빛아파트 136동 605호

홍영준

대전 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 8동 307호

(74) 대리인

조인제

전체 청구항 수 : 총 12 항

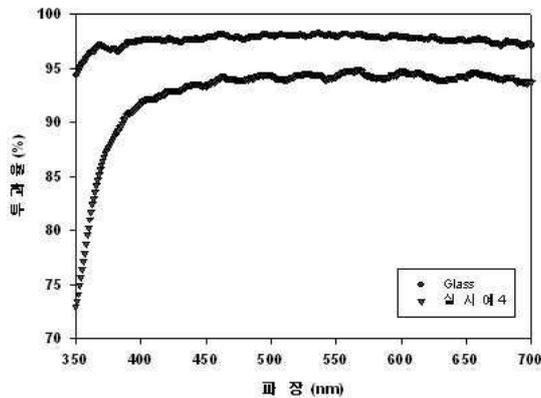
심사관 : 이성렬

(54) 표면 개질된 금속산화물 졸, 그 제조방법 및 그 금속산화물 졸을 포함하는 피복 조성물

(57) 요약

본 발명은 표면 개질된 금속산화물 졸, 그 제조방법 및 그 금속산화물 졸을 포함하는 피복 조성물에 관한 것으로서, 그 제조방법은 제1의 분산용매를 포함하는 금속산화물 졸에 제2의 분산 용매를 첨가하고, 제1의 분산용매를 증류하여 분산용매를 치환한 다음, 유기치환체를 첨가하고, 금속산화물과 유기치환체의 반응을 수행하여 금속산화물 입자의 표면을 개질하는 단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 금속산화물 졸은 금속산화물과 상용성이 우수한 제2의 분산용매를 포함하므로 분산성이 우수하여 투명성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있고, 표면 개질된 입자표면에 있는 유기치환체가 이중결합을 가지므로, 자외선 경화성 바인더 화합물과 반응하여 내마모성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

a) 굴절율이 1.7 내지 3.0인 금속산화물에 물, 메탄올, 에탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 제1의 분산용매를 포함한 졸에 디아세톤 알코올, 디메틸포름알데히드, N-메틸 피롤리돈, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 이소프로필 셀로솔브, 아세틸아세톤, 메틸이소부틸케톤, n-부틸 아세테이트, 셀로솔브 아세테이트, 톨루엔, 자일렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 제2의 분산 용매를 첨가하고, 제1의 분산용매의 끓는점 이상 제2의 분산용매의 끓는점 미만 온도 하에 증류하여 제1 분산용매를 치환하는 단계; 및

b) 분산용매가 치환된 금속산화물 졸에 유기치환체를 첨가하고, 금속산화물과 유기치환체의 반응을 제2 분산용매의 어느점 초과 끓는점 미만 온도하에 수행하여 금속산화물 입자의 표면을 개질시켜 유기치환체로 표면이 개질된 금속산화물 입자가 제2의 분산 용매에 분산된 졸을 수득하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 표면 개질된 금속산화물 졸의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

제1의 분산용매를 증류하는 단계는 상압 또는 감압 하에서 수행되는 것인 표면 개질된 금속산화물 졸의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

유기치환체는 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리(베타-메톡시에톡시)실란, 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리-n-프로폭시 실란, 비닐 트리-n-펜톡시 실란, 비닐메틸 디메톡시 실란, 디페닐 에톡시 비닐실란, 비닐 트리 이소프로폭시 실란, 디비닐 디(베타-메톡시에톡시)실란, 디비닐 디메톡시 실란, 디비닐 디에톡시 실란, 디비닐 디-n-프로폭시 실란, 디비닐 디(이소프로폭시) 실란, 디비닐 디-n-펜톡시 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필 메틸디에톡시 실란, 감마-메타크릴옥시 프로필 메틸 디에톡시실란, 2-메타크릴록시에틸산 인산염, 스티렌-4-술폰산 나트륨염, 아크릴산 나트륨염, 메타 크릴산 나트륨염, 올레산, 올레산칼륨, 올레산나트륨, 리놀레산 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택 되는 것인 표면 개질된 금속산화물 졸의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

금속산화물과 유기치환체와의 반응온도는 10℃ 내지 150℃인 표면 개질된 금속산화물 졸의 제조방법.

청구항 8

제1항에 따른 방법으로 제조되고, 금속산화물 입자의 2차 입자의 평균입경은 200 nm 이하인 표면 개질 된 금속산화물 졸.

청구항 9

제8항에 따른 표면 개질된 금속산화물 졸, EB 또는 UV 경화형 바인더 화합물, 유기용매 및 개시제를 포함하여 이루어지는 피복 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

EB 또는 UV경화형 바인더 화합물은 반응성 아크릴레이트 올리고머, 다관능성 아크릴레이트 단량체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 피복 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

반응성 아크릴레이트 올리고머는 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 폴리 에스터 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 피복 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서,

다관능성 아크릴레이트 단량체는 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸로프로판 에폭시 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세로 트리아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 피복조성물.

청구항 13

제9항에 있어서,

조성물 전체에 대하여, 표면 개질된 금속산화물 졸은 10 내지 89 중량%이고, EB 및 UV경화형 바인더 화합물은 10 내지 70 중량%인 피복 조성물.

청구항 14

제9항에 있어서,

평판 패널 디스플레이용 반사방지막, 평판 패널 디스플레이용 하드 코팅막, 광학 디스크, 안경, 산업 안전경, 레저용 고글 표면의 코팅막용으로 사용될 수 있는 피복조성물.

청구항 15

제9항에 따른 피복조성물로 형성된 굴절율이 1.5 내지 2.0인 코팅막.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 표면 개질된 금속산화물 졸, 그 제조방법 및 그 금속산화물 졸을 포함하는 피복 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 안경 등의 광학용 렌즈, 평판 패널 디스플레이 등 전자기기의 코팅막을 형성하는 피복조성물 내에 포함되어, 굴절율을 조절하는 필러(filler)로 사용되는 금속산화물 졸로서, 피복조성물 내의 분산성이 우수하고, 투명성, 내마모성, 두께의 균일성 및 간섭성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있는, 표면 개질된 금

[0005]

속산화물 졸, 그 제조방법 및 그 금속산화물 졸을 포함하는 피복 조성물에 관한 것이다.

- [0006] 평판 패널 디스플레이(flat panel display: FPD)용 반사방지막, 산업 안전경, 레이저용 고글 등의 하드 코팅막을 형성하기 위한 피복 조성물의 굴절율을 조절하기 위한 필러(filler)로서 금속산화물 졸이 많이 사용되고 있으며, 최근에는 고굴절이고 얇은 코팅막을 형성할 수 있도록 하는 고굴절 필러가 연구, 개발되고 있다. 금속산화물 중에서 이산화티탄은 결정형에 따라 아나타제(anatase, 굴절율:2.5)와 루타일(rutile, 굴절율:2.7)로 나누어지는데, 이는 금속산화물 중에서 굴절율이 가장 높은 것으로 알려져 있다. 이산화티탄은 투명도, 백색도 및 착색력이 뛰어나고 비교적 정확한 입도로 분산이 가능하여 페인트, 잉크, 플라스틱, 제지, 고무와 섬유의 광택도 조절과 화학섬유 및 합성섬유 내구성 향상을 위한 충전제로 이용될 뿐만 아니라, 전자재료, TV 브라운관, 용접봉 피복제, 투명 고굴절 코팅막 등 다양한 분야에 사용된다.
- [0007] 일반적으로 이산화티탄을 각종 코팅막으로 적용하기 위해선 증착과 같은 건식 코팅법과, 코팅액을 제조하여 코팅하는 습식 코팅법이 사용된다. 그 중 코팅액은 용매에 이산화티탄을 균일하게 분산시킨 이산화티탄 졸과 바인더의 혼합물 형태로 제조하게 된다. 특히, 코팅액의 조성 중 용매는 디웨팅(dewetting), 레벨링(leveling), 내마모성(abrasion resistance)등 코팅막의 물성에 큰 영향을 준다. 또한, 안전한 분산성을 가지는 이산화티탄 졸은 주로 솔-젤(Sol-gel) 방법을 통해 제조되며 분산 용매로는 물, 또는 메탄올, 에탄올 등의 저급알코올이 사용된다. 이에 따라 안정한 분산성을 유지하면서 우수한 물성을 가지는 코팅막으로 적용이 용이한 코팅액이 제안되었다.
- [0008] 대한민국 특허공개 제10-2006-0037160호는 유기용매에 안정하게 분산된 아나타제형 및 루틸형 이산화티탄 촉광 매니큐어 미유성잉크 조성물에 대하여 개시하고 있다. 그러나 상기 발명에 있어서 이산화티탄은 광촉매 또는 백색안료로 사용되는 입자로서 큰 입자를 사용하여 광학적인 투명성이 없고, 입자의 침전을 방지하기 위해 침전방지제를 첨가해야 하므로, 이산화티탄 입자는 광학적 투명성을 요구하는 코팅막으로의 적용이 불가능 하다.
- [0009] 대한민국 특허공개 제10-2006-0007087호는 분산성과 투명성이 향상된 이산화티탄 나노 복합체의 합성에 대하여 개시하고 있다. 상기 발명에 있어서 이산화티탄은 광촉매 활성을 억제하고 용액 분산성을 증가시키기 위해 이산화티탄 표면을 실리카로 코팅한 후 고온으로 소성된다. 그러나 이러한 방법은 분산성 증가를 위해 추가적인 공정이 필요하고 고온 소성을 함으로써 입자간의 엉킴으로 인해 광학적으로 투명성을 요구하는 코팅막으로의 적용이 불가능하다는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 자외선 경화형 바인더 화합물과의 상용성이 우수하므로, 피복조성물 내의 분산성이 우수하여 투명성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있는 표면 개질된 금속산화물 졸 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 내마모성, 두께의 균일성 및 간섭성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있는 표면 개질된 금속산화물 졸 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명은 다른 목적은 상기 금속산화물 졸을 포함하는 피복 조성물에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 장점이 있으므로 고굴절율 및 투명성이 요구되는 평판 패널 디스플레이용 반사방지막 및 하드 코팅막, 광학 디스크, 안경, 산업 안전경, 레이저용 고글의 코팅막을 형성할 수 있는 피복조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0015] a) 제1의 분산용매를 포함하는 금속산화물 졸에 제2의 분산 용매를 첨가하고, 제1의 분산용매를 증류하여 분산용매를 치환하는 단계; 및
- [0016] b) 분산용매가 치환된 금속산화물 졸에 유기치환체를 첨가하고, 금속산화물과 유기치환체의 반응을 수행하여 금속산화물 입자의 표면을 개질하는 단계;

- [0017] 를 포함하여 이루어지는 표면 개질된 금속산화물 졸의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조되며, 표면 개질된 금속산화물 졸의 2차 입자의 평균입경이 200nm 이하인 표면 개질된 금속산화물 졸을 제공한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 표면 개질된 금속산화물 졸, EB(전자선) 또는 UV(자외선) 경화형 바인더 화합물, 유기용매 및 개시제를 포함하여 이루어지는 피복 조성물을 제공한다.
- [0020] 본 발명은 또한 상기 피복조성물로 형성된 굴절율이 1.5 내지 2.0인 코팅막을 제공한다.
- [0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0022] 도 1은 실시예 및 비교예에 사용된 이산화티탄 졸(DH-10, OST-2)의 전자투과현미경(TEM) 사진이고, 도 2는 실시예 및 비교예에서 사용된 이산화티탄 졸(DH-10, OST-2) 내의 이산화티탄 2차 입자의 입자 분포도이고, 도 3은 실시예 4에서 형성된 코팅막의 투과되는 빛의 파장에 대한 투과율을 유리와 비교한 도면이고, 도 4는 실시예 4에서 형성된 코팅막에 투과되는 빛의 파장에 대한 굴절율을 나타내는 도면이다.
- [0023] 본 발명에 따라 표면 개질된 금속산화물 졸을 제조하기 위해서는, 먼저 a) 제1의 분산용매를 포함하는 금속산화물 졸에 제2의 분산용매를 첨가하고, 제1의 분산용매를 증류하여 분산용매를 치환하는 단계를 수행한다.
- [0024] 본 단계는 제1의 분산용매에 분산된 금속산화물 졸에 제2의 분산용매를 첨가하고 제1의 분산용매의 끓는점 이상으로 승온하여 제1의 분산용매를 선택적으로 증류하여 제거함으로써 수행할 수 있다. 증류공정은 통상적인 방법으로 수행할 수 있다.
- [0025] 제1의 분산용매는 당업계에서 통상적으로 사용되는 금속산화물 졸의 분산용매일 수 있으며, 예를 들면 물(bp.=100℃), 탄소수 1 내지 5의 저급 알코올 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 물, 메탄올(bp.=64.5℃), 에탄올(bp.=78.3℃) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0026] 제2의 분산용매는 금속산화물 졸에 분산된 제1의 분산용매보다 끓는점이 높은 용매로서, 제1의 분산용매 및 금속산화물과 상용성이 우수한 용매를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0027] 구체적으로 제2의 분산용매로는, 제1의 분산용매가 물일 경우, 물과 상용성이 우수하고, 물보다 끓는점이 높은 용매를 제한 없이 사용할 수 있으며, 비한정적으로 디아세톤 알코올(diacetone alcohol, DAA, bp.=168℃), 디메틸포름알데히드(dimethylformamide, DMF, bp.=153℃), N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP, bp.=100℃), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(propyleneglycol monomethylether, PGM, bp.=120℃), 메틸 셀로솔브(bp.=125℃), 에틸 셀로솔브(bp.=135℃), 부틸 셀로솔브(bp.=168℃), 이소프로필 셀로솔브(bp.=140.4℃) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0028] 제1의 분산용매가 메탄올, 에탄올 또는 이들의 혼합물일 경우, 제2의 분산용매로는, 메탄올 및 에탄올과 상용성이 우수하고, 메탄올 및 에탄올보다 끓는점이 높은 용매를 제한 없이 사용할 수 있으며, 비한정적으로 디아세톤 알코올(diacetone alcohol, DAA, bp.=168℃), 디메틸포름알데히드(dimethylformamide, DMF, bp.=153℃), N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP, bp.=100℃), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(propyleneglycol monomethylether, PGM, bp.=120℃), 메틸 셀로솔브(bp.=125℃), 에틸 셀로솔브(bp.=135℃), 부틸 셀로솔브(bp.=168℃), 이소프로필 셀로솔브(bp.=140.4℃) 아세탈아세톤(bp.=140℃), 메틸이소부틸케톤(bp.=116℃), n-부틸 아세테이트(bp.=124℃), 셀로솔브 아세테이트(bp.=156℃), 톨루엔(bp.=110℃), 자일렌(bp.=144℃) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0029] 상기 금속산화물은 바람직하게는 굴절율이 1.7 내지 3.0인 금속산화물을 사용할 수 있으며, 금속의 단독 산화물 및 복합 산화물을 모두 사용할 수 있다.
- [0030] 금속산화물로서 단독 산화물은 바람직하게는 산화티타늄(TiO₂)(굴절률 2.5~2.7), 산화지르코늄(ZrO₂)(굴절률

2.2), 산화주석(SnO₂) (굴절률 2.0), 산화세륨(Ce₂O₃) (굴절률 2.2), 티탄산바륨(BaTiO₃) (굴절률 2.4), 및 산화알루미늄(Al₂O₃) (굴절률 1.73), 산화이트륨(Y₂O₃) (굴절률 1.92) 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 산화티타늄(TiO₂)이다.

[0031] 금속산화물로서 복합산화물은 2종 이상의 금속산화물이 화학적으로 결합하여 형성된 산화물로서, 바람직하게는 이산화규소(SiO₂), 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화주석, 산화세륨, 티탄산바륨, 산화알루미늄 및 산화이트륨으로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상의 무기산화물이 화학적으로 결합하여 형성된 산화물이며, 더욱 바람직하게는 산화인듐주석(ITO)이다.

[0032] 본 단계의 공정온도는 제1의 분산용매의 끓는점 이상이고, 제2의 분산용매의 끓는점 미만이다. 본 단계의 공정압력은 상압 또는 감압(진공) 하에서 수행할 수 있으며, 상기 감압 조건에서 압력은 예를 들면 0.1 내지 0.9 기압일 수 있다. 본 단계의 공정 시간은 특별히 한정되지 않으며, 너무 짧으면 공정수율이 낮고, 너무 길면 특별한 장점 없이 경제적으로 불리할 뿐이다.

[0033] 본 단계에 따라 제1의 분산용매를 증류하면 금속산화물 졸의 분산용매는 제2의 분산용매로 치환된다.

[0034] 다음으로 b) 분산용매가 치환된 금속산화물 졸에 유기치환체를 첨가하고, 금속산화물과 유기치환체의 반응을 수행하여 금속산화물 입자의 표면을 개질하는 단계를 수행한다.

[0035] 유기치환체는 제2의 분산용매에 분산된 금속산화물 입자 표면의 금속산화물과 화학적 결합(배위결합을 포함한다)하여 화합물(착화합물을 포함한다)을 형성할 수 있고, EB 또는 UV 경화 바인더 화합물과 반응하여 이중결합을 형성할 수 있는 화합물이면 제한 없이 사용할 수 있다. 유기치환체는 비한정적으로 금속산화물과 화학적 결합할 수 있는 실란(silane), 설페이트(sulfate), 포스페이트(phosphate) 또는 카르복실레이트(carboxylate)를 가지고, EB 또는 UV 경화형 바인더 화합물과 공유결합할 수 있는 이중결합을 가지는 화합물이다. 상기 유기치환체는 비한정적으로 비닐 실란, 불포화 지방산 또는 이들의 염일 수 있고, 구체적으로는 비닐 트리메톡시 실란(vinyl trimethoxy silane), 비닐 트리(베타-메톡시에톡시)실란(vinyl tri(beta-methoxyethoxy) silane), 비닐 트리에톡시 실란(vinyl triethoxy silane), 비닐 트리-n-프로폭시 실란(vinyl tri-n-propoxy silane), 비닐 트리-n-펜톡시 실란(vinyl tri-n-pentoxy silane), 비닐메틸 디메톡시 실란(vinyl methyl dimethoxy silane), 디페닐 에톡시 비닐실란(diphenyl ethoxy vinylsilane), 비닐 트리아이소프로폭시 실란(vinyl triisopropoxy silane), 디비닐 디(베타-메톡시에톡시)실란(divinyl di(beta-methoxyethoxy) silane), 디비닐 디메톡시 실란(divinyl dimethoxy silane), 디비닐 디에톡시 실란(divinyl diethoxy silane), 디비닐 디-n-프로폭시 실란(divinyl di-n-propoxy silane), 디비닐 디(이소프로폭시) 실란(divinyl di(isopropoxy) silane), 디비닐 디-n-펜톡시 실란(divinyl di-n-pentoxy silane), 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란(3-acryloxypropyl trimethoxy silane), 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란(3-methacryloxypropyl trimethoxy silane), 감마-메타크릴옥시프로필 메틸 디에톡시 실란(γ -methacryloxypropyl methyl diethoxy silane), 감마-메타크릴옥시프로필 메틸 디에톡시실란(γ -methacryloxypropyl methyl dimethoxy silane), 2-메타크릴로xyethyl acid phosphate), 스티렌-4-술폰산 나트륨염(styrene-4-sulfonic acid sodium salt), 아크릴산 나트륨염(acrylic acid sodium salt), 메타크릴산 나트륨염(methacrylic acid sodium salt), 올레산(oleic acid), 올레산칼륨(potassium oleate), 올레산나트륨(sodium oleate), 리놀레산(linoleic acid) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0036] 본 단계의 반응온도는 제2의 분산 용매의 어는점을 초과하고, 끓는점 미만인 온도이며, 바람직하게는 10℃ 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 25℃ 내지 100℃이다.

[0037] 일반적인 화학 반응에서 반응속도(k)는 Arrhenius식, $k = Ae^{-E_a/RT}$ 에서 표현되는 바와 같이, 반응 온도가 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가한다. 따라서, 짧은 공정시간 안에 이산화티탄 표면을 유기치환체로 치환하기 위해서는 반응 온도가 높을수록 바람직하다. 상기 반응 온도가 10℃ 이하에서는 표면에서 반응이 느리게 진행되어 공정시간이 길어지고 반응 수율이 떨어지게 되어 EB 및 UV 경화형 바인더와의 상용성이 저하되어 백탁이 생기는 단점이 있다. 반면 상기 반응 온도가 150℃ 이상에서는 표면에서의 반응속도는 증가하나 유기치환체의 이중결합이 서로 반응하여 입자간 뭉침 현상이 발생할 수 있고 이중결합이 사라지게 되어 EB 및 UV 경화형 바인더와의 결합력이 감소하여 내마모성이 떨어지는 단점이 있어 상기 범위 안에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

[0038] 본 단계 b)를 수행하면 금속산화물 입자의 표면에 유기치환체가 화학적 결합(배위결합을 포함한다)하여 화합물

(착화합물을 포함한다)이형성되어, 금속산화물 입자 표면이 개질된다.

- [0039] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 금속산화물 졸은 유기치환체로 표면이 개질된 금속산화물 입자가 제2의 분산용매에 분산된 졸로서, 표면 개질된 금속산화물 입자는 1차 입자의 평균입경이 바람직하게는 1 내지 20 nm이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 15 nm이며, 1차 입자가 뭉친 2차 입자의 평균입경은 바람직하게는 200 nm 이하, 더욱 바람직하게는 2 내지 100 nm이다. 본 발명의 제2의 분산용매는 제1의 분산용매 및 금속산화물 입자와 상용성이 우수하므로, 금속산화물 2차 입자의 평균입경이 낮다. 따라서 본 발명에 따른 표면 개질된 금속산화물을 포함하는 피복조성물로 형성된 코팅막은 투명성이 우수하다.
- [0040] 본 발명에 따른 피복 조성물은 표면 개질된 금속산화물 졸, EB 또는 UV 경화형 바인더 화합물, 유기용매 및 개시제를 포함하여 이루어진다.
- [0041] EB 또는 UV경화형 바인더로는 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것을 제한 없이 선택하여 사용할 수 있으며, 반응성 아크릴레이트 올리고머, 다관능성 아크릴레이트 단량체 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 반응성 아크릴레이트 올리고머란 UV경화시 반응에 참가할 수 있는 아크릴레이트 관능기를 적어도 1개 포함하는 올리고머를 의미하며, 다관능성 아크릴레이트 단량체란 EB 및 UV경화시 반응에 참가할 수 있는 아크릴레이트 관능기를 1개 이상 포함하는 모노머를 의미한다.
- [0043] 반응성 아크릴레이트 올리고머 및 다관능성 아크릴레이트 단량체는 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것을 제한 없이 선택하여 사용할 수 있다. 반응성 아크릴레이트 올리고머는 비한정적으로 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 폴리에스터 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 다관능성 아크릴레이트 단량체는 비한정적으로 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸로프로판 에폭시 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0044] 유기용매로는 상기 제2의 분산용매와 같거나 다른 유기용매를 사용할 수 있으며, 당업계에서 피복 조성물의 용매로 사용되는 유기용매로서, 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올을 제외한 유기용매를 제한 없이 사용할 수 있고, 비한정적으로는 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 자이렌, 톨루엔, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 이소프로필 셀로솔브, 아세틸아세톤 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0045] UV개시제로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 개시제는 물론, 공지된 개시제를 제한 없이 사용할 수 있으며, UV개시제로는 비한정적으로 1-히드록시 시클로헥실페닐 케톤, 벤질 디메틸 케탈, 히드록시디메틸아세토폰, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 부틸 에테르 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 피복 조성물은 조성물 전체에 대하여 표면 개질된 금속산화물 졸 10 내지 89 중량%, EB 및 UV경화형 바인더 화합물 10 내지 70 중량%, 및 나머지 성분으로서 유기용매 및 개시제를 포함하여 이루어질 수 있다. 표면 개질된 금속산화물 졸이 상기 범위 미만이면 원하는 수준의 굴절율을 얻을 수 없고, 상기 범위를 초과하면 바인더의 양이 부족하여 내마모성이 저하되는 문제가 있다. EB 및 UV경화형 바인더 화합물이 상기 범위 미만이면 내마모성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하면 원하는 수준의 굴절율을 얻을 수 없는 문제가 있다.
- [0047] 본 발명의 피복 조성물은 투명성을 요구하는 평판 패널 디스플레이용 반사방지막 및 하드 코팅막, 광학 디스크, 안경, 산업 안전경, 레이저용 고글의 표면에 코팅 후 경화되어, 투명도가 높으며, 굴절율이 1.5 내지 2.0 범위인

고굴절 코팅막을 형성할 수 있다.

[0048] 이때 사용되는 코팅방법은 통상의 습식 코팅법이 가능하며, 일예로 롤 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 또는 스핀 코팅이 사용될 수 있다.

[0049] 경화조건은 배합비나 성분에 따라서 다소 차이가 있으나 일반적으로는 EB 또는 UV경화의 경우, 조사량을 200 내지 1000 mJ/cm²으로 1초 내지 10분 경화시키는 것이 바람직하다. 상기 EB 또는 UV경화의 경우, 경화 시간이 1초 미만에서는 바인더가 충분히 경화되지 않아서 내마모성과 같은 기계적 물성이 불량하고 경화 시간이 10분 초과에서는 기재에 황변이 생기는 단점이 있다.

[0050] 이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 실시예에 의하여 한정되는 것이 아니다.

[0051] [실시예 1] 고굴절 피복 조성물의 제조

[0052] 반응기에 메탄올에 분산된 이산화티탄 졸(축매화성 제조, DH-10, 1차 입자의 평균입경 3-6nm, 구형, 결정상, 굴절율 2.5, 고형분 30 중량%) 500g 및 아세틸아세톤 350g을 첨가한 후, 80℃로 승온하여 1시간 동안

[0053] 메탄올을 증류 및 제거하였다. 다음으로 메탄올이 제거된 이산화티탄 졸에 유기치환체로서 비닐트리메톡시실란 5g을 첨가하고 2시간 동안 유기 치환반응을 수행하였다. 반응이 종결된 후 이산화티탄 졸을 상온으로 냉각하고, UV 경화형 바인더 화합물로서 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 80g을 첨가하고 유기용매로서 아세틸아세톤 80g을 첨가하였다. 이후 UV경화형 개시제인 IRG184 (Chiba사 제조) 2g을 첨가하여 고굴절 피복 조성물을 제조하였다.

[0054] [실시예 2] 고굴절 피복 조성물의 제조

[0055] 반응기에 물에 분산된 이산화티탄 졸(LG Chem. 제조, OST-2, 1차 입자의 평균 입경 3~5nm, 구형, 결정상, 굴절율 2.5, 고형분 30 중량%) 500g 및 디아세톤 알코올(DAA) 350g을 첨가한 후, 110℃로 승온하여 2시간 동안 물을 증류 및 제거하였다. 다음으로 물이 제거된 이산화티탄 졸에 유기치환체로서 비닐트리메톡시실란 5g을 첨가한 후 2시간 동안 유기 치환반응을 수행하였다. 반응이 종결된 후 이산화티탄 졸을 상온으로 냉각하고, UV경화형 바인더 화합물로서 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 80g을 첨가하고 유기용매로서 아세틸아세톤 80g을 첨가하였다. 이후 UV경화형 개시제인 IRG184 (Chiba사 제조) 2g을 첨가하여 고굴절 피복 조성물을 제조 하였다.

[0056] [실시예 3] 고굴절 피복 조성물의 제조

[0057] 비닐트리메톡시실란 대신 2-메타크릴록시에틸산 인산염 5g을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1에서 기술한 바와 동일하게 실시하여 고굴절 피복 조성물을 제조하였다.

[0058] [비교예 1] 고굴절 피복 조성물의 제조

[0059] 상온을 유지하는 반응기에 메탄올에 분산된 이산화티탄 졸(축매화성 제조, DH-10, 1차 입자의 평균 입경 4-8nm, 구형, 결정상, 굴절율 2.5, 고형분 30 중량%) 500g에 UV 경화형 바인더 화합물로서 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 80g을 첨가하고 유기용매로서 아세틸아세톤 80g을 첨가하였다. 다음으로 UV 경화형 개시제인 IRG184 (Chiba사 제조) 2g을 첨가하여 고굴절 피복 조성물을 제조 하였다.

[0060] [비교예 2] 고굴절 피복 조성물의 제조

[0061] 반응기에 메탄올에 분산된 이산화티탄 졸(축매화성 제조, DH-10, 1차 입자의 평균 입경 4-8nm, 구형, 결정상, 굴절율 2.5, 고형분 30 중량%) 500g에 유기치환체로서 비닐트리메톡시실란 5g을 첨가한 후 80℃로 승온하고 환류를 통해 2시간 동안 유기 치환반응을 수행하였다. 반응이 종결된 후, 이산화티탄 졸을 상온으로 냉각하고, UV

경화형 바인더 화합물로서 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 80g을 첨가하고 유기용매로서 아세틸아세톤 80g을 첨가하였다. 다음으로 UV 경화형 개시제인 IRG184 (Chiba사 제조) 2g을 첨가하여 고굴절 피복 조성물을 제조하였다.

[0062] [실험예 1] 투과전자 현미경 사진

[0063] 상기 실시예 및 비교예에서 사용한 이산화티탄 졸의 1차 입자의 크기를 나타내는 투과 전자 현미경 (Transmittance Electron Microscopy, TEM) 사진을 도 1에 나타내었으며, DH-10 및 OST-2의 1차 입자의 평균입경은 각각 3 nm 내지 6 nm 및 3 nm 내지 5 nm 이다.

[0064] [실험예 2] 입도 분석

[0065] 입도 분석기를 이용하여 상기 실시예 및 비교예에서 사용한 이산화티탄 졸인 DH-10 및 OST-2의 이산화티탄 2차 입자의 평균 입경은 각각 8 nm, 11 nm 이고 표준편차는 각각 0.0008, 0.0038 이며, 각 이산화티탄 입자의 분산도는 도 2에 나타내었다. 또한, 제조된 고굴절 피복 조성물에서의 유기 치환된 이산화티탄 입자의 평균 입경 및 표준편차는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	고형분 함량 (중량%)	2차 입자의 입경	
		평균 (nm)	표준편차
실시예 1	35	8.8	0.0025
실시예 2	35	12	0.0051
실시예 3	35	8.8	0.0033
비교예 1	35	26	0.0128
비교예 2	35	8.8	0.0042

[0066]

[0067] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 2를 통해 제조된 고굴절 피복 조성물에서 유기 치환되어 표면이 개질된 이산화티탄 졸은 2차 입자의 평균입경이 8 nm 내지 12 nm로 나노 수준의 유기 치환된 이산화티탄 입자가 분산용매에 안정하게 분산된 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0068] 반면에, 비교예 1에 따라 제조된 고굴절 피복 조성물에서 이산화티탄 졸은 표면이 개질되지 않아서(유기 치환되지 않아서) 유기용매 및 UV 경화형 바인더와의 상용성이 저하되어 뭉침 현상이 발생하는 등 2차 입자의 분산상태가 저하되었다.

[0069] [실시예 4] 고굴절 코팅막의 형성

[0070] 상기 실시예 1에서 제조된 고굴절 피복 조성물을 이용하여 광학용 디스크 위에 3000rpm으로 10초 동안 스핀코팅한 후, 400 mJ/cm² UV를 30초 조사함으로써 경화된 고굴절 코팅막을 형성하였다.

[0071] [실시예 5-6, 비교예 3-4] 고굴절 코팅막의 형성

[0072] 실시예 1에서 제조된 고굴절 피복 조성물 대신에, 각각 실시예 2-3, 및 비교예 1-2에서 제조된 고굴절 피복 조성물을 이용하는 것을 제외하고, 실시예 4에서 기술한 바와 동일하게 실시하여 고굴절 코팅막을 형성하였다.

[0073] [실험예]

[0074] 실시예 4 내지 6과 비교예 3 내지 4에서 제조된 고굴절 코팅막의 물성을 하기와 같은 조건에 의해 측정 후 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

- [0075] A: 굴절율
- [0076] 광학용 디스크 대신 실리콘 웨이퍼에 피복 조성물을 코팅한 후 UV 경화시켜 엘립소미터(ellipsometer)를 이용하여 굴절율을 측정하였으며 각 부위별로 5회 측정하여 평균값을 구하였다.
- [0077] B: 막 두께 (μm)
- [0078] 실리콘 웨이퍼에 피복 조성물을 코팅한 후 UV 경화시켜 프리즘 커플러(prism coupler)를 이용하여 얻어진 데이터의 골과 골 부분의 간격을 측정하여 계산하였으며 각 부위별로 5회 측정하여 평균값을 구하였다.
- [0079] C: 내마모성
- [0080] #0000 스틸울을 1kg의 해머에 묶어 렌즈에 10회 문지른 후 관찰하였다.
- [0081] ◎ : 스크래치 개수 : 0 개
- [0082] ○ : 스크래치 개수 : 1cm 이하의 가는 스크래치 5개 이하
- [0083] △ : 스크래치 개수 : 1cm 이하의 가는 스크래치 5개 초과 또는 1cm 이상의 긴 스크래치 1개 이상 3개 이하
- [0084] X : 스크래치 개수 : 1cm 이상의 긴 스크래치 3개 초과
- [0085] D: 간섭
- [0086] 광학용 디스크에 코팅된 피복 조성물의 표면을 육안으로 관찰하여 간섭 유,무를 판단 하였으며, 간섭이 있으면 코팅막의 두께가 균일하지 않음을 나타내고, 간섭이 없으면 코팅막의 두께가 균일함을 나타낸다.
- [0087] ○ : 간섭무늬 있음.
- [0088] X : 간섭무늬 없음.
- [0089] E: 투과율
- [0090] 유리판에 코팅된 피복 조성물을 UV-VIS spectrophotometer (자외선-가시광선 스펙트럼 측정기)를 이용하여 투과율 (%)를 측정하였다.

표 2

물성	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 3	비교예 4
굴절율 (엘립소미터, at 633nm)	1.74	1.74	1.74	1.70	1.72
막두께 (프리즘커플러, μm)	3	3	3	3	3
내마모성 (steel wool #0000, 1kg 하중, 10번)	◎	◎	◎	X	○
간섭	X	X	X	○	○
투과율(%)	93	93	93	70	91

- [0091]
- [0092] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 4 내지 실시예 6의 피복 조성물로 제조된 코팅막의 경우 굴절율이 1.74로 고굴절 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 내마모성, 간섭 및 투과율이 매우 우수하였다.
- [0093] 반면에, 비교예 3의 피복 조성물로 제조된 코팅막은 건조 후 UV 경화시, 이산화탄소의 표면이 유기 치환되지 않아서 UV 경화형 바인더와의 상용성이 부족하여 상분리가 발생하고 백탁이 일어나며 투과율이 크게 저하됨을 볼 수 있었다. 또한 이산화탄소 필러가 바인더와 결합하지 않으므로 내마모성이 크게 저하되고 코팅 공정 중에 빨

리 건조가 되는 메탄올을 함유 하고 있어서, 코팅막의 두께가 불균일하고 간섭이 심하게 발생되었다.

[0094] 비교예 4의 피복 조성물로 제조된 코팅막은 이산화티탄의 표면이 어느 정도 유기 치환되어 내마모성 및 투과율이 크게 저하되지는 아니 하지만, 코팅 공정 중에 빨리 건조가 되는 메탄올을 함유 하고 있어서, 코팅막의 두께가 불균일하고 간섭이 심하게 발생되었다.

[0095] 특히 실시예 4에서 제조된 고굴절 코팅막 및 유리판의 투과율을 도 3에 나타내었으며, 가시광선 전 영역에서 92% 이상의 높은 투과율을 가짐을 보여 준다.

[0096] 실시예 4에서 제조된 고굴절 코팅막의 굴절율을 도 4에 나타내었다. 굴절율은 파장에 따라 달라지며 흡수가 미비한 물질의 경우, 가시광선 영역에서는 일반적으로 단파장 쪽으로 갈수록 굴절율이 높아진다. 도 4는 실시예 4에서 제조된 코팅막의 굴절율이 가시광선 전 영역에서 1.73 이상임을 보여 준다.

발명의 효과

[0097] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 금속산화물 졸은 자외선 경화형 바인더 화합물과의 상용성이 우수하므로, 피복 조성물 내의 분산성이 우수하여 투명성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있는 장점이 있고, 표면 개질된 금속산화물 입자의 이중결합이 EB 또는 UV 경화형 바인더 화합물과 화학결합함으로써 내마모성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있으며, 메탄올 등의 유기용매를 포함하지 않으므로 두께가 균일하여 간섭현상이 발생하지 않는 코팅막을 형성할 수 있는 장점이 있다.

[0098] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 금속산화물 졸을 포함하는 피복 조성물은 투명성을 요구하는 평판 패널 디스플레이용 반사방지막 및 하드 코팅막, 광학 디스크, 안경, 산업 안전경, 레이저용 고굴의 코팅막으로 적용될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 실시예 및 비교예에 사용된 이산화티탄 졸(DH-10, OST-2)의 전자투과현미경(TEM) 사진

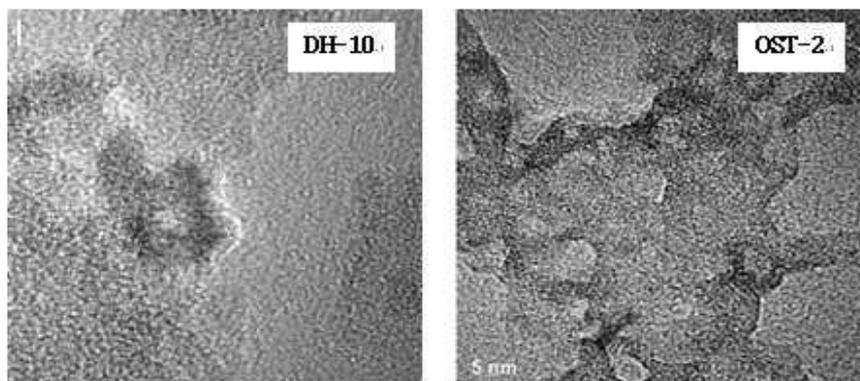
[0002] 도 2는 실시예 및 비교예에서 사용된 이산화티탄 졸(DH-10, OST-2) 내의 이산화티탄 2차 입자의 입자 분포도

[0003] 도 3은 실시예 4에서 형성된 코팅막의 투과되는 빛의 파장에 대한 투과율을 유리와 비교한 도면

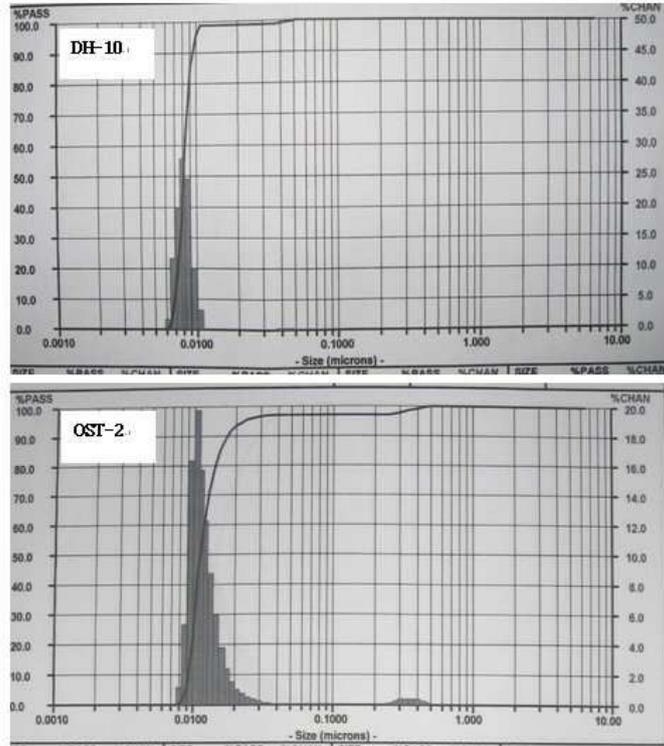
[0004] 도 4는 실시예 4에서 형성된 코팅막에 투과되는 빛의 파장에 대한 굴절율을 나타내는 도면

도면

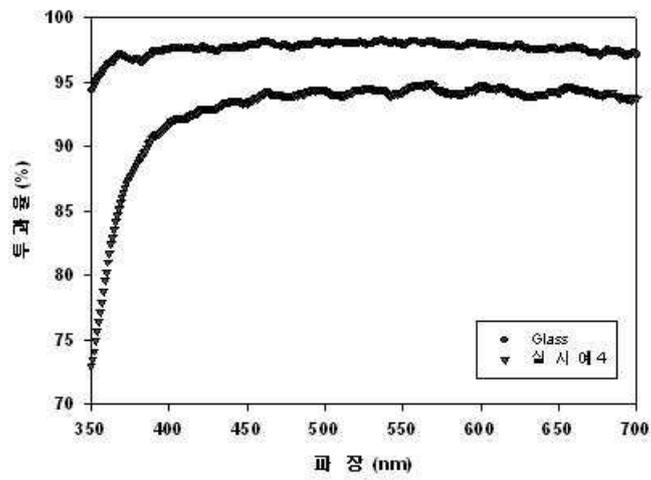
도면1



도면2



도면3



도면4

