

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0023016 (43) 공개일자 2008년03월12일
(51) Int. Cl. <i>C09D 183/04</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2006-0086970 (22) 출원일자 2006년09월08일 심사청구일자 2006년09월08일	(71) 출원인 건양대학교산학협력단 충남 논산시 내동 26 건양대학교 산학협력단 주식회사 대진광학 충남 논산시 벌곡면 신양리 467-13 송기창 충남 논산시 부창동 대림아파트 105동 2201호 (72) 발명자 송기창 충남 논산시 부창동 대림아파트 105동 2201호 이교진 충남 논산시 벌곡면 신양리 467-13 (74) 대리인 최익하	

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 플라스틱 안경렌즈용 고굴절률 하드코팅용액의 제조방법 및그에 의해 제조된 하드코팅용액.

(57) 요 약

본 발명은 티타늄알콕사이드와 실란커플링제로 구성되어 있는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법 및 그에 의해 제조된 하드코팅용액에 관한 것으로서, 저장안정성이 우수하며, 고굴절률이면서도 우수한 표면경도 및 고투과율을 형성하는 하드코팅용액을 제공하는 효과가 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

- 1) 티타늄알콕사이드와 킬레이트제를 반응시켜 균일용액을 제조하는 단계;
 - 2) 실란커플링제와 알코올, 물 및 촉매를 반응시켜 다른 균일용액을 제조하는 단계;
 - 3) 상기 단계1) 및 단계2)에서 제조된 균일 용액을 혼합하여 상온에서 24시간 반응시켜 코팅액을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄알콕사이드는 티타늄메톡사이드, 티타늄에톡사이드, 티타늄테트라이소프로폭사이드, 티타늄부톡사이드, 티타늄터셔리부톡사이드 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실란커플링제는 아래식(1)로 표현되는 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

$$R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)} \quad (1)$$

상기 식 중 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸, γ -글리시독시프로필, γ -메타크리옥시프로필, γ -클로로프로필, γ -메르캅토프로필, 또는 γ -아미노프로필기를 나타내고, R^3 는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 메톡시에틸기, 또는 2-에틸헥실기를 나타내고, a 및 b는 0~3의 정수를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 킬레이트제는 아세틸아세톤, 에틸아세토아세테이트, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실란커플링제는 티타늄알콕사이드 1몰에 대하여 0.1 내지 10 몰로 첨가되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 킬레이트제는 티타늄알콕사이드 1몰에 대하여 1 내지 10몰로 첨가되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 알코올은 티타늄알콕사이드 1몰에 대하여 1 내지 20몰로 첨가되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 물은 티타늄알콕사이드 1몰에 대하여 0.5 내지 10 몰로 첨가되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액은 촉매를 사용함으로써 용액의 pH를 조절하거나 반응을 촉진하는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경렌즈용 하드코팅용액.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 고굴절률과 표면강도가 우수한 플라스틱 안경렌즈용 코팅용액의 제조 및 그에 의해 제조된 하드코팅용액에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 티타늄알콕사이드와 실란커플링제로 구성되어 있는 유-무기 하이브리드 코팅용액의 제조방법 및 그에 의해 제조된 하드코팅용액에 관한 것이다.
- <2> 투명 플라스틱 물질은 가볍고 내충격성이 좋은 장점 때문에 여러 분야에서 유리의 대용품으로 많이 사용되고 있으며, 특히 안경렌즈나 레이저용 고글 등으로 많이 응용되고 있다. 그러나 대부분의 플라스틱 물질은 연질의 표면을 가지고 있어, 쉽게 긁히는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 일반적으로 플라스틱 물질의 표면에는 유기물 또는 실리콘계 피복제로 하드코팅을 형성하여 사용하고 있다.
- <3> 현재 플라스틱 안경렌즈는 경량화를 위해 더 얇은 두께에서도 같은 광학적 특성을 갖기 위해 더 높은 굴절률을 나타낼 수 있는 방향으로 개량되고 있다. 고굴절화된 플라스틱 안경렌즈의 굴절률은 1.60정도로 기존의 실리콘계 하드코팅제의 굴절률 1.46 내지 1.48과는 상당한 차이를 보인다. 이에 따라서 굴절률 차이에 의한 간섭무늬(무지개 무늬)의 존재는 플라스틱 렌즈의 외관을 심하게 해치며, 상품가치를 떨어뜨린다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 코팅막의 굴절률을 렌즈의 굴절률과 비슷하게 향상시켜야 한다.
- <4> 하드코팅용액의 굴절률을 향상시키기 위한 종래의 기술로는 티타늄산화물, 주석산화물, 지르코늄산화물 등의 혼합금속산화물로 이루어진 나노입자를 규소산화물로 이루어진 코팅용액에 투입하여 가수분해반응 및 중축합반응을 수반하는 졸-겔공정에 의해 굴절률을 높이는 방법이 많이 수행되어 왔다.
- <5> 그러나 위의 혼합금속산화물로 이루어진 나노입자는 크기의 조절이 어려우며, 이에 따른 문제로 빛의 산란으로 인한 광투과율 저하라는 단점이 있다. 이는 고도의 투명성을 요하는 안경렌즈에 적용 시 치명적인 단점으로 작용될 수 있다. 또한 이러한 나노입자로 구성된 하드코팅용액은 저장안정성이 불량하다는 문제점이 있다.
- <6> 또한, 유기화합물 중 중심사슬에 -O-, COO-, S-S-, -CO-S-와 -CS-S-기의 결합을 이루고 있고 그 말단이 반응성을 갖는-SH기나 -OH기를 갖고 있으며, 하나 이상의 불포화기를 갖는 물질을 예폭시 관능기를 갖는 규소화합물과 화학적으로 반응시켜 이를 졸-겔 공정과정을 거쳐 경화시 높은 굴절률의 하드 코팅액을 제조하는 방법은 내후성

및 표면경도에 저하가 발생하는 단점이 있으며, 굴절률의 조절 및 투명성, 고경도, 내후성과 작업의 효율성 등에서 문제가 있다.

<7> 이에 본 발명자들은 티타늄알콕사이드와 실란커플링제로 구성되는 유-무기 하이브리드 코팅용액을 제조함으로써 전술한 문제점을 해결할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 우수한 저장안정성, 고굴절률이면서도 우수한 표면경도 및 고투과성을 가지는 하드코팅용액의 제조 방법 및 그에 의해 제조된 하드코팅용액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<9> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 고굴절률을 내기 위한 티타늄알콕사이드와 이것이 물과의 급속한 가수분해 반응을 일으키므로 티타늄알콕사이드의 가수분해 반응속도를 제어하기 위해 첨가되는 킬레이트제 및 무기물 티타니아 성분을 유기물인 플라스틱 기재 위에 집착시키기 위한 실란커플링제와 알코올, 물, 촉매의 혼합용액으로 구성되어 있다.

<10> 본 발명의 하드코팅용액을 제조하는 방법은 다음과 같다. 먼저 티타늄알콕사이드를 일정 몰수의 킬레이트제와 균일용액이 될 때까지 반응시킨다. 다음에 실란커플링제와 알코올, 물 및 촉매를 반응시켜 또 다른 균일용액을 제조한다. 이후 이 두 균일용액을 혼합하여 일정시간 반응시키며 적절한 숙성시간을 부여하도록 한다.

<11> 이하에 본 발명의 하드코팅용액에 포함되는 각각의 성분들에 대해 상세하게 설명하도록 한다.

<12> (가) 티타늄알콕사이드[Ti-Alkoxide; $Ti(OC_nH_{2n+1})_4$]

<13> 하드코팅용액의 굴절률을 높이기 위해 사용된다. 티타늄알콕사이드의 종류로는 티타늄메톡사이드[Ti(OC₁H₃)₄], 티타늄에톡사이드[Ti(OC₂H₅)₄], 티타늄테트라이소프로폭사이드[Ti(OCH(CH₃)₂)₄], 티타늄부톡사이드[Ti(OC₄H₉)₄], 티타늄터셔리부톡사이드 등이 사용될 수 있다.

<14> (나) 킬레이트제

<15> 티타늄알콕사이드가 물과 급속한 가수분해 반응을 하여 침전을 발생시키므로 이를 피하기 위하여 첨가된다. 상기 킬레이트제의 예로는 디카보닐화합물인 아세틸아세톤(CH₃COCH₂COCH₃), 에틸아세토아세테이트(CH₃COCH₂COOC₂H₅), 알카놀아민계통인 트리에탄올아민{N(CH₂CH₂OH)₃}, 디에탄올아민{HN(CH₂CH₂OH)₂}, 모노에탄올아민{H₂N(CH₂CH₂OH)} 등이 바람직하다. 킬레이트제의 첨가는 티타늄알콕사이드 1몰(mol)에 대하여 1 내지 10몰의 범위가 되도록 한다. 만약, 킬레이트제의 함량이 상기 1몰 미만일 경우에는 킬레이트의 역할이 충분히 되지 못하므로 물과의 가수분해 반응시 침전이 발생하며, 상기 10몰을 초과하면 보관안정성이 저하된다.

<16> (다) 실란커플링제

<17> 실란커플링제는 무기물인 티타늄화합물을 유기물인 플라스틱 렌즈 기재 위에 잘 부착시키기 위해 첨가되는 물질로서 아래식 (1)과 같은 일반식을 갖는다.

<18>
$$R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)} \quad (1)$$

<19> [식 중 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸{β-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl}, γ-글리시독시프로필(γ-glycidoxypropyl), γ-메타크리옥시프로필(γ-methacryloxypropyl), γ-클로로프로필(γ-chloropropyl), γ-메르캅토프로필(γ-mercaptopropyl), 또는 γ-아미노프로필(γ-aminopropyl)을 나타내고, R³는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 메톡시에틸기, 또는 2-에틸헥실기를 나타내고, a 및 b는 0~3의 정수를 나타낸다.]

<20> 실란커플링제의 투여량은 티타늄알콕사이드 1몰에 대해 0.1 내지 10몰의 범위가 되도록 한다. 만약 실란커플링제의 함량이 상기 0.1몰 미만이면 코팅 시 렌즈 표면의 경도가 떨어지며, 상기 10몰을 초과하면 하드코팅용액의 렌즈에의 부착력 및 굴절률이 떨어지게 된다.

<21> (라) 알코올

- <22> 본 발명에 사용되는 알코올은 저장안정성 및 코팅막의 투명성을 현저하게 개선시키는 작용을 한다. 이와 같은 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올 등을 들 수 있고, 이러한 알코올의 첨가량은 티타늄알콕사이드 1몰에 대하여 1 내지 20몰의 범위가 되도록 한다. 만약, 알코올 함량이 상기 1몰 미만이면 코팅막의 투명성이 좋지 않으며, 상기 20몰을 초과하면 코팅용액의 저장안정성을 크게 저하시킨다.
- <23> (마) 물
- <24> 티타늄알콕사이드를 가수분해 시키기 위해 첨가된다. 물의 첨가량은 티타늄알콕사이드 1몰에 대하여 0.5 내지 10몰의 범위로 첨가된다. 물의 양이 상기 0.5몰 미만일 경우에는 코팅막의 굴절률이 좋지 않으며, 상기 10몰을 초과할 경우에는 코팅막의 표면경도 및 부착력이 떨어지게 된다.
- <25> (바) 촉매
- <26> 본 발명에 사용되는 촉매는 용액의 pH를 조절하거나 반응속도를 조절하는 역할을 한다. 이러한 목적으로 유기산 또는 무기산을 사용하는데 예를 들면 염산, 질산, 아세트산, p-톨루엔술포산 등을 들 수 있다. 이러한 산 성분은 코팅액의 최종 pH 또는 성분에 따른 반응속도 및 적용 기제에 대한 부작성 등을 고려하여 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- <27> 상기와 같은 본 발명의 하드코팅용액을 플라스틱 안경렌즈에 도포하고 가열처리하면 고굴절률 및 고경도의 보호 피막을 얻을 수 있다. 이 경우 도포 방법은 롤코팅, 침지코팅, 스프레이 코팅 등 통상적으로 사용되는 다양한 방법이 적용된다. 경화조건은 용액의 조성 및 플라스틱 렌즈의 종류에 따라 다소 차이가 있으나, 일반적으로 건조오븐에서 60°C에서 30분 동안 1차 경화한 후 120°C에서 2시간 동안 2차 경화함으로써 목적하는 코팅막을 얻을 수 있다.
- <28> 이하에서는 본 발명을 실시예에 따라 구체적으로 설명하는 바, 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위하여 제시하는 것으로 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <29> <실시예 1>
- <30> 반응기 내부의 온도를 30°C 이하로 유지하면서 씨그마알드리치사의 티타늄테트라이소프로폭사이드 30g과 아세틸 아세톤 40g을 반응시켜 1시간 동안 반응시켜 균일용액을 만들었다. 또한 씨그마알드리치사의 γ -글리시독시프로필 70g과 에탄올 20g, 증류수 7g, 염산 0.1g을 혼합한 후 1시간 동안 반응시켜 균일용액을 만들었다. 그 후 이 두 용액을 혼합하여 상온에서 24시간 동안 반응시켜 노란색의 코팅용액을 제조하였다. 얻어진 최종 조성물을 플라스틱 안경렌즈(대진광학주식회사 굴절율 1.60)에 침지코팅한 후, 상온에서 10분간 건조시키고, 60°C에서 30분 동안 1차 경화한 후 120°C에서 2시간 동안 2차 경화함으로써 목적하는 코팅막을 얻었다.
- <31> <실시예 2>
- <32> 반응기 내부의 온도를 30°C 이하로 유지하면서 씨그마알드리치사의 티타늄테트라이소프로폭사이드 30g과 아세틸 아세톤 30g을 반응시켜 1시간 동안 반응시켜 균일용액을 만들었다. 또한 씨그마알드리치사의 γ -글리시독시프로필 25g과 에탄올 20g, 증류수 7g, 염산 0.1g을 혼합한 후 1시간 동안 반응시켜 균일용액을 만들었다. 그 후 이 두 용액을 혼합하여 상온에서 24시간 동안 반응시켜 노란색의 코팅용액을 제조하였다. 얻어진 최종 조성물을 플라스틱 안경렌즈(대진광학주식회사 굴절율 1.60)에 침지코팅한 후, 상온에서 10분간 건조시키고, 60°C에서 30분 동안 1차 경화한 후 120°C에서 2시간 동안 2차 경화함으로써 목적하는 코팅막을 얻었다.
- <33> <실시예 3>
- <34> 반응기 내부의 온도를 30°C 이하로 유지하면서 씨그마알드리치사의 티타늄테트라이소프로폭사이드 30g과 아세틸 아세톤 40g을 반응시켜 1시간 동안 반응시켜 균일용액을 만들었다. 또한 씨그마알드리치사의 γ -글리시독시프로필 25g과 에탄올 20g, 증류수 4g, 염산 0.1g을 혼합한 후 1시간 동안 반응시켜 균일용액을 만들었다. 그 후 이 두 용액을 혼합하여 상온에서 24시간 동안 반응시켜 노란색의 코팅용액을 제조하였다. 얻어진 최종 조성물을 플라스틱 안경렌즈(대진광학주식회사 굴절율 1.60)에 침지코팅한 후, 상온에서 10분간 건조시키고, 60°C에서 30분 동안 1차 경화한 후 120°C에서 2시간 동안 2차 경화함으로써 목적하는 코팅막을 얻었다.

- <35> <실험예>
- <36> 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 코팅막의 물성 측정을 다음과 같은 방법으로 행하였다.
- <37> 1) 저장안정성실험
- <38> 25°C에서 3개월간 저장했을 때의 점도 변화를 평가하며, 점도변화가 미미한 경우에는 A로, 변화가 작은 경우에는 B로, 상당한 변화가 있을 때는 C로 나타내었다.
- <39> 2) 내온수성 측정
- <40> 100°C로 끓는 증류수에 코팅막이 형성된 시편을 담그고 15분 동안 침적한 뒤 꺼내어 말린 후, ASTM D3359-87 방법에 따라 내온수성을 평가하였다.
- <41> 5B: 잘린 모서리 부분의 코팅막 떨어짐이 없고, 격자내의 코팅막 박리가 없음.
- <42> 4B: 모서리 부분의 떨어짐이 약하게 관찰되고 전체의 5% 이내에서 박리가 일어 남.
- <43> 3B: 모서리 부위의 박리와 부스러짐이 관찰되고 15% 이내에서 박리됨.
- <44> 2B: 격자 내에서도 박리와 부스러짐이 보이며 35% 이내에서 박리됨.
- <45> 1B: 큰 리본형태의 박리가 나타나며 35~65%에서 박리됨.
- <46> 0B: 65% 이상의 면적에서 박리되며 밀착불량.
- <47> 3) 내충격성 측정
- <48> 코팅막이 형성된 시편을 상온 조건에서 150cm 높이에서 20g 무게의 직경 150mm 크기의 강구를 자유 낙하시켜 내충격성을 평가하였다. 동일 시편에 대해 3회 반복하였다.
- <49> 0: 크랙이 일어나거나 관통되지 않음.
- <50> X: 크랙이 일어나거나 관통됨.
- <51> 4) 굴절률 측정실험
- <52> 피복 조성물을 한변이 2cm인 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅한 후 경화시켜 굴절률 측정기인 엘립소미터(ellipsometer)로 각 부위별로 10여회 측정하여 평균값을 구하였다.
- <53> 5) 찰상성 실험(표면경도실험)
- <54> #0000 스틸울을 사용한 찰상 실험으로 스틸울을 가로 세로 2.5 cm 의 크기로 잘라 100g의 하중으로 시험시편에 접촉시키고 5회전 시킨 후, 육안으로 관찰하였다.
- <55> AAA: 스틸울에 의한 동심원 모양의 찰상선이 관찰되지 않음.
- <56> AA: 스틸울에 의한 동심원 모양의 찰상이 짧은 무늬로 1-2개 관찰됨.
- <57> A: 스틸울에 의한 동심원 모양의 찰상이 짧은 무늬로 5개 이하 관찰됨.
- <58> B: 스틸울에 의한 동심원 모양의 찰상이 원무늬로 1개 이하 관찰됨.
- <59> C: 스틸울에 의한 동심원 모양의 찰상이 원무늬로 2개 이상 관찰됨.
- <60> 6) 연필경도 실험(표면경도실험)
- <61> 코팅된 시편의 평면에 45° 각도로 연필을 대고 일정한 힘으로 밀어 5회 측정시 긁힌 무늬 또는 도막의 파쇄가 2회 이상 일어나지 않는 경우 그 연필의 경도수치를 표면 경도수치로 하였다.
- <62> 7) 투광도 실험
- <63> 코팅되지 않은 시편을 기준으로 스펙트로포토미터로 광선투과율(transmittance)을 측정하고, 이를 기준으로 하여 코팅된 시편의 광선투과도(% of transmittance)를 측정하였다.
- <64> 8) 착색성 실험

<65> 브레인 파우어 인코포레이티드사의 BPI 선브라운 염료의 0.2중량% 수용액에 피복된 렌즈를 90°C에서 5분간 침적시킨 후 렌즈의 투과율을 측정하였다.

<66> 9) 밀착성 실험

<67> 2차 경화된 투명 코팅도막에 1mm 간격으로 가로세로 11개의 줄을 칼로 긋고 1mm x 1mm 의 칸을 100개 만들어 그 위에 접착력이 우수한 셀로판 테이프를 붙이고 급격하게 180°의 각도에 가깝도록 떼어냈다. 이를 동일 위치에서 3회 반복하였다. 평가방법은 내온수성 실험과 동일함.

표 1

<68>

구분	비교예(코팅안됨)	실시예1	실시예2	실시예3
저장안정성	-	A	A	A
내온수성	-	4B	4B	4B
내충격성	X	0	0	0
굴절률	-	1.60	1.64	1.63
찰상성	C	A	A	AA
연필경도	HB	6H	6H	6H
투광도	85%(T)	90%(T)	90%(T)	90%(T)
착색성	60%(T)	61%(T)	60%(T)	60%(T)
밀착성	-	4B	4B	4B

<69> 상기 <표1>에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의해 제조되는 코팅 조성물은 저장안정성, 찰상성, 연필경도가 우수하며 굴절률과 투과율이 높은 것을 볼 때 본 발명에 의한 하드 코팅액은 저장안정성이 우수하며, 고굴절률 이면서도 우수한 표면경도 및 고투과율을 형성하는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

<70> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 저장안정성이 우수하며, 고굴절률 이면서도 우수한 표면경도 및 고투과율을 형성하는 하드코팅용액을 제공하는 효과가 있다.