



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월24일

(11) 등록번호 10-1555441

(24) 등록일자 2015년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/053 (2006.01) C01G 25/02 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)

(21) 출원번호 10-2014-0075485

(22) 출원일자 2014년06월20일

심사청구일자 2014년06월20일

(56) 선행기술조사문헌

JP2010052985 A*

JP08053320 A*

KR1020090080644 A*

KR100916129 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

건양대학교산학협력단

충청남도 논산시 대학로 121 (내동)

(72) 발명자

송기창

대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)

김남우

대전광역시 중구 동서대로1352번길 75-2

안치용

인천 서구 장고개로309번길 19, 403동 906호 (가좌동, 진주아파트)

(74) 대리인

김대영

전체 청구항 수 : 총 1 항

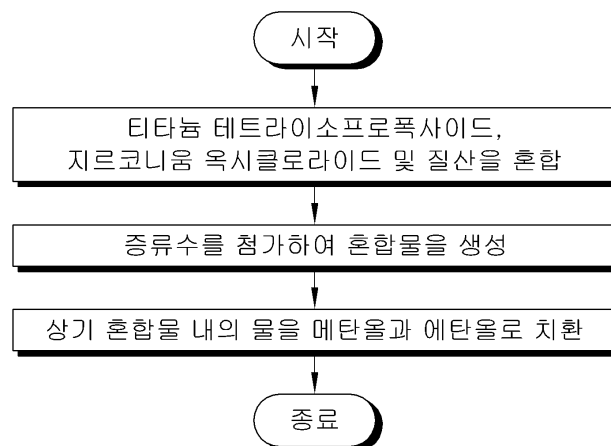
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 고굴절물이고, 자외선 차단 효과가 있으며, 우수한 표면경도 및 고투과율을 형성하는 하드코팅 용액으로 사용하기 위한 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

티타늄 테트라이소프로폭사이드, 지르코늄 옥시클로라이드 및 질산을 몰비로 1 : 0.25~0.5 : 0.5~1.0의 비율로 혼합하여 5 내지 20분간 교반한 후, 상기 티타늄 테트라이소프로폭사이드에 대해 증류수를 몰비로 1: 100의 비율로 첨가하고 55 내지 65℃의 온도에서 3 내지 12시간 동안 반응시켜 혼합물을 생성하고,

상기 혼합물 내의 물을 회전농축기를 사용해 물을 증발시킨 후 메탄올 또는 에탄올로 치환하여 고형분 35~50%가 되도록 조절하여 제조한 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸에 글리시독시프로필 트리메톡시실란 실란커플링제와, 상기 실란커플링제의 가수분해를 위한 증류수를 첨가하여 30분~3시간 동안 반응시키되,

상기 복합 산화물 졸에 첨가되는 실란커플링제와 증류수의 중량비는 1 : 0.1~0.5으로하고,

상기 복합 산화물 졸에 첨가되는 실란커플링제와 증류수는 상기 복합 산화물 졸 100중량부에 대하여 30~70중량부 범위인 것을 특징으로 하는 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고굴절률이고, 자외선 차단 효과가 있으며, 우수한 표면경도 및 고투과율을 형성하는 하드코팅 용액으로 사용하기 위한 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

현재 국내에서 생산되고 있는 플라스틱 렌즈는 크게 일반렌즈, 중굴절렌즈와 고굴절렌즈로 나뉘 수 있다. 일반렌즈는 CR-39렌즈로서 굴절률이 1.50이하이며, 중굴절렌즈는 굴절률이 1.50~1.60 사이의 렌즈를 말한다. 일반적으로 안경 렌즈의 두께와 도수 사이에는 비례 관계가 있으므로, 일반렌즈와 중굴절렌즈에서는 렌즈의 굴절률을 높이기 위해 렌즈의 두께가 두꺼워지는 경향이 있는데, 이는 플라스틱 렌즈의 장점인 경량성을 저하시키며,

외관이 나빠진다는 문제점이 있어 왔다. 이 때문에 플라스틱 렌즈업계에서는 고굴절 플라스틱 렌즈를 개발함으로써 렌즈 두께를 감소시키려는 노력이 행해지고 있다. 고굴절 렌즈는 굴절률이 1.60이상이 되는 렌즈로서, 소재 자체의 굴절률이 높은 만큼 일반렌즈나 중굴절렌즈에 비해 두께가 매우 얇다는 특징이 있다.

[0003] 플라스틱 렌즈는 연질의 표면을 갖고 있어 쉽게 긁히는 단점이 있으므로, 이러한 단점을 극복하기 위하여 플라스틱 렌즈의 표면에 유기물 피복제로 보호막을 형성하는 내마모성 코팅이 행해지고 있다. 그러나 굴절률이 1.60 이상의 고굴절 플라스틱 렌즈에 기존의 실리콘계 저굴절률의(1.56 이하) 코팅 조성물을 도포하는 경우, 플라스틱 렌즈와 코팅막의 굴절률 차이에 의해 간섭 줄무늬가 발생하여, 외관 불량에의 원인이 되고 있다.

[0004] 고굴절 렌즈용 내마모성 코팅용액은 물, 또는 메탄올, 에탄올 등의 용매에 굴절률이 높은 이산화티탄 나노필러(나노입자)를 균일하게 분산시킨 이산화티탄 졸 형태로 제조하게 된다. 그러나 이러한 이산화티탄 졸의 경우 광활성이 있기 때문에 코팅막의 산화나 크랙이 발생하게 된다.

[0005] 본 발명에서는 이산화티탄 나노입자의 광활성을 줄이기 위하여 이산화티탄에 지르코니아 성분을 첨가하여 고굴절률을 보이는 이산화티탄-지르코니아 복합졸을 합성하였다. 이 과정에서 특정 조성의 지르코니아 첨가량과 질산 특정 양을 사용함으로써 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 굴절률 등의 물성을 향상시켰다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0947721호(2010.03.08.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로, 본 발명의 목적은, 고굴절률이고, 자외선 차단 효과가 있으며, 우수한 표면경도 및 고투과율을 형성하는 하드코팅 용액으로 사용하기 위한 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 위해 본 발명에 따른 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 제조방법은, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 지르코늄 옥시클로라이드 및 질산을 혼합한 후, 증류수를 첨가하여 혼합물을 생성하고, 상기 혼합물 내의 물을 메탄올 또는 에탄올로 치환하여 고형분 양을 조절하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 이때 상기 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 지르코늄 옥시클로라이드, 질산 및 증류수는 몰비로 1 : 0.25~1 : 0.5 : 100의 비율로 혼합되거나, 1 : 0.5 : 0.1~1.5 : 100의 비율로 혼합될 수 있다.

[0010] 한편, 본 발명에 따른 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조방법은, 상술한 복합 졸에 실란커플링제와 상기 실란커플링제의 가수분해를 위한 증류수를 첨가하여 제조된다.

[0011] 이때 상기 복합 졸에 첨가되는 실란커플링제와 증류수의 중량비는 1 : 0.1~0.5인 것이 바람직하다.

[0012] 그리고 상기 복합 졸에 첨가되는 실란커플링제와 증류수는 상기 복합 졸 100중량부에 대하여 30~70중량부 범위 내에서 첨가된다.

[0013] 또한, 상기 실란커플링제는 글리시독시프로필 트리메톡시실란인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조방법에 의하면, 고굴절률이고, 자외선 차단 효과가 있으며, 우수한 표면경도 및 고투과율을 형성하는 하드코팅 용액으로 사용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에 따른 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 제조방법을 도시한 순서도,
 도 2는 본 발명에 따른 하드코팅액을 제조하고 도막을 형성하는 과정을 도시한 순서도,
 도 3은 지르코늄 옥시클로라이드(ZOC) 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 혼합졸의 입도분석 결과를 나타내는 그래프,
 도 4는 지르코늄 옥시클로라이드(ZOC) 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 혼합졸의 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프,
 도 5는 지르코니아 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막의 굴절률 분석 결과를 나타내는 그래프,
 도 6은 질산의 첨가량 변화가 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 나타내는 그래프,
 도 7은 지르코니아 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막의 투과율 분석 결과를 나타내는 그래프,
 도 8은 질산의 첨가량 변화가 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막의 투과율에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 이용한 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액의 제조방법을 자세히 설명한다.
- [0017] 본 발명에 따른 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 제조방법은, 도 1에 도시된 바와 같이, 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide, $Ti(OCH(CH_3)_4)_4$, 이하 'TTIP'라 칭함), 지르코늄 옥시클로라이드(zirconium oxychloride, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 이하 'ZOC'라 칭함) 및 질산을 혼합한 후, 증류수를 첨가하여 혼합물을 생성하고, 이렇게 생성된 혼합물 내의 물을 메탄올 또는 에탄올로 치환하여 고형분 양을 조절하는 과정으로 제조된다.
- [0018] 보다 상세하게는, 상온에서 TTIP 0.10 mole과 물수가 조절된 지르코늄 옥시클로라이드(ZOC) 및 질산을 혼합하여 5~20분 동안 혼합한다.
- [0019] 이때 ZOC는 0.025~0.10 mole 범위 내에서 조절하여 사용되는데, 만일 0.025 mole 보다 적게 첨가하면 도막의 굴절률이 1.58 이하로 낮아 고굴절률을 유지하기 어렵고, 0.10 mole를 초과하여 첨가하면 코팅액의 점도가 높아 지므로 코팅과정에서 균일한 막을 얻기가 어려워진다.
- [0020] 또한 질산은 0.01~0.15 mole 범위 내에서 조절하여 사용되는데, 만일 0.01 mole 보다 적으면 일차입자들의 응집이 심해 불안정한 졸이 생성되어 도막을 형성하기 어렵고, 0.15 mole을 초과한 과량으로 첨가되면 이차입자 사이의 응집이 심해 도막의 굴절률이 1.55 이하의 저굴절률을 나타낸다.
- [0021] 그리고 TTIP, ZOC 및 질산의 혼합시간은 5~20분인데, 만일 5분 미만으로 하게 되면 혼합이 충분히 이루어지지 않고, 20분을 초과하면 혼합 후에 증류수의 첨가시 용액이 불투명해지게 된다.
- [0022] 아울러, 본 발명에서 질산과 증류수를 첨가하는 순서가 중요한데, 만일 TTIP와 ZOC에 증류수를 먼저 첨가한 후 질산을 첨가하면 용액이 불투명해지고 ZOC가 TTIP와 제대로 반응하지 않게 된다. 그러나 본 발명에서와 같이 TTIP와 ZOC에 질산을 첨가한 후 5~20분간 반응시키고 증류수를 가하면 TTIP와 ZOC가 균일하게 섞이며 투명하고 안정된 졸을 얻을 수 있다.
- [0023] 이 후, TTIP와 증류수의 몰비를 1:100으로 고정된 증류수를 첨가하고 50~70℃로 승온시켜 3~12시간 반응시켜 혼합물을 제조한다.
- [0024] 여기서 50℃ 미만의 온도에서 반응시키면 이산화티탄과 지르코니아 성분 간의 반응이 충분히 일어나지 않고, 70℃를 초과하여 반응시키게 되면 이후의 용매 치환시 안정되고 균일한 졸을 만들기 어려워 고형분 30% 이상의 용액을 생성하기 곤란하다. 따라서 반응온도는 50~70℃ 범위 내에서 하되, 60℃에서 반응하는 것이 가장 바람직하다.

- [0025] 또한 반응시간을 3시간 미만으로 하면 이산화티탄과 지르코니아 성분 간의 반응이 충분히 일어나지 않고, 12시간을 초과하여 반응시키면 이차입자 사이의 응집이 심해 안정된 졸을 얻을 수 없어 코팅 시 도막의 두께가 불균일해지므로 도막의 굴절률이 낮아지게 된다.
- [0026] 이와 같이 제조된 혼합물을 회전농축기를 사용해 물을 증발시킨 후 일정량의 에탄올 또는 메탄올로 용매를 치환시켜 안정된 상태의 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 제조한다.
- [0027] 여기서 물을 증발시키면 고체가 얻어지고, 그 고체에 메탄올 또는 에탄올을 상기 고체 100중량부에 대해 대략 90~150중량부 범위 내에서 첨가하여 고형분 35~50%의 알코올 치환 용액을 얻는다.
- [0028] 이와 같은 방법으로 안정된 상태의 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 제조하고, 이 복합 졸을 이용하여 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액을 제조한다.
- [0029] 보다 상세히 설명하면, 상기 복합 졸에 실란커플링제와 상기 실란커플링제의 가수분해를 위한 증류수를 첨가한다. 이때 실란커플링제로는 글리시독시프로필 트리메톡시실란(glycidoxypopyl trimethoxysilane, 이하 'GPTMS'라 칭함)이 사용된다.
- [0030] 그리고 상기 GPTMS와 증류수의 질량비는 1 : 0.1~0.5 범위이고, 만일 증류수의 질량비가 0.1 미만이면 가수분해가 충분히 일어나지 않으며, 0.5를 초과하면 과량의 물로 인한 희석이 일어나 연필경도 및 굴절률 등의 물성이 저하된다.
- [0031] 또한 상기 복합 졸에 첨가되는 GPTMS와 증류수는 상기 복합 졸 100중량부에 대하여 30~70중량부 범위 내인 것이 바람직하다. 만일 GPTMS와 증류수 혼합물이 30중량부 미만으로 첨가되면 열경화반응이 충분히 일어나지 않으므로 연필경도 등의 기계적 물성이 좋지 못하며, GPTMS와 증류수 혼합물이 70중량부를 초과하여 첨가되면 도막의 굴절률이 저하된다.
- [0032] 그리고 상기 혼합물을 첨가한 후에 30분~3시간 동안 반응시켜 하드코팅액을 제조한다. 이때 30분 미만으로 반응하면 발열반응이 충분히 일어나지 않으며, 발열반응은 3시간 이내에 완결되므로 3시간을 초과하여 반응시킬 필요가 없다.
- [0033] 다음으로 이상과 같이 제조된 하드코팅액에 대한 실험방법 및 결과를 설명한다.
- [0034] <실험방법>
- [0035] 본 실험에 사용된 출발물질로는, 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide, TTIP, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), 씨그마알드리치사)와 지르코늄 옥시클로라이드(zirconium oxychloride, ZOC, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 씨그마알드리치사), 나노입자를 분산시키기 위한 용매와 해교제로서 각각 에탄올($EtOH$, C_2H_5OH , 99.9%, 삼진화학)과 질산(HNO_3 , 60%, 삼진화학)을 사용하였다. 또한 실란커플링제로는 글리시독시프로필 트리메톡시실란(glycidoxypopyl trimethoxysilane, GPTMS, 씨그마알드리치사)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.
- [0036] 상술한 방법으로 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 제조하고 그 복합 졸을 토대로 플라스틱 렌즈용 고굴절 하드코팅액을 제조하였다.
- [0037] 그리고 제조된 하드코팅액의 도막 형성을 위해 두께 2mm의 PC 기판 위에 1,000 rpm에서 1분 동안 스핀 코팅(spin-coating)을 실시하여 120℃에서 2시간 동안 열 경화시켜 하드코팅 도막을 형성하였고, 이상의 하드코팅 도막의 형성과정을 도 2로 나타내었다. 표 1은 도 2에 나타난 지르코니아 첨가량을 달리하여 제조된 하드코팅액의 조성을 나타내고 있으며, 표 2는 도 2의 하드코팅액의 제조 과정 중 질산 첨가량을 변화시켜 얻어진 하드코팅액의 조성을 나타내고 있다.

표 1

시료번호	TTIP (mole)	ZOC (mole)	HNO ₃ (mole)	H ₂ O (mole)	GPTMS (mole)
T1Z1	0.10	0.10	0.05	10	0.04
T2Z1	0.10	0.05	0.05	10	0.04
T3Z1	0.10	0.03	0.05	10	0.04
T4Z1	0.10	0.025	0.05	10	0.04
Titania	0.10	-	0.05	10	0.04

표 2

시료번호	TTIP (mole)	ZOC (mole)	HNO ₃ (mole)	H ₂ O (mole)	GPTMS (mole)
T2Z1HN01	0.10	0.05	0.01	10	0.04
T2Z1HN03	0.10	0.05	0.03	10	0.04
T2Z1HN05	0.10	0.05	0.05	10	0.04
T2Z1HN10	0.10	0.05	0.10	10	0.04
T2Z1HN15	0.10	0.05	0.15	10	0.04

시료의 분석은 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

이산화티탄 졸의 입도 및 XRD분석

Light scattering을 이용한 입도분석기를 이용하여 이산화티탄-지르코니아 복합졸의 입도를 측정하였고, 이산화티탄-지르코니아 복합졸의 결정구조 분석을 위해 복합졸을 120℃에서 건조하여 분말로 만든 후 이것을 XRD를 사용하여 결정구조를 측정하였다.

고형물 함유량

제조된 용액 내의 고형물 함유량을 측정하기 위해 105℃에서 적외선 흡윤계 분석을 실시하였다.

연필경도

연필경도는 연필경도 측정기에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중 (1kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

접착력

ASTM D 3359에 근거하여 경화된 코팅층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프 (3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

굴절률

코팅막의 굴절률은 silicon wafer 위에 코팅된 코팅 막을 ellipsometer를 이용하여 측정하였으며, 입사광의 각도는 70°로 하여 200~1,700nm의 파장에서 굴절률을 측정하였다.

[0051] <실험결과>

[0052] 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 입도 및 XRD 구조

[0053] 도 3은 표 1에 나타난 바와 같이, 지르코니아 전구체인 ZOC 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 입도분석 결과를 나타내고 있다. 입도분석 결과, 지르코니아 첨가량을 달리하여 제조된 T4Z1, T3Z2, T2Z1 졸의 평균 입경은 각각 31.0nm, 25.8nm, 14.4nm로 지르코니아 첨가량이 많아질수록 평균 입경이 작아지는 경향을 나타냈다. 이것은 ZOC에 함유되어 있는 Cl^- 이온이 입자 사이의 정전기적인 반발력을 발생시키므로 ZOC 첨가량이 많아질수록 평균입경이 작아진다고 판단된다.

[0054] 또한 지르코니아 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸을 코팅 도막의 열 경화 온도인 120℃에서 건조하여 분말로 만든 후 XRD를 이용하여 결정성을 분석한 결과 순수한 titania 분말은 도 4에 나타난 것과 같이 $2\theta = 25.3^\circ$ 에서 강한 회절 피크를 나타내는 아나타제 구조임을 확인할 수 있었다. 그러나 ZOC의 첨가량이 증가함에 따라 아나타제 결정 피크들이 비정질인 지르코니아 성분에 의해 도핑됨에 의해 비정질로 변해 광활성이 더 많이 억제됨을 확인할 수 있었다.

[0055] 코팅 도막의 굴절률

[0056] 도 5는 지르코니아 옥시클로라이드(ZOC) 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막의 굴절률을 엘립소미터(ellipsometer)를 사용해 분석한 결과이다. 표 3에서 알 수 있듯이 633nm에서 순수한 titania 도막은 1.527의 저굴절률을 나타내었으나 T4Z1 도막은 1.562, T3Z1 도막은 1.597, T2Z1 도막은 1.617로 지르코니아 첨가량이 많아질수록 고굴절률을 나타냄을 알 수 있었다. 한편 지르코니아가 가장 많이 첨가된 T1Z1 도막은 Si wafer 위에 형성된 코팅 도막의 두께가 두께위 굴절률 측정이 불가능하였다. 이와 같이 지르코니아 첨가량이 많아질수록 고굴절률을 나타내는 현상은 표 3에서 알 수 있듯이 순수한 titania 졸의 고형분은 4.0%였으나 지르코니아 첨가량이 많아질수록 용액의 고형분이 21.0%에서 46.7%로 증가하므로 도막의 굴절률이 향상되기 때문으로 사료된다.

[0057] 도 6은 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 합성 시(T2Z1) 질산의 첨가량 변화가 하드코팅 도막의 굴절률에 미치는 영향을 ellipsometer를 사용해 분석한 결과이다. 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 합성 시 질산은 생성된 나노입자의 분산을 위해 첨가하게 된다. 표 4에서 알 수 있듯이 질산의 첨가량이 적은 T2Z1HN01 용액은 입자들의 응집이 심해 불안정한 졸이 생성되어 도막을 형성하기가 어려웠다. 반면에 질산이 적당량 첨가된 T2Z1HN03 용액은 투명하며 안정된 졸을 형성하였으며 도막의 굴절률은 633nm에서 1.653으로 고굴절률을 나타내었다. 질산의 첨가량이 증가하면서 도막의 굴절률은 감소되어 T2Z1HN05 시료는 1.617을 나타내었으나 질산이 과량으로 첨가된 T2Z1HN15 시료는 1.549의 저굴절률을 나타내었다.

[0058] 이상의 결과로부터 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 합성 시 질산의 첨가량은 도막의 굴절률에 큰 영향을 미치며 적당량의 질산이 첨가되면 1.653, 1.617의 고굴절률을 나타내나 첨가되는 질산이 과량이면 도막의 굴절률이 1.549로 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

[0059] 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 투과율

[0060] 표 3은 지르코니아 첨가량 변화가 복합 졸 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 나타내고 있다. 표 3에 나타난 바와 같이, 지르코니아 첨가량 변화에도 불구하고 모든 졸은 투명하고 안정한 졸을 나타내었다. 지르코니아 첨가량이 증가하면서 졸의 고형분 함량은 순수한 titania의 4.0%에서 T1Z1의 46.7%로 크게 증가하였다. 또한 코팅도막의 연필경도는 순수한 titania의 3H의 강도에서 지르코니아가 첨가됨에 따라 4H로 향상되었으나 지르코니아 함량 증가에 따른 연필경도 증가 현상은 발견되지 않았다. 도막의 부착력은 모든 시료가 5B로 우수하였다.

표 3

시료번호	용액상태	고형분함량(%)	연필경도	부착력	굴절률 (633nm)
T1Z1	투명하고 안정한 졸	46.7	4H	5B	-
T2Z1	투명하고 안정한 졸	42.5	4H	5B	1.617
T3Z1	투명하고 안정한 졸	37.4	4H	5B	1.597
T4Z1	투명하고 안정한 졸	21.0	4H	5B	1.562
Titania	투명하고 안정한 졸	4.0	3H	5B	1.527

표 4는 질산의 첨가량 변화가 이산화티탄-지르코니아 복합졸(T2Z1) 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 나타낸 도표이다. 표 4에 나타난 바와 같이, 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸 합성 시 첨가되는 질산은 형성된 나노입자 사이에 정전기적인 반발력을 주어 안정된 졸을 만드는 역할을 하므로 중요한 반응변수이다. T2Z1HN01 시료처럼 질산의 첨가량이 적은 경우는 불안정한 졸을 형성하나 T2Z1HN03, T2Z1HN05 시료처럼 적정량의 질산이 첨가되게 되면 투명하고 안정한 졸이 형성되게 된다. 대부분의 용액의 고형분 함량은 39~43%로 질산의 첨가량 변화에도 불구하고 일정한 고형분 함량을 보였으나 T2Z1H15 시료처럼 과량의 질산이 첨가된 경우에는 에탄올로 용매 치환 시 나노입자의 손실량이 커서 고형분이 25.7%로 감소하였다. T2Z1HN01 시료는 용액이 불안정하여 코팅도막을 형성하기 어려워 물성을 측정하기 어려웠으나 다른 시료들의 연필경도와 부착력은 질산의 첨가량 변화에도 불구하고 각각 4H와 5B로 우수한 물성을 나타내었다.

표 4

시료번호	용액상태	고형분함량(%)	연필경도	부착력	굴절률 (633nm)
T2Z1HN01	반투명하고 불안정한 졸	40.0	-	-	-
T2Z1HN03	투명하고 안정한 졸	43.0	4H	5B	1.653
T2Z1HN05	투명하고 안정한 졸	42.5	4H	5B	1.617
T2Z1HN10	연노란색의 안정한 졸	39.0	4H	5B	-
T2Z1HN15	노란색 안정한 졸	25.7	4H	5B	1.549

다음으로, 도 7은 지르코니아 첨가량을 달리하여 제조된 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막의 투과율 분석 결과이다. PC 기재의 가시광선 투과율은 92%정도를 보였으며, T2Z1과 T4Z1 시료도 90% 이상의 높은 가시광선 투과율을 보였다. PC 기재와 달리 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막은 280~380nm의 영역에서 자외선 차단 효과를 보였다.

한편, 도 8은 질산의 첨가량 변화가 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막의 투과율에 미치는 영향을 살펴본 결과이다. T2Z1HN03시료와 T2Z1HN05 시료는 PC 기재의 가시광선 투과율 92%와 비슷하게 90% 이상의 높은 가시광선 투과율을 보였으며, 자외선 차단 효과를 나타내었다.

이상의 실험결과를 정리하면 다음과 같다.

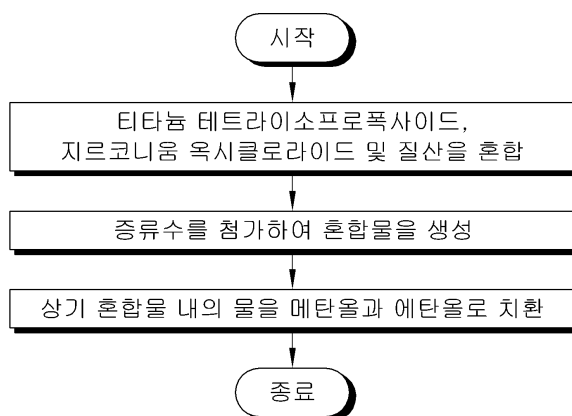
(1) 지르코니아 첨가량을 달리하여 제조된 T4Z1, T3Z2, T2Z1 졸의 평균 입경은 각각 31.0nm, 25.8nm, 14.4nm로 지르코니아 첨가량이 많아질수록 평균 입경이 작아지는 경향을 나타냈다.

(2) 이산화티탄-지르코니아 복합졸을 코팅 도막의 열 경화 온도인 120℃에서 건조하여 분말로 만든 후 XRD를 이용하여 결정성을 분석한 결과 순수한 titania 분말은 아나타제 구조임을 확인할 수 있었다. 그러나 지르코니아의 첨가량이 증가함에 따라 아나타제 결정 피크들이 비정질인 지르코니아 성분에 의해 도핑됨에 의해 비정질로 변해 광활성이 더 많이 억제됨을 확인할 수 있었다.

- [0069] (3) 633nm에서 순수한 titania 도막은 1.527의 굴절률을 나타내었으나 T4Z1 도막은 1.562, T3Z1 도막은 1.597, T2Z1 도막은 1.617로 지르코니아 첨가량이 많아질수록 굴절률을 나타냄을 알 수 있었다. 지르코니아 첨가량이 많아질수록 굴절률을 나타내는 현상은 순수한 titania 졸의 고형분은 4.0%였으나 지르코니아 첨가량이 많아질수록 용액의 고형분이 46.7%로 증가하기 때문으로 사료된다. 또한 이산화티탄-지르코니아 복합 산화물 졸의 합성 시 질산의 첨가량은 도막의 굴절률에 큰 영향을 미치며 적당량의 질산이 첨가되면 1.653, 1.617의 굴절률을 나타내나 첨가되는 질산이 과량이면 도막의 굴절률이 1.549로 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.
- [0070] (4) 코팅도막의 연필경도는 순수한 titania의 3H의 강도에서 지르코니아가 첨가됨에 따라 4H로 향상되었으나 지르코니아 함량 증가에 따른 연필경도 증가 현상은 발견되지 않았다. 도막의 부착력은 모든 시료가 5B로 우수하였다.
- [0071] (5) PC 기재의 가시광선 투과율은 92%정도를 보였으며, T2Z1과 T4Z1 시료도 90% 이상의 높은 가시광선 투과율을 보였다. PC 기재와 달리 이산화티탄-지르코니아 하드코팅 도막은 280~380nm의 영역에서 자외선 차단 효과를 보였다.
- [0072] 본 발명의 권리는 위에서 설명된 실시 예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

도면

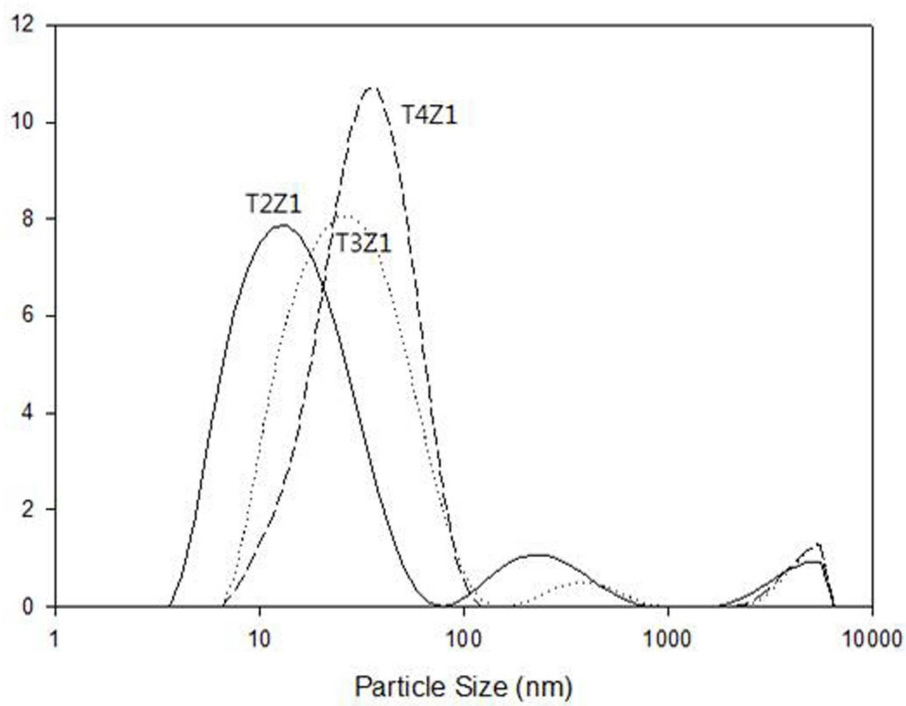
도면1



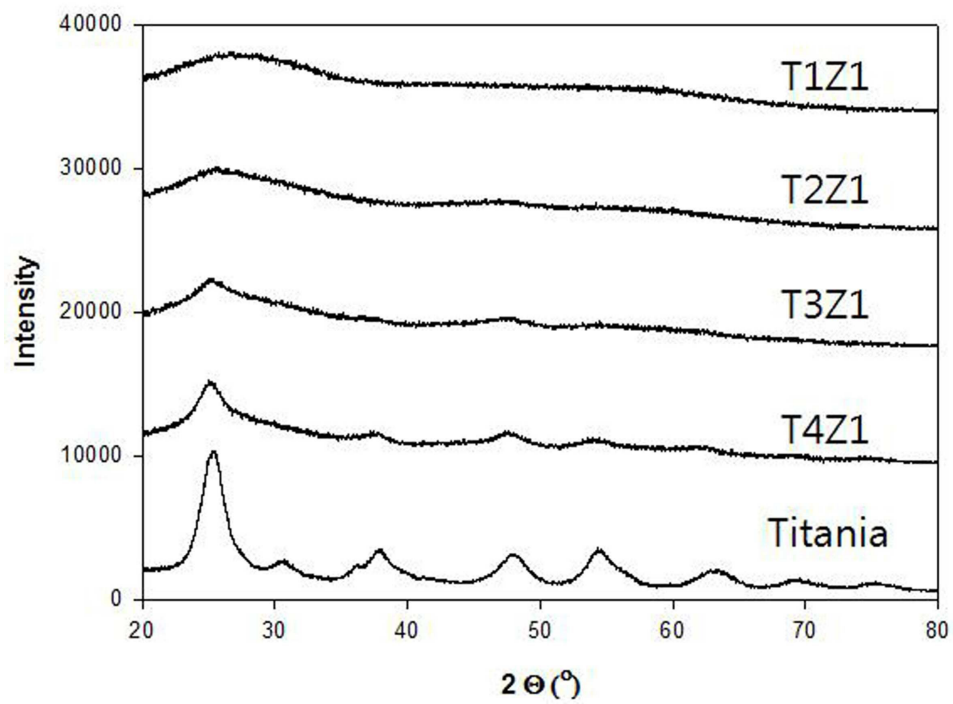
도면2



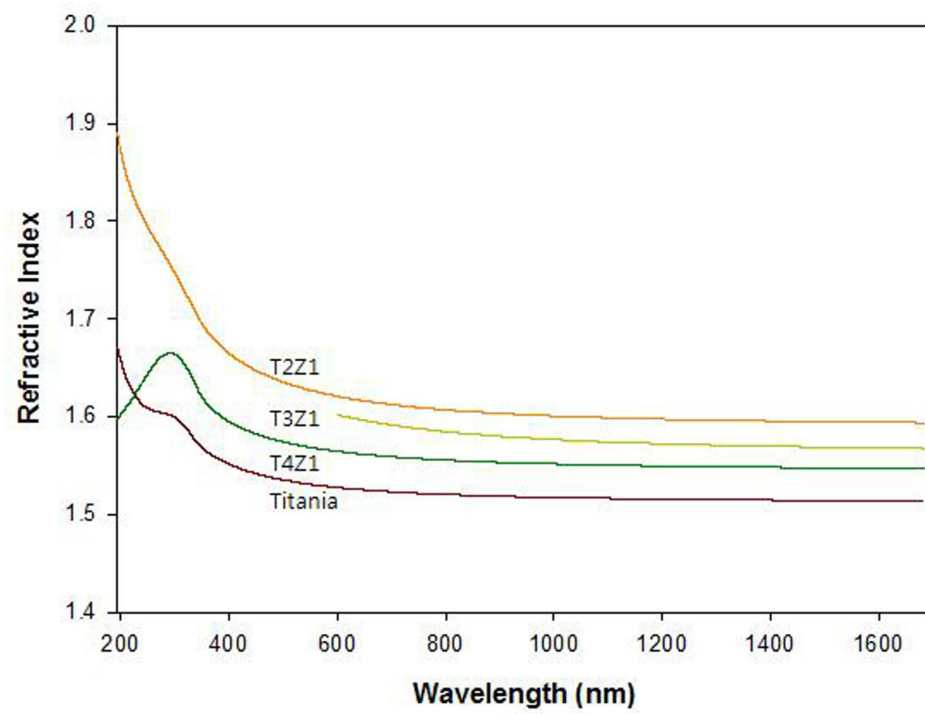
도면3



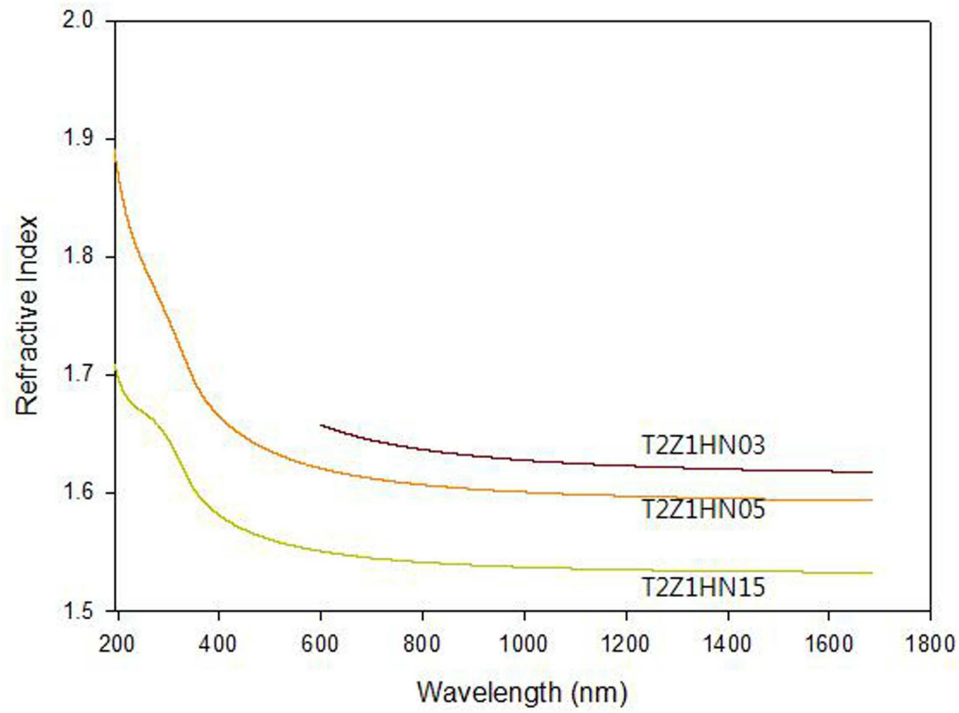
도면4



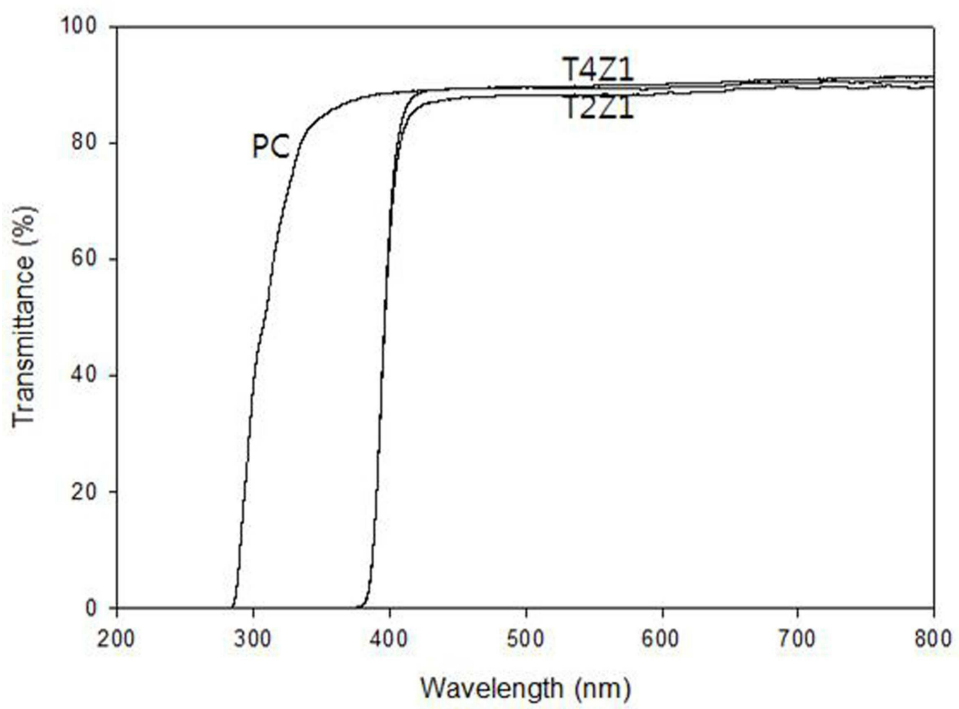
도면5



도면6



도면7



도면8

