



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월19일
(11) 등록번호 10-2432565
(24) 등록일자 2022년08월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/18 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/5415 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 20/18 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0123720
- (22) 출원일자 2020년09월24일
심사청구일자 2020년09월24일
- (65) 공개번호 10-2022-0041274
- (43) 공개일자 2022년04월01일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020190081089 A*
KR1020190123601 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
주식회사 케이씨텍
경기도 안성시 미양면 제2공단3길 30
- (72) 발명자
이혜영
경기도 수원시 권선구 호매실로165번길 70, 1517동 802호(호매실동, 수원호매실휴먼시아15단지아파트)
정우영
경기도 안성시 공도읍 공도로 51-21, 304호
김상현
경기도 용인시 기흥구 구성로53번길 20, 104동 303호(마북동, 효성해링턴플레이스)
- (74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 17 항

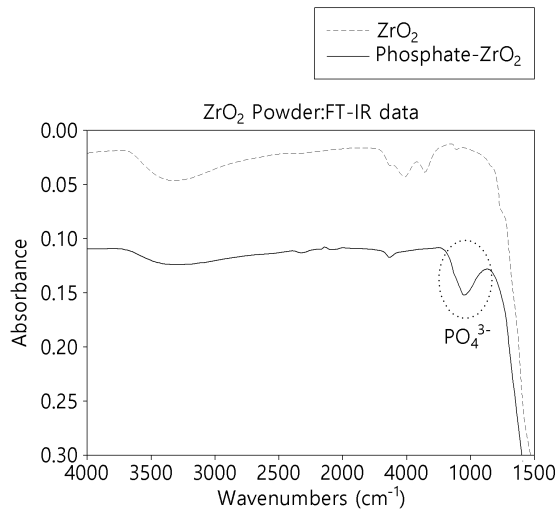
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자; 아크릴레이트계 모노머; 및 실란 커플링제;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08F 2/50* (2013.01)
 - C08J 5/18* (2021.05)
 - C08K 3/22* (2013.01)
 - C08K 5/49* (2013.01)
 - C08K 5/5415* (2013.01)
 - C08K 5/544* (2022.05)
 - C08K 9/04* (2013.01)
 - C08K 9/06* (2013.01)
 - C09D 4/00* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자;

아크릴레이트계 모노머; 및

실란 커플링제;

를 포함하고,

상기 인산계 화합물은, 인산 에스테르이고,

상기 인산 에스테르는, 트리에틸포스페이트, 트리스-(2-디에틸아미노-에틸)포스페이트, 트리스-(2-디메틸아미노-에틸)포스페이트, 트리디메틸아미노메틸포스페이트, 트리디에틸아미노메틸포스페이트, 비스-(2-디메틸아미노-에틸)메틸-포스포네이트, 비스-(2-디에틸아미노-에틸)메틸-포스포네이트, 디-디에틸아미노메틸메틸-포스포네이트, 트리에틸아미노포스페이트, 디에틸아미노 메틸아미노포스페이트, 디메틸아미노 에틸아미노포스페이트, 디에틸아미노메틸 디메틸포스페이트, 2-디에틸아미노-에틸디메틸포스페이트 및 2-디메틸아미노-에틸디메틸포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것이고,

상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 정방정계 단일 결정상을 가지는 것이고,

황색도(Y.I)는 30 미만인 것인,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 입자는,

ZrO₂, SiO₂, TiO₂, SrTiO₂, MgO, Ta₂O₅, ZrO₂-TiO₂ 및 SiO₂-Fe₂O₃로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는,

금속산화물의 금속 및 인산기의 몰 비가 1 : 0.04 내지 1 : 0.12인 것인,
표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는,
평균 입경이 5 nm 내지 20 nm인 것인,
표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 중 20 중량% 내지 60 중량%인 것인,
표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 아크릴레이트계 모노머는,
3-(페녹시페닐)메틸프로필-2-에노에이트(3-(phenoxyphenyl)methyl prop-2-enoate; PBA), 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 이소펜틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 이소노닐아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 이소펜틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 이소노닐메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸아크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 에톡실레이트페녹시아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥산아크릴레이트, 사이클릭트리에틸프로판포말아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 사이클로헥실아크릴레이트 및 바이페닐메틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,
표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 아크릴레이트계 모노머는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 중 40 중량% 내지 60 중량%인 것인,
표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는,

γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 4-아미노부틸메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-아미노에틸-3-아미노프로필디에틸이소프로폭시실란, (메르캅토메틸)디메틸에톡시실란, 디-4-메르캅토부틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트라이소프로폭시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (3-글리시독시프로필)메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 4-브로모부틸메틸디부톡시실란, 5-아이오도헥실디에틸메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소티오시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 3-하이드록시부틸이소프로필디메톡시실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 브로모페닐트리메톡시실란, (2-(아이오도페닐)에틸)에틸디메톡시실란, 비스(클로로메틸페닐)디메톡시실란, 브로모메틸페닐디메틸이소프로폭시실란, 비스(프로필트리메톡시실란)카르보디이미드, N-에틸-N-(프로필에톡시디메톡시실란)-카르보디이미드, 3-(트리메톡시실릴)프로판올, (3,5-헥사디온)트리에톡시실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필아세토아세테이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트 실란, 3-아미노프로필트리메톡시 실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아조데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아조데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-아조노닐아세테이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필숙신산 무수물, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스-옥시에틸렌-3-아미노프로필트리메톡시실란 및 (메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 20 중량부인 것인,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은,

액상 굴절률이 1.67 이상인 것인,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은,

투과율이 55 % 이상이고,

Haze가 15 % 이하인 것인,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물.

청구항 15

표면개질된 금속산화물 나노입자를 준비하는 단계;

실란 커플링제를 유기용매에 용해한 용액에, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계;

상기 혼합액에 비드(Bead)를 투입하고, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 분산시켜 표면개질된 금속산화물 나노입자-유기용매 분산액을 제조하는 단계; 및

상기 표면개질된 금속산화물 나노입자-유기용매 분산액에 아크릴레이트계 모노머를 첨가하고, 유기용매를 제거하는 단계;

를 포함하는,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 준비하는 단계는,

금속산화물 나노입자를 인산계 화합물 수용액에 첨가하여 반응물을 형성시키는 단계; 및

상기 형성된 반응물을 세정 및 건조하고, 분말화하는 단계;

를 포함하는,

표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물의 제조방법.

청구항 17

제1항의 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 또는 제15항의 제조방법으로 제조된 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물;

UV 광개시제; 및

UV 경화용 모노머;

를 포함하는,

필름 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 UV 광개시제는,

오늄염계, 디아조늄염계, 설포늄염계 화합물 및 이미다졸계에서 선택되는 광 양이온 개시제; 및

티오크산톤계, 인계, 트리아진계, 벤조페논계, 벤조인계, 옥심계, 프로판논계, 아미노 케톤계, 케톤계, 벤조인 에테르 아세토페논계, 안트라퀴논계 및 방향족 포스핀 옥사이드계 화합물에서 선택되는 라디칼 광개시제;로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

필름 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 UV 경화용 모노머는,

글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 글리시딜-알파-에틸 아크릴레이트, 글리시딜-알파-엔-프로필아크릴레이트, 글리시딜-알파-부틸아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸아크릴레이트, 6,7-에폭시헥실메타아크릴레이트, 6,7-에폭시헥실아크릴레이트, 6,7-에폭시헥실-알파-에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 트리메틸프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

필름 조성물.

청구항 20

제17항의 필름 조성물을 UV 경화하여 제조되고,

황색도가(Y.I)가 30 미만인,

광학 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광학적으로 투명한 고분자 재료는 낮은 비용과 양호한 가공성, 가시광 영역에서의 높은 투과율 때문에 광학적 코팅과 광전자 소재로 널리 사용되고 있다. 최근에는 고굴절률의 투명한 소재가 광학 필터, 렌즈, 리플렉터, 광도파관, 반사 방지 필름, 태양 전지 및 발광 다이오드(LED)의 소재로 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 고분자는 굴절률(n)이 1.3~1.7으로, 고분자 재료만으로 고굴절률을 구현하기 어렵기 때문에 고굴절률을 지니는 무기소재(n=1.5~2.7)를 고분자에 혼합하여 분산시키는 연구가 진행되고 있다.

[0005] 고굴절 무기소재로 사용되는 물질로는, TiO_2 (n=2.5~2.7), ZrO_2 (n=2.1~2.2), ZnO (n=2.0), SnO_2 (n=2.0), SiO_2 (n=1.5)가 있다.

[0006] 상기 고굴절 무기소재 중 ZrO_2 입자는 고굴절율을 특징을 가진 입자이나, 필름으로 제조 시 황변 현상이 나타나 디스플레이에 적용할 경우 색감이 저하되고 시인성이 저하되는 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 고굴절률을 구현하면서 필름의 황변 현상을 감소시킬 수 있는 티타니아 분산액에 대한 연구 및 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 고굴절률을 구현하면서, 고투명성을 가지고 황변 현상을 감소시킬 수 있는 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 및 그의 제조방법을 제공하는

것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은, 고굴절률을 가지면서, 고투명성을 가지고 황변 현상을 감소시킬 수 있는 필름 조성물 및 이를 사용하여 제조된 광학 필름을 제공하는 것이다.

[0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자; 아크릴레이트계 모노머; 및 실란 커플링제;를 포함한다.

[0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 정방정계 단일 결정상을 가지는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 산화물 입자는, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, SrTiO₂, MgO, Ta₂O₅, ZrO₂-TiO₂ 및 SiO₂-Fe₂O₃로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물은, 인산 에스테르(phosphoric acid ester), 알케닐 폴리에틸렌 글리콜 에테르 포스페이트(Alkenyl polyethylene glycol ether phosphate), 산성기를 가진 공중합체의 알킬올암모늄 염(Alkylolammonium salt a copolymer with acidic groups), 인산염(Phosphoric acid salt), 폴리(옥시-1,2-에탄다일), α-이소트리데실-ω-하이드록시-포스페이트(Poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-isotridecyl-omega-hydroxy- phosphate), 공중합체의 인산 에스테르염(Phosphoric acid ester salt of a copolymer), 폴리옥시에틸렌트리데실에테르인산에스테르, 폴리에테르 인산염(Polyether phosphate), 양이온성 지방산족 인산에스테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르인산에스테르 및 인산염 에스테르(phosphate esters)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산 에스테르는, 트리에틸포스페이트, 트리스-(2-디에틸아미노-에틸)포스페이트, 트리스-(2-디메틸아미노-에틸)포스페이트, 트리디메틸아미노메틸포스페이트, 트리디에틸아미노메틸포스페이트, 비스-(2-디메틸아미노-에틸)메틸-포스포네이트, 비스-(2-디에틸아미노-에틸)메틸-스포스포네이트, 디-디에틸아미노메틸메틸-포스포네이트, 트리에틸아미노포스페이트, 디에틸아미노 메틸아미노포스페이트, 디메틸아미노 에틸아미노포스페이트, 디에틸아미노메틸 디메틸포스페이트, 2-디에틸아미노-에틸디메틸포스페이트 및 2-디메틸아미노-에틸디메틸포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 따르면, 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 금속산화물의 금속 및 인산기의 몰 비가 1 : 0.04 내지 1 : 0.12인 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 평균 입경이 5 nm 내지 20 nm인 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 중 20 중량% 내지 60 중량%인 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 아크릴레이트계 모노머는, 3-(페녹시페닐)메틸프로필-2-에노에이트(3-(phenoxyphenyl)methyl prop-2-enoate; PBA), 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 이소펜틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 이소노닐아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 이소펜틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 이소노닐메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸아크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 에톡실레이트페녹시아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥산아크릴레이트, 사이클릭트리에틸프로판포말아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 사이클로헥실아크릴레이트 및 바이페닐메틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 아크릴레이트계 모노머는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 중 40 중량% 내지 60 중량%인 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 실란 커플링제는, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 4-아미노부틸메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-아미노에틸-3-아미노프로필디에틸이소프로폭시실란, (메르캅토메틸)디메틸에톡시실란, 디-4-메르캅토부틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리이소프로폭시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (3-글리시독시프로필)메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 4-브로모부틸메틸디부톡시실란, 5-아이오도헥실디에틸메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소티오시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 3-하이드록시부틸이소프로필디메톡시실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 브로모페닐트리메톡시실란, (2-(아이오도페닐)에틸)에틸디메톡시실란, 비스(클로로메틸페닐)디메톡시실란, 브로모메틸페닐디메틸이소프로폭시실란, 비스(프로필트리메톡시실란)카르보디이미드, N-에틸-N-(프로필에톡시디메톡시실란)-카르보디이미드, 3-(트리메톡시실릴)프로판올, (3,5-헥사디온)트리에톡시실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필아세토아세테이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트 실란, 3-아미노프로필트리메톡시 실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리메틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리메틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아조데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아조데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-아조노닐아세테이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필숙신산 무수물, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스-옥시에틸렌-3-아미노프로필트리메톡시실란 및 (메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 실란 커플링제는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 20 중량부인 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 액상 굴절률이 1.67 이상이고, 황색도(Y.I)는 30 미만인 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 투과율이 55 % 이상이고, Haze 가 15 % 이하인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물의 제조방법은, 표면개질된 금속산화물 나노입자를 준비하는 단계; 실란 커플링제를 유기용매에 용해한 용액에, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 상기 혼합액에 비드(Bead)를 투입하고, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 분산시켜 표면개질된 금속산화물 나노입자-유기용매 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자-유기용매 분산액에 아크릴레이트계 모노머를 첨가하고, 유기용매를 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 준비하는 단계는, 금속산화물 나노입자를 인산계 화합물 수용액에 첨가하여 반응물을 형성시키는 단계; 및 상기 형성된 반응물을 세정 및 건조하고, 분말화하는 단계;를 포함한다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 필름 조성물은, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조방법으로 제조된 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물; UV 광개시제; 및 UV 경화용 모노머;를 포함한다.
- [0030] 일 실시형태에 따르면, 상기 UV 광개시제는, 오늄염계, 디아조늄염계, 설포늄염계 화합물 및 이미다졸계에서 선택되는 광 양이온 개시제; 및 티오크산톤계, 인계, 트리아진계, 벤조페논계, 벤조인계, 옥심계, 프로판논계, 아미노 케톤계, 케톤계, 벤조인 에테르 아세토페논계, 안트라퀴논계 및 방향족 포스핀 옥사이드계 화합물에서 선택되는 라디칼 광개시제;로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 일 실시형태에 따르면, 상기 UV 경화용 모노머는, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 글리시딜-알파-에틸 아크릴레이트, 글리시딜-알파-엔-프로필아크릴레이트, 글리시딜-알파-부틸아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸메타아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸-알파-에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 2-하이드록시

에틸 메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 트리메틸프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 광학 필름은, 본 발명의 일 실시예에 따른 필름 조성물을 UV 경화하여 제조되고, 황색도가(Y.I)가 30 미만이다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 20 nm 이하의 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자를 포함함으로써 고굴절률 및 고투명성을 구현하면서, 황색도(Y.I)가 감소된 효과가 있다.

[0035] 본 발명에 일 실시예에 따른 필름 조성물은, 고굴절률 및 고투명성을 구현하면서 황색도가 감소된 광학 필름을 형성할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 ZrO₂ 및 인산염 표면개질된 ZrO₂ 입자의 FT-IR 분석 결과이다.

도 2는 ZrO₂, 인산염 표면개질된 ZrO₂ 입자, 정방정계(Tetragonal) 및 단사정계(Monoclinic)의 XRD 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0042] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0043] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.

[0044] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자; 아크릴레이트계 모노머; 및 실란 커플링제;를 포함한다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 20 nm 이하의 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자를 포함함으로써 고굴절률 및 고투명성을 구현하면서, 황색도(Y.I)가 감소된 효과가

있다.

- [0048] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 정방정계 단일 결정상을 가지는 것일 수 있다. 본 발명에 따른 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는 제조시에 인산염으로 표면개질되어, 표면코팅이 아닌 화학적으로 표면개질된 금속산화물 입자이다.
- [0049] 본 발명에 따른 금속산화물 입자는 인산염으로 표면개질이 되었을 때, 단사정계와 정방정계 혼합 결정상에서 정방정계 단일 결정상으로 합성된다.
- [0050] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속산화물 입자는, 고휘도의 기능성을 제공하는 역할을 수행한다.
- [0051] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 산화물 입자는, ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , $SrTiO_2$, MgO , Ta_2O_5 , ZrO_2-TiO_2 및 $SiO_2-Fe_2O_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 금속산화물 입자는 지르코니아인 것일 수 있다. 상기 지르코니아 입자는 고굴절을 가지고, 광축매 활성이 실질적으로 없고, 내광성, 내후성이 우수하다.
- [0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물은, 인산 에스테르(phosphoric acid ester), 알케닐 폴리에틸렌 글리콜 에테르 포스페이트(Alkenyl polyethylene glycol ether phosphate), 산성기를 가진 공중합체의 알킬올암모늄 염(Alkylolammonium salt a copolymer with acidic groups), 인산염(Phosphoric acid salt), 폴리(옥시-1,2-에탄다일), α -이소트리데실- ω -하이드록시-포스페이트(Poly(oxy-1,2-ethanediyl), α -isotridecyl- ω -hydroxy- phosphate), 공중합체의 인산 에스테르염(Phosphoric acid ester salt of a copolymer), 폴리옥시에틸렌트리데실에테르인산에스테르, 폴리에테르 인산염(Polyether phosphate), 양이온성 지방산족 인산에스테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르인산에스테르 및 인산염 에스테르(phosphate esters)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산 에스테르는, 트리에틸포스페이트, 트리스-(2-디에틸아미노-에틸)포스페이트, 트리스-(2-디메틸아미노-에틸)포스페이트, 트리디메틸아미노메틸포스페이트, 트리디에틸아미노메틸포스페이트, 비스-(2-디메틸아미노-에틸)메틸-포스포네이트, 비스-(2-디에틸아미노-에틸)메틸-스포스포네이트, 디-디에틸아미노메틸메틸-포스포네이트, 트리에틸아미노포스페이트, 디에틸아미노 메틸아미노포스페이트, 디메틸아미노 에틸아미노포스페이트, 디에틸아미노메틸 디메틸포스페이트, 2-디에틸아미노-에틸디메틸포스페이트 및 2-디메틸아미노-에틸디메틸포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물의 시판품으로는 BYK 사의 상품명: DISPER BYK-102, DISPER BYK-103, DISPER BYK-106, DISPER BYK-110, DISPER BYK-111, DISPER BYK-118 또는 DISPER BYK 180 등을 사용할 수 있다.
- [0055] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 시판된 입자를 사용할 수 있고, 수열합성 방법, 졸-겔 법, 고상법 및 초임계법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 합성법을 사용하여 합성할 수 있다. 바람직하게는, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 수열합성 방법에 의해 합성된 것일 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 금속산화물의 금속 및 인산기의 몰 비가 1 : 0.04 내지 1 : 0.12인 것일 수 있다. 상기 금속산화물의 금속 몰 함량을 기준으로, 상기 금속산화물의 금속 및 인산기의 몰 함량이 1 : 0.04 미만으로 포함될 경우, 황색도 개선 효과가 미미할 수 있고, 1 : 0.12 초과하여 포함될 경우, 인산기의 함량이 증가함에 따라 입자 굴절률 손실이 발생할 수 있다.
- [0057] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 평균 입경이 5 nm 내지 20 nm인 것일 수 있다. 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자의 평균 입경이 5 nm 미만인 경우 입자의 표면 에너지 증대로 인하여 분산이 어려워지는 문제가 발생할 수 있고, 20 nm를 초과하는 경우 응집이 발생하여 코팅 외관 불량, 필름의 두께가 두꺼워지고 굴절률이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0058] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노 입자 분산액 조성물 중 20 중량% 내지 60 중량%인 것일 수 있다. 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자가 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 중 20 중량% 미만인 경우 경화성 조성물의 휘도가 저하되어 후공정에서 제조되는 경화막의 광학적 특성이 저하되는 문제가 생길 수 있고, 60 중량% 초과하는 경우 금속산화물 입자간 분산 간격이 극도로 낮아져 분산액의 점도가 지나치게 증가하고, 금속산화물 입자간 응집이

발생하는 문제가 생길 수 있다.

- [0059] 일 실시형태에 따르면, 상기 아크릴레이트계 모노머는, 필름 형성 시 우수한 성형성, 가공성, 기계적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 따르면, 상기 아크릴레이트계 모노머는, 3-(페녹시페닐)메틸프로필-2-에노에이트(3-(phenoxyphenyl)methyl prop-2-enoate; PBA), 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 이소펜틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 이소노닐아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 이소펜틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 이소노닐메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸아크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 에톡실레이트페녹시아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥산아크릴레이트, 사이클릭트리에틸프로판포말아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 사이클로헥실아크릴레이트 및 바이페닐메틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 아크릴레이트계 모노머는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 중 40 중량% 내지 60 중량%인 것일 수 있다. 상기 아크릴레이트계 모노머가 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 중 40 중량% 미만인 경우 분산액 내 표면개질된 금속산화물 나노입자의 함량이 상대적으로 증가하여 점도가 상승하고 황색도가 증가될 수 있고, 60 중량% 초과할 경우, 표면개질된 금속산화물 나노입자의 함량이 상대적으로 감소하여 필름상의 굴절률 및 휘도 특성이 저하될 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 실란 커플링제는, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 4-아미노부틸메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-아미노에틸-3-아미노프로필디에틸이소프로폭시실란, (메르캅토메틸)디메틸에톡시실란, 디-4-메르캅토부틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리아이소프로폭시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (3-글리시독시프로필)메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 4-브로모부틸메틸디부톡시실란, 5-아이오도헥실디에틸메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소티오시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 3-하이드록시부틸이소프로필디메톡시실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 브로모페닐트리메톡시실란, (2-(아이오도페닐)에틸)에틸디메톡시실란, 비스(클로로메틸페닐)디메톡시실란, 브로모메틸페닐디메틸이소프로폭시실란, 비스(프로필트리메톡시실란)카르보디이미드, N-에틸-N-(프로필에톡시디메톡시실란)-카르보디이미드, 3-(트리메톡시실릴)프로판올, (3,5-헥사디온)트리에톡시실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필아세토아세테이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트 실란, 3-아미노프로필트리메톡시 실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아조데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아조데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-아조노닐아세테이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필숙신산 무수물, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스-옥시에틸렌-3-아미노프로필트리메톡시실란 및 (메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 실란 커플링제는, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 20 중량부인 것일 수 있다. 상기 실란 커플링제가 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 100 중량부에 대하여, 5 중량부 미만일 경우 입자의 분산이 용이하지 않을 수 있고, 20 중량부를 초과할 경우 필름 형성 시 광학적 물성이 저하될 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 액상 굴절률이 1.67 이상이고, 황색도(Y.I)는 30 미만인 것일 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 1.67 이상의 고굴절률을 구현하면서, 표면개질되지 않은 지르코니아 입자를 사용한 분산액 조성물과 비교하여 황색도를 현저히 개선할 수 있는 효과가 있다.

- [0067] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 투과율이 55 % 이상이고, Haze 가 15 % 이하인 것일 수 있다.
- [0068] 따라서, 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 고투명성을 가지는 것일 수 있다.
- [0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 용제-프리(free)인 것일 수 있다.
- [0071] 즉, 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물은, 무용제형인 것일 수 있다.
- [0073] 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물의 제조방법은, 표면개질된 금속산화물 나노입자를 준비하는 단계; 실란 커플링제를 유기용매에 용해한 용액에, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 상기 혼합액에 비드(Bead)를 투입하고, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 분산시켜 표면개질된 금속산화물 나노입자-유기용매 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자-유기용매 분산액에 아크릴레이트계 모노머를 첨가하고, 유기용매를 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0074] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물의 제조방법에 있어서, 표면개질된 금속산화물 나노입자, 아크릴레이트계 모노머 및 실란 커플링제의 각 특징은 상기 기술된 바와 같다.
- [0075] 이하, 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물의 제조방법을 각 단계 별로 상세히 설명한다.
- [0076] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 준비하는 단계는, 금속산화물 나노입자를 인산계 화합물 수용액에 첨가하여 반응물을 형성시키는 단계; 및 상기 형성된 반응물을 세정 및 건조하고, 분말화하는 단계;를 포함한다.
- [0077] 상기 금속산화물 나노입자를 인산계 화합물 수용액에 첨가하는 단계에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자는 인산계 화합물 수용액에 교반하면서 첨가될 수 있다.
- [0078] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 시판된 입자를 사용할 수 있고, 수열합성 방법, 졸-겔 법, 고상법 및 초임계법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 합성법을 사용하여 합성할 수 있다. 바람직하게는, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 수열합성 방법에 의해 합성된 것일 수 있다.
- [0079] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산계 화합물로 표면개질된 금속산화물 입자는, 금속산화물의 금속 및 인산기의 몰 비가 1 : 0.04 내지 1 : 0.12인 것일 수 있다. 상기 금속산화물의 금속 몰 함량을 기준으로, 상기 금속산화물의 금속 및 인산기의 몰 함량이 1 : 0.04 미만으로 포함될 경우, 황색도 개선 효과가 미미할 수 있고, 1 : 0.12 초과하여 포함될 경우, 인산기의 함량이 증가함에 따라 입자 굴절률 손실이 발생할 수 있다.
- [0080] 일 실시형태에 따르면, 상기 반응물을 형성시키는 단계는, 상기 금속산화물 나노입자가 첨가된 인산계 화합물 수용액에 염기성 수용액을 적하한 후, 70 °C 내지 100 °C의 반응 온도에서, 2 시간 내지 4 시간 동안 유지시키는 것일 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 형성된 반응물은 증류수, 아세톤 또는 이들을 모두 사용하여 세척될 수 있다. 세척된 반응물의 케이크는 건조하여 분말화할 수 있다.
- [0082] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합액 제조 단계는, 실란 커플링제를 유기용매에 용해한 용액에, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 첨가하여 혼합액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0083] 일 실시형태에 따르면, 상기 실란 커플링제를 유기용매에 용해한 용액은, 실란 커플링제를 유기용매에 첨가한 후, 20 °C 내지 30 °C의 온도에서 5 분 내지 20 분 동안 스티러바를 사용하여 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0084] 이후, 상기 실란 커플링제가 유기용매에 용해된 용액에, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 넣고, 20 °C 내지 30 °C의 온도에서 20 분 내지 40 분 동안 스티러바를 사용하여 혼합함으로써 혼합액을 제조할 수 있다.
- [0085] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기용매는, 테트라하이드로퓨란, 이소프로필알콜, n-부탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, CHN, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, n-헥산, 톨루엔, 자일렌, 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, p-메톡시 스티렌, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 디페닐아크릴레이트, 바이페닐아크릴레이트, 2-바이페닐아크릴레이트, 2-([1,1'-바

이페닐]-2-틸옥시)에틸아크릴레이트, 페녹시벤질아크릴레이트, 3-페녹시벤질-3-(1-나프틸)아크릴레이트, 에틸(2E)-3-히드록시-2-(3-페녹시벤질)아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 바이페닐메타크릴레이트, 2-니트로페닐아크릴레이트, 4-니트로페닐아크릴레이트, 2-니트로페닐메타크릴레이트, 4-니트로페닐메타크릴레이트, 2-니트로벤질메타크릴레이트, 4-니트로벤질메타크릴레이트, 2-클로로페닐아크릴레이트, 4-클로로페닐아크릴레이트, 2-클로로페닐메타크릴레이트, 4-클로로페닐메타크릴레이트, 오쏘-페닐페놀에틸아크릴레이트, 비스페놀디아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 아크릴레이트, 메틸에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 메틸트리에틸렌디글리콜(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드변성 인산디(메타)아크릴레이트, 아릴화시클로헥실디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥사디올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 폴리올폴리(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트 및 글리세린 트리메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 유기용매는, 테트라하이드로퓨란을 사용하는 것일 수 있다.

- [0086] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기용매는, 최종 단계에서 진공 감압에 의해 제거됨으로써, 무용제형의 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물을 얻을 수 있다.
- [0087] 일 실시형태에 따르면, 표면개질된 금속산화물 나노입자-유기용매 분산액을 제조하는 단계는, 상기 혼합액에 비드(Bead)를 투입하고, 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 분산시켜 제조할 수 있다.
- [0088] 일 실시형태에 따르면, 상기 비드는, 지르코니아, 이트리아, 이트리아 안정화 지르코니아, 알루미늄, 이산화티탄, 마그네시아, 실리콘카바이드, 텅스텐카바이드, 티탄카바이드 및 실리콘나이트라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 비드는 지르코니아 비드를 사용하는 것일 수 있다.
- [0089] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합액에 비드를 투입한 후, 페인트셰이커를 이용하여 2 시간 내지 4 시간 동안 상기 표면개질된 금속산화물 나노입자를 분산시킬 수 있다.
- [0090] 일 실시형태에 따르면, 상기아크릴레이트계 모노머 첨가 및 유기용매 제거 단계는, 최종적으로, 상기 분산액에 아크릴레이트계 모노머를 첨가한 뒤, 유기용매를 제거함으로써, 무용제형 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물을 제조할 수 있다.
- [0091] 일 실시형태에 따르면, 1 μm의 실린지 필터를 이용하여 상기 금속 산화물-유기용매 분산액 중 분산이 되지 않은 거대 금속 산화물 입자를 걸러내고, 유기용매는 최종 단계에서 진공 감압하에 의해 제거됨으로써, 무용제형의 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물을 제조할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 필름 조성물은, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조방법으로 제조된 표면개질된 금속산화물 나노입자 분산액 조성물; UV 광개시제; 및 UV 경화용 모노머;를 포함한다.
- [0094] 일 실시형태에 따르면, 상기 UV 광개시제는, 광양이온 개시제, 라디칼 광개시제 또는 이 둘을 포함할 수 있다.
- [0095] 일 실시형태에 따르면, 상기 UV 광개시제는, 오늄염계, 디아조늄염계, 설포늄염계 화합물 및 이미다졸계에서 선택되는 광 양이온 개시제; 및 티오크산톤계, 인계, 트리아진계, 벤조페논계, 벤조인계, 옥심계, 프로판논계, 아미노 케톤계, 케톤계, 벤조인 에테르 아세토펜계, 안트라퀴논계 및 방향족 포스핀 옥사이드계 화합물에서 선택되는 라디칼 광개시제;로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0096] 일 실시형태에 따르면, 상기 UV 광개시제는, 상기 필름 조성물 중 2 중량% 내지 5 중량%인 것일 수 있다. 상기 UV 광개시제가 상기 필름 조성물 중 2 중량% 미만일 경우 필름 조성물의 경화가 충분히 이루어지지 않아 적절한 경도 확보가 어려울 수 있고, 5 중량% 초과할 경우 경화 수축으로 필름 형성 이후 크랙, 벗겨짐 등이 발생할 수 있다.
- [0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 UV 경화용 모노머는, 아크릴레이트계 수지를 포함하는 것일 수 있다. 상기 아크릴레이트계 수지는, 분자 내 이중결합이 없는 포화탄화수소계 고분자로, 그 고유한 성질면에서 산화에 대한 저항

성이 뛰어나므로 내후성이 우수한 장점이 있다.

- [0098] 일 실시형태에 따르면, 상기 UV 경화용 모노머는, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 글리시딜-알파-에틸 아크릴레이트, 글리시딜-알파-엔-프로필아크릴레이트, 글리시딜-알파-부틸아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸아크릴레이트, 6,7-에폭시헥실메타아크릴레이트, 6,7-에폭시헥실아크릴레이트, 6,7-에폭시헥실-알파-에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 트리메틸프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0099] 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 필름 조성물은, 아크릴계 수지를 더 포함할 수 있다.
- [0100] 일 실시형태에 따르면, 상기 아크릴계 수지는, 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA), 하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA), 헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(EGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 벤질메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 디페닐아크릴레이트, 바이페닐아크릴레이트, 2-바이페닐릴아크릴레이트, 2-([1,1'-바이페닐]-2-릴옥시)에틸아크릴레이트, 페녹시벤질아크릴레이트, 3-페녹시벤질-3-(1-나프틸)아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 바이페닐메타크릴레이트, 2-니트로페닐아크릴레이트, 4-니트로페닐아크릴레이트, 2-니트로페닐메타크릴레이트, 4-니트로페닐메타크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0101] 본 발명의 일 실시예에 따른 필름 조성물은 고투명성 및 고굴절률의 조성물을 제조할 수 있고, 필름의 색상이 황변되는 것을 개선할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 광학 필름은, 본 발명의 일 실시예에 따른 필름 조성물을 UV 경화하여 제조되고, 황색도가(Y.I)가 30 미만이다.
- [0104] 본 발명에 따른 디스플레이용 광학 필름은, 1.67 이상의 고굴절률을 구현하면서 황색도를 감소시킨 특징이 있다.
- [0106] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0108] [비교예]
- [0109] 수열합성 방법을 이용하여 수산화-지르코니아 나노입자를 합성하였다. 합성한 입자를 100 mL 용량의 페인트셰이커용 용기에 28.9 g의 테트라하이드로푸란 (Tetrahydrofuran; THF) 및 2.1 g의 메타아크릴기 실란을 넣고 상온에서 스테러바(stirrer bar)를 사용하여 10분간 혼합하였다. 이후, 상기 용액에 38 g의 합성된 지르코니아 분말을 넣고, 상온에서 스테러바를 사용하여 30 분간 혼합액을 형성하였다. 이후, 상기 혼합액에 0.05 mm 비드 200 g을 넣고 페인트셰이커를 이용하여 3 시간 동안 분산하여 40 wt% 지르코니아-THF 용매 분산액을 얻었다. 이후, 지르코니아-THF 용매 분산액과 모노머를 혼합하여 진공감압하에 용매를 제거하여 지르코니아-모노머 분산액을 제조하였다.
- [0111] [실시예 1]
- [0112] 비교예에서, 수산화-지르코니아 나노입자를 합성하는 대신 인산염 트리에틸포스페이트를 첨가하여 인산염 표면 개질된 지르코니아 나노입자를 합성한 것을 제외하고 비교예와 동일한 방법으로 인산염 표면개질된 지르코니아-모노머 분산액 조성물을 제조하였다.
- [0114] [실시예 2]
- [0115] 실시예 1에서, 2.9 g의 메타아크릴기 실란을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 인산염 표면개질된 지르코니아-모노머 분산액 조성물을 제조하였다.
- [0117] [실시예 3]
- [0118] 실시예 1에서, 3.3 g의 메타아크릴기 실란을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 인산염 표면개

질된 지르코니아-모노머 분산액 조성물을 제조하였다.

[0120] 도 1은 ZrO₂ 및 인산염 표면개질된 ZrO₂ 입자의 FT-IR 분석 결과이고, 도 2는 ZrO₂, 인산염 표면개질된 ZrO₂ 입자, 정방정계(Tetragonal) 및 단사정계(Monoclinic)의 XRD 분석 결과이다.

[0121] 도 1 및 도 2를 참조하면, 인산염 표면개질된 지르코니아 분말은 FT-IR 분석을 통해 지르코니아 표면의 작용기 확인을 하고, XRD 분석을 통해 지르코니아 결정상을 확인하였다. 인산염으로 표면개질이 되었을 때, 단사정계와 정방정계 혼합 결정상에서 정방정계 단일 결정상으로 합성된 것을 확인하였다.

[0123] 하기 표 1은 비교예의 지르코니아-모노머 분산액, 실시예 1 내지 실시예 3에 대한 인산염 표면개질된 지르코니아-모노머 분산액 조성물의 굴절률, D₅₀ 직경, Haze, 황색도(Y.I.) 및 투과율을 측정된 결과이다.

표 1

| 구분 | 나노입자 | 메타아크릴기 실란 함량 (g) | 굴절률 | D ₅₀ (nm) | Haze (%) | Y.I. | 투과율 (%) |
|-------|--------------------|------------------------|-------|-------------------------|-------------|-------|------------|
| 비교예 | 수산화-지르코니아 | 2.1 | 1.672 | 22.8 | 15.86 | 40.06 | 42.53 |
| 실시예 1 | 인산염 표면개질된 지르코니아 | 2.1 | 1.672 | 20.0 | 11.86 | 27.88 | 55.40 |
| 실시예 2 | 인산염 표면개질된 지르코니아 | 2.9 | 1.671 | 16.3 | 12.15 | 21.53 | 60.84 |
| 실시예 3 | 인산염 표면개질된 지르코니아 | 3.3 | 1.670 | 16.4 | 9.24 | 21.25 | 62.40 |

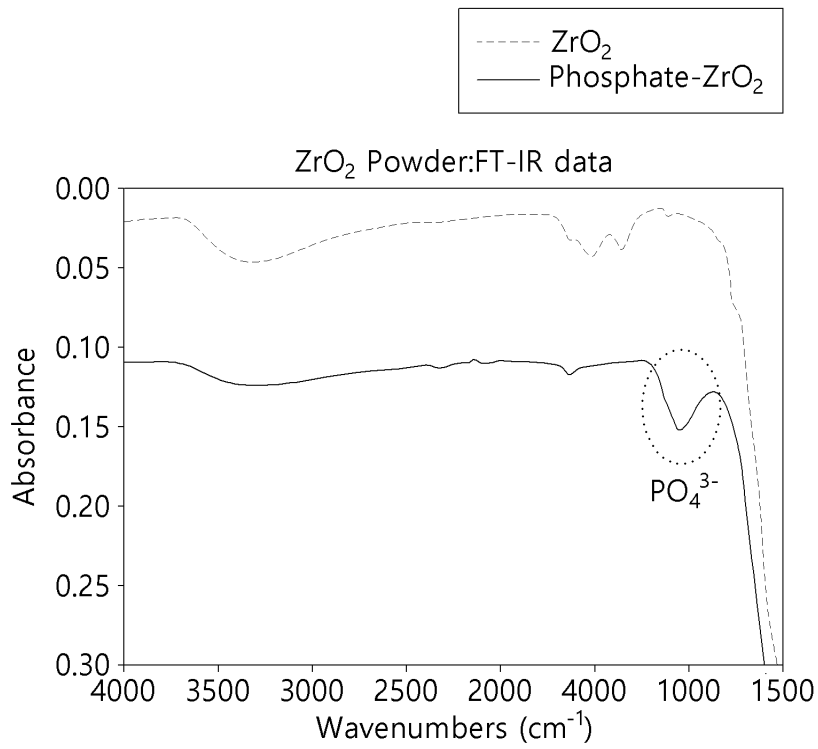
[0126] 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 굴절률 1.670-1.675 으로 맞춰 제조된 모노머 분산액은 입도, 광학특성인 투과율, Haze, 황색도(Yellow index) 물성을 측정하여 인산염 표면개질된 지르코니아가 적용됐을 때 투과율 증가, Haze와 황색도 감소, 모노머분산액의 입도 감소 효과가 있는 것을 확인하였다.

[0128] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0129] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1



도면2

