



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0019491
(43) 공개일자 2017년02월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 3/00 (2006.01) *B05D 7/04* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C23C 16/18* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B05D 3/00 (2013.01)
B05D 7/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7003965(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2007년12월28일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2014-7036623
원출원일자(국제) 2007년12월28일
심사청구일자 2014년12월26일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2007/089088
- (87) 국제공개번호 WO 2008/083304
국제공개일자 2008년07월10일
- (30) 우선권주장
60/882,651 2006년12월29일 미국(US)

- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
마키, 스티븐 피.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
라이온스, 크리스토퍼 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

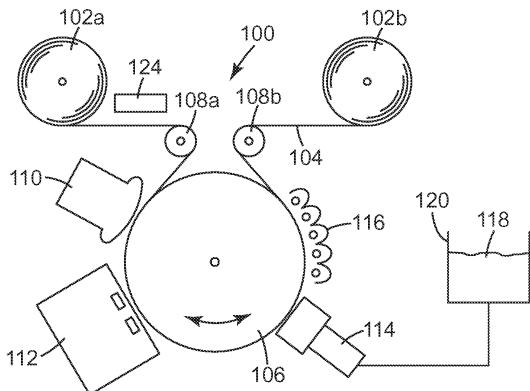
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 무기 또는 무기/유기 하이브리드 필름의 제조 방법

(57) 요 약

기판 상에 무기 또는 하이브리드 유기/무기 층을 형성하는 방법이 개시되며, 이 방법은 금속 알콕사이드를 기화시키는 단계, 금속 알콕사이드를 응축시켜 기판 상부에 층을 형성하는 단계, 및 응축된 금속 알콕사이드 층을 물과 접촉시켜 층을 경화시키는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 7/24 (2013.01)

C23C 16/18 (2013.01)

Y02P 20/544 (2015.11)

(72) 발명자

나치티갈, 앤런 케이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

브라이트, 클라크 아이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

제린스키, 마리아 엘.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

인비, 주디쓰 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

두브너, 앤드류 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

웰레라이트, 마크 제이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

우드, 토마스 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

버드, 켄톤 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

금속 알콕사이드를 기화시키는 단계;

금속 알콕사이드를 응축시켜 기판 상부에 층을 형성하는 단계; 및

응축된 금속 알콕사이드층을 물과 접촉시켜 층을 경화시키는 단계를 포함하며,

상기 금속 알콕사이드는 테트라(메톡시) 티타네이트, 테트라(에톡시) 티타네이트, 테트라(아이소프로록시) 티타네이트, 테트라(n-프로록시) 티타네이트, 테트라(부톡시) 티타네이트, 2-에틸헥실옥시 티타네이트, 옥틸렌 글리콜 티타네이트, 폴리(n-부톡시) 티타네이트, 트라이에탄올아민 티타네이트, n-부틸 지르코네이트, n-프로필 지르코네이트, 티타늄 아세틸 아세토네이트, 에틸 아세토아세틱 에스테르 티타네이트, 아이소스테아로일 티타네이트, 티타늄 락테이트, 지르코늄 락테이트, 지르코늄 글리콜레이트, 메틸트라이아세톡시 실란,

플루오르화 폴리에테르 실란을 포함하는 플루오르화 실란,

테트라(n-프로록시) 지르코네이트, 및 그 혼합물

을 포함하는, 기판 상에 무기 또는 하이브리드 유기/무기 층을 형성하는 방법.

청구항 2

금속 알콕사이드를 기화시키는 단계;

유기 화합물을 기화시키는 단계;

기화된 알콕사이드와 기화된 유기 화합물을 응축시켜 기판 상부에 층을 형성하는 단계; 및

UV 광에 노출시켜 층을 경화시키는 단계를 포함하며,

상기 유기 화합물은,

단독으로 또는 다른 다작용성 또는 1작용성 (메트)아크릴레이트와 조합되어 사용될 수 있는 (메트)아크릴레이트를 포함하는 에스테르,

비닐 화합물, 알코올, 카르복실산, 산 무수물, 아실 할라이드, 티올, 아민 및 그 혼합물을 포함하며,

상기 금속 알콕사이드는 테트라(메톡시) 티타네이트, 테트라(에톡시) 티타네이트, 테트라(아이소프로록시) 티타네이트, 테트라(n-프로록시) 티타네이트, 테트라(부톡시) 티타네이트, 2-에틸헥실옥시 티타네이트, 옥틸렌 글리콜 티타네이트, 폴리(n-부톡시) 티타네이트, 트라이에탄올아민 티타네이트, n-부틸 지르코네이트, n-프로필 지르코네이트, 티타늄 아세틸 아세토네이트, 에틸 아세토아세틱 에스테르 티타네이트, 아이소스테아로일 티타네이트, 티타늄 락테이트, 지르코늄 락테이트, 지르코늄 글리콜레이트, 메틸트라이아세톡시 실란,

플루오르화 폴리에테르 실란을 포함하는 플루오르화 실란,

테트라(n-프로록시) 지르코네이트, 및 그 혼합물

을 포함하는,

기판 상에 하이브리드 유기/무기 층을 형성하는 방법.

청구항 3

제1항의 방법에 의해 형성된 적어도 하나의 무기 또는 하이브리드 유기/무기 층을 포함하는 필름.

청구항 4

제2항의 방법에 의해 형성된 적어도 하나의 하이브리드 유기/무기 층을 포함하는 필름.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 하이브리드 유기/무기 층과 함께 용품에 반사방지 특성을 제공하는 적어도 하나의 추가 층을 추가로 포함하는 필름.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 있어서, 하이브리드 유기/무기 층과 함께 용품에 색-변이 특성을 제공하는 적어도 하나의 추가 층을 추가로 포함하는 필름.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원과의 상호 참조

[0001] 본 출원은 2006년 12월 29일에 출원된 미국 가특허 출원 제60/882,651호의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 얇은 무기 또는 하이브리드 무기/유기 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 무기 또는 하이브리드 무기/유기 층은 전기, 포장 및 장식용 응용을 위한 박막에 사용되어 왔다. 이들 층은 기계적 강도, 내열성, 내화학성, 내마모성, 수분 장벽, 산소 장벽, 및 습윤, 점착, 미끄러짐(slippage) 등에 영향을 미칠 수 있는 표면 작용성(surface functionality)과 같은 원하는 특성을 제공할 수 있다.

[0005] 무기 또는 하이브리드 필름은 다양한 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 방법에는 액체 코팅 기술, 예를 들어, 용액 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 스판 코팅, 및 건조 코팅 기술, 예를 들어, 화학 기상 증착(CVD), 플라즈마 향상 화학 기상 증착(PECVD), 스퍼터링 및 고체 물질의 열 증발을 위한 진공 공정이 포함된다. 이들 방법의 각각은 한계를 가지고 있다.

[0006] 용액 코팅 방법은 층을 형성하기 위하여 용매(유기 또는 수성)의 사용을 필요로 할 수 있다. 용매 사용은 공정에 비용을 추가할 수 있으며 환경 문제를 야기할 수 있다. 액상 방법은 비혼화성 물질의 층의 형성에 또는 고반응성 물질의 혼합물에 적합하지 않을 수 있는데, 이는 이를 물질이 액체 상태에서 혼합시 즉시 반응할 수 있기 때문이다.

[0007] 화학 기상 증착법(CVD 및 PECVD)은, 기판에 흡착될 때 반응하여 무기 코팅을 형성하는 기화된 금속 알록사이드 전구체를 형성한다. 이들 공정은 낮은 증착 속도(및 결과적으로 낮은 라인 속도)로 제한되며, 알록사이드 전구체의 비효율적인 사용을 초래한다(많은 알록사이드 증기가 코팅 내로 포함되지 않는다). CVD 공정은 또한 종종 300 내지 500°C 범위의 높은 기판 온도를 요하는데, 이는 중합체 기판에 적합하지 않을 수 있다.

[0008] 스퍼터링은 또한 금속 산화물 층을 형성하기 위하여 사용되어 왔다. 이러한 공정은 느린 증착 속도를 특징으로 하여 단지 몇 feet/min의 웨브 속도를 가능하게 한다. 스퍼터링 공정의 다른 특징은 아주 낮은 물질 이용률인데, 이는 고체 스퍼터링 타겟 물질의 대부분이 코팅에 포함되지 않기 때문이다. 높은 장비 비용, 낮은 물질 이용률, 및 아주 큰 에너지 소비와 결부된 느린 증착 속도는 스퍼터링에 의한 필름 제조에 비용이 많이 들게 한다.

[0009] 고체 물질의 열 증발과 같은 진공 공정(예를 들어, 저항성 가열 또는 e-빔 가열)은 또한 낮은 금속 산화물 증착 속도를 제공한다. 열 증발은 매우 균일한 코팅(예를 들어, 광학 코팅)을 필요로 하는 롤 와이드 웨브(roll wide web) 응용을 위한 규모 확대가 어려우며, 양질의 코팅을 얻기 위하여 기판 가열을 필요로 할 수 있다. 추가적으로, 증발/증화 공정은 코팅 품질 개선을 위하여 일반적으로 작은 영역으로 한정되는 이온 보조(ion-assist)를 필요로 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 신속하게 그리고 저비용으로 실시될 수 있는, 무기 또는 하이브리드 무기/유기 필름을 중합체 기판 상에 제조하

는 방법이 여전히 필요하다.

과제의 해결 수단

- [0011] 일 태양에서, 본 발명은 기판에 무기 또는 하이브리드 유기/무기 층을 형성하는 방법을 제공하며, 이 방법은 금속 알콕사이드를 기화시키는 단계, 금속 알콕사이드를 응축시켜 기판 상부에 층을 형성하는 단계, 및 응축된 금속 알콕사이드 층을 물과 접촉시켜 층을 경화시키는 단계를 포함한다.
- [0012] 제2 태양에서, 본 발명은 기판 상에 하이브리드 유기/무기 층을 형성하는 방법을 제공하며, 이 방법은 금속 알콕사이드를 기화시키는 단계, 유기 화합물을 기화시키는 단계, 기화된 알콕사이드와 기화된 유기 화합물을 응축시켜 기판 상부에 층을 형성하는 단계, 및 층을 경화시키는 단계를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 이들 태양 및 다른 태양은 첨부 도면 및 본 명세서로부터 명백할 것이다. 그러나, 어떠한 경우에도 상기의 개요는 청구된 기술적 요지를 한정하는 것으로 해석되어서는 아니되며, 그 기술적 요지는 절차를 수행하는 동안 보정될 수도 있는 첨부된 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

발명의 효과

- [0014] 개시된 방법을 이용하여 제조된 필름은 디스플레이 장치, 창문, 및 안파용 렌즈에 낮은 표면 에너지, 오염 방지 또는 열룩 방지 특성을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 개시된 방법을 이용하여 제조된 필름은 전기 및 전자 장치 내에 유전 특성을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 개시된 방법을 실시하기 위한 롤-투-롤(roll-to-roll) 장치의 개략도.
 도 2는 개시된 방법에 사용하기에 적합한 정적의, 스텝 앤드 리피트(step-and-repeat), 인-라인(in-line) 또는 컨베이어 코팅기의 개략도.
 도 3은 실시예 1에서 제조된 샘플의 반사율 스펙트럼.
 도 4는 실시예 12에서 제조된 샘플의 반사율 스펙트럼.
 도 5는 실시예 19 내지 실시예 21에서 제조된 샘플의 반사율 스펙트럼.
 도 6은 실시예 42 내지 실시예 45에서 제조된 샘플의 반사율 스펙트럼.
 도 7은 실시예 46에서 제조된 샘플의 반사율 스펙트럼.
 도 8은 실시예 47 내지 실시예 53에서 제조된 샘플의 반사율 스펙트럼.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 단수형 단어는 기재되는 요소들 중 하나 이상을 의미하기 위한 "적어도 하나"와 서로 바꾸어서 사용된다. 개시된 코팅된 용품에서 다양한 요소들의 위치에 대해 "상부", "상에", "덮는", "최상부", "하부" 등과 같은 배향의 단어를 사용함으로써, 본 발명자들은 수평으로 배치된 상향 기판에 대한 소정 요소의 상대 위치를 말한다. 기판 또는 용품이 제조 중에 또는 제조 후에 공간 내에서 임의의 특정 배향을 가져야 한다는 것을 의도하는 것은 아니다.
- [0017] 용어 "중합체"는 단일중합체와 공중합체 뿐만 아니라, 예를 들어 공압출에 의해 또는 예를 들어 트랜스에스테르화를 비롯한 반응에 의해 혼화성 블렌드에서 형성될 수 있는 단일중합체 또는 공중합체도 포함한다. "공중합체"라는 용어는 랜덤 및 블록 공중합체 둘 모두를 포함한다.
- [0018] 용어 "가교결합된" 중합체는 중합체 사슬이 보통 분자 또는 기의 가교결합을 통해 공유 화학 결합에 의해 함께 결합되어 네트워크 중합체를 형성하는 중합체를 말한다. 가교결합된 중합체는 일반적으로 불용성을 그 특징으로 하지만, 적절한 용매의 존재 하에 팽윤성으로 될 수도 있다.
- [0019] 용어 "물"은 수증기, 액체 상태의 물, 또는 수증기 함유 플라즈마를 말한다.
- [0020] 용어 "경화"는 화학적 변화, 예를 들어, 물과의 반응을 일으켜, 필름 층을 고형화하거나 그 점도를 증가시키는 방법을 말한다.

- [0021] 용어 "금속"은 순수 금속 또는 금속 합금을 포함한다.
- [0022] 용어 "광학적으로 투명한"은 약 1 미터, 바람직하게는 약 0.5 미터의 거리에서 육안으로 검출할 때, 눈에 띠는 왜곡(distortion), 헤이즈(haze) 또는 결함(flaw)이 없는 라미네이팅된 용품을 말한다.
- [0023] 층과 관련하여 사용될 때 용어 "광학 두께"는 층의 물리적 두께와 그 평면내 굴절률의 곱을 말한다. 일부 광학 디자인에서, 바람직한 광학 두께는 투과되거나 반사된 광에 대한 원하는 광 대역(waveband)의 중심 파장의 약 1/4이다.
- [0024] 다양한 기판을 사용할 수 있다. 일 실시 형태에서, 기판은 광 투과성이며, 550 nm에서 적어도 약 50%의 가시광 투과율을 가질 수 있다. 예시적인 기판은 열가소성 물질, 예를 들어, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리(에틸렌 태레프탈레이트) (PET) 또는 폴리(에틸렌 나프탈레이트)), 폴리아크릴레이트(예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트)), 폴리카르보네이트, 폴리프로필렌, 고밀도 또는 저밀도 폴리에틸렌, 폴리설폰, 폴리(에테르설폰), 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리(비닐 부티랄), 폴리(비닐 클로라이드), 폴루오로중합체(예를 들어, 폴리(비닐리덴 다이플루오라이드) 및 폴리테트라플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌 설파이드), 및 열경화성 물질, 예를 들어, 에폭시, 셀룰로오스 유도체, 폴리아미드, 폴리(이미드 벤즈옥사졸) 및 폴리벤즈옥사졸을 비롯한 가요성 플라스틱 물질이다. 기판은 또한 미국 특허 출원 공개 제2004/0032658 A1호에 개시된 것과 같은 다층 광학 필름("MOF")일 수 있다.
- [0025] 일 실시 형태에서, 개시된 필름은 PET를 포함하는 기판 상에 제조될 수 있다. 기판은 다양한 두께, 예를 들어, 약 0.01 내지 약 1 mm를 가질 수 있다. 그러나, 기판은, 예를 들어, 자기-지지 용품이 요구되는 경우 상당히 더 두꺼울 수 있다. 그러한 용품은 또한 가요성 기판을 이용하여 제조된 개시된 필름을 더 두껍고 비가요성이거나 또는 덜 가요성인 보조 지지체에 라미네이팅하거나 또는 달리 결합시킴으로써 편리하게 제조할 수 있다.
- [0026] 기판에 층을 형성하기에 적합한 금속 알콕사이드는 기화되어 기판 상에서 응축될 수 있는 화합물이다. 응축 후, 알콕사이드는 물과의 반응을 통해 경화되어 하나 이상의 바람직한 특성을 가진 층을 형성할 수 있다. 예시적인 금속 알콕사이드 화합물은 일반 화학식 $R_x^1M-(OR_y^2)_{y-x}$ 를 가질 수 있으며, 여기서 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, (C_3-C_8) 사이클로알킬, (C_2-C_7) 헥테로사이클, (C_2-C_7) 헥테로사이클(C_1-C_8)알킬렌-, (C_6-C_{10}) 아릴, (C_6-C_{10}) 아릴(C_1-C_8)알킬렌-, (C_5-C_9) 헥테로아릴, 또는 (C_5-C_9) 헥테로아릴(C_1-C_8)알킬렌-이며, 각각의 R^2 는 독립적으로 (C_1-C_6) 알킬, 또는 (C_2-C_6) 알켄일이며, 선택적으로 하이드록실 또는 옥소로 치환되며, 또는 2개의 OR²기는 그들이 부착된 원자와 함께 고리를 형성할 수 있다.
- [0027] R^1 기는 하나 이상의 치환기로 선택적으로 치환될 수 있으며, 여기서 각각의 치환기는 독립적으로 (C_1-C_4) 알킬, 옥소, 할로, $-OR^a$, $-SR^a$, 시아노, 니트로, 트라이플루오로메틸, 트라이플루오로메톡시, (C_3-C_8) 사이클로알킬, (C_2-C_7) 헥테로사이클 또는 (C_2-C_7) 헥테로사이클 (C_1-C_8)알킬렌-, (C_6-C_{10}) 아릴, (C_6-C_{10}) 아릴(C_1-C_8)알킬렌-, (C_5-C_9) 헥테로아릴, (C_5-C_9) 헥테로아릴(C_1-C_8)알킬렌-, $-CO_2R^a$, $R^aC(=O)O-$, $R^aC(=O)-$, $-OCO_2R^a$, $R^bR^cNC(=O)O-$, $R^aOC(=O)N(R^b)-$, R^bR^cN- , $R^bR^cNC(=O)-$, $R^aC(=O)N(R^b)-$, $R^bR^cNC(=O)N(R^b)-$, $R^bR^cNC(=S)N(R^b)-$, $-OP_3O^a$, $R^aOC(=S)-$, $R^aC(=S)-$, $-SSR^a$, $R^aS(=O)-$, $-NNR^b$, $-OP_2O^a$ 이며, 또는 2개의 R^1 기는 그들이 부착된 원자와 함께 고리를 형성할 수 있다. 각각의 R^a , R^b 및 R^c 는 독립적으로 수소, (C_1-C_8) 알킬, 또는 치환된 (C_1-C_8) 알킬이며, 여기서 치환기는 1, 2 또는 3개의 (C_1-C_8) 알콕시, (C_3-C_8) 사이클로알킬, (C_1-C_8) 알킬티오, 아미노, 아릴, 또는 아릴(C_1-C_8)알킬렌을 포함하며, 또는 R^b 와 R^c 는 그들이 부착된 질소 원자와 함께 고리를 형성할 수 있다. 예시적인 고리는 피롤리디노, 피페리디노, 모르폴리노, 또는 티오모르폴리노를 포함한다. 예시적인 할로기는 플루오로, 클로로, 또는 브로모를 포함한다. R^1 및 R^2 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. M은 금속을 나타내며, x는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이며, 그리고 y는 금속의 원자가 수이며, 예를 들어, y는 알루미늄의 경우 3, 티타늄 및 지르코늄의 경우 4이며, 금속의 산화 상태에 따라 변할 수 있되, 단, $y - x \geq 1$ 이며, 예를 들어, 금속 원자에 결합된 적어도 하나의 알콕시기가 있어야 한다.

[0028]

예시적인 금속에는 알루미늄, 안티몬, 비소, 바륨, 비스무스, 봉소, 세륨, 가돌리늄, 갈륨, 게르마늄, 하프늄, 인듐, 철, 란타늄, 리튬, 마그네슘, 몰리브덴, 네오디뮴, 인, 규소, 나트륨, 스트론튬, 탄탈륨, 탈륨, 주석, 티타늄, 텉스텐, 바나듐, 이트륨, 아연 및 지르코늄 또는 그 혼합물이 포함된다. 몇몇 금속 알콕사이드, 예를 들어, 유기 티타네이트 및 지르코네이트는 상표 타이조르(Tyzor)TM 하에서 듀폰 컴퍼니(DuPont Co.)로부터 입수가능하다. 특정 금속 알콕사이드의 비제한적인 예에는 테트라(메톡시) 티타네이트, 테트라(에톡시) 티타네이트, 테트라(아이소프로록시) 티타네이트, 테트라(n-프로록시) 티타네이트, 테트라(부톡시) 티타네이트, 2-에틸헥실옥시 티타네이트, 옥틸렌 글리콜 티타네이트, 폴리(n-부톡시) 티타네이트, 트라이에탄올아민 티타네이트, n-부틸지르코네이트, n-프로필 지르코네이트, 티타늄 아세틸 아세토네이트, 에틸 아세토아세틱 에스테르 티타네이트, 아이소스테아로일 티타네이트, 티타늄 락테이트, 지르코늄 락테이트, 지르코늄 글리콜레이트, 메틸트라이아세톡시 실란, 플루오르화 실란 (예를 들어, 미국 특허 제6,991,826호에 개시된 플루오르화 폴리에테르 실란), 테트라(n-프로록시) 지르코네이트, 및 그 혼합물이 포함된다. 추가의 예에는 이랑체, 삼랑체 및 더 긴 올리고머 - 폴리다이메톡시실록산 및 폴리부틸 티타네이트를 포함함 - 를 포함하는 상기 금속 알콕사이드의 기화성 예비중합 형태가 포함된다. 추가의 금속 알콕사이드에는 메톡시, 에톡시, n-프로록시, 부톡시, 아세톡시, 및 아이소프로록시 작용화된 금속 원자, 및 이를 금속 알콕사이드의 예비중합 형태, 예를 들어, 폴리(n-부톡시 티타네이트)가 포함된다. 중합될 수 있는 다른 금속 알콕사이드에는 테트라(에톡시) 티타네이트, 테트라(n-프로록시) 티타네이트, 테트라(아이소프로록시) 티타네이트, 메틸트라이아세톡시 실란, 플루오르화 실란, 폴리다이메톡시 실란, 및 테트라(n-프로록시) 지르코네이트가 포함된다. 알콕사이드 혼합물은 무기 또는 하이브리드 유기/무기 층에 사전 선택된 특성, 예를 들어, 굴절률 또는 소정의 경도를 제공하도록 선택될 수 있다.

[0029]

금속 알콕사이드는 본 기술 분야에 공지된 다양한 방법을 이용하여 기화될 수 있다. 예시적인 방법에는 증발, 예를 들어 미국 특허 제4,954,371호와 제6,045,864호에 개시된 것과 같은 기술을 이용하는 순간 증발, 승화 등이 포함된다. 증발은 진공 하에서 또는 대기압에서 실시될 수 있다. 캐리어 가스 유동(선택적으로 가열됨)을 증발기에 첨가하여 금속 알콕사이드 증기의 부분압을 감소시키거나 증발 속도를 증가시킬 수 있다. 알콕사이드는 증기 스트림의 응결점 미만의 온도에서 기판 상으로 응축될 수 있다.

[0030]

응축된 알콕사이드 층은 층을 물과 접촉시킴으로써 경화된다. 예를 들어, 층은 수증기, 액체 상태의 물 또는 수증기 함유 플라즈마와 접촉할 수 있다. 경화는 열에 의해 향상될 수 있다. 열은 임의의 적합한 공급원, 예를 들어, 적외선 히터 또는 촉매 연소 버너(catalytic combustion burner)를 이용하여 제공될 수 있다. 촉매 연소 버너는 또한 수증기를 제공할 수 있다. 추가 에너지가 경화 공정 동안 응축된 알콕사이드 층 내로 투입된 UV 또는 진공 UV 광에 의해 제공될 수 있다.

[0031]

경화 반응은 기화성 촉매로 가속화될 수 있다. 예시적인 촉매는 유기산, 예를 들어, 아세트산 및 메탄설폰산, 광산 발생기, 예를 들어, 트라이페닐 설포늄 및 다이페닐 요오도늄 화합물, 염기성 물질, 예를 들어, 암모니아 및 광염기 발생기를 포함한다. 광활성 촉매는 UV 광에의 노출에 의해 활성화될 수 있다. 촉매는 코팅 층 내로 응축되거나 표면 상에 흡착되어 경화 반응을 촉진할 수 있다.

[0032]

다른 실시 형태에서, 금속 알콕사이드 및 유기 화합물은 기화되고, 기판 상에 응축되고, 경화될 수 있다. 일 실시 형태에서, 경화는 층을 물과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 경화는 필름 층을 고형화시키기 위해 또는 유기 화합물의 중합과 함께 그 점도를 증가시키기 위해 알콕사이드를 물과 반응시켜 혼합된 필름 층을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 경화는 또한 순차적인 단계로 실시될 수 있다. 층의 성분들은 사전 반응하여 증착 전에 휘발성 올리고머를 형성할 수 있다. 경화는 또한 유기금속 공중합체를 형성하기 위해 물과 함께 또는 물 없이 층의 성분들(알콕사이드 및 유기 화합물)이 반응하는 것을 포함할 수 있다. 유기금속 공중합체를 갖는 제조된 필름은 점도 등과 같은 제어된 특성을 나타내도록 또는 필름이 두 성분의 별도의 증착에 의해 제조될 때 얻어지는 특성들 사이의 일 세트의 특성을 갖는 필름을 형성하도록 설계될 수 있다. 그렇게 제조된 하이브리드 필름은 유익한 특성, 예를 들어, 광 투과율, 반사 또는 흡수에 영향을 주는 굴절률, 표면 보호 (경도 또는 윤활) 특성, 습윤성 또는 다른 물질과의 상호 작용에 영향을 주는 낮거나 높은 표면 에너지, 접촉 물질에 대한 낮은 접착성 (이형성) 또는 높은 접착성, 전기 전도성 또는 저항성, 오염 방지 및 용이한 세정, 및 표면 작용화를 갖는 층 또는 표면을 제공할 수 있다.

[0033]

금속 알콕사이드를 기화시키기 위한 전술한 방법들과 같은 임의의 방법을 이용하여 유기 화합물을 기화시킬 수 있다. 알콕사이드 및 유기 화합물은 함께 증발되어 혼합 증기를 형성하거나, 또는 이들은 따로 증발되고 증기 상으로 혼합될 수 있다. 알콕사이드 및 유기 화합물 (또는 다른 금속 알콕사이드)이 비혼화성인 응용에서는, 별도의 증발 후 이들 물질을 증기 상으로 혼합하는 것이 바람직할 수 있다. 알콕사이드 및 유기 화합물은 증기 스

트림의 응결점 미만의 온도에서 기판 상으로 응축될 수 있다.

[0034]

예시적인 유기 화합물에는 에스테르, 비닐 화합물, 알코올, 카르복실산, 산 무수물, 아실 할라이드, 티올, 아민 및 그 혼합물이 포함된다. 에스테르의 비제한적인 예에는 단독으로 또는 다른 다작용성 또는 1작용성 (메트)아크릴레이트와 조합되어 사용될 수 있는 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 예시적인 아크릴레이트에는 헥산다이올 디아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 폐녹시에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 (모노)아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 다이니트릴 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 니트로페닐 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로메틸 아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시 디아크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 에폭실화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 프로필화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)-아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 나프틸옥시에틸 아크릴레이트, 에베크릴(Ebecryl) 130 환형 디아크릴레이트 (미국 뉴저지주 소재의 사이텍 인더스트리즈 인크.(Cytec Industries Inc.)), 에폭시 아크릴레이트 CN120E50 (미국 웬실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)), 상기에 열거한 아크릴레이트의 상응하는 메타크릴레이트 및 그 혼합물이 포함된다. 예시적인 비닐 화합물에는 비닐 에테르, 스티렌, 비닐 나프틸렌 및 아크릴로니트릴이 포함된다. 예시적인 알코올에는 헥산다이올, 나프탈렌다이올, 2-하이드록시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논, 및 하이드록시에틸메타크릴레이트가 포함된다. 예시적인 카르복실산에는 프탈산 및 테레프탈산, (메트)아크릴산이 포함된다. 예시적인 산 무수물에는 프탈산 무수물 및 글루타르산 무수물이 포함된다. 예시적인 아실 할라이드에는 헥산다이오일 디아클로라이드 및 석시닐 디아클로라이드가 포함된다. 예시적인 티올에는 에틸렌글리콜-비스티오글리콜레이트 및 페닐티오에틸아크릴레이트가 포함된다. 예시적인 아민에는 에틸렌다이아민 및 헥산 1,6-다이아민이 포함된다.

[0035]

금속 층은 다양한 물질로 제조될 수 있다. 예시적인 금속에는 원소 은, 금, 구리, 니켈, 티타늄, 알루미늄, 크로뮴, 백금, 팔라듐, 하프늄, 인듐, 철, 란타늄, 마그네슘, 몰리브덴, 네오디뮴, 규소, 게르마늄, 스트론튬, 탄탈륨, 주석, 티타늄, 텉스텐, 바나듐, 이트륨, 아연, 지르코늄 또는 그 합금이 포함된다. 일 실시 형태에서, 은은 경화된 알록사이드 층에 코팅될 수 있다. 둘 이상의 금속 층이 사용될 경우, 각 금속 층은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 동일한 두께를 가질 필요는 없다. 일 실시 형태에서, 금속 층 또는 층들은 연속적일 만큼 충분히 두껍고, 금속 층(들) 및 이들 층(들)을 이용하는 용품이 원하는 정도의 가시광 투과율을 가지는 것을 보장할 만큼 충분히 얇다. 예를 들어, 가시광 투과성 금속 층 또는 층들의 (광학 두께와는 대조적으로) 물리적 두께는 약 5 내지 약 20 nm, 약 7 내지 약 15 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 12 nm일 수 있다. 두께 범위는 또한 금속의 선택에 좌우될 것이다. 금속 층(들)은 스퍼터링(예를 들어, 회전 또는 평면 마그네트론 스퍼터링), 증발(예를 들어, 저항 또는 전자빔 증발), 화학 기상 증착(CVD), 유기금속 CVD(MOCVD), 플라즈마-향상, 보조, 또는 활성화 CVD(PECVD), 이온 스퍼터링, 도금 등과 같은 금속화 분야에 이용되는 기술을 이용하여 전술한 기판 상에 또는 무기 또는 하이브리드 층 상에 증착에 의해 형성될 수 있다.

[0036]

중합체 층은 다양한 유기 물질로부터 형성될 수 있다. 중합체 층은 적용된 후 원위치에서 가교결합될 수 있다. 일 실시 형태에서, 중합체 층은 예를 들어 열, 플라즈마, UV 방사선 또는 전자빔을 이용한 단량체의 순간 증발, 기상 증착 및 중합에 의해 형성될 수 있다. 그러한 방법에 사용하기 위한 예시적인 단량체에는 휘발성 (메트)아크릴레이트 단량체가 포함된다. 특정 실시 형태에서, 휘발성 아크릴레이트 단량체가 이용된다. 적합한 (메트)아크릴레이트는 순간 증발을 허용할 만큼 충분히 낮으며 기판 상에서의 응축을 허용할 만큼 충분히 높은 분자량을 가질 것이다. 원한다면, 플라즈마 증착, 용액 코팅, 압출 코팅, 룰 코팅(예를 들어, 그라비어 룰 코팅), 스플 코팅, 또는 스프레이 코팅(예를 들어, 정전기 스프레이 코팅), 및 원한다면 예컨대 전술한 바와 같은 가교결합 또는 중합과 같은 종래 방법을 이용하여 추가 중합체 층이 또한 적용될 수 있다. 추가 층의 원하는 화학적 조성 및 두께는 부분적으로 기판의 특성 및 용품에 대해 원하는 목적에 좌우될 것이다. 코팅 효율은 기판을 냉각시킴으로써 개선될 수 있다.

[0037]

개시된 방법을 이용하여 제조된 필름은 (예를 들어, 디스플레이, 창문, 장비 패널, 및 안과용 렌즈와 같은) 광학 장치, 빔 스플리터, 에지 필터, 차감 필터(subtraction filter), 대역 통과 필터, 패브리-페롯 변조 캐비티 (Fabry-Perot tuned cavity), 광 추출 필름, 반사기 및 다른 광학 코팅 디자인을 위한 반사방지 코팅의 제작을

비롯한 다양한 용도를 갖는다. 개시된 방법은 1.45 미만 내지 2.0 초과의 넓은 범위의 굴절률을 갖는 필름의 제조를 가능하게 한다. 추가 층은 하이브리드 유기/무기 층에 적용되어 반사방지 특성과 같은 특성을 제공하거나 색 변이 특성을 가진 반사 스택을 제조할 수 있다.

[0038] 색 변이 특성을 가진 본 발명의 필름은, 가치 증서(예를 들어, 화폐, 신용카드, 주권 등), 운전면허증, 정부 문서, 여권, ID 배지, 이벤트 패스, 어피니티 카드에서의 위조방지 이미지, 검증 또는 인증을 위한 제품 식별 포맷 및 광고 프로모션, 예를 들어, 테이프 카세트, 플레이 ing 카드, 음료 용기, 브랜드의 떠있는 이미지, 가라앉는 이미지 또는 떠있고 가라앉는 이미지를 제공할 수 있는 브랜드 향상 이미지(brand enhancement image), 키오스크, 야간 사인 및 자동차 대시보드 디스플레이와 같은 그래픽 응용에서의 정보 제공 이미지, 및 명함, 행택(hang-tag), 예술품, 신발 및 병 제품과 같은 제품 상의 복합 이미지 사용을 통한 신규성 향상과 같은 다양한 응용을 위하여, 보안 장치에 사용될 수 있다.

[0039] 보안 장치 또는 다른 색 변이 용품은 이미지를 포함할 수 있다. 이미지는 예칭, 인쇄, 또는 사진 기술을 비롯한 본 기술 분야에 공지된 다양한 방법에 의해 형성할 수 있다. 예시적인 예칭 기술은 레이저 예칭, 연마 및 화학적 예칭을 포함한다. 예시적인 인쇄 기술은 1성분 및 2성분 잉크, 산화 건조 및 UV-건조 잉크, 용해 잉크, 분산 잉크, 및 100% 고형 잉크 시스템을 비롯한 다양한 잉크를 이용하는 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 열전사 인쇄, 활판 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 스티플 인쇄, 레이저 인쇄, 등을 포함한다. 예시적인 사진 기술은 포지티브 및 네가티브 사진 이미징 및 현상을 포함한다. 이미지는 임의의 후속 층(들)의 형성에 앞서 기판에 또는 반사 스택 중의 하나 이상의 층들에 적용될 수 있거나, 또는 이미지는 미국 특허 제6,288,842호에 개시된 것과 유사한 기술을 이용하여 반사 스택 내로 각인될 수 있다. 이미지는 반사 스택을 통해 보이거나 조명될 수 있도록 형성되어야 한다. 이미지는 제한된 시야각(viewing angle)을 갖도록 형성될 수 있다. 다시 말하면, 이미지는 특정 방향, 예를 들어, 수직 입사에서 또는 선택된 방향으로부터 약간의 각방향 변형에서 보는 경우에만 보일 것이다. 이미지는 필름의 위에, 필름의 평면에 또는 필름 아래에 걸려 있거나, 또는 떠있는 것처럼 보이도록 제조될 수 있다.

[0040] 개시된 방법을 이용하여 제조된 필름은 디스플레이 장치, 창문, 및 안과용 렌즈에 낮은 표면 에너지, 오염 방지 또는 얼룩 방지 특성을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 개시된 방법을 이용하여 제조된 필름은 전기 및 전자 장치 내에 유전 특성을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0041] 필름의 평활성 및 연속성과 기판에 대한 후속 적용되는 층들의 접착성은 기판을 적절히 전처리하거나 무기 또는 하이브리드 층을 형성하기 전에 프라이밍 또는 시드 층을 적용함으로써 향상될 수 있다. 하이드록실 또는 아민 작용기를 생성하기 위한 표면 개질이 특히 바람직하다. 표면 개질 방법은 본 기술 분야에 알려져 있다. 일 실시 형태에서, 전처리 계획은 반응성 또는 비반응성 분위기의 존재 하에 기판의 전기적 방전 전처리(예를 들어, 플라즈마, 글로 방전, 코로나 방전, 유전체 장벽 방전, 또는 대기압 방전), 화학 전처리, 또는 화염 전처리를 포함한다. 이를 전처리는 기판의 표면이 후속 적용되는 층들에 대해 수용적일 것이라는 것을 보장하는 데 도움이 될 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 방법은 플라즈마 전처리를 포함할 수 있다. 유기 표면의 경우, 플라즈마 전처리는 질소 또는 수증기를 포함할 수 있다. 다른 전처리 계획은 무기 또는 유기 베이스 코트 층으로 기판을 코팅하고 이어서 선택적으로 플라즈마 또는 다른 상기한 전처리 중 하나를 이용하여 추가 전처리하는 것을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 유기 베이스 코트 층 및 특히 가교결합된 아크릴레이트 중합체에 기반한 베이스 코트 층이 이용된다. 베이스 코트 층은 미국 특허 제4,696,719호, 제4,722,515호, 제4,842,893호, 제4,954,371호, 제5,018,048호, 제5,032,461호, 제5,097,800호, 제5,125,138호, 제5,440,446호, 제5,547,908호, 제6,045,864호, 제6,231,939호 및 제6,214,422호에, 국제 특허 공개 WO 00/26973호에, 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs", 6th International Vacuum Coating Conference (1992)]에, 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update", Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993)]에, 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film", Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994)]에, 문헌[D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois and C. Sheehan, "Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates", RadTech (1996)]에, 문헌[J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado and E. Greenwell, "Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application", Thin Solid Films 270, 43 - 48 (1995)]에, 그리고 문헌[J.D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell and P. M. Martin, "Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers", Society of Vacuum Coaters 39th

Annual Technical Conference Proceedings (1996)]에 개시된 바와 같이, 방사선 가교결합성 단량체(예를 들어, 아크릴레이트 단량체)의 순간 증발 및 기상 증착에 이어, (예를 들어, 전자빔 장치, UV 광원, 전기 방전 장치 또는 다른 적합한 장치를 이용한) 원위치에서의 가교결합에 의해 형성될 수 있다. 원한다면, 베이스 코트는 또한 롤 코팅(예를 들어, 그라비어 롤 코팅) 또는 스프레이 코팅(예를 들어, 정전기 스프레이 코팅)과 같은 종래의 코팅 방법을 이용하여 적용될 수 있으며 이어서 예컨대 열, UV 방사선 또는 전자빔을 이용하여 가교결합될 수 있다. 베이스 코트 중의 원하는 화학적 조성 및 두께는 부분적으로 기판의 특성에 좌우될 것이다. 예를 들어, PET 기판의 경우, 베이스 코트 중은 아크릴레이트 단량체로부터 형성될 수 있으며, 예를 들어 단지 몇 nm 내지 최대 약 20 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다.

[0042] 필름은 열처리, UV 또는 진공 UV (VUV) 처리 또는 플라즈마 처리와 같은 후처리를 받을 수 있다. 열처리는 필름을 오븐을 통과시키거나, 또는 예컨대 적외선 히터를 이용하여 코팅 장치 내에서 필름을 직접 가열하거나, 또는 드럼 상에서 직접 가열함으로써 실시될 수 있다. 열처리는 예를 들어 약 30°C 내지 약 200°C, 약 35°C 내지 약 150°C, 또는 약 40°C 내지 약 70°C의 온도에서 실시될 수 있다.

[0043] 개시된 방법을 실시하는 데 편리하게 사용될 수 있는 장치(100)의 일 예가 도 1에 도시된다. 동력 릴(102a, 102b)은 장치(100)를 통해 기판(104)을 전후로 움직이게 한다. 온도 제어된 회전 드럼(106)과 아이들러(108a, 108b)는 기판(104)을 플라즈마 공급원(110), 스퍼터링 어플리케이터(112), 증발기(114), 및 UV 램프(116)를 지나게 한다. 액체 알콕사이드(118)는 저장소(120)로부터 증발기(114)로 공급된다. 선택적으로, 액체(118)는 분무기(atomizer)(도시 안함)를 통해 증발기 내로 배출될 수 있다. 선택적으로, 가스 유동(예를 들어, 질소, 아르곤, 헬륨)은 분무기 내로 또는 증발기 내로 도입될 수 있다(도 1에 도시하지 않음). 물은 알콕사이드 층이 응축된 후 플라즈마 공급원(110) 내의 가스 매니폴드를 통해 공급될 수 있다. 적외선 램프(124)는 하나 이상의 층의 적용 전에 또는 적용 후에 기판을 가열하는 데 사용될 수 있다. 장치(100)를 통한 (어느 방향으로의) 다중 패스(pass)를 이용하여 기판(104)에 연속 층을 적용할 수 있다. 선택적인 액체 단량체는 저장소(120) 또는 별도의 저장소(도시 안함)로부터 공급되는 증발기(114) 또는 별도의 증발기(도시 안함)를 통해 적용될 수 있다. UV 램프(116)는 단량체로부터 가교결합된 중합체 층을 제조하는 데 사용될 수 있다. 장치(100)는 적합한 챔버(도 1에 도시되지 않음)에 넣어 진공 하에 유지하거나 또는 적합한 불활성 분위기를 공급하여 산소, 먼지 및 다른 대기 오염물질이 다양한 전처리, 알콕사이드 코팅, 가교결합 및 스퍼터링 단계를 방해하지 않게 할 수 있다.

[0044] 개시된 방법을 실시하는 데 편리하게 사용될 수 있는 장치(200)의 다른 예가 도 2에 도시된다. 시린지 펌프(201) 내의 액체 알콕사이드는 알콕사이드를 분무화하는 분무기(203) 내의 히터(202)로부터의 질소와 혼합된다. 생성된 소작은 기화기(204)로 전달될 수 있고, 그 곳에서 소적이 기화된다. 증기는 확산기(205)를 통과하여 기판(206) 상에서 응축한다. 응축된 알콕사이드를 가진 기판(206)은 그 자리에서 처리되거나 또는 제거되고 물로 처리되어, 후속 단계에서 알콕사이드를 경화시킨다. 촉매 버너(도시 안함)를 사용하여 열과 수증기를 공급할 수 있다. 장치(200)를 사용하여 시린지 펌프(201) 또는 별도의 시린지 펌프(도시 안함)를 통해 선택적인 액체 단량체를 적용할 수 있다. 기판(206) 상의 응축된 단량체는 후속 단계에서 가교결합된다.

[0045] 일부 응용의 경우, 염료 함유 층을 무기 또는 하이브리드 필름에 라미네이팅하거나, 착색된 코팅을 무기 또는 하이브리드 필름의 표면에 적용하거나, 또는 무기 또는 하이브리드 필름을 제조하는 데 사용되는 물질 중 하나 이상에 염료 또는 안료를 포함시킴으로써, 필름의 외관 또는 성능을 변화시키는 것이 바람직할 수 있다. 염료 또는 안료는 적외선, 자외선 또는 가시광선 스펙트럼의 부분들을 비롯한 스펙트럼의 하나 이상의 선택된 영역에서 흡수할 수 있다. 염료 또는 안료는 무기 또는 하이브리드 필름의 특성을 보충하는 데 사용될 수 있다. 필름에 이용될 수 있는 특히 유용한 착색된 층은 국제 특허 공개 WO 2001/58989호에 기재되어 있다. 이러한 층은 개시된 필름 상에 표피 층으로서 라미네이팅되거나, 압출 코팅되거나 공압출될 수 있다. 안료 로딩 수준은 원하는 대로 가시광 투과율을 변화시키기 위하여 예컨대 약 0.01 내지 약 2 중량%로 변화할 수 있다. UV 흡수성 커버 층의 첨가는 또한 UV 방사선에 노출될 때 불안정할 수 있는 용품의 임의의 내부 층을 보호하기 위하여 바람직할 수 있다. 무기 또는 하이브리드 필름에 첨가될 수 있는 다른 작용성 층 또는 코팅은 용품을 더 강하게 하기 위해 선택적인 층 또는 층들을 포함한다.

[0046] 용품의 최상부 층은 선택적으로 적합한 보호 층이다. 원한다면, 보호 층은 롤 코팅(예를 들어, 그라비어 롤 코팅), 스픈 코팅, 또는 스프레이 코팅(예를 들어, 정전기 스프레이 코팅)과 같은 종래의 코팅 방법을 이용하여 적용되고, 이어서 예컨대 UV 방사선을 이용하여 가교결합될 수 있다. 보호 층은 또한 전술한 바와 같이 단량체의 순간 증발, 기상 증착 및 가교결합에 의해 형성될 수 있다. 휘발성 (메트)아크릴레이트 단량체가 그러한 보호 층에 사용하기 적합하다. 특정 실시 형태에서, 휘발성 아크릴레이트 단량체가 이용된다.

[0047] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 설명되며, 여기서 모든 부, 백분율 및 비는 달리 표시되지 않는다면 중량 기준이다.

실시예 1. 테트라(에톡시) 티타네이트

[0049] 도 1에 개략적으로 예시된 코팅기와 유사한 증기 코팅기를 이용하여 테트라(에톡시) 티타네이트 (듀폰 타이조르 ET)로부터 박막을 형성하였다. 기판은 두께가 0.1 mm (4 밀)이고, 폭이 45.7 cm (18 인치)인 폴리에스테르(듀폰 454)였다. 코팅기를 통한 제1 패스에서, 400 kHz, 400 W의 정미 출력 및 12.2 m/m (40 fpm)의 라인 속도로 작동하는 40 Pa (0.3 Torr)의 수증기 플라즈마로 기판을 플라즈마 처리하였다.

[0050] 테트라(에톡시) 티타네이트를 유리 병으로 분배하고 탈기를 위해 진공 종상 병(vacuum bell jar) 내에 두었다. 종상 병을 20분의 기간 동안 1.6 Pa (0.012 Torr)로 소기시켰다. 탈기 후, 종상 병을 대기로 환기시키고 액체를 시린지를 시린지 펌프에 장착시키고 문헌["METHOD FOR ATOMIZING MATERIAL FOR COATING PROCESSES" (PCT/US2006/049432, filed 12/28/06)]에 개시된 분무기/증발기 시스템에 연결하였다. 코팅기를 통한 제2 패스에서, 테트라(에톡시) 티타네이트를 1.0 mL/min의 유량으로 분무기에 펌핑하였다. 분무기로의 질소 가스의 유량은 15 sccm이었다. 테트라(에톡시) 티타네이트를 미세 소적으로 분무화하였고, 소적이 고온 증발기 벽 표면 (150°C)과 접촉할 때 순간 증발하였다. 증기 유동은 40.6 cm (16-인치) 폭의 코팅 다이에서 배출되어 4.9 m/m (16 fpm)의 라인 속도로 이동하는 기판 상에서 응축하였다. 공정 드럼 온도는 70°C (158°F)였다. 테트라(에톡시) 티타네이트의 응축된 층을 진공 챔버 내에서 즉시 수증기에 노출시켜 코팅을 경화시켰다. 증류수 증기의 연속 유동을 26.7°C (80°F)로 유지된 액체 상태의 물을 갖는 온도 제어된 플라스크로부터 챔버 내로 도입하였다. 챔버 쓰로틀 밸브가 챔버 압력(대부분 수증기)을 126.7 Pa (0.95 Torr)로 유지하였다.

[0051] 샘플 1의 반사율 스펙트럼은 도 3에 도시되어 있다. 경화된 유기티타네이트 필름은 코팅되지 않은 PET 기판보다 높은 반사율을 가져, PET의 굴절률($n=1.65$)보다 높은 굴절률을 나타낸다. 반사율 데이터로부터, 필름의 두께와 굴절률은 600 nm의 파장에서 각각 약 82 nm와 1.82로 계산되었다.

실시예 2. 테트라(에톡시) 티타네이트

[0053] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 코팅 물질인 테트라(에톡시) 티타네이트는 액체를 탈기하는 진공 능력을 갖는 질소-페지된 글로브 박스에서 취급하였으며 탈기 및 시린지 로딩 공정 동안 대기 수분에 노출시키지 않았다. 수증기는 1000 sccm의 유량으로 질량 유량계(mass flow controller, MKS VODM)를 통해 코팅기 챔버 내로 연속 유동하였다. 공정 드럼 온도는 15.6°C (60°F)였다. 증발기 온도는 200°C이었다. 질소 가스를 67 sccm의 유량으로 증발기 내에 캐리어 가스로서 도입하였다. 기판 속도는 5.7 m/m (18.7 fpm)이었다. 쓰로틀 밸브는 챔버 압력을 266.6 Pa (2.0 Torr)로 유지하였다. 반사율 데이터로부터, 필름의 두께와 굴절률은 570 nm의 파장에서 각각 약 79 nm와 1.80으로 계산되었다.

실시예 3. 테트라(아이소프로록시) 티타네이트

[0055] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 코팅 물질은 테트라(아이소프로록시) 티타네이트(듀폰 타이조르 TPT)였다. 공정 드럼 온도는 17.2°C (63°F)였다. 증발기 온도는 100°C이었다. 기판 속도는 4.6 m/m (15 fpm)이었다. 쓰로틀 밸브는 챔버 압력을 133.3 Pa (1.0 Torr)로 유지하였다. 제1 패스 플라즈마 전처리 가스는 질소였다. 반사율 데이터로부터, 필름의 두께와 굴절률은 각각 약 59 nm와 1.89로 계산되었다.

실시예 4 내지 실시예 6. 테트라(n-프로록시) 티타네이트 및 테트라(n-부톡시) 지르코네이트

[0057] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 453, 0.05 mm (2 밀))을 코팅하였다. 2개의 단량체 시린지와 시린지 펌프를 이용하였으며, 하나는 테트라(n-프로록시) 티타네이트 (듀폰 타이조르 NPT)를 포함하였으며 다른 하나는 테트라(n-부톡시) 지르코네이트(듀폰 타이조르 NBZ)를 함유하였다. 알콕사이드를 함유한 시린지를 별별 연결하여 어느 한 시린지가 개별적으로 또는 두 시린지가 함께(액체로서 혼합됨) 물질을 분무기로 펌핑하도록 하였다. 증발기 온도는 275°C이었다. 실시예 4 내지 실시예 6에 대한 나머지 공정 조건, 코팅 두께 및 굴절률은 하기의 표 1에 기재되어 있다.

표 1

공정 조건 및 코팅 설명

실시예 번호	듀폰 타이조 르 NPT 유량 (mL/min)	듀폰 타이조르 NBZ 유량 (mL/min)	기판 속도 (m/m (fpm))	코팅 굴절률	코팅 두께 (nm)
4	1.0	0	4.9 (16)	1.81	62
5	0.4	0.68	3.0 (10)	1.72	183
6	0	1.133	10	1.69	165

[0058]

실시예 7. 테트라(n-프로폭시) 지르코네이트

[0060]

하기와 같이 다르게, 실시예 2의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 코팅 물질은 테트라(n-프로폭시) 지르코네이트(타이조르 NPZ)였다. 증발기 온도는 275°C이었다. 기판 라인 속도는 2.9 m/m (9.5 fpm)이었다. 액체 타이조르 NPZ 유량은 1.05 mL/min이었다. 쓰로틀 벨브는 챔버 압력을 400.0 Pa (3 Torr)로 유지하였다. 분무기 내로의 질소 유동은 10 sccm이었다. 반사율 데이터로부터, 필름의 두께와 굴절률은 565 nm의 파장에서 각각 약 82 nm와 1.72로 계산되었다.

[0061]

실시예 8 내지 실시예 10. 테트라(n-프로폭시) 지르코네이트 및 테트라(에톡시) 티타네이트

[0062]

하기와 같이 다르게, 실시예 2의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 2개의 단량체 시린지와 시린지 펌프를 이용하였으며, 하나는 테트라(n-프로폭시) 지르코네이트(듀폰 타이조르 NPZ)를 함유하였으며 다른 하나는 테트라(에톡시) 티타네이트(듀폰 타이조르 ET)를 함유하였다. 알콕사이드를 함유한 시린지를 별별 연결하여 어느 한 시린지가 개별적으로 또는 두 시린지가 함께 물질을 분무기로 펌핑하도록 하였다. 증발기 온도는 275°C이었다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 기판 라인 속도는 3.7 m/m (12 fpm)이었다. 분무기 내로의 질소 유동은 10 sccm이었다. 실시예 8 내지 실시예 10에 대한 나머지 공정 조건, 코팅 두께 및 굴절률은 하기의 표 2에 기재되어 있다.

표 2

공정 조건 및 코팅 설명

실시예 번호	듀폰 타이조르 NPZ 유량 (mL/min)	듀폰 타이조르 ET 유량 (mL/min)	파장 % R_{max} (nm)	코팅 굴절률	코팅 두께 (nm)
8	0.670	0.188	530	1.70	78
9	0.446	0.375	610	1.69	90
10	0.223	0.563	550	1.74	79

[0063]

실시예 11. 폴리다이메톡시실록산 및 테트라(에톡시) 티타네이트

[0064]

하기와 같이 다르게, 실시예 2의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 2개의 단량체 시린지와 시린지 펌프를 이용하였으며, 하나는 폴리다이메톡시실록산(겔레스트(Gelest) PS-012)을 함유하였으며 다른 하나는 테트라(에톡시) 티타네이트(듀폰 타이조르 ET)를 함유하였다. 폴리다이메톡시실록산 시린지를 모세관을 통해 분무기에 연결하였다. 테트라(에톡시) 티타네이트는 모세관을 통해 시린지로부터 고온 증발기의 내벽으로 직접 전달하였다. 이러한 방식으로, 두 반응성 액체를 별도로 증발기 내로 전달하고, 증발시키고, 저압 증기로서 혼합한 후, 코팅 다이에서 배출시켜, 공응축시키고 기판 상에서 경화시켰다. 증발기 온도는 275°C이었다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 분무기로의 액체 폴리다이메톡시실록산 유량은 0.938 mL/min이었으며, 증발기 벽으로의 테트라(에톡시) 티타네이트 유량은 0.1 mL/min이었다. 기판 라인 속도는 3.7 m/m (12 fpm)이었다. 분무기 내로의 질소 유동은 10 sccm이었다. 반사율 데이터로부터, 필름의 두께와 굴절률은 1050 nm의 파장에서 각각 약 175 nm 및 1.50으로 계산되었다.

[0065]

실시예 12. 메틸트라이아세톡시 실란

[0066]

하기와 같이 다르게, 실시예 2의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 코팅 물질은 메틸트라이아세톡시 실란(실온에서 고체)이었다. 물질을 50°C에서 용융시키고, 탈기 후 가열된 시린지(50°C) 내로 로딩하였다. 챔버 내의 수증기압은 400.0 Pa (3.0 Torr)이었다. 수증기 유량은 2000 sccm이었다. 증발기 내로의 질소 캐리어 가스 유량은 200 sccm이었다. 기판 속도는 3.3 m/m (10.9 fpm)이었다.

[0068] PET와 실시예 12에서 형성된 필름의 반사율 스펙트럼은 도 4에 도시된다. 경화된 메틸트라이아세톡시 실란 필름은 코팅되지 않은 PET 기판보다 낮은 반사율을 가져, PET의 굴절률($n=1.65$)보다 낮은 굴절률을 나타냈다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 760 nm의 파장에서 각각 약 131 nm와 1.45이었다.

실시예 13. 테트라(에톡시) 티타네이트 및 에틸렌글리콜-비스티오글리콜레이트

[0069] 하기와 같이 다르게, 실시예 2의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 453, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 2개의 단량체 시린지와 시린지 펌프를 이용하였으며, 하나는 테트라(에톡시) 티타네이트(듀폰 타이조르 ET)를 함유하였으며 다른 하나는 에틸렌글리콜-비스티오글리콜레이트(시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))를 함유하였다. 알콕사이드를 함유한 시린지를 병렬 연결하여 어느 한 시린지가 개별적으로 또는 두 시린지가 함께 물질을 분무 기로 펌핑하도록 하였다. 증발기 온도는 275°C이었다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 액체 테트라(에톡시) 티타네이트 유량은 0.9 mL/min이었으며, 액체 에틸렌글리콜-비스티오글리콜레이트 유량은 0.1 mL/min 이었다. 기판 라인 속도는 4.9 m/m (16 fpm)이었다. 챔버 내로의 수증기 유량은 2000 sccm이었다. 분무기 내로의 질소 유동은 10 sccm이었다. 증발기 내로의 질소 캐리어 가스 유동은 200 sccm이었다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 635 nm의 파장에서 각각 약 87 nm 와 1.82이었다.

실시예 14 및 실시예 15. 테트라(에톡시) 티타네이트 및 트라이프로필렌글리콜 디아크릴레이트

[0070] 하기와 같이 다르게, 실시예 2에서와 같이 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 2개의 단량체 시린지와 시린지 펌프를 이용하였으며, 하나는 테트라(에톡시) 티타네이트(듀폰 타이조르 ET)를 함유하였으며 다른 하나는 97% 트라이프로필렌글리콜 디아크릴레이트(사토미 SR-306)와 3% 광개시제 다로큐르(Darocur) 1173 (시바(Ciba))의 혼합물을 함유하였다. 실시예 14에서는, 양 시린지로부터의 액체 스트림이 분무 기로 들어가기 직전에 함께 합류되어, 금속 알콕사이드와 아크릴레이트 물질이 분무 및 증발 전에 액체로서 인라인으로 혼합되도록 하였다. 실시예 15에서는, 두 시린지로부터의 액체 스트림을 별개로 유지하였다. 각 액체 스트림을 별도의 증발기에 장착된 별도의 분무기로 보냈다. 증발된 금속 알콕사이드와 아크릴레이트 물질은 증기로서 혼합되었으며, 기판 상으로 응축되기 전에 하나의 코팅 다이에서 배출되었다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 각 분무기 내로의 질소 유동은 10 sccm이었다.

[0071] 실시예 14 및 실시예 15에 대한 나머지 공정 조건, 코팅 두께 및 굴절률은 표 3에 기재되어 있다. 샘플 14의 코팅이 충분히 두꺼워 스펙트럼 범위 350 nm에서 1250 nm에서 2개의 반사율 최대값을 가진다는 것을 주목하라. 따라서, 굴절률과 두께를 계산하기 위한 2개의 별도의 계산을 이를 데이터에 대해 실시하였으며, 두 계산치는 표 3에 기록된다.

표 3

공정 조건 및 코팅 설명

실시예 번호	혼합 상태	타이조르 ET 유량 (mL/min)	SR-306 + 다로큐르 1173 유량 (mL/min)	라인 속도 (m/m (fpm))	파장 % R _{max} (nm)	코팅 굴절률	코팅 두께 (nm)
14	액체	0.637	0.113	2.4 (8)	450	1.87	181
15	증기	0.9	0.1	4.9 (16)	1120	1.75	160

[0072]

실시예 16. 테트라(에톡시) 티타네이트 및 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트를 가진 폐닐티오에틸아크릴레이트

[0073] 하기와 같이 다르게, 실시예 2의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 2개의 단량체 시린지와 시린지 펌프를 이용하였으며, 하나는 테트라(에톡시) 티타네이트(듀폰 타이조르 ET)를 함유하였으며 다른 하나는 82.5% 폐닐티오에틸아크릴레이트(바이맥스(Bimax) PTEA), 14.5% 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트(산 에스테르 비스코트(San Ester Viscoat) 300 PETA) 및 3% 광개시제 다로큐르 1173(시바)의 혼합물을 함유하였다. 시린지를 병렬 연결하여 어느 한 시린지가 개별적으로 또는 두 시린지가 함께 물질을 분무 기로 펌핑하도록 하였다. 증발기 온도는 275°C이었다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 액체 타이조르 ET 유량은 0.675 mL/min이었으며, 액체 아크릴레이트 혼합물 유량은 0.075 mL/min이었다. 기판 라인 속도는 2.4 m/m (8 fpm)이었다. 분무기 내로의 질소 유동은 10 sccm이었다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 420 nm의 파장에서 각각 약 161 nm 및 1.96이었다.

[0077] 실시예 17. 테트라(에톡시) 티타네이트 및 다로큐르 1173

하기와 같이 다르게, 실시예 2의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 기판을 공정 드럼에 부착시켰다. 타이조르 ET(8.5 g)를 질소-퍼지된 글로브 박스 내에서 1.5 g의 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논(시바의 다로큐르 1173)과 혼합한 후, 진공 탈기시키고 시린지 내로 로딩하였다. 40.0 Pa (300 mTorr)의 압력, 500 sccm의 수증기 유량, 400 kHz의 주파수의 600 W의 정미 플라즈마 출력에서 수증기 플라즈마로 기판(PET)을 플라즈마 처리하였으며, 샘플은 12.2 m/m (40 fpm)로 플라즈마 공급원을 통과시키면서 공정 드럼을 1 드럼 회전만큼 회전시켰다. 플라즈마 처리 후, 증발기를 200°C로 가열하였으며, 공정 드럼 온도는 16°C (61°F)로 설정하였다. 챔버를 수증기 및 질소로 266.6 Pa (2.0 Torr)의 압력으로 충전하였으며, (분무기 및 증발기 내로의) 수증기 유동은 1000 sccm이고 질소 유동은 77 sccm이었다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 액체 (타이조르 ET 및 다로큐르 1173) 유량은 1.0 mL/min이었다. 타이조르 ET와 다로큐르 1173의 액체 층을 응축시키기 위하여 샘플을 1회전 동안 4.6 m/m (15 fpm)의 속도로 증기 코팅 다이를 지나도록 회전시켰다. 이어서, 공정 드럼을 65.6°C (150°F)로 가열하였고, 챔버 압력을 (3000 sccm 수증기 및 210 sccm 질소의 유동을 이용하여) 1066.6 Pa (8 Torr)로 증가시켰다. 샘플을 30분 동안 수증기의 이러한 연속 유동에 노출시켰다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 600 nm의 파장에서 각각 약 79 nm와 1.90이었다.

[0079] 실시예 18. 금속화된 PET 상의 테트라(에톡시) 티타네이트

[0080] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 기판 표면을 (이전 코팅기 패스 중) 테트라(에톡시) 티타네이트의 적용 전에 크로뮴 박층(대략 5 nm)으로 스팍터 코팅하였다. 티타네이트 코팅 전에 표면 플라즈마 처리는 하지 않았다. 공정 드럼 온도는 -3.9°C (25°F)였다. 챔버 내의 수증기 압력을 쓰로틀 벨브에 의해 200.0 Pa (1.5 Torr)로 조절하였다. 기판 라인 속도는 4.0 내지 9.1 m/m (13 내지 30 fpm)에서 변화시켰다.

[0081] 실시예 19 내지 실시예 21. 코팅된 PET 상의 테트라(에톡시) 티타네이트

[0082] 하기와 같이 다르게, 실시예 2에 기재된 바와 같이 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 기판은 표면 코팅(아크릴레이트 물질 및 SiO₂ 입자를 함유한 하드-코트 제형)을 가진 0.127 mm (5 밀) 두께의 투명 PET 기판이었다. 제1 패스 플라즈마 전처리에 사용된 가스/증기를 변화시켰다. 실시예 19에서는 가스가 질소였으며, 실시예 20에서는 가스가 산소였으며, 실시예 21에서는 가스가 수증기였다. 테트라(에톡시) 티타네이트 증착을 위한 기판 속도는 4.3 m/m (14 fpm)이었다. 액체 타이조르 ET 유량은 0.75 mL/min이었다. 분무기 내로의 질소 유동은 7.5 sccm이었다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 실시예 19 내지 실시예 21로부터의 샘플 및 PET 지지체의 반사율 스펙트럼이 도 5에 도시된다.

[0083] 실시예 22. UV 전처리된 테트라(에톡시) 티타네이트

[0084] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 453, 0.05 mm (2 밀))을 코팅하였다. 제1 패스 플라즈마 전처리 가스는 질소였다. 제2 패스에서, 쓰로틀 벨브는 챔버 압력(H₂O 증기)을 40.0 Pa (0.3 Torr)로 유지하였다. 코팅기를 통한 제2 패스에서, 플라즈마-처리된 기판을 테트라(에톡시) 티타네이트 증착 직전에 약 4초 동안 (40.0 Pa (0.3 Torr) 수증기의 존재 하에) UV 광에 노출시켰다. 2개의 저압 수은-아크 램프를 이용하여, 185 nm 및 254 nm 파장에서 주요 방출선(primary emission line)을 갖는 UV 광을 생성하였다. 또한, 제2 패스에서, 티타네이트의 증착 직후에 코팅된 기판을 약 12초 동안 40.0 Pa (0.3 Torr) 수증기 플라즈마(650 W, 400 kHz)에 노출시켰다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 85 nm와 1.78이었다.

[0085] 실시예 23 내지 실시예 26. CrO_x-코팅된 PET 상의 테트라(에톡시) 티타네이트

[0086] 폴리에스테르 기판 (듀폰 453 – 0.05 mm (2 밀))을 하기와 같이 코팅하였다.

- 코팅기 폐스 1은 하기의 순서와 증착-경화 장비 및 파라미터를 이용한 아크릴레이트 층의 증착이었다.
 - 아크릴레이트 물질은 에베크릴 130 (사이텍 - 73.5%) 및 라우릴 아크릴레이트 (사토머 케미칼스 - 24.5%)와 광개시제 (다로큐르 1173 - 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals) - 2%)의 혼합물이었다.
 - 아크릴레이트 혼합물의 유동은 1.0 mL/min 였다.
 - 증발기 온도는 275°C 이었다.
 - 드럼 온도는 -3.9°C (25°F)였다.
 - 기판 속도는 10.4 m/m (34 fpm)이 있다.
 - 아크릴레이트 층은 UV 랩프(실시예 22에 개시된 바와 같이 185 및 254 nm의 파장을 방출하는 2 개의 저압 수은-아크 랩프 빛 254 nm 파장만을 방출하는 3 개의 저압 수은-아크 랩프)에 노출시켜 경화시켰다.
 - 표면의 동일 폐스 플라즈마 전처리는 40.0 Pa (0.3 Torr), 340 W 및 400 kHz로 설정된 출력의 N₂ 플라즈마를 이용하였다.
- 코팅기 폐스 2는 선택된 기판 영역의 3.0 m/m (10 fpm)에서의 UV 랩프 사후 경화(post-cure)였다.
- 코팅기 폐스 3은 선택된 기판 영역에서의 CrO_x (대략 1 내지 2 nm) 층의 스퍼터 증착이었다 (하기 표 4 참고).
- 코팅기 폐스 4는 기판 리와인드 폐스(rewind pass)였다.
- 코팅기 폐스 5는 40.0 Pa (0.3 Torr), 12.2 m/m (40 fpm) 및 400 kHz에서의 400 W로의 선택된 기판 영역의 H₂O 플라즈마 처리 폐스였다 (하기 표 4 참고).
- 코팅기 폐스 6은, 2.7 m/m (9 fpm)로 증착 구역 직후 표면의 IR 랩프 후가열(post-heating)을 포함시킨 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 이용한 테트라(에톡시) 티타네이트 증착이었다.

[0087]

표 4는 실시예 23 내지 실시예 26에 대한 공정 조건을 요약한다.

표 4

공정 조건			
실시예 번호	샘플 기준	아크릴레이트 층과 테트라(에톡시) 티타네이트 층 사이의 CrO _x (대략 1 내지 2 nm) 층	테트라(에톡시) 티타네이트 층 전의 H ₂ O 플라즈마 전처리
23	L	없음	있음
24	M	있음	있음
25	N	없음	없음
26	O	있음	없음

[0089]

실시예 27. 아세트산/물 경화 처리된 테트라(에톡시) 티타네이트

[0091]

하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다: 2개의 단량체 시린지와 시린지 펌프를 이용하였으며, 각각은 테트라(에톡시) 티타네이트(듀폰 타이조르 ET)를 함유하였다. 알콕사이드를 함유한 시린지를 별별 위치시키고, 각각을 0.5 mL/min으로 작동시켜, 분무기로의 1.0 mL/min의 총 액체 유량을 생성하였다. 온도 제어된 플라스크는 물 중 3% 아세트산을 함유하였다. 챔버 내의 물과 아세트산 증기의 압력을 쓰로틀 밸브에 의해 266.6 Pa (2 Torr)로 조절하였다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 49 nm와 1.92였다.

[0092]

실시예 28. 26.7 Pa (0.2 Torr) 물로 처리된 테트라(에톡시) 티타네이트

[0093] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 챔버 내의 수증기 압력을 쓰로틀 벨브에 의해 26.7 Pa (0.2 Torr)로 조절하였다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 87 nm와 1.79였다.

[0094] 실시예 29 내지 실시예 32. 가변 수압으로 처리된 테트라(에톡시) 티타네이트

[0095] 하기와 같이 다르게, 실시예 2에서와 같이 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하였다. 증발기 온도는 150°C였다. 코팅 다이는 폭이 30.5 cm (12 인치)였다. 수증기 유량은 3000 sccm이었다. 증발기로 들어가는 질소 캐리어 가스의 유량은 200 sccm이었다. 라인 속도는 6.4 m/m (21 fpm)이었다. 챔버 내의 수증기 압력은 하기 표 5에 기록된 바와 같이 변하였다:

표 5

실시예 29 내지 실시예 32에 대한 공정 조건 및 코팅 설명				
실시예 번호	H ₂ O 압력 (Pa (Torr))	과장 %R _{max} (mm)	코팅 굴절률	코팅 두께 (nm)
29	1066.6 (8)	380	1.97	48
30	666.6 (5)	525	1.85	71
31	266.6 (2)	760	1.74	109
32	133.3 (1)	650	1.76	92

[0096]

실시예 33. 테트라(아이소프로폭시) 티타네이트

[0098] 하기와 같이 다르게, 실시예 3의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 제2 패스(테트라(아이소프로폭시) 티타네이트 증착) 동안, 코팅된 기판을 기판을 감기 직전에 2개의 IR 램프에 5초 노출시켜 133.3 Pa (1.0 Torr) H₂O 증기의 존재 하에 대략 60°C (대략 140°F)로 가열하였다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 67 nm와 1.85였다.

[0099] 실시예 34. H₂O 플라즈마로 처리된 테트라(아이소프로폭시) 티타네이트

[0100] 하기와 같이 다르게, 실시예 3에서와 같이 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 티타네이트의 증착 직후에 약 12초 동안 코팅 기판을 133.3 Pa (1.0 Torr) 수증기 플라즈마 (500 W, 400 kHz)에 노출시켰다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 69 nm와 1.78이었다.

[0101] 실시예 35. 열처리를 받은 테트라(아이소프로폭시) 티타네이트

[0102] 실시예 33의 절차를 이용하여 제조된 코팅 기판을 60분 동안 70°C에서 오븐에 두었다. 가열 후, 광 반사율 스펙트럼을 얻었다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 61 nm와 1.95였다.

[0103] 실시예 36 및 실시예 37. 열처리를 받은 테트라(에톡시) 티타네이트

[0104] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 공정 드럼 온도는 약 -1.1°C (30°F)였다. 코팅 후, 3.0 m/m (10 fpm)의 기판 속도로 40.0 Pa (0.3 Torr) 질소 환경의 공정 챔버에서 기판을 후처리하였다. 후처리는 필름 코팅된 기판을 70°C (158°F)의 공정 드럼 상에서 가열하는 것을 포함하였다. 제2 샘플(실시예 37)은 실시예 23 내지 실시예 26에 기재된 UV 램프에 18초 동안 노출시켰다. 실시예 36 및 실시예 37에 대한 후공정 조건, 코팅 두께 및 굴절률이 하기 표 6에 기재된다.

표 6

공정 조건 및 코팅 설명				
실시예 번호	후처리 드럼 온도 (°C (°F))	UV에 대한 후 처리 노출	코팅 굴절률	코팅 두께 (nm)
36	70 (158)	없음	1.81	77
37	70 (158)	있음	1.82	77

[0105]

실시예 38. IR 열처리를 받은 테트라(아이소프로폭시) 티타네이트

[0106] 하기와 같이 다르게, 실시예 33의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 제2 패스(티타

네이트 층 증착) 동안 웨브 속도는 4.6 m/m (15 fpm)이었다. 챔버의 제3 패스에서, 2개의 IR 램프에 대해 12초 노출시켜 40.0 Pa (0.3 Torr) 수증기의 존재 하에 70°C (150°F)보다 높은 온도로 티타네이트 코팅을 가열하였다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 71 nm와 1.86이었다.

[0108] 실시예 39. H₂O 플라즈마 처리를 받은 테트라(아이소프로록시) 티타네이트

[0109] 하기와 같이 다르게, 실시예 3의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 코팅기를 통한 제3 패스에서, 테트라(아이소프로록시) 티타네이트 코팅을 40.0 Pa (0.3 Torr) 수증기 플라즈마 후처리(500W, 400 kHz)에 12초 동안 노출시켰으며(15 fpm), 플라즈마 후처리 동안 드럼 온도는 17°C (63°F)로 조절하였다. 제3 패스 동안 IR 램프에 의한 가열은 없었다. 반사율 데이터로부터 계산된 코팅의 두께와 굴절률은 각각 약 70 nm 와 1.85였다.

[0110] 실시예 40 및 실시예 41. 플라즈마 처리를 받은 테트라(에톡시) 티타네이트

[0111] 하기와 같이 다르게, 실시예 1의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 챔버를 통한 제3 패스에서, 테트라(에톡시) 티타네이트 코팅을 4분 동안 플라즈마 후처리(500 W, 400 kHz, 40.0 Pa (0.3 Torr))에 노출시켰으며(기판 정지), 플라즈마 후처리 동안 드럼 온도는 16.6°C (60°F)로 조절하였다. 하기 표 7에서 실시예 40과 실시예 41에 대해 나타낸 바와 같이 플라즈마 가스는 산소 또는 아르곤이었다.

표 7

공정 조건 및 코팅 설명			
실시예 번호	플라즈마 가스	코팅 굴절률	코팅 두께 (nm)
40	O ₂	1.82	91
41	Ar	1.86	70

[0112] [0113] 실시예 42 내지 실시예 45. 2층 반사방지 용품 구조체, 테트라(에톡시) 티타네이트 및 아크릴레이트

[0114] 하기의 순서로, 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하여 2층 반사방지 용품 구조체를 형성하였다.

- 제 1 코팅기 패스는 40.0 Pa (0.3 Torr) 챔버 압력, 400 W 정미 출력, 400 kHz 및 12.2 m/m (40 fpm)에서의 H₂O 플라즈마 처리였다.
- 제 2 코팅기 패스는, 코팅기 패스 과정에 걸쳐 별개의 간격으로 기판 속도를 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 이용한 테트라(에톡시) 티타네이트의 증착이었다(하기 표 8 참고).
- 제 3 코팅기 패스는 하기 순서와 증착-경화 장비와 파라미터를 이용한 아크릴레이트 층의 증착이었다:
 - 아크릴레이트 물질은 에베크릴 130 (사이텍 - 73.5%) 및 라우릴 아크릴레이트 (사토미 캐미칼스 - 24.5%)와 광개시제 (다로큐르 1173 - 시바 스페셜티 캐미칼스(Ciba Specialty Chemicals) - 2%)의 혼합물이었다.
 - 액체 아크릴레이트 제형 유량은 1.0 mL/min 이었다.
 - 증발기 온도는 275°C 이었다.
 - 드럼 온도는 -3.9°C (25°F)였다.
 - 기판 속도는 코팅기 패스 과정에 걸쳐 별개의 간격으로 변화시켰다(하기 표 8 참고).
 - 아크릴레이트 층은 실시예 23 내지 실시예 26에 기재된 바와 같이 UV 램프에 의 노출에 의해 경화시켰다.
 - 표면의 동일 패스 플라즈마 전처리는 40.0 Pa (0.3 Torr), 400 kHz 및 기판 속도 (m/m (fpm))의 10X로 변화시킨 출력(W)에서의 N₂ 플라즈마를 이용하는 것이었다.

[0115]

표 8

공정 조건

실시예 번호	샘플 기준	R (반사율) % min.	R_{vis} (450-650 nm) % avg.	티타네이트 m/m (fpm)	아크릴레이트 m/m (fpm)
42	H	0.53	1.3	4.9 (16)	25.5 (83.6)
43	M	0.73	1.3	4.6 (15)	26.4 (86.5)
44	O	0.39	1.3	5.2 (17)	26.4 (86.5)
45	P	0.28	1.1	5.2 (17)	25.5 (83.6)

[0116]

[0117] 실시예 42 내지 실시예 45에서 제조된 필름의 코팅된 섹션의 반사율 스펙트럼이 도 6에 포함된다. 폴리에스테르 기판으로부터의 배면 반사의 제거는 배면을 가볍게 연마하고 흑색 테이프(일본 소재의 야마토 컴퍼니(Yamato Co.))를 적용함으로써 달성하였다.

[0118]

실시예 46. 2층 반사방지 용품 구조체, 테트라(에톡시) 티타네이트 및 메틸트라이아세톡시 실란

[0119]

하기의 순서로, 폴리에스테르 기판(듀폰 454, 0.1 mm (4 밀))을 코팅하여 2층 반사방지 용품 구조체를 형성하였다:

- 제 1 코팅기 패스는 40.0 Pa (0.3 Torr) 챔버 압력, 400 W 정미 출력, 400 kHz 및 12.2 (40 fpm)에서의 H_2O 플라즈마 처리였다.
- 제 2 코팅기 패스는 하기의 예외를 갖고서 실시예 2의 절차를 이용하는 테트라(에톡시) 티타네이트의 증착이었다:
 - 기판 속도는 4.9 m/m (16 fpm)이었다.
- 메틸트라이아세톡시 실란의 제 2 코팅 층은 나중에 티타네이트 층 상으로 증착하였다. 메틸트라이아세톡시 실란 층은 하기의 예외를 갖고서 실시예 12의 절차를 이용하여 증착시켰다.
 - 기판 속도는 7.0 m/m (22.7 fpm)이었다.

[0120]

[0121] 코팅된 기판의 반사율 스펙트럼이 도 7에 도시된다. 폴리에스테르 기판으로부터 배면 반사의 제거는 배면을 가볍게 연마하고 흑색 테이프(일본 소재의 야마토 컴퍼니)를 적용함으로써 달성하였다.

[0122]

실시예 47 내지 실시예 53. 색-변이 용품의 형성

[0123]

하기와 같이 다르게, 실시예 18의 절차를 이용하여 폴리에스테르 기판(듀폰 454)을 코팅하였다. 코팅기를 통한 제3 패스에서, 티타네이트 층 상부에 은 층 (대략 40 nm)을 스퍼터 코팅하여, 3층 크로뮴-티타네이트-은 광학 스택을 완성하였으며, 이 스택은 폴리에스테르 기판의 코팅되지 않은 면에서 볼 때 반사된 색상을 나타낸다. 표 9는 실시예 47 내지 실시예 53에 대한 티타네이트 증착 패스 동안 사용된 라인 속도를 요약한다.

표 9

공정 조건

실시예 번호	샘플 위치 (m (ft.))	m/min (fpm)
47	22.9 (75)	9.1 (30)
48	38.1 (125)	6.7 (22)
49	53.3 (175)	5.5 (18)
50	68.0 (223)	4.0 (13)
51	83.8 (275)	4.3 (14)
52	99.1 (325)	4.6 (15)
53	114.3 (375)	4.6 (15)

[0124]

[0125] 실시예 47 내지 실시예 53의 반사율 스펙트럼이 도 8에 포함된다. 섹션의 스펙트럼 외관("색상")은 (티타네이

트 증착 동안의 기판 속도 변화에 의해 제어되는) 티타네이트 층의 변화된 두께에 의해 주로 결정된다.

[0126] 실시예 54. 플루오르화 폴리에테르 코팅

[0127] 각 말단에서 트라이메톡시 실란 작용기로 작용화되며, 일반 화학식:



[0129] (여기서, X는 $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 이며, m은 약 10이며, n은 약 10임)을 가지며, 평균 분자량이 약 2000인 플루오르화 폴리에테르 올리고머를 유리 판의 코팅에 사용하였다.

[0130] 플루오르화 트라이알콕시실란 폴리에테르 올리고머를 도 2에 개략적으로 도시한 시스템에서 비라콘(Viracon)의 반사방지 코팅된(AR) 유리(TDAR) 상에 코팅하였다. 올리고머를 미국 특허 제6,045,864호에 기재된 것과 같은 방법에 의해 분무하고 증발시켰다. 분무기 내로의 액체 유량은 0.075 ml/min이었다. 분무기 내로의 고온 질소 유동은 186°C의 온도에서 44 lpm이었다. 증발기 구역 온도는 162°C였다. 기판을 5초 동안 확산기에서 배출되는 증기 유동에 노출시켜 매우 얇은 응축된 액체 코팅을 AR 유리 상에 형성하였다. 액체 필름을 5분 동안 110°C의 오븐에서 대기 수증기에 노출시킴으로써 경화시켰다.

[0131] 경화 후, 코팅은 잉크 반발성을 가졌으며(샤퍼(Sharpie)(등록상표) 펜 잉크가 비드를 형성함), 잉크는 건조 와이프로 쉽게 제거되었다. 코팅의 내구성은 2500 문지름 사이를 동안 1 kg의 중량 하에서 24층의 치즈 클로스(등급 90)로 코팅을 기계적으로 문질러 시험하였다. 코팅은 잉크 반발성을 유지하였으며(샤퍼(등록상표) 펜 잉크는 비드를 형성함), 잉크는 치즈클로스로 문지른 후에 건조 와이프로 쉽게 제거되었다.

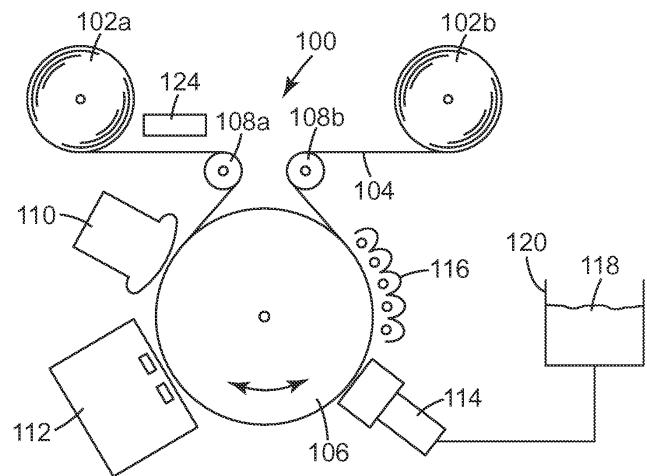
[0132] 실시예 55. 플루오르화 폴리에테르 코팅

[0133] 폴리카르보네이트 판 30.5 cm (12 인치) × 22.9 cm (9 인치)를, 하기와 같이 다르게, 실시예 54의 절차를 이용하여 플루오르화 트라이알콕시실란 폴리에테르 올리고머로 코팅하였다. 확산기를 25.4 cm (10 인치) 폭의 슬롯 코팅 다이로 대체하였으며, 액체 단량체 유량은 0.10 ml/min이었으며, 분무기로의 질소 유동은 300°C에서 50 lpm이었으며, 증발 구역 온도는 300°C였으며, 기판은 2.54 cm (1 인치)/s로 코팅 다이 슬롯을 지나 이동하였다. 액체 코팅은 촉매 연소 공급원으로부터의 수증기의 고온 플럭스(flux)에 노출시켜 경화시켰다. 30.5 × 10.2 cm (12 × 4 인치) 촉매 버너 (플린 버너 코포레이션(Flynn Burner Corp.))는 10.9 kl/hr (385 ft³/hr)의 면적 여과된 건조 공기 및 1.1 kl/hr (40 ft³/hr)의 천연 가스로 구성된 가연성 혼합물에 의해 지원되어, 40,000 Btu/hr-in의 화염 출력을 제공하였다. 화염 당량비는 1.00이었다. 촉매 버너와 코팅된 기판 사이의 갭(gap)은 약 5.1 cm (2 인치)였다. 노출 시간은 2초 미만이었다. 경화 후, 코팅은 용매에 잉크에 대해 반발성이었다.

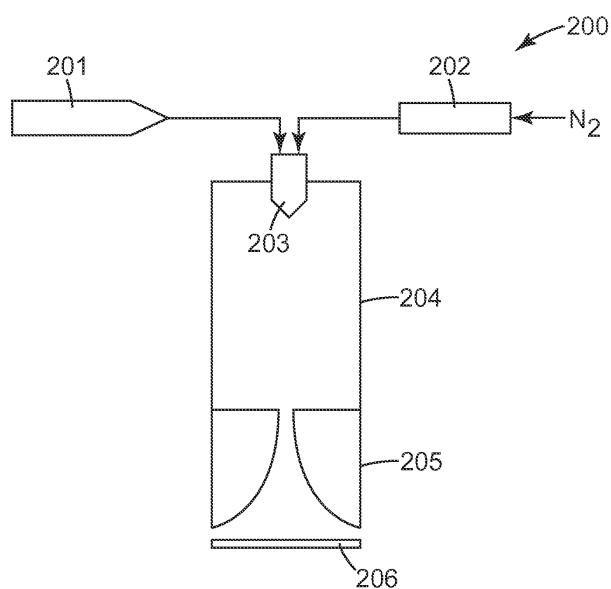
[0134] 본 발명의 예시적인 실시 형태가 논의되어 있으며, 본 발명의 범주 이내의 가능한 변화가 언급되었다. 본 명세서에서 이들 및 다른 변화 및 변형은 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서 본 기술 분야의 숙련자에게 명백할 것이며, 본 명세서와 하기에 나타난 청구의 범위는 본 명세서에 개시된 예시적인 실시 형태로 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

도면

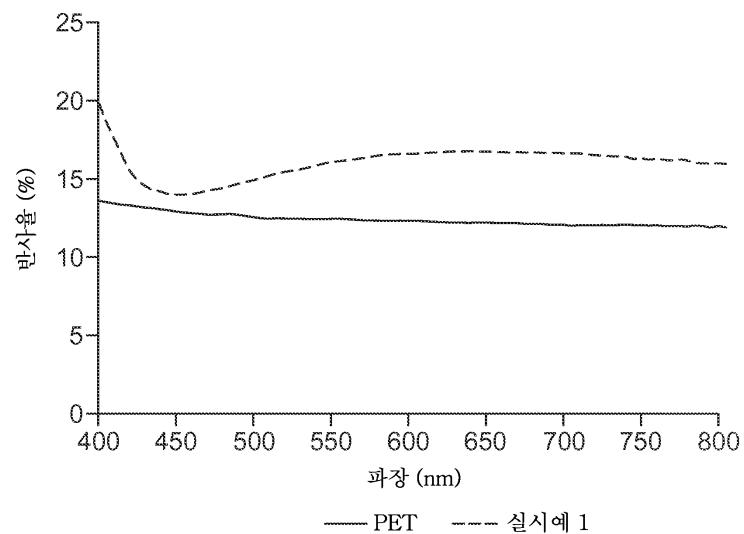
도면1



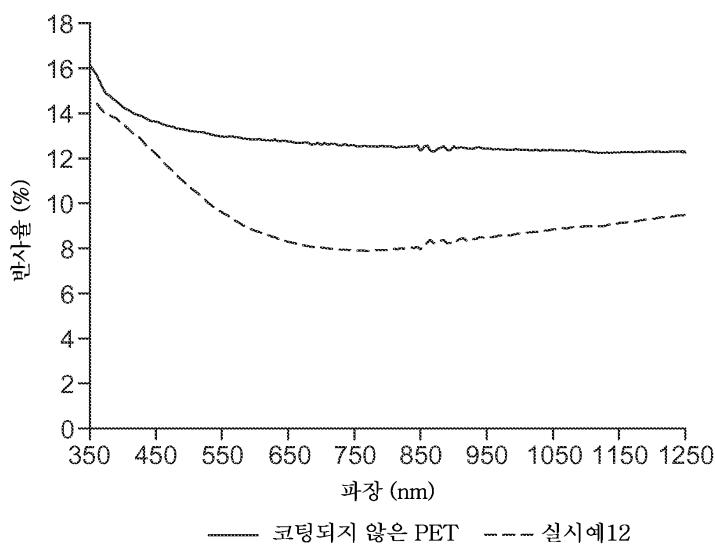
도면2



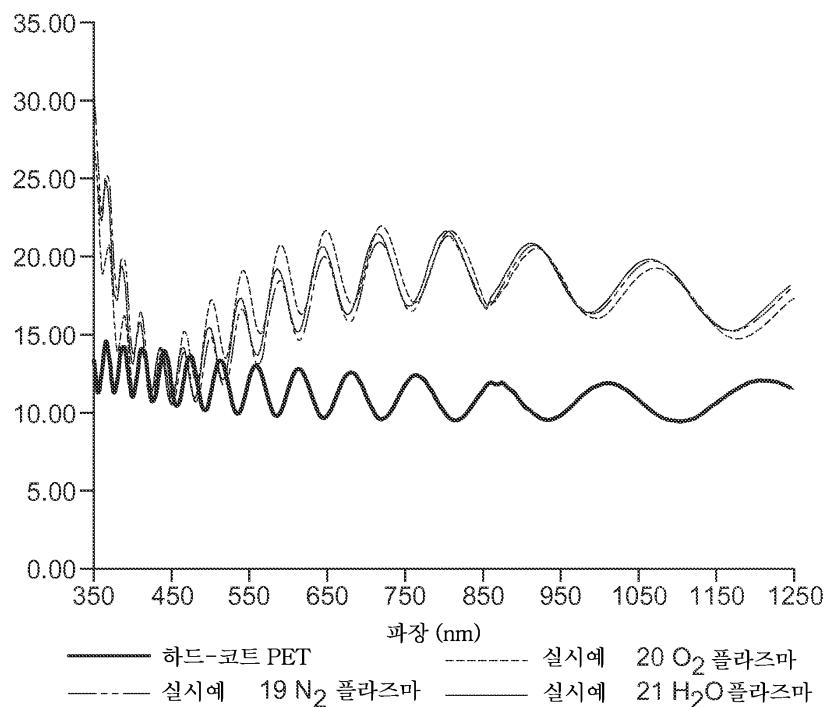
도면3



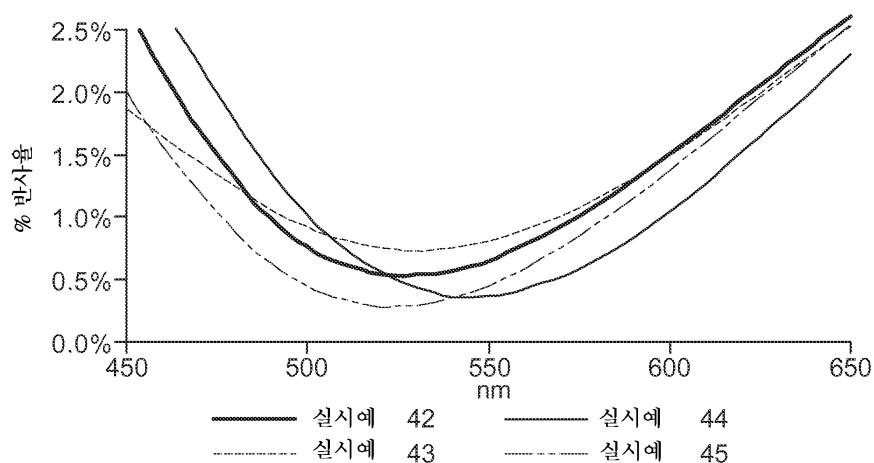
도면4



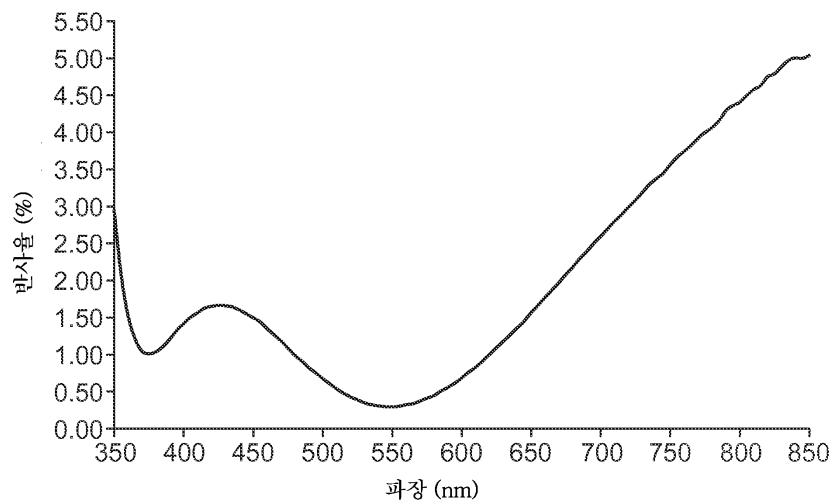
도면5



도면6



도면7



도면8

