



등록특허 10-2366758



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월23일  
(11) 등록번호 10-2366758  
(24) 등록일자 2022년02월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09D 5/00* (2006.01) *C08K 5/06* (2006.01)  
*C08K 5/07* (2006.01) *C08K 5/5419* (2006.01)  
*C08K 5/544* (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)  
*C08K 9/08* (2006.01) *C09D 133/12* (2006.01)  
*C09D 7/40* (2018.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09D 5/002* (2013.01)  
*C08K 5/06* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7016893
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월09일  
심사청구일자 2019년11월20일
- (85) 번역문제출일자 2016년06월23일
- (65) 공개번호 10-2016-0096628
- (43) 공개일자 2016년08월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/069306
- (87) 국제공개번호 WO 2015/089045  
국제공개일자 2015년06월18일

(30) 우선권주장  
14/102,880 2013년12월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP08325507 A\*

(뒷면에 계속)

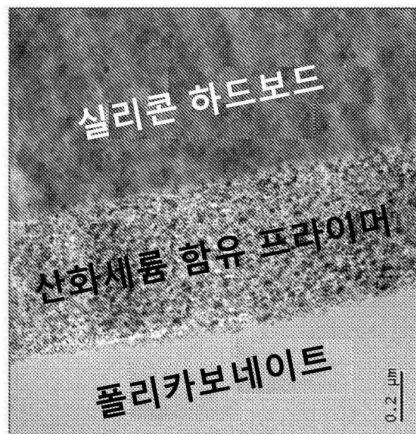
전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 허순옥

(54) 발명의 명칭 개질된 금속 산화물의 나노 분산액을 갖는 안정한 프라이머 제제 및 코팅

**(57) 요 약**

본 발명은 (a) 특정 관능기를 가지는 유기관능성 실란 모이어티로 표면-개질된 금속 산화물 나노입자들, (b) 유기 폴리머; 및 (c) 하나 이상의 용매를 포함하여 구성되는 프라이머 조성물에 관한 것이며, 상기 조성물에서 물은 조성물의 전체 중량 기준 4 중량% 보다 적은 양으로 함유한다. 상기 조성물은 우수한 광학 특성 및 접착 특성과, 우수한 내후성 및 열안정성을 가지는 필름을 생산한다.

**대 표 도** - 도3

(52) CPC특허분류

*C08K 5/07* (2013.01)  
*C08K 5/5419* (2013.01)  
*C08K 5/544* (2021.01)  
*C08K 9/06* (2013.01)  
*C08K 9/08* (2013.01)  
*C09D 133/12* (2013.01)  
*C09D 7/62* (2018.01)

(72) 발명자

해이스, 로버트, 에프.

미국, 뉴욕 12019, 볼스턴 레이크, 6 베튼 드라이  
브

웰러, 키이스, 제이.

미국, 뉴욕 12144, 노스 그린부쉬, 4333 뉴욕 하이  
웨이 43

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070097084 A\*

EP00732356 A1

US20110245392 A1

JP2012025645 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

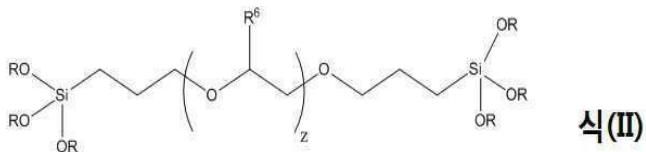
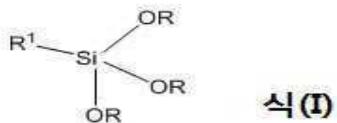
## 명세서

### 청구범위

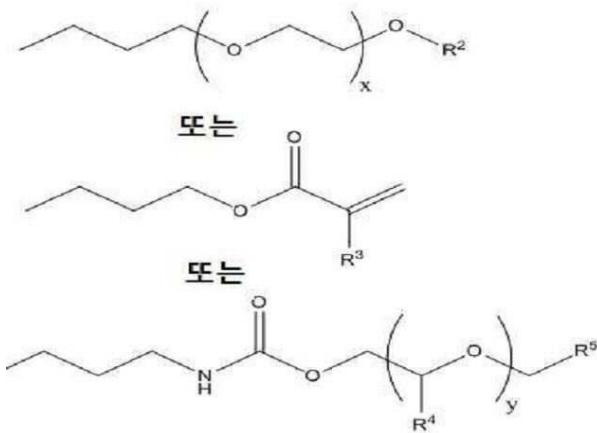
#### 청구항 1

(a) 금속 산화물 나노 입자들, (b) 유기 폴리머 및 (c) 하나 이상의 용매를 포함하여 구성되는 프라이머 조성물로서,

상기 금속 산화물 나노 입자들이 하기 구조식 I 또는 II를 가지는 유기관능성 실란 모이어티로 표면-개질된 산화세륨 나노입자들인, 프라이머 조성물:



{식 (I)에서, R<sup>1</sup> 은



이거나,

R<sup>1</sup>은 아미노, 카바메이트, 비닐, 아미드, 에스테르, 카복실레이트, 및 이들의 조합들로부터 선택되는 관능기-포함 모이어티이고;

위 식들에서, 각 R은 1 내지 12 탄소원자를 가지는 알킬 기이고;

각각의 R<sup>2</sup> 및 R<sup>5</sup>는 독립적으로 1 내지 4 탄소원자를 가지는 알킬 기이거나 또는 -CO-CH<sub>3</sub>이고;

각각의 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>6</sup>는 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

x, y 및 z는 각각 독립적으로 1 내지 50에서 선택되는 정수임}.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 관능 기가  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)OMe}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)OEt}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C(CH}_3)=\text{CH}_2$ , 및 이들의 조합들로부터 선택되고;

상기 유기관능성 실란 모이어티가

$(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2$  (여기서, 아래첨자 a는 0 내지 3의 정수임),

$[\text{CH}_3\text{C(O)O}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$ ,

$(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$ ,

$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH=CH}_2$ ,

$(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OMe}$ ,

$(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$ ,

$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OMe)}_3$ ,

$(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$  및 이들의 조합들로부터 선택되는, 프라이머 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, x, y 및 z가 독립적으로 1 내지 25의 정수인, 프라이머 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, x, y 및 z가 독립적으로 2 내지 15의 정수인, 프라이머 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기관능성 실란 모이어티가, 2-메톡시(폴리에틸렌옥시)<sub>9-12</sub> 프로필 트리메톡시실란, 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 2-[(아세톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-트리에톡시실란, 트리프로필렌글리콜 프로필 에테르 카바메이트 실란, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리에틸렌 옥사이드, 트리에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 카바메이트 실란, 메틸트리메톡시 실란, 아미노실란, 에폭시 관능성 실란, 이소시아네이토실란, 알데히드 포함 실란, 머캅토실란, 하이드록실 말단 실란, 아크릴레이트 실란, N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필-트리메톡시 실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸-디메톡시 실란, 디아미노-알콕시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시 실란 [메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-트리메톡시실란 [메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-디메톡시실란, [메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-모노메톡시실란, 및 이들의 조합들로 구성된 군에서 선택되는, 프라이머 조성물.

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 유기 폴리머가, 호모폴리머 및 코폴리머의 알킬 아크릴레이트, 폴리우레тан, 폴리카보네이트, 우레탄 핵사아크릴레이트, 웬타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 폴리비닐부티랄, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 및 이들의 조합들로 구성된 군에서 선택되는, 프라이머 조성물.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기 폴리머가, 폴리메틸메타크릴레이트인, 프라이머 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 용매가 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤 알코올, 아세틸아세톤, 사이클로헥사논, 메톡시프

로필아세테이트, 구조식  $R_2C=O$  (여기서 R은 탄화수소 라디칼임)를 갖는 케톤, 글리콜 에테르, 방향족 탄화수소, 포화 탄화수소 및 이들의 혼합물들로 구성되는 군에서 선택되는, 프라이머 조성물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 프라이머 조성물의 전체 중량 기준 0.1 내지 4 중량%의 양으로 물을 추가로 함유하는, 프라이머 조성물.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 물이 상기 프라이머 조성물의 전체 중량 기준 2 중량% 보다 적은 양으로 존재하는, 프라이머 조성물.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 조성물에서 물 대 산화세륨의 중량비가 0.01 대 0.08인, 프라이머 조성물.

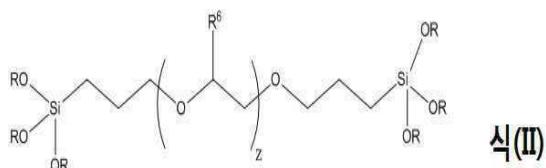
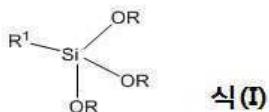
#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 실란 모이어티가 상기 산화세륨 나노입자들의 전체 중량 기준 0.1 내지 50 중량%로 포함되고, 상기 용매가 상기 조성물의 전체 중량 기준 80 내지 99 중량%로 포함되며, 상기 유기관능성 실란 모이어티로 표면-개질된 산화세륨 나노입자들이 상기 조성물의 전체 중량 기준 0.1 내지 10 중량%로 포함되는, 프라이머 조성물.

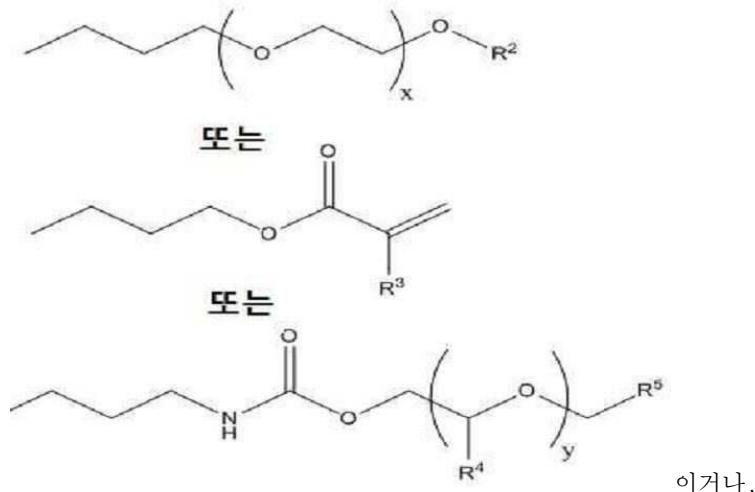
#### 청구항 15

전체중량 기준으로 다음의 성분들을 포함하여 구성되는, 기재 상의 프라이머 필름:

(a) 0.1 내지 50 중량%의, 하기 구조식 I 또는 II를 가지는 유기관능성 실란 모이어티로 표면-개질된 산화세륨 나노입자들



{식 (I)에서, R<sup>1</sup>은



$R^1$ 은 아미노, 카바메이트, 비닐, 아미드, 에스테르, 카복실레이트, 및 이들의 조합들로부터 선택되는 관능기-포함 모이어티이고;

위 식들에서, 각  $R$ 은 1 내지 12 탄소원자를 가지는 알킬 기이고;

각  $R^2$  및  $R^5$ 는 독립적으로 1 내지 4 탄소원자를 가지는 알킬 기이거나 또는  $-CO-CH_3$ 이고;

각  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^6$ 은 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

$x$ ,  $y$  및  $z$ 는 각각 독립적으로 1 내지 50에서 선택되는 정수임}, 및

(b) 50 내지 99 중량%의 유기 폴리머.

#### 청구항 16

제1항의 프라이머 조성물로 코팅된 기재.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 기재가 폴리카보네이트 또는 폴리아크릴레이트를 포함하여 구성되는, 프라이머 조성물로 코팅된 기재.

#### 청구항 18

제15항의 프라이머 필름으로 코팅된 기재.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 기재가 폴리카보네이트 또는 폴리아크릴레이트를 포함하여 구성되는, 프라이머 필름으로 코팅된 기재.

#### 청구항 20

제15항의 프라이머 필름이 코팅되고, 그 위에 실리콘 하드 코트가 코팅된 기재를 포함하여 구성되는, 물품.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 개질된 금속 산화물들의 나노-분산액(nano-dispersion)를 갖는 안정한 프라이머 제제들 및 코팅들에 관한 것이다. 본 발명의 제제들은 우수한 광학특성 및 접착특성과, 높은 UV 차단 능력 및 열안정성을 가지는 필름을 생산한다.

## 배경 기술

[0002]

폴리카보네이트와 같은 폴리머 물질은, 자동차, 수송 및 건축 글레이징(glazing) 용도들을 포함하는 다양한 용도들에서 구조재로 사용하기 위한 유리 대체재로 기대를 모으고 있으며, 증대된 설계 자유도, 경량화 및 향상된 안전성 등이 수요를 높이고 있다. 하지만, 있는 그대로의 폴리카보네이트 기재(substrate)는 부족한 내마모성, 내화학성, UV 저항성, 내후성 때문에 제한이 있으므로, 위에서 언급한 용도들에서 상기한 제한을 줄여주는 광학적으로 투명한 코팅으로 보호될 필요가 있다.

[0003]

폴리머 물질에 내마모성을 부여하기 위하여, 폴리카보네이트 기재는 일반적으로 열경화성 실리콘 하드코트(hardcoat)로 코팅된다. 한편, 폴리카보네이트의 불량한 내후성은 실리콘 하드코트 층에 유기 또는 무기 UV-흡수재의 첨가로 해결하고 있다. 하지만, 열 경화성 실리콘 층에 UV 흡수재, 특히 유기계 UV 흡수재의 혼입(incorporation)은 내마모성의 열화를 초래하곤 한다.

[0004]

유기 UV-흡수재의 사용과 관련된 제한된 내마모성을 해결하기 위한 하나의 방법은, 유기 흡수재를 대체하여 무기 UV-흡수재를 적어도 부분적으로 사용하는 것이다. 그 기대되는 장점은 실리콘 하드코트에 다량의 유기 물질 첨가를 피하여, 내마모성을 손상시킴이 없이 온전히 유지하는 것이다. 또한, 유기 UV 흡수재와 비교되는 무기 UV-흡수재의 소정의 광 및 산화 안정성은, 무기 UV-흡수재의 사용이 장기간 내후성을 달성하는데 도움을 줄 가능성이 있다.

[0005]

하드코트 조성물들이 플라스틱 기재에 UV 보호 및 내마모성을 제공할 수 있어서, 옥외 용도로 이용할 수 있게 한다는 것이 알려져 있다. 이러한 코팅 제제에 혼입되는 유기 UV 흡수재는 코팅에 내후성을 제공한다. 하지만, 유기 흡수재는 그 고유의 광분해성 및 휘발성이 코팅의 장시간에 걸친 내후성을 제한한다. 또한, 프라이머 제제들에 대한 유기 UV 흡수재의 첨가는 가소 효과로 인해 프라이머의 유리전이온도( $T_g$ )가 낮아지게 할 수 있다. 이는 코팅된 물품이 사용하는 동안에 받게 될 수 있는 최대 온도를 제한한다. 산화세륨, 산화티타늄, 및 산화아연과 같은 무기 금속 산화물 입자들은 코팅 제제들에 UV 보호성을 제공할 수 있다. 하지만, 코팅 매트릭스에 대한 입들의 혼입은 입자와 매트릭스 사이의 큰 입자크기(>200nm 직경) 및 높은 굴절률(RI) 부조화로 인해 코팅의 투명도에 악영향을 미친다. 상업적으로 구입가능한 무기 나노 입자들은 수성 매질에 존재하는 상태로 구입할 수 있지만, 비-수성 폴리머 매트릭스들/코팅 제제들에 대한 이러한 콜드(sols)의 혼입은 입자 응집(agglomeration)을 발생시켜 코팅 제제가 불안정하게 되는 상태를 유발하곤 한다.

[0006]

따라서, 코팅 조성물에 콜로이드상 실리카의 존재 하에서 또는 부재 하에서나 유기계 코팅 조성물에 콜로이드상 분산액(colloidal dispersion) 형태로 무기 UV-흡수재를 혼입하는 것이 기술적으로 어렵다. 이러한 어려움은 무기 UV 흡수재 분산액들의 장기 안정성을 얻을 수 있는 능력, 즉 무기 UV 흡수재의 콜로이드상 입자들의 응집을 억제할 수 있는 능력과 관계가 있다. 높은 농도에서 안정한 무기 나노-입자들의 분산액들은 투명도와 내마모성을 유지하면서 최대의 UV 차단성 및 양호한 코팅 필름 균일성을 제공한다. 예를 들어, EP0732356A2는 산화세륨 수용액에서 유도된 산화세륨 오가노졸(organosol) 및 아크릴계 프라이머 제제에 대한 산화세륨 나노-입자들의 혼입을 개시하고 있다. 상기 선행기술은 유기 폴리머 용액들에서 산화세륨 나노 입자의 안정화를 위하여 상기 제제들에 공용매(cosolvent)로서 물이 필요하다는 것을 개시하고 있다. EP0732356A2는 그 실시예들에서 0.09 이상의 물 대 산화세륨 중량비를 가지는 PMMA 함유 제제들을 개시하고 있다. 또한, 낮은 고체 함량(2.3%) 및 낮은 물 함량(<1.6%)을 가지는 PMMA 함유 제제들이 탁한(hazy) 프라이머 필름들을 제공하는 것을 보여준다는 것에 주목하여야 한다. 높은 고체 함량( $\geq 5.9\%$ )을 갖는 제제들이 개시되어 있지만, 제시되는 모든 실시예들은 높은 물 함량( $\geq 4.0\%$ )을 가지며, 높은 고체 함량을 갖는 프라이머 제제 용액들로부터 캐스팅한 코팅들에 관한 정보는 전혀 개시되어 있지 않다. 실제 적용을 위하여, 고체 함량이 높고 물 함량이 낮은 프라이머 제제들이 선호된다. 또한, 안정한 코팅 용액들이 투명하고, 헤이즈가 낮으며, 얇은 필름을 캐스팅하는 것으로 설명되고 사용되지만, 코팅 제제들의 저장성의 기간이나 장시간 수침 노출(water soak exposure)시 폴리카보네이트에 대한 접착성의 강건성(robustness)에 대한 정보는 전혀 제시되어 있지 않다. 이러한 성능 속성들은, 코팅들이 옥외 노출이 필요한 용도들에 유용한 것으로 생각되는 경우에, 일반적으로 중요하다고 인식된다. 물이 PMMA 뿐만 아니라 수많은 다른 아크릴계 폴리머들에 대한 역용매(anti-solvent)임을 인식하는 것이 중요하므로, 용액으로부터의 폴리머 레진의 침전을 방지하기 위하여 프라이머 제제에서 물의 농도를 제한하는 것이 중요하다.

## 발명의 내용

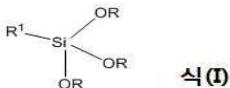
### 해결하려는 과제

그러므로, 본 발명자들이 알고 있는 것으로 당 분야에서 현재 이용가능한 것 보다 제조가 용이한 구조로 형태 내마모성(type abrasion resistance), 장기 옥외 내후성을 제공하는데 효과적인 폴리머 기재들(polymeric substrates)을 위한 보호 코팅 방법 및 조성물에 대한 필요가 여전히 존재하고 있다. 본 발명은 이러한 필요에 대한 해답을 제공할 것으로 믿어진다.

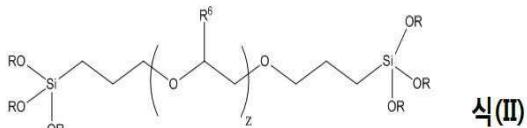
## 과제의 해결 수단

하나의 측면에서, 본 발명은, 다음을 포함하여 구성되는 프라이머 조성물에 관한 것이다;

(a) 다음의 구조식 I 또는 II를 가지는 유기관능성 실란 모이어티(moiety)로 표면-개질된 금속 산화물 나노입자들

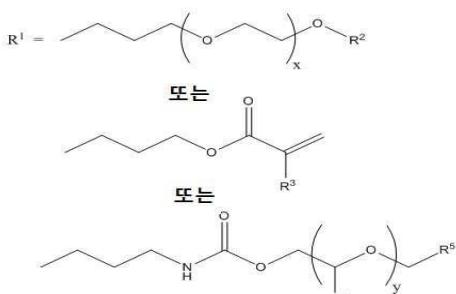


[0010]



[0011]

{식 (I)에서,  $R^1$  은



[0013]

또는  $R^1$ 은 광능기-포함 모이어티이고;

위 식들에서, 각 R은 1 내지 12 탄소원자를 가지는 알킬 기이고; 각  $R^2$  및  $R^5$ 는 독립적으로 1 내지 4 탄소원자의 알킬 기이거나 또는  $-CO-CH_3$ 이고; 각  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^6$ 은 독립적으로 수소 또는 메틸이고; x, y 및 z는 각각 독립적으로 1 내지 50에서 선택되는 정수임}.

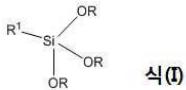
(b) 유기 폴리머, 및

(c) 하나 이상의 용매.

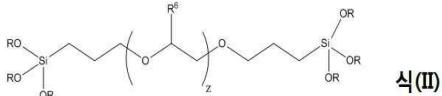
유리하게, 상기 R<sup>1</sup>의 관능기-포함 모이어티는 아미노, 카바메이트, 비닐, 아미드, 에스테르, 카복실레이트, 및 이들의 조합들로부터 선택된다. 예시적으로, 상기 R<sup>1</sup>의 관능기-포함 모이어티는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)OMe, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)OEt, -CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>a</sub>(EtO)<sub>3-a</sub> SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, [CH<sub>3</sub>C(O)O]<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (i-PrO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OMe, (i-PrO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, 및 이들의 조합들로부터 적절하게 선택된다.

또 하나의 측면에서, 본 발명은,

[0020] (a) 다음의 구조식 I 또는 II를 가지는 유기관능성 실란 모이어티(moiety)로 표면-개질된 약 0.1 내지 약 50 중량%의 금속 산화물 나노입자들:

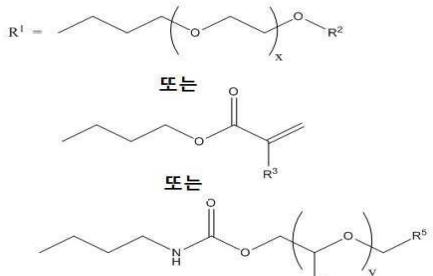


[0021]



[0022]

[0023] {식 (I)에서, R<sup>1</sup> 는



[0024]

이거나

[0025]

또는 R<sup>1</sup> 은 관능기-포함 모이어티이고;

[0026]

위 식들에서, 각 R은 1 내지 12 탄소원자를 가지는 알킬 기이고; 각 R<sup>2</sup> 및 R<sup>5</sup> 는 독립적으로 1 내지 4 탄소원자를 가지는 알킬 기이나 -CO-CH<sub>3</sub> 이고; 각 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>6</sup> 은 독립적으로 수소 또는 메틸이고; x, y 및 z 는 각각 독립적으로 1 내지 50에서 선택되는 정수임}, 및

[0027]

(b) 약 50 내지 약 99 중량%의 유기 폴리머를 포함하여 구성되는, 기재상의 프라이머 필름에 관한 것이다. 상기 중량 퍼센트는 상기 필름의 전체 중량 기준이다.

[0028]

유리하게, 상기 R<sup>1</sup>의 관능기-포함 모이어티는 아미노, 카바메이트, 비닐, 아미드, 에스테르, 카복실레이트, 및 이들의 조합들로부터 선택된다. 예시적으로, 상기 R<sup>1</sup>의 관능기-포함 모이어티는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)OMe, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)OEt, -CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>a</sub>(EtO)<sub>3-a</sub>, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, [CH<sub>3</sub>C(O)O]<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (i-PrO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OMe, (i-PrO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, 및 이들의 조합들로부터 적절하게 선택된다.

[0029]

또 하나의 측면에서, 본 발명은 상기한 프라이머 조성물로 코팅된, 폴리카보네이트 또는 아크릴레이트 기판과 같은 기판에 관한 것이다.

[0030]

또 하나의 측면에서, 본 발명은 상기한 프라이머 필름이 코팅된, 폴리카보네이트 또는 아크릴레이트 기재와 같은 기재에 관한 것이다. 이 기재는 또한 실리콘 하드코트로 코팅될 수도 있다.

[0031]

다른 또 하나의 측면에서, 본 발명은 상기한 프라이머 필름이 코팅되고, 그 위에 실리콘 하드코트가 코팅된 기재를 포함하여 구성되는 물품에 관한 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0032]

후술하는 본 발명의 상세한 설명은 다음과 같은 몇몇 도면들을 함께 고려하면 더 잘 이해될 것이다.

도 1은 본 발명의 산화세륨-함유 프라이머 제제들의 UV 흡광도를 보여주는 그래프이다.

도 2는 본 발명 조성물의 동적 광산란(dynamic light scattering) 데이터를 보여주는 그래프이다.

도 3는 본 발명의 하드코트 어셈블리를 갖는 산화세륨 함유 프라이머(프라이머 제제 실시예 8, 표 2)에 대한 투과형 전자현미경 사진(TEM micrograph)이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033]

본 발명은 코팅 조성물 중의 UV 흡수제로서, 종래의 유기 UV 흡수제를 대체하는, 표면-개질된 무기 나노입자들의 이용에 관한 것이다. 상기 무기 나노입자들은, 그 표면을 관능화된 실란으로 개질하여 응집(agglomeration) 없이 코팅에 균일하게 분산시킴으로써 프라이머 매트릭스와 상용화하며, 이에 따라 최종 코팅된 기재의 광학 특성에 대한 마이너스 효과(negative effects)가 최소화되고, 코팅 용액의 저장 수명이 길어지게 된다. 최종의 코팅된 기재들은 양호한 광학 특성 뿐만 아니라, 가혹한 시험 조건에서 양호한 장기 접착성을 갖는다. 하나의 구체예에서, 관능성 실란들이 산화세륨의 표면을 개질하는데 사용되고, 안정한 나노 산화세륨 콜들이 유기 매질에서 제조되었다. 그 결과로 얻어지는 프라이머 코팅들은 실리콘 탑코트(topcoat)와 함께 상대적으로 높은 투과율과 상대적으로 낮은 헤이즈(haze)를 제공하며, 그리고 자동차 및 건축 글레이징과 같은 용도들에 필요한 정상 및 가혹 조건들(normal and harsh conditions) 하에서 폴리카보네이트 기재들에 대한 양호한 접착성을 나타낸다.

[0034]

나노입자들은 일반적으로 1 내지 수백 나노미터 범위의 치수를 갖는 입자로 정의될 수 있다. 투명한 코트 용도들(clear coat applications)의 경우에, 나노입자의 크기는 코팅을 통과하는 광을 산란하지 않도록 하기 위하여 특정 한계치 미만인 것이 요구된다. 일반적으로,  $\lambda/2$ 보다 작은 치수를 갖는 나노입자들이  $\lambda$ 의 광을 산란하지 않으므로 (여기서,  $\lambda$ 는 광의 파장임), 이러한 입자들이 혼입되는 매트릭스의 투명도를 방해하지 않을 것이라 이해된다. 따라서, 직경 < 190 nm를 갖는 입자들이 코팅 필름을 통과하는 가시광의 투명도 또는 헤이즈를 방해함이 없이 투명한 코트들에 사용될 수 있다.

[0035]

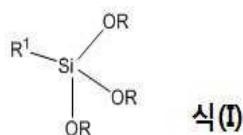
본 발명의 프라이머 조성물은 (a) 유기관능성 실란 모이어티로 표면 개질된 금속 산화물 나노입자들; (b) 유기 폴리머; 및 (c) 하나 이상의 용매를 포함한다.

[0036]

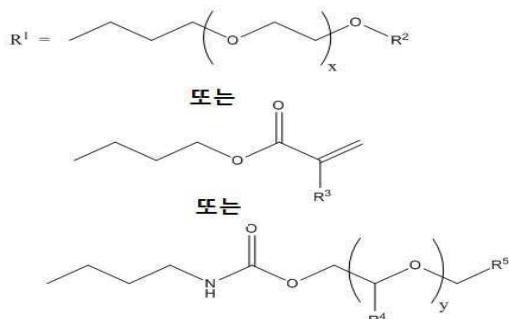
본 발명의 조성물에 사용되는 금속 산화물 나노입자들은 특별히 제한되지 않는다. 적합한, 그러나 비한정적인, 금속 산화물 나노입자들의 예는, 산화세륨 나노입자들, 산화티타늄 나노입자들, 산화아연 나노입자들, 및 이들의 조합들을 포함한다. 하나의 구체예에서, 금속 산화물 나노입자들은 산화세륨 나노입자들이다. 본 발명의 조성물에서 유기관능성 실란 모이어티로 표면 개질된 금속 산화물 나노입자들의 양은 바람직하게 약 0.1 내지 약 10 중량%의 범위, 더 바람직하게 약 0.1 내지 약 5 중량%의 범위, 더욱더 바람직하게 약 5 내지 약 3 중량%의 범위이며, 이들 모두는 조성물의 전체 중량기준이다. 특정 이론에 구애되는 것은 아니지만, 상기 금속 산화물과 상기 유기관능성 모이어티 사이의 결합력들(binding forces)은 비공유 결합인 것으로 믿어진다. 또한, 개별 실란 모이어티들은 실란 모이어티들에 기인한 입체 반발(steric repulsion) 때문에 혼탁액에서 표면-개질된 나노입자들에 물리적인 안정을 부여하는 것으로 믿어진다.

[0037]

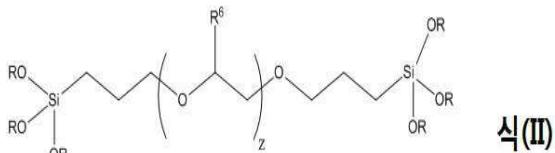
본 발명의 조성물에 사용되는 유기관능성 실란 모이어티는 바람직하게 하기 구조식 I 또는 II를 갖는다:



[0038]



[0039]



[0040]

[0041] R은 같거나 다른 1-12 알킬 탄소 사슬이다. R<sup>1</sup>은 식(I)에서 설명된 기들일 수 있으며, 또한 아미노 함유 기들, 예를 들어 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; 카바메이트들, 예를 들어 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)OMe, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)OEt; 비닐 기들, 예를 들어 -CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>; 비닐 및 아미드 관능기를 포함하는 실란들, 예를 들어 (MeO)<sub>a</sub>(EtO)<sub>3-a</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>; 비닐 에스테르 실란들, 예를 들어 [CH<sub>3</sub>C(O)O]<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (i-PrO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OMe, (i-PrO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub> 일 수 있고, 그리고 아미노, 카바메이트, 에스테르, 카복실레이트 관능기를 포함하는 다른 실란들일 수 있으며, 이들의 조합들일 수 있다. R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>는 1-4 탄소원자의 알킬 기, 또는 CO-CH<sub>3</sub>이고; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이고; x는 1-50, 바람직하게 1-25, 더 바람직하게 5-15이고; y는 1-50, 바람직하게 1-25, 더 바람직하게 2-15이고; z는 1-50, 바람직하게 1-25, 더 바람직하게 5-15이다.

[0042] 일부 바람직한 구체예들에서, 상기 유기관능성 실란 모이어티는 2-메톡시(폴리에틸렌옥시)<sub>9-12</sub> 프로필 트리메톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 2-[(아세톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-트리에톡시실란, 트리프로필렌글리콜 프로필 에테르 카바메이트 실란, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리에틸렌 옥사이드, 트리에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 카바메이트 실란, 메틸트리메톡시 실란, 아미노실란, 에폭시 관능성 실란, 이소시아네이토실란, 알데히드 포함 실란, 머캅토실란, 하이드록실 말단 실란, 아크릴레이트 실란, N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필-트리메톡시 실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸-디메톡시 실란, 디아미노-알콕시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시 실란 [메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-트리메톡시실란 [메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-디메톡시실란 또는 [메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-모노메톡시실란, 및 이들의 조합들이다.

[0043] 금속 산화물 나노입자들을 표면 개질하는 유기관능성 실란 모이어티의 양은 바람직하게 금속 산화물 나노입자들의 전체 중량기준으로 약 0.1 내지 약 50 중량%의 범위, 더 바람직하게 금속 산화물 나노입자들의 전체 중량기준으로 약 5 내지 약 30 중량%의 범위이다.

[0044] 본 발명의 유기 폴리머 성분은 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 조성물에 유용한 폴리머들의 적합한, 그러나 비한정적인 예는, 호모폴리머 및 코폴리머의 알킬 아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 우레탄 핵사아크릴레이트, 웬타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐부티랄, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 및 이들의 조합들이 있다. 하나의 바람직한 구체예에서, 상기 유기 폴리머는 폴리메틸메타크릴레이트이다. 본 발명의 조성물에서 유기 폴리머의 양은, 바람직하게 약 0.5 내지 약 15 중량%의 범위, 더 바람직하게 약 2 내지 약 10 중량%의 범위, 더욱더 바람직하게 약 3 내지 약 8 중량%의 범위이며, 이들 모두는 본 조성물의 전체 중량기준이다.

[0045] 위에서 설명한 바와 같은 유기관능성 실란 모이어티로 개질된 금속 산화물 나노입자들 및 유기(예를 들어, 아크릴계) 폴리머 이외에도, 본 발명의 프라이머 조성물은 용매를 포함한다. 상기 용매는 특별히 제한되지

않는다. 대표적인 용매의 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 메톡시프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 또는 이들의 조합들과 같은 알코올류를 포함한다. 메틸 에틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 및 2-부톡시 에탄올과 같은 다른 극성 유기 용매들도 이용될 수 있다. 바람직한 구체예들에서, 사용되는 용매는 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤 알코올(DAA), 아세틸 아세톤, 사이클로헥사논, 메톡시프로필아세테이트, 케톤, 글리콜 에테르, 방향족 탄화수소, 포화 탄화수소 및 이들의 혼합물들로부터 선택되는 하나 이상의 용매이다. 본 발명의 조성물에서 용매의 양은 바람직하게 80 내지 약 99 중량%의 범위, 더 바람직하게 약 85 내지 약 99 중량%의 범위, 더욱더 바람직하게 약 90 내지 약 97 중량%의 범위이며, 이들 모두는 본 조성물의 전체 중량 기준이다. 본 발명의 조성물은 UV 흡수제, 블러싱 방지제(antiblushing agents), 레밸링제(leveling agents), 표면 윤활제(surface lubricants), 항산화제(antioxidants), 광안정제(light stabilizers), 계면활성제(surfactants), IR 흡수제, 및 이들의 조합들과 같은 임의선택적인 추가의 첨가제들을 더 포함할 수도 있다.

[0046] 유기관능성 실란 모이어티로 표면-개질된 금속 산화물 나노입자들은, 적합한 용매 내에서 금속 산화물 나노입자들과 유기관능성 실란을 혼합하고, 물과 용매를 예를 들어 진공 하에서 제거하여 점성 액상 또는 젤상의 잔류물(viscous liquid or gel residue)을 산출하고, 상기 잔류물을 디아세톤 알코올 또는 1-메톡시-2-프로판올과 같은 유기 용매로 용해하는 것에 의해 제조될 수도 있다. 본 발명의 프라이머 조성물은 용매 내에서 표면-개질된 나노입자들, 아크릴계 폴리머 및 임의선택적인 첨가제들을 단순히 혼합하는 것에 의해 제조될 수 있다. 상기 성분들의 혼합 순서는 중요하지 않다. 상기 혼합은 당 분야의 기술자에게 알려진 임의의 수단을 통해 달성될 수 있으며, 그 예로는 밀링(milling), 블랜딩(blending), 교반(stirring) 등이 있다. 표면-개질된 나노입자들 CeO<sub>2</sub>의 다양한 함량을 갖는 본 발명의 프라이머 조성물들이 수개월 동안, 또는 1년 이상 동안 안정한 것으로 판명되었다.

[0047] 본 발명의 프라이머 조성물들은 폴리머 기재, 예를 들어 플라스틱 표면 위에 적합하게 코팅될 수 있다. 이러한 플라스틱의 예는, 예를 들어 폴리아크릴레이트, 폴리(메틸메타크릴레이트) 및 그 유사물과 같은 아크릴계 폴리머; 예를 들어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 및 그 유사물과 같은 폴리에스테르; 폴리아미드, 폴리아미드, 아크릴로니트릴-스티렌 코폴리머, 스티렌-아크릴로니트릴-부타디엔 터폴리머, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌 및 그 유사물, 폴리카보네이트, 및 코폴리카보네이트, 고내열성(high-heat) 폴리카보네이트와 같은 합성 유기 폴리머 물질을 포함한다.

[0048] 바람직한 기판은 폴리카보네이트 또는 아크릴계 레진으로 형성된 것이다. 폴리카보네이트는 물리적, 기계적 및 화학적 특성들이 우수하기 때문에 투명 기판들에 특히 바람직한 물질이다. 일반적으로, 기판의 선정은 궁극적으로 소망하는 최종 용도에 따라 결정된다.

[0049] 일단 본 발명의 프라이머 조성물이 기재 상에, 플로우 코트(flow coat), 딥 코트(dip coat), 스핀 코트(spin coat) 또는 당 분야의 기술자에게 알려진 임의의 다른 방법으로 코팅되면, 모든 용매를 제거함으로써 예를 들어 증발에 의해 건조하여, 드라이 코팅이 남아있게 한다. 용매의 증발을 지원하기 위한 프라이머 조성물의 가열은, 용매가 없는 프라이머 층을 제공하기 위하여 기판의 열변형 온도(heat distortion temperature)로 정의되는 최대 온도까지 수행될 수 있다.

[0050] 본 발명의 프라이머 조성물로 형성된 프라이머 층은, 기재에 대한 내마모성 탑코트 층의 접착성을 제공하는데 효과적이며, 본 발명의 코팅된 물품의 일부로 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 또 하나의 구체예에 의하면, 폴리머 기판, 상기 기판의 적어도 하나의 표면에 적층된(disposed) 프라이머 층, 및 상기 프라이머 층 위에 적층된 내마모성 실리콘 하드코트 층을 포함하는 물품이 제공되며, 여기서 상기 프라이머 층은 본 명세서에서 설명되는 본 발명의 임의의 프라이머 조성물로 만들어진 것이다.

[0051] 실리콘 하드코트는, 프라이머 층 위에 코팅 조성물을 도포한 다음 상기 조성물을 경화하는 것에 의해 형성된다. 실리콘 하드코트 조성물은 특별히 제한되지 않는다. 실록산을 레진/콜로이드상 실리카(siloxanol resin/colloidal silica) 분산액들을 포함하여 구성되는 실리콘 하드코트들이, 탑코트로 사용될 수도 있는 코팅 조성물의 하나의 예이다. 실리콘 하드코트는 필요한 경우 추가적인 유기 UV-흡수제를 함유할 수 있으나, 그 함량은 상기 프라이머 층이나 또는 상기 하드코트 층에 무기 흡수제를 가지지 않는 것보다 낮을 수 있다. 그래서, 마모 무결성(abrasion integrity)이 유지되며, 일부 경우에 유기 UV-흡수제의 양을 제한하는 것에 의해 달성되고, 이와 동시에 내후성이 향상된다.

[0052] 다음의 실시예들은 예시적인 것이며, 본원에서 설명되고 청구되는 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이며, 모든 온도는 섭씨 온도이다. 본원에서 인용

되는 모든 특허출원, 특허 및 다른 공개문헌들은 그 전체 내용이 참조 문헌으로 통합된다.

[0053] 실시예들

[0054] CeO<sub>2</sub> 졸들의 제조

[0055] 실시예 S-1: 폴리에틸렌옥시프로필 트리메톡시실란 (PEO 실란)을 사용한 표면 관능화 산화세륨 졸의 제조

50g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 수성, 2.5% 아세트산으로 안정화)를 자석식 교반 막대를 장치한 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 다음, 1.0g의 PEO 실란 (Momentive Performance Materials, A1230)을 상기 산화세륨 분산액에 적하식으로 첨가하고, 이어서 40g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였다. 상기 용매의 첨가는 반응 혼합물의 온도를 25°C에서 34°C로 상승시켰다. 반응혼합물을 12시간 동안 교반한 후에, 휘발성분들을 진공 (30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 플라스크 내의 잔류물이 ~50중량%의 고체 함량에 도달할 때 진공 스트리핑을 중지하였다. 산화세륨 나노졸(nanosol)의 최종 고체 함량은 49.76%이었고, 최종 물 함량은 26.7%이었다. 상기 졸은 황색을 띠었고, 반투명하였으며, 수개월 동안 안정하였다.

[0057] 실시예 S-2: 15 중량% 폴리에틸렌옥시프로필 트리메톡시실란 (PEO 실란) 실란 개질된 산화세륨 나노졸의 제조

100g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 수성, 2.5% 아세트산으로 안정화)를 자석식 교반 막대를 장치한 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 다음, 3.0g의 PEO 실란 (Momentive Performance Materials, A1230)을 상기 CeO<sub>2</sub> 분산액에 적하식으로 첨가하고, 이어서 80g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였다. 상기 용매의 첨가는 반응혼합물의 온도를 25°C에서 34°C로 상승시켰다. 휘발성분들을 진공(30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 플라스크 내의 잔류물이 ~50중량%의 고체 함량에 도달할 때 진공 스트리핑을 중지하였다. 산화세륨 나노졸의 최종 고체 함량이 51.72%이었고, 최종 물 함량은 25.6%이었다. 상기 졸은 황색을 띠었고, 반투명하였으며, 수개월 동안 안정하였다.

[0059] 실시예 S-3: 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르 (TEGMBE) 카바메이트 실란-기반(based) 산화세륨 졸의 합성

50g의 산화세륨 분산액 (Nyacol, 20 중량%, 아세테이트 안정화, 10-20nm, pH 3.0)를 자석식 교반 막대를 장치한 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 2.0g의 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르 기반 카바메이트 실란 (트리에틸렌글리콜 모노 부틸 에테르와 이소시아네이트프로필 트리에톡시실란으로부터 합성)을 적하식으로 첨가하고 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 80g의 1-메톡시-2-프로판올을 상기 혼합물에 첨가하고, 휘발성분들을 진공(30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 플라스크 내의 잔류물이 ~33중량%의 고체 함량에 도달할 때 진공 스트리핑을 중지하였다. 산화세륨 나노졸의 최종 고체 함량은 32.39%이었고, 용액 중에 잔류하는 물은 없었다. 상기 졸은 안정하였고, 투명하였으며, 밝은 황색을 띠었다.

[0061] 실시예 S-4: 아세톡시 폴리에틸렌옥시 프로필 트리메톡시 실란 기반 산화세륨 졸

20g의 산화세륨 분산액 (Nyacol, 20 중량%, 아세테이트 안정화, 10-20nm, pH3.0)를 자석식 교반 막대를 장치한 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 0.8g의 아세톡시 폴리에틸렌옥시 프로필 트리메톡시 실란 (Gelest)을 적하식으로 첨가하고 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 다음, 35g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하고, 휘발성분들을 진공 (30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 플라스크 내의 잔류물이 ~ 25%의 고체 함량에 도달할 때, 진공 스트리핑을 중지하였다. 산화세륨 나노졸은 최종 고체 함량이 26.59%이고, 용액 중에 잔류하는 물이 없는 안정한 황색의 투명한 졸이었다.

[0063] 실시예 S-5: 5중량% 감마-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란을 사용한 표면 관능화된 산화세륨 졸의 제조

100g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 수성, 2.5% 아세트산으로 안정화)를 자석식 교반 막대를 장치한 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 1.0g의 감마-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 (A174 Momentive Performance Materials)을 상기 CeO<sub>2</sub> 분산액에 적하식으로 첨가하고, 이어서 80g의 에탄올을 첨가하였다. 이 혼합물을 80°C에서 5시간 동안 교반한 후에, 휘발성분들을 진공(30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 그 결과 얻어진 잔류물은 디아세톤 알코올에 재용해되어 안정한 산화세륨 졸을 제공할 수 있는 걸이었다. 재용해된 졸의 최종 고체함량은 2.81중량%이었다. 상기 졸은 외관이 어두운 갈색이고, 반투명하였다.

[0065] 실시예 S-6: 20중량% 감마-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란을 사용한 표면 관능화된 산화세륨 졸의 제조

50g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량%, 2.5중량%의 아세트산으로 안정화)을 자석식 교반 막대를 장치한 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 2.0g의 감마-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 (Momentive Performance

Materials, A174)을 적하식으로 첨가하였다. 반응혼합물을 첨가 후 5분 내에 겔로 변하였다. 약 40g의 Dowanol을 반응 혼합물에 첨가하여 상기 겔을 용해시키고, 휘발성분들을 진공 (30mbar) 하에 스트리핑 제거하였다. 진공 스트리핑은 플라스크내 잔류물의 고체 함량이 ~15중량%에 도달할 때까지 계속되었다. 15g의 디아세톤 알코올이 반응 혼합물에 첨가되었고, 감압 하의 휘발성분들의 제거가 계속되었다. 플라스크내 잔류물의 고체 함량이 20-22중량%에 도달할 때 진공 스트리핑을 중지하였다. 최종 줄은 고체 함량이 22중량%이었고, 물 함량은 24.7% 이었다.

[0067] 관련된 개질 프로세스는 낮은 량의 DAA에서 산화세륨을 안정화하는데 도움을 주며, MP와 DAA의 혼합 용매에서 상기 개질된 산화세륨을 성공적으로 안정화하였다. 상기 개질은 실시예 S-7에서 아래에 제시되는 용매 혼합물의 스트리핑에 필수적이다.

[0068] **실시예 S-7: 개질된 용매 교환(Modified Solvent Exchange)을 통해, 20중량% 감마-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란을 사용하여 표면 관능화된 산화세륨 줄의 제조**

200g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 고체함량, 2.5%의 아세트산으로 안정화)을 자석식 교반 막대를 장치한 등근 바닥 플라스크에 넣었다. 8.0g의 감마-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 (Momentive Performance Materials 제품인, A174)을 적하식으로 첨가하고, 이어서 175g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였으며, 그 시간 동안에 불투명한 줄로 변하였다. 반응혼합물을 70°C에서 진공(290 mbar) 하에 스트리핑하여 85g의 휘발물질을 제거하였다. 추가의 80g 1-메톡시-2-프로판올을 플라스크내 잔류물에 첨가하고, 진공 스트리핑을 재개하여 추가의 휘발성분들을 제거하였다. 이 프로세스는 총 3회 반복하였으며, 그 후에 30g의 디아세톤 알코올을 첨가하여, 안정하고, 갈색이며, 반투명한 산화세륨 줄을 얻었다 (최종 수율 105g). 상기 줄은 최종 고체 함량이 47%이었으며, 용액 중에 잔류하는 물은 없었다. 상기 줄 내의 산화세륨 나노입자들의 크기를 동적 광산란을 이용하여 측정하였다 (도 2). 그 결과, 산화세륨 입자들의 80%가 36nm의 평균 반경을 가지는 것임이 관찰되었다.

[0069] **실시예 S-8**

[0070] 실시예 S-5를 반복하여 최종 고체함량이 23.6중량%인 디아세톤 알코올 중의 갈색을 띤 황색의 산화세륨 줄을 얻었다.

[0071] **실시예 S-9: 20중량% N<sup>1</sup>-(3-(트리메톡시실릴) 프로필) 에탄-1,2-디아민을 사용한 표면 관능화된 산화세륨 줄의 제조**

20g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 수성, 2.5% 아세트산으로 안정화)을 자석식 교반 막대를 장치한 등근 바닥 플라스크에 넣었다. 0.8g의 N<sup>1</sup>-(3-(트리메톡시실릴) 프로필) 에탄-1,2-디아민 (Momentive Performance Materials 제품인, A1120)을 상기 CeO<sub>2</sub> 분산액에 적하식으로 첨가하고, 이어서 20g의 메톡시프로판올을 첨가하였다. 초기에 형성된 백색 침전물이 분산되었고, 몇 분 동안의 스트리핑 후에 반투명한 녹색을 띤 반투명한 줄이 얻어졌다. 혼합물을 25°C에서 2시간 동안 교반한 후에, 15g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였으며, 휘발성분들을 진공(30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 잔류물에 1g의 아세틸 아세톤을 첨가하여, 안정한 갈색의 반투명한 줄을 얻었으며, 최종 고체 함량은 8.8%이었다.

[0072] **비교예 CS-1**

[0073] 50g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 고체함량, 2.5%의 아세트산으로 안정화)을 자석식 교반 막대를 장치한 등근 바닥 플라스크에 넣었다. 이 프로세스 중에 실란은 첨가되지 않았다. 71g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하고, 휘발성분들을 진공(30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 플라스크내 잔류물이 ~ 21%의 고체함량에 도달할 때, 진공 스트리핑을 중지하였다. 산화세륨 나노줄은 불투명하고 담황(straw yellow) 색이었으며, 고체 입자들이 수분 내에 가라앉았다. 최종 고체 함량은 20.79%이었고, 물 함량은 8.3%이었다.

[0074] **비교예 CS-2**

[0075] 25.13g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 고체함량, 2.5%의 아세트산으로 안정화)을 자석식 교반 막대를 장치한 등근 바닥 플라스크에 넣었다. 다음, 1.0g의 메틸트리메톡시실란 (Momentive Performance Materials) 을 상기 CeO<sub>2</sub> 분산액에 적하식으로 첨가하고, 이어서 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 다음, 35g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하고, 휘발성분들을 진공(30mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 플라스크내 잔류물이 ~ 20%의 고체 함량에 도달할 때, 진공스트리핑을 중지하였다. 산화세륨 나노줄은 반투명하였고, 녹색을 띤 담황색

이었으며, 고체 입자들이 수분 내에 침전하였다. 최종 고체 함량은 20.13%이었고, 물 함량은 13.9%이었다.

#### [0078] 비교예 CS-3

20g의 산화세륨 분산액 (Aldrich, 20 중량% 수성, 2.5% 아세트산으로 안정화)을 자석식 교반 막대를 장치한 동근 바닥 플라스크에 넣었다. 0.8g의 글리시독시 프로필 트리메톡시 실란 (Momentive Performance Materials 제품인, A-187)을 상기 CeO<sub>2</sub> 분산액에 적하식으로 첨가하고, 이어서 20g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였다. 혼합물을 25°C에서 2시간 동안 교반한 후에, 이 혼합물에 추가로 15 g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였고, 이어서 휘발성분들을 진공(30 mbar) 하에 50°C에서 스트리핑 제거하였다. 그 결과 얻어진 농축된 줄은, 용액으로부터 산화세륨의 밝은 황색 침전물의 형성을 나타내었다. 최종 고체 함량은 20%이었으며, 용액중에 잔류하는 물은 없었다.

#### [0080] 프라이머 제제들의 제조

다양한 실시예들의 프라이머 제제들이 PMMA 용액을 소정의 산화세륨 줄과, 그리고 임의선택적으로, 추가의 용매 및 유동 조절제를 혼합하여 제조되었다 (표 1 및 표 2). 사용된 PMMA 용액들은 1-메톡시-2-프로판올 (85중량%)과 디아세톤 알코올 (15중량%)의 혼합물에 PMMA 레진을 용해시키는 것에 의해 제조되었다. 용매 희석들은 1-메톡시-2-프로판올 : 디아세톤 알코올의 85:15 (중량비) 혼합물로 수행되었다. 성분들은 적당한 크기의 유리 또는 폴리에틸렌 병 안에서 혼친 다음 잘 흔들어 혼합하였다. 샘플들은 코팅 적용 전에 적어도 1시간 동안 정지하였다.

표 1. 실시예 프라이머 제제들의 조성

**표 1**

실시예	PMMA 용액		CeO <sub>2</sub> 줄		용매	BYK331	줄의 안정성*	프라이머의 안정성*
	고체 함량	투입량 (g)	실시예	투입량 (g)	투입량 (g)	투입량 (g)		
1	4.26%	40.0	S-1	0.38	-	0.017	>12 개월	>12 개월
2	4.26%	40.0	S-1	0.60	-	0.017	>12 개월	>12 개월
3	4.26%	40.0	S-1	0.84	-	0.017	>12 개월	>12 개월
4	4.26%	40.0	S-1	1.10	-	0.017	>12 개월	>12 개월
5	4.26%	40.0	S-1	1.44	-	0.017	>12 개월	>12 개월
6	4.26%	40.0	S-1	1.80	-	0.017	>12 개월	>12 개월
7	6.14%	35.0	S-2	1.45	-	0.017	>12 개월	>12 개월
8	6.14%	35.0	S-2	2.50	-	0.017	>12 개월	>12 개월
9	6.40%	20.0	S-3	1.70	8.5	0.017	>12 개월	>12 개월
10	6.40%	20.0	S-3	2.13	10.5	0.017	>12 개월	>12 개월
11	6.40%	20.0	S-4	2.07	8.5	0.017	>12 개월	>8 개월
12	6.40%	20.0	S-4	2.59	10.5	0.017	>12 개월	>8 개월
13	5.10%	50	S-6	1.59		0.0006	>12 개월	>12 개월
14	5.10%	50	S-6	2.18		0.0006	>12 개월	>12 개월
15	5.10%	50	S-6	2.95		0.0006	>12 개월	>12 개월
16	5.10%	50	S-6	3.86		0.0006	>12 개월	>12 개월
17	5.10%	50	S-6	5		0.0006	>12 개월	>12 개월
18	4.00%	35	S-7	0.46	-	0.017	>12 개월	>12 개월
19	4.00%	35	S-7	0.61	-	0.017	>12 개월	>12 개월
20	4.00%	35	S-7	0.76	-	0.017	>12 개월	>12 개월
21	4.00%	35	S-7	0.91	-	0.017	>12 개월	>12 개월
비교예 C-1	유기 UVA함유 프라이머	-	-	-			NA	>12 개월
비교예 C-2	5.56%	20.0	CS-1	0.74		0.01	불안정 <30분 불투명	불안정 <1분 불투명
비교예 C-3	5.56%	10.0	CS-2	0.69		0.01	불안정 <30분 불투명	불안정 <1분 불투명

비교예 C-4	5.56%	8.3	Aldrich	0.866		0.01	안정 >2개월	불안정 <2days
---------	-------	-----	---------	-------	--	------	------------	---------------

[0084] \* "안정성"은 표시된 시간 동안 주위 저장 조건(ambient storage conditions)하에서 입자 침강/상분리가 나타나지 않는 것을 가리킨다.

[0085] 표 2: UV-가시광 분광 및 시차주사 열량 측정 분석에 대한 프라이머 제제들의 세부 항목

표 2

[0086]	실시예	PMMA 용액		CeO <sub>2</sub> 졸		BYK331	프라이머 안정성
		고체 함량	투입량 (g)	실시예	투입량 (g)		
	22	5.99%	50.1	S-8	1.56	0.01	안정, >12개월
	23	5.99%	50.12	S-8	2.20	0.01	안정, >12개월
	24	5.99%	30.19	S-8	1.57	0.01	안정, >12개월
	25	5.99%	35.23	S-8	2.35	0.01	안정, >12개월
	26	4.1%	55.3	S-5	5.10	0.0006	안정, >12개월
	27	4.1%	49.9	S-5	10.78	0.0006	안정, >12개월
	28	4.1%	41.0	S-5	20.43	0.0006	안정, >12개월

#### [0087] 비교예 C-1: 유기 UV 흡수제를 함유하는 프라이머의 제조

[0088] 500 mL 3-구 등근바닥 플라스크 (RBF)에 41.85 g의 디아세톤 알코올 및 237.15 g의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였다. 상기 RBF는 환류 응축기(reflux condenser) 및 오버헤드 교반기(overhead stirrer)가 장치되었다. 교반이 시작된 다음, 15.77g의 PMMA 레진을 파우더 깔때기를 통해 서서히 첨가하였다. 혼합물을 부드럽게 가열 환류하여 PMMA를 용해하였다. 실온으로 냉각한 후, PMMA 용액에 5.20 g의 2,4-디벤질레조르시놀 및 0.03g의 BYK331를 첨가하고 ~1시간 동안 교반하였다. 총 300.0g의 밝은 황색 액체가 만들어졌다. 상기 용액은 고체함량이 7.0중량%이었다.

#### [0089] 비교예 C-2

[0090] 20g의 5.56중량% PMMA 용액에 0.74g의 CS-1 산화세륨 졸을 0.010g의 BYK331와 함께 첨가하였다. 이 프라이머 혼합물을 잘 흔들어 산화세륨 졸을 분산시켰으며, 그 결과 불투명한 담황색 제제가 얻어졌다. 제조된 제제는 불안정하였고, 고 점성이었으며, 산화세륨 입자들이 침전하였다.

#### [0091] 비교예 C-3

[0092] 10g의 5.56중량% PMMA 용액에 0.69g의 CS-2 산화세륨 졸을 0.010g의 BYK331과 함께 첨가하였다. 이 프라이머 혼합물을 잘 흔들어 산화세륨 졸을 분산시켰으며, 그 결과 불투명한 담황색 제제를 얻었다.

#### [0093] 비교예 C-4

[0094] 8.3g의 PMMA 용액 (5.56중량%), 0.866g의 산화세륨 졸 (Aldrich, 고체함량 20중량%, 2.5%의 아세트산으로 안정화)를 적하식으로 첨가하고, 이어서 0.01g의 BYK331을 첨가한 다음 격렬하게 흔들었다. 프라이머에 산화세륨 졸의 첨가로 형성된 산화세륨의 겔이 몇 분 동안 압설자(spatula)로 으깨는 것에 의해 분산되었으며, 그 결과 산화세륨 분산액을 갖는 매우 끈적거리고 점성이 높은 프라이머 제제를 얻었다.

#### [0095] 코팅된 폴리카보네이트 패널들의 제조

[0096] 표 1의 프라이머 제제들을 다음과 같은 절차에 따라 폴리카보네이트 판들에 코팅하였다. 폴리카보네이트 (PC) 평판 ( $6 \times 6 \times 0.3$  cm)을 N<sub>2</sub> 가스의 스트림으로 세정하여 표면에 들러붙은 먼지 입자들을 제거하였으며, 이어서 상기 표면을 이소-프로판올로 행구었다. 다음, 상기 판을 흡 후드(fume hood) 내측에서 20분 동안 건조하였다. 다음, 상기 PC판에 프라이머 용액을 플로우 코팅법으로 도포하였다. 프라이머 코팅 용액에 들어있는 용매는 흡 후드에서 ~20분 동안 플래시 오프(flash off)하고 (22°C, 45%상대습도), 이어서 125°C에서 45분 동안 예열된 공기순환 오븐(preheated circulated air oven)에 넣어두었다. 실온으로 냉각한 후에, 프라이머처리된 PC 판을 AS4700 하드코트 용액으로 플로우 코팅하였다. ~20분 동안 건조하고(22°C, 45% 상대습도), 그 후에 코팅된 판들을 125°C에서 45분 동안 예열된 공기순환 오븐에 넣어두었다.

[0097]

코팅된 특성들

[0098]

광학 특성(투명도 및 헤이즈)은 BYK 가드너 헤이즈 가드 기기(BYK Gardner haze guard instrument)를 이용하여 측정되었다 (ASTM D1003). 초기 접착성은 ASTM D3002/D3359에 따른 크로스해치 접착 테스트(cross hatch adhesion test)를 이용하여 측정되었다. 접착성은 5B ~ 0B의 스케일로 등급을 매기며, 5B는 가장 높은 접착성을 가리킨다. 수침 후의 접착성은 코팅된 PC판을 65°C의 온수에 침지한 후 다양한 시간 간격에서 크로스해치 접착 테스트하여 수행하였다. 산화세륨 나노입자들의 입자크기는 1-메톡시-2-프로판을 중의 상기 졸의 1% 용액에 대해서 비스코텍-동적 광산란 기기(Viscotek -Dynamic light scattering instrument)를 이용하여 측정하였다. 코팅의 모풀로지는 TEM (Tecnai 제품)을 사용하여 브라이트 필드 투과 모드(bright field transmitted mode)하에, 절단된 박편 샘플들(microtomed samples)에 대하여 조사하였다.

[0099]

표 3: 산화세륨 함유 프라이머들의 코팅된 특성들

표 3

실시예	중량% CeO <sub>2</sub> *	중량% 물	% T	헤이즈	접착성		
					초기	수침	유지시간
1	9.07	0.30	91.6	0.56	5B	5B	≥10일
2	13.54	0.39	91.6	0.51	5B	5B	≥10일
3	17.90	0.55	91.5	0.51	5B	5B	≥10일
4	22.10	0.71	91.0	0.75	5B	5B	≥10일
5	26.92	0.93	90.85	0.71	5B	5B	≥10일
6	31.35	1.15	90.1	2.18	5B	5B	≥10일
7	22.59	1.02	90.6	0.7	5B	5B	≥10일
8	32.95	1.71	90.2	0.77	5B	5B	≥10일
9	26.85	0.00	88.8	0.42	5B	5B	≥10일
10	31.20	0.00	88.5	0.45	5B	5B	≥10일
11	25.11	0.00	84	2.47	5B	5B	≥10일
12	29.28	0.00	86.5	1.66	5B	5B	≥10일
13	10.34	0.76	91.2	0.11	5B	5B	≥10일
14	13.57	1.03	89.8	0.35	5B	5B	≥10일
15	17.39	1.38	89.0	0.3	5B	5B	≥10일
16	21.42	1.77	85.0	2.0	5B	5B	≥10일
17	25.84	2.25	80.8	1.52	5B	5B	≥10일
18	11.52	0.00	91.3	0.88	5B	5B	≥10일
19	14.57	0.00	90.3	1.23	5B	5B	≥10일
20	17.37	0.00	90.2	1.3	5B	5B	≥10일
21	19.96	0.00	89.6	1.76	5B	5B	≥10일
C-1	-	0.00	91.8	0.69	5B	5B	≥10일
C-2	12.05	0.30	85.25	29.96	5B	5B	=10일
C-3	17.32	0.90	85.92	32.24	5B	5B	=10일
C-4	26.86	7.32	83.64	4.41	5B	5B	≥10일

\*건조 필름 중 산화세륨 % = 산화세륨의 전체중량 x 100/전체고체함량

제제내 산화세륨의 전체중량 = 산화세륨 졸 함량 x A/100

$$A = 100 - B;$$

$$B = C \times 100/(C + D)$$

A = 졸의 비휘발성분 분획 내 산화세륨의 중량%

B = 졸의 비휘발성분 분획 내 가수분해된 실란의 중량%

C = 실란 가수분해물의 중량 = 실란의 몰수 x 가수분해된 실란의 분자량

D = 졸 제제 내 시판 수성 산화세륨의 중량

[0101]

프라이머 제제에 첨가된 산화세륨 졸의 비-휘발물질 분획(fraction)에 존재하는 산화세륨의 분획은 표 4에 제시된 바와 같이 계산된다.

[0102]

표 4: 건조 프라이머 필름내 산화세륨 중량%의 계산을 위한 세부 항목

표 4

졸	실란	실란의 분자량	실란의 중량 (g)	가수분해된 실란의 중량 (C) (g)	졸의 비휘발 물질 분획 중의 가수분해된 실란의 % (B)	졸 제제에 함유된 산화세륨의 중량% (D)	졸의 비휘발물질 분 획 중 산화세륨의 % (A)
S-1	폴리에틸렌옥시프로필 트리메톡시 실란	525	1.00	0.92	8.42	10.00	91.58
S-2	폴리에틸렌옥시프로필 트리메톡시 실란	525	3.00	2.76	12.13	20.00	87.87
S-3	TEGMBE 카바메이트 트리에톡시 실란	354	2.00	1.53	13.24	10.00	86.76
S-4	아세톡시프로필 트리메톡시 실란 (500-700)	600	0.80	0.74	15.68	4.00	84.32
S-5	메타크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란	248.35	1.00	0.83	3.99	20.00	96.01
S-6	메타크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란	248.35	2.00	1.66	14.25	10.00	85.75
S-7	메타크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란	248.35	8.00	6.65	14.25	40.00	85.75
CS-2	메틸 트리메톡시 실란	136.22	1.00	0.69	12.10	5.03	87.90

[0104] 실시예 S-1 내지 S-7에 설명된 바와 같이 제조된 산화세륨 졸들은 모두 20-50중량% 범위의 고체함량에서 1년 이상 안정하였다. 전반적으로, 상기 졸들은 모두 밝은 황색 내지 어두운 황색을 나타내었고, 외관이 투명 내지 반투명하였다. 예를 들어, 실시예 S-1, S-2, S-3 및 S-4에서 제조된 졸들은 밝은 황색 내지 어두운 황색을 띠었고 외관이 투명한 한편, 실시예 S-5, S-6, S-7의 졸들은 갈색을 띤 황색이었고 반투명하였다. 반면에, 비교예 CS-1에서 기술된 졸은 불투명하였고, 용액 안정성이 불량하고 백색이었으며, 제조한 지 몇 시간 안에 산화세륨이 침전하였다. 외관 및 안정성에 대한 유사한 경향이 비교예 CS-2의 경우에서도 관찰되었다. 이러한 관찰결과들은 산화세륨의 실란 개질이 매우 양호한 안정성을 부여하고, 안정한 프라이머 제제의 제조에 필수적인 유기 용매 내의 분산액이 높은 산화세륨 함량을 갖는다는 것을 명백하게 보여주었다.

[0105] 실시예 S-1 내지 S-7에 설명된 산화세륨 졸들로 제조된 프라이머 제제들은 건조 필름내 10 중량% 내지 35 중량% 범위의 산화세륨 함량에서 안정한 프라이머 제제들이었다. 상기 프라이머 용액 제제들은 투명하였고, 밝은 황색을 띠었으며, 주위 조건하에서 1년 이상 동안 우수한 안정성을 가졌다. 이와 대조적으로, 각각 산화세륨 졸 CS-1과 CS-2를 사용하여 제조된 비교예 C-2와 C-3의 프라이머 제제들은 불투명하였고, 외관이 담황색이었으며, 프라이머 용액 제제들은 불안정하였고, 산화세륨이 제제를 제조한 지 하루 안에 완전히 침전하였다. 프라이머 제제 CE-4는 안정하고 반투명하였으나, 점성이 너무 높아 코팅하는 것이 곤란하였다. 이는 용액 중에서 PMMA의 역용매로 작용하는 높은 함량의 물에 기인한 것 같다.

[0106] 실시예 S-1 내지 S-7에서 제조된 산화세륨 졸들을 함유하는 프라이머 제제들로 만든 코팅들은 90%에 가까운 매우 양호한 투명도와 1보다 적은 헤이즈 값을 나타내었다. 특히 코팅들이 실시예 S-2의 산화세륨 졸을 함유하는 프라이머 제제들로 만들어진, 표3에 제시된 실시예 7 및 8은, 각각 산화세륨 함유량 22중량% 및 34중량%에서도, 우수한 투명도(>90.0%)와 매우 낮은 헤이즈(<1.0%)를 나타내었다.

[0107] 표 3의 실시예 1 ~ 21의 코팅된 샘플들 모두는 등급 5B의 양호한 초기 접착성을 나타내었고, 65°C에서 수침 후 접착성은 모든 샘플에 대하여 최소한 10일 동안은 등급 5B이었고, 몇몇은 30일까지도 안정하였다. 코팅 (실시예 8, 표 3)의 TEM 분석 (도 3)은 PMMA 프라이머 층에서 산화세륨 나노입자들의 균일한 분포를 나타내며, 이는 높은 산화세륨 함량에서도 양호한 광학특성을 제공하는데 필요하다. 실란 관능화된 산화세륨 나노졸을 사용함으로써 코팅 어셈블리에서 광학성 및 접착성에 유의적인 영향을 미침이 없이 코팅 조성물에 산화세륨 나노입자를 혼입하는 것이 가능하게 된다는 것이 명백하다.

[0108] 시판의 미개질 수성 졸에서 산화세륨 나노입자들의 평균 입자크기는 5-40nm 범위이다. 표면 관능화에 의해 상기

입자들은 실록산 매트릭스로 피복되며, 그 결과 입자크기가 약간 증가한다. 또한, 최종 코팅의 높은 광투과도는, 입자 크기가 최종 코팅의 광학적 성질에 영향을 미치는 최소값 미만이라는 증거이다. 표면 관능화된 산화세륨 나노입자들의 유체역학적 반경(hydrodynamic radius: Rh)은 동적 광산란(Dynamic Light Scattering: DLS) 방법으로 측정되었다. 그 결과들은 표 5에 시판의 수성 산화세륨 콜과 개질된 산화세륨 콜들에 대하여 정리되어 있다. 이 데이터들은 본 발명에서 유용한 것으로 판명된 금속 산화물 나노 입자의 실란 개질이 가시광의 산란을 일으킬 수 있을 정도의 입자크기 증대를 유발하지 않는다는 결론을 뒷받침한다.

[0109] 표 5: DLS 방법으로 측정한 입자크기들

표 5

항목	산화세륨 콜	평균 DLS Rh(분획 부피)
1	시판의 미개질 수성 산화세륨 콜	5nm (63%), 22nm(37%)
2	15% Al230 개질된 산화세륨 콜 (실시예 S-2)	54nm (100%)
3	20% Al74 개질된 산화세륨 콜 (실시예 S-7)	9nm (20%), 35nm (80%)

[0111] UV 흡수 측정:

5중량% 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란-개질 산화세륨 (S-8)을 함유하는 실시예 22 ~ 25의 프라이머 제제들을 제조하여, 투명 코닝 글라스 슬라이드(plain Corning glass slides) 위에 코팅하였다. 코팅된 글라스 슬라이드를 물로 세정하고, 닦아서 건조한 다음, 이소프로판올(IPA)로 플로우 세정하였다. 세정된 슬라이드를 흡 후드 내측에서 20분 동안 매달아 잔류하는 IPA를 플래시 건조하였다. 건조된 슬라이드를 질소 스트림으로 풀러싱한 다음, 제조된 제제들로 플로우 코팅하였다. 흡 후드에서 20분 동안 용매를 플래싱(flapping)한 후에, 슬라이드를 공기 오븐에서 125°C에서 45분 동안 경화하였다. 각 제제는 표 2에 나타낸 바와 같이 다양한 산화세륨 함량을 갖는 것이었다. 이와 같이 코팅된 프라이머 제제들의 UV 흡수를 측정하여, 비교예 C-1의 프라이머 제제와 비교하였다. 도 1은 2 마이크로미터 두께에서 상기 코팅들(프라이머 매트릭스 중 산화세륨 함량 20중량%)의 흡광도를 보여준다. 도 1에 도시된 바와 같이, 산화세륨 함량 20중량%에서 CeO<sub>2</sub> 함유 필름은, 330nm에서 흡광도 값이 2 마이크로미터 두께의 C-1과 대등함을 보여준다.

[0113] 표 6: UV 흡수 조사를 위한 프라이머 제제 내의 산화세륨 함량

표 6

실시예	코팅 내의 산화세륨 중량%
22	10.45
23	14.10
24	16.23
25	19.88

[0115] 열적 특성:

메타크릴옥시프로필트리메톡시실란-개질 산화세륨 (콜 실시예 S-5)을 각각 5.68, 12.33, 및 24.33중량%를 함유하는 실시예 26 ~ 28의 프라이머 제제들을, 전술한 프라이머 실시예들에서 설명된 바와 같이 PMMA 용액과 산화세륨 콜 및 BYK331을 혼합하여 제조하였다. 소량(~1g)을 알루미늄 컵에 넣고, 125°C에서 45분 동안 가열하여, 프라이머의 고체 플레이크들(solid flakes)을 만들었다. 상기 고체 물질들에 대해 시차주사열량측정(DSC)을 수행하여, 상기 고체의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 측정하였다. ~25%의 유기 UV 흡수재를 함유하는 비교예 C-1 및 순수 PMMA의 고체 플레이크를 같은 방식으로 준비하여 DSC를 이용하여 시험하였다. 산화세륨 함량 및 T<sub>g</sub> 값은 표 7에 제시된다.

[0117] 표 7: 프라이머 제제, 나노-산화세륨을 함유하는 프라이머 필름들에 대한 산화세륨 함량 및 T<sub>g</sub> 값

표 7

실시예	% 산화세륨	T <sub>g</sub> (°C)
26	5.68	120
27	12.33	118

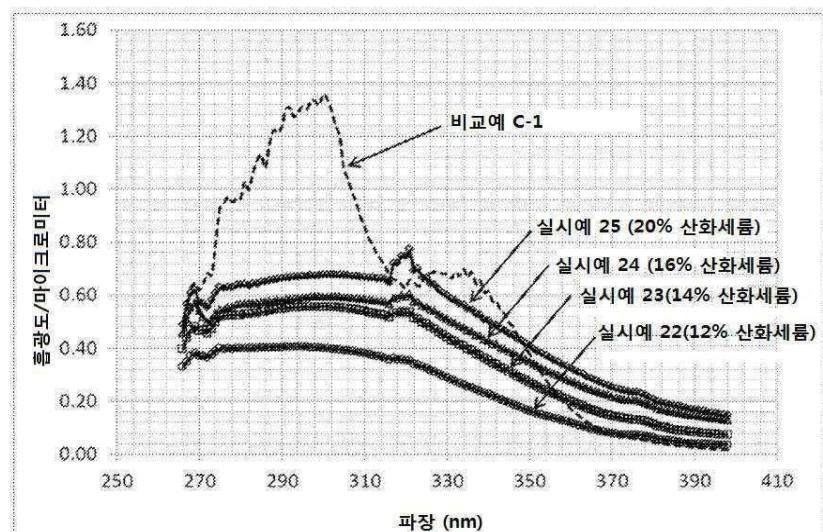
28	24.33	117
C-1	-	81
PMMA	0%	124

[0119] 순수 PMMA의  $T_g$ 는 약 124°C ~ 121°C이었고, 비교예 C-1에서  $T_g$ 로 표시한 바와 같이 유기 UV 흡수제의 존재 하에 81°C로 감소하였다. 반면에, 표 5에서 실시예 26, 27 및 28의 프라이머 제제들은  $T_g$  값이 각각 120, 118 및 117°C이었으며, 심지어 24중량% 산화세륨 함량에서도 PMMA의 유리전이온도와 편차가 매우 적음을 보여준다. 즉, 유기 UV 흡수제 함유 프라이머들에 비해 산화세륨 함유 프라이머가 더 높은 서비스 온도 조건을 허용하는 장점을 제공한다.

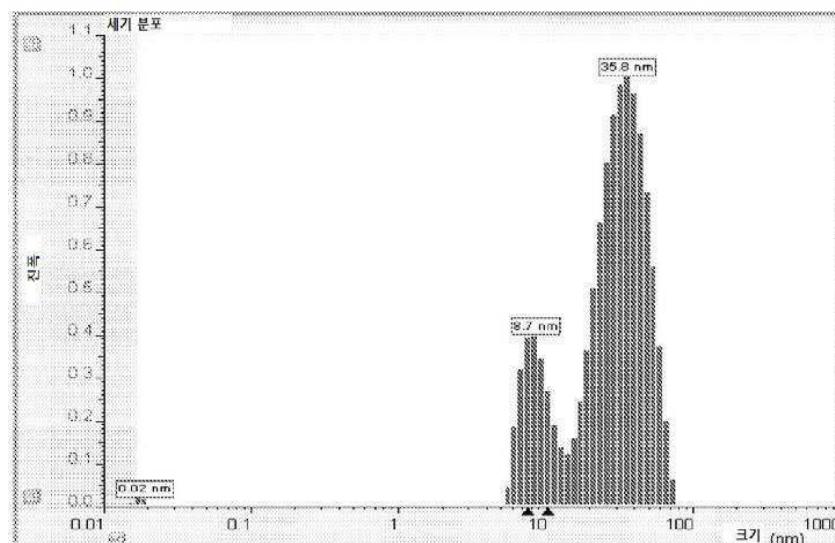
[0120] 본 발명이 그 구체예들을 들어 위에서 설명하고 있지만, 수 많은 변화들, 수정들 및 변경들이 본원에서 설명된 본 발명의 개념으로부터 벗어남이 없이 만들어 질 수 있음이 명백하다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구항들의 정신 및 넓은 범위에 속하는 이러한 변화들, 수정들 및 변경들을 포함하도록 의도된다.

## 도면

### 도면1



### 도면2



도면3

