



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0138294
(43) 공개일자 2013년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/16 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7018205
(22) 출원일자(국제) 2011년12월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/064318
(87) 국제공개번호 WO 2012/082576
국제공개일자 2012년06월21일
(30) 우선권주장
61/423,676 2010년12월16일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
존슨 마이클 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
갈러쉬 토마스 비
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

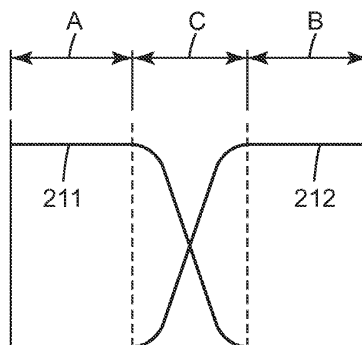
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 상호침투 중합체 층

(57) 요약

상호침투 중합체 층을 갖는 구조체가 개시된다. 상호침투 층(230)은 제1 성분(211)과 제2 성분(212)의 혼합물을 포함하며, 여기서, 제1 성분 및 제2 성분의 농도는 상호침투 층의 두께를 가로질러서 반비례로 변한다. 상호침투 표면 층들(210, 220) 및 상호침투 접합 층들(230) 둘 모두가 기재되어 있다. 상호침투 층의 형성 방법이 또한 개시된다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

코르바 게리 에이

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

세쓰 제이쉬리

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

쿠마르 칸타

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

특허청구의 범위

청구항 1

제1 성분을 포함하는 제1 층 및 제1 층과 일체형인 상호침투 층을 포함하는 용품으로서, 상호침투 층은 제1 성분과 제2 성분의 혼합물을 포함하며, 제1 성분 및 제2 성분의 농도는 상호침투 층의 두께를 가로질러서 연속적으로 그리고 반비례로 변하는 용품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상호침투 층의 두께는 10 나노미터 이상인 용품.

청구항 3

제2항에 있어서, 상호침투 네트워크의 두께는 제1 층의 두께의 80% 이하인 용품.

청구항 4

제3항에 있어서, 상호침투 층의 두께는 10 nm와 200 nm (종점 포함) 사이인 용품.

청구항 5

제4항에 있어서, 상호침투 층의 두께는 10 nm와 50 nm (종점 포함) 사이인 용품.

청구항 6

제4항에 있어서, 상호침투 층의 두께는 50 nm와 150 nm (종점 포함) 사이인 용품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상호침투 층은 상호침투 층의 두께 전체에 걸쳐 제1 성분 및 제2 성분을 포함하는 표면 층인 용품.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상호침투 층은 제1 층과 제2 성분을 포함하는 제2 층 사이에 배치된 접합 층인 용품.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2 층은 연속 층인 용품.

청구항 10

제8항에 있어서, 제2 층은 불연속 층인 용품.

청구항 11

제8항에 있어서, 제1 성분은 제2 층에 존재하지 않으며, 제2 성분은 제1 층에 존재하지 않는 용품.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 성분은 폴리우레탄을 포함하는 용품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 성분은 실리콘을 포함하는 용품.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 성분은 플루오르화된 용품.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 성분은 아크릴레이트를 포함하는 용품.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 성분은 실리카 나노입자를 포함하는 용품.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상호침투 층은 미세구조화된 용품.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 상호침투 중합체 층을 갖는 구조체에 관한 것이다. 상호침투 표면 층들 및 상호침투 접합 층들 둘 모두가 기재되어 있다. 상호침투 층의 형성 방법이 또한 개시된다.

발명의 내용

[0002] 간략하게는, 일 태양에서, 본 발명은 제1 성분을 포함하는 제1 층 및 제1 층과 일체형인 상호침투 층을 포함하는 용품을 제공한다. 상호침투 층은 제1 성분과 제2 성분의 혼합물을 포함하며, 여기서, 제1 성분 및 제2 성분의 농도는 상호침투 층의 두께를 가로질러서 반비례로 변한다.

[0003] 일부 실시 형태에서, 상호침투 층의 두께는 5 나노미터 이상이다. 일부 실시 형태에서, 상호침투 네트워크의 두께는 제1 층의 두께의 80% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 상호침투 층의 두께는 10 nm와 200 nm (중점 포함) 사이, 예를 들어 10 nm와 50 nm (중점 포함) 사이, 예를 들어 20 nm와 50 nm (중점 포함) 사이이다. 일부 실시 형태에서, 상호침투 층의 두께는 30 nm와 150 nm (중점 포함) 사이, 예를 들어 50 nm와 150 nm (중점 포함) 사이이다.

[0004] 일부 실시 형태에서, 상호침투 층은 표면 층이다. 일부 실시 형태에서, 제1 성분은 상호침투 층의 두께 전체에 걸쳐 존재한다.

[0005] 일부 실시 형태에서, 상호침투 층은 제1 층과 제2 성분을 포함하는 제2 층 사이에 배치된 접합 층이다. 일부 실시 형태에서, 제1 성분은 제2 층에 존재하지 않으며, 제2 성분은 제1 층에 존재하지 않는다.

[0006] 일부 실시 형태에서, 제1 성분은 폴리우레탄을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 성분은 실리콘을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 성분은 플루오르화된다. 일부 실시 형태에서, 제2 성분은 아크릴레이트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 성분은 실리카 나노입자를 포함한다.

[0007] 본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 또한 하기의 구체적인 내용에서 설명된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 하기의 상세한 설명과 특허청구범위로부터 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 종래 기술에 따른 예시적인 다층 용품을 도시한 도면.

도 2는 도 1의 종래 기술에 따른 예시적인 다층 용품의 접합 계면에서의 조성 프로파일을 도시한 도면.

도 3은 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 용품을 도시한 도면.

도 4는 도 3의 예시적인 다층 용품의 상호침투 접합 층을 가로지르는 조성 프로파일을 도시한 도면.

도 5는 실시예 1에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 6은 실시예 2-1에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 7은 실시예 2-3에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 8은 실시예 2-6에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 9는 5회의 라이너 재사용 후 실시예 4에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 10은 10회의 라이너 재사용 후 실시예 4에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 11은 15회의 라이너 재사용 후 실시예 4에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 12는 실시예 7에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

도 13은 실시예 16에 있어서 얻어진 원소 깊이 프로파일.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 일반적으로, 다층 용품은 매우 다양한 응용에서 사용된다. 예를 들어, 원하는 벌크(bulk) 특성, 예를 들어 기계적 강도, 광학적 특성 및 두께와, 원하는 표면 특성, 예를 들어 인쇄 수용성, 광학적 특성, 내환경성 등 이들 모두를 제공하는 단일 재료를 찾는 것은 흔히 어렵다. 전형적으로, 제1 층은 벌크 특성의 제공에 사용되는 반면, 제1 층에 접합된 제2 층은 원하는 표면 특성의 제공에 사용된다.
- [0010] 제2 층이 단지 바람직한 표면 특성을 부여하기 위하여 제공되는 응용에서, 가능한 한 얇은 층을 제공하는 것이 흔히 이점이 있다. 그러나, 용매로부터의 물은 용액의 코팅, 진공 침착, 및 스퍼터-코팅(sputter-coating)과 같은 많은 박층 제공 기술은 일반적으로 복잡하며, 상당한 비용을 부가한다. 게다가, 이들 기술은 인접 층 사이에 뚜렷한 불연속 계면을 생성하며, 이는 층상 구성의 접착성, 완전성 및 전체 성능을 손상시킬 수 있는 약한 경계부 계면으로 이어질 수 있다.
- [0011] 매우 다양한 방법이 제1 층과 제2 층의 조합, 예를 들어 코팅 및 라미네이트에 이용가능하지만, 제2 층으로부터의 제1 층의 바람직하지 못한 분리가 일반적인 문제로 남아 있다. 예를 들어 표면 처리제, 프라이머, 접착제 등의 이용을 비롯한 매우 다양한 기술을 이용하여 두 층 사이의 접합을 개선시켜 왔다. 그러나, 이러한 제품을 생성하는 원가 및 그 복잡성의 증가에 더하여, 이들 접근법은 특히 다른 재료들 사이에서, 예를 들어 고 표면 에너지 재료와 저 표면 에너지 재료 사이에서 불량한 접합을 여전히 생성할 수 있다.
- [0012] 본 발명자는 중합체 기재 상에 균일한 표면 층들을 적용할 수 있는 방법을 개발하였다. 일반적으로, 표면 층은 표면 층과 기재 둘 모두의 성분을 포함하는 상호침투 접합 층에 의해 기재에 강하게 접합된다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 무용매 방법이며, 진공의 사용을 필요로 하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 연속 웨브-기반의 공정들이 사용될 수 있다.
- [0013] 일부 실시 형태에서, 나노규모 두께의, 예를 들어 10 nm와 200 nm (중점 포함) 사이의 상호침투 층들이 얻어질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 더욱 얇은 층, 예를 들어 10 nm와 50 nm (중점 포함), 예를 들어 20 nm와 50 nm (중점 포함) 사이의 층이 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상호침투 층은 30 nm와 150 nm (중점 포함) 사이, 예를 들어 50 nm와 150 nm (중점 포함) 사이일 수 있다.
- [0014] 이들 상호침투 접합 층들의 추가의 특징은 조성이 접합 층을 가로질러서 두께의 함수로서 연속적으로 변한다는 것이다. 이 특징은 불연속 계면에서 일어날 수 있는 굴절률의 급격한 변화라기보다는 오히려 두께의 함수로서 굴절률이 연속적으로 변화하는 조성을 갖는 층으로 이어질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이 특징은 광학 영역에서 중요한 영향을 미친다.
- [0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "상호침투 중합체 네트워크"는 열경화 상호침투 중합체 네트워크 (흔히 문헌에서 단순히 상호침투 중합체 네트워크로 칭해짐), 열가소성 상호침투 중합체 네트워크, 및 위(pseudo) 상호침투 중합체 네트워크를 말한다. 전통적인 열경화 상호침투 중합체 네트워크는 2가지의 열경화 중합체를 포함하며, 예를 들어 열경화성 중합성 중합체 전구체를 열경화 필름 또는 코팅 상에 코팅함으로써 형성될 수 있다. 이와 유사하게, 열가소성 상호침투 중합체 네트워크는 2가지의 열가소성 중합체를 포함하며, 예를 들어 열가소성 중합성 중합체 전구체를 열가소성 필름 상에 코팅함으로써 형성될 수 있다. 위 상호침투 중합체 네트워크는 전형적으로 적어도 하나의 열가소성 중합체 및 적어도 하나의 열경화 중합체를 포함한다. 이러한 위 상호침투 중합체 네트워크는 예를 들어 열가소성 중합성 중합체 전구체를 열경화 필름에 코팅함으로써, 또는 예를 들어 열경화성 중합성 중합체 전구체를 열가소성 필름 상에 코팅함으로써 형성될 수 있다.
- [0016] 공지된 방법에 의해 만들어진 전형적인 다층 용품이 도 1에 예시되어 있다. 다층 용품(100)은 제1 층(110)이 제2 층(120)에 접합된 것으로 이루어진다. 일반적으로, 제1 층(110)과 제2 층(120) 사이의 계면(130)은 뚜렷하며, 이때 제1 층(110)에 포함되는 성분들로부터 제2 층(120)에 포함되는 성분들에 이르는 조성이 급격하게 계단식으로 변화한다.

[0017] 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 다층 용품이 도 2에 예시되어 있다. 다층 용품(200)은 제1 층(210)이 제2 층(220)에 접합된 것을 포함한다. 상호침투 접합 층(230)은 제1 층(210)과 제2 층(220) 사이에 형성된다. 상호침투 접합 층(230)은 제1 층(210)의 적어도 제1 성분(211) 및 제2 층(220)의 적어도 제2 성분(221)을 포함하는 상호침투 네트워크를 포함한다.

[0018] 계면(130)에서의 조성의 뚜렷한 변이와는 대조적으로, 상호침투 접합 층(230)의 경계부는 덜 특유하다. 도 3에 예시된 바와 같이, 선(212)으로 나타난 제1 성분(211)의 농도는 제1 층(210)의 벌크로부터 상호침투 접합 층(230)을 통하여 제2 층(220) 쪽으로 점진적으로 감소한다. 이와 유사하게, 선(222)으로 나타난 제2 성분(221)의 농도는 제2 층(220)의 벌크로부터 상호침투 접합 층(230)을 통하여 제1 층(210) 쪽으로 점진적으로 감소한다.

[0019] 도 3에 나타난 바와 같이, 제1 및 제2 성분의 농도는 접합 층을 가로질러서 연속적으로 그리고 반비례로 변하여, 조성이 또는 조성에 따라 변하는 특성, 예를 들어 굴절률이 급격하게 변화하지 않는다. 이와는 대조적으로, 조성의 급격한 변화는 도 1에 나타난 것과 같은 구조체에 있어서 단일 계면에서 생기거나, 또는 두 기재 사이의 별도의 접합 층을 이용한 시스템에 있어서 다수의 계면에서 생길 것이다.

[0020] 일부 실시 형태에서, 상호침투 층은 표면 층일 수 있다. 도 4에 예시된 바와 같이, 용품(300)은 제1 층(310) 및 상호침투 표면 층(340)을 포함한다. 상호침투 표면 층(340)은 제1 층(310)의 적어도 제1 성분(311) 및 적어도 제2 성분(321)을 포함하는 상호침투 네트워크를 포함한다. 이러한 표면 층의 형성 방법은 하기에 기재되어 있다. 일부 실시 형태에서, 도 4에 예시된 바와 같이, 제1 층(310)의 제1 성분(311)은 용품(300)의 노출된 표면(305)에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 노출된 표면(305)에서 제1 성분(311)이 없는 스킨(skin) 층이 있을 수 있다.

[0021] 실시예

[0022] [표 1]

재료의 요약

라이너	설명	공급원
A	독점적인, PET 필름 상의 UV-경화 실리콘 ("UV10")	씨피 필름즈, 인크. (CP Films, Inc.)
B	독점적인, PET 라이너 상의 실리콘 ("4HLK")	미쯔비시(Mitsubishi)
C	이축 배향된 폴리프로필렌(BOPP) 필름 상의 요오도늄-축매되는 UV-경화 실리콘	쓰리엠 컴퍼니 (3M Company)
D	폴리에스테르 테레프탈레이트(PET) 필름 상의 요오도늄-축매되는 UV-경화 플루오로실리콘	쓰리엠 컴퍼니
E	다중코팅지 상의 백금-축매되는 열-경화 플루오로실리콘	쓰리엠 컴퍼니
F	주석-축매되는 축합-경화 실리콘 ("T10")	씨피 필름즈, 인크.
G	PET 상의 비-피브릴화 PTFE-함유 코팅	본 명세서에 기재됨
H	PET 상의 피브릴화 PTFE-함유 코팅	본 명세서에 기재됨
I	PET 상의 피브릴화 PTFE-함유 코팅	본 명세서에 기재됨
J	아크릴 경질 코트,	본 명세서에 기재됨
K	친수성 나노실리카-함유 층	본 명세서에 기재됨

[0023]

[0024] 폴리우레탄 제조 절차. 폴리우레탄 전구체 혼합물은 6.0 g의 다작용성 아이소시아네이트 (데모두르(DEMODUR) N3300A, 바이엘 코퍼레이션(Bayer Corp.))를 7.2 g의 폴리에스테르 다이올 (케이-플렉스(K-FLEX) 188, 킹 인더스트리즈(King Industries))와 합하고, 스피드믹서(SPEEDMIXER; 미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플라크텍, 인크.(Flaktec, Inc.))를 이용하여 3450 rpm에서 15초 동안 혼합함으로써 제조하였다.

[0025] 이중-라이너 코팅 절차. 생성된 혼합물은 갭을 125 마이크로미터로 설정한 노치 바(notched bar) 코팅 장치를 이용하여 두 기재 사이에 코팅하였다. 상기 혼합물을 실온 조건 하에 최소 16시간 동안 경화시켰다. 그 후, 두 기재를 생성된 경화 폴리우레탄 필름으로부터 제거하였다.

[0026] 단일-라이너 코팅 절차. 생성된 혼합물은 갭을 125 마이크로미터로 설정한 노치 바 코팅 장치를 이용하여 기재 상에 코팅하였다. 상기 혼합물을 실온 조건 하에 최소 16시간 동안 경화시켰으며, 이때 상기 혼합물의 한 표면을 기재와 접촉시키고 반대쪽 표면을 공기에 노출시켰다. 그 후 기재를 생성된 경화 폴리우레탄 필름으로부터 제거하였다.

[0027] XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 절차. x선 광전자 분광법("XPS"는 화학적 분석을 위한 전자 분광법

(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis; "ESCA")으로도 알려짐)을 이용하여 필름의 표면을 조사하였다. XPS에서, 초점 x선 빔(focused x-ray beam)을 샘플에 조사하여 광전자를 생성하고, 그 후 이를 그 에너지 및 강도에 대하여 특성화한다. 광전자의 에너지는 특정 원소 및 그의 화학적 상태에 특유하다. XPS는 시편 표면에서 최외층 3 내지 10 나노미터("nm")에 대한 분석을 제공한다. 이것은 수소 및 헬륨을 제외한 주기율표의 모든 원소에 대해 잘 감응하며, 대부분의 화학종에 대해 검출 한계는 0.1 내지 1 원자% 농도 범위이다. 모든 스펙트럼을 PHI 베르사프로브(VersaProbe) 5000™ XPS 시스템 (미국 미네소타주 철퍼슨 소재의 울백-피에이치아이 인크.(Ulvac-PHI Inc.))을 사용하여 취하였는데, 상기 시스템에서는 단색 알루미늄 K-알파 x선 여기원 및 일정 통과 에너지 모드로 작동하는 반구형 전자 에너지 분석기가 이용된다. 분석 동안 상기 기기의 진공 챔버에서의 기저 압력(base pressure)은 모든 분석에 있어서 대략 2×10^{-6} 파스칼("Pa")로 측정되었다.

[0028] 생성된 상기 깊이 프로파일에 있어서 각각의 단계에서 조사 모드로 광전자 방출 스펙트럼을 기록하였다. 이들 조사 스펙트럼은 데이터 포인트당 채류 시간을 100 밀리초("ms")로 한 상태로 데이터 포인트당 117.4 전자 볼트("eV") 통과 에너지 및 단계당 0.50 eV를 이용하여 0 내지 1200 eV의 접합 에너지에 대하여 취하였다. 모든 스펙트럼은 $\pm 20^\circ$ 입체 수용각을 이용하여 샘플 표면에 대하여 측정된 45° 광전자 수집각(이륙각)을 이용하여 기록하였다. 알루미늄 K-알파 x선 공급원을 50 와트의 전력으로 작동시켰는데, 이는 분석되는 각각의 샘플에서 200 마이크로미터("um") 직경의 x선 빔을 발생시켰다.

[0029] 울백-피에이치아이 모델 #06-C60 C₆₀⁺("C60+") 이온 건(ion gun)을 이용하여 표면을 순차적으로 스퍼터 에칭하고 적절한 XPS 스펙트럼을 기록함으로써 각각의 샘플에서 원소 깊이 프로파일을 얻었다. 이 과정을 다수회 반복함으로써 프로파일 (농도 대 스퍼터링 시간)을 생성하였다. 스퍼터링 시간은 제거한 재료의 두께에 직접적으로 관련되기 때문에, 프로파일은 깊이와 관련된 샘플의 원소 조성을 나타낸다. 모든 C60+ 깊이 프로파일은 빔 래스터 영역(Beam Raster Area)을 3 밀리미터("mm") $\times$ 3 mm로 하여 10,000 전자 볼트("KeV") 일차 빔 에너지 및 10 나노암페어("nA") 빔 전류를 이용하여 취하였다. 샘플 표면에 대하여 측정된 18° 입사각으로 C60+ 이온 건을 장착하였다. C60+ 에칭 속도는 규소 웨이퍼 상에 침착시킨 100 nm PMMA 박막에서 측정할 때 10 nm/분이었다.

[0030] 실시예 1(EX-1). 폴리우레탄 전구체 혼합물을 폴리우레탄 제조 절차에 따라 제조하고, 이중-라이너 코팅 절차에 따라 라이너-A의 두 샘플 사이에 코팅하였다. 각각의 라이너 샘플의 실리콘-코팅된 표면이 경화 동안 상기 혼합물과 접촉하도록 상기 샘플들을 정렬하였다.

[0031] 라이너들을 제거한 후, 원소 깊이 프로파일을 XPS 절차에 따라 얻었다. 질소("N") 및 규소("Si")의 원자 농도를 스퍼터링 시간에 대하여 도시하였으며, 이는 도 5에 나타난 바와 같았다. 질소는 우레탄의 특징적인 성분인 반면, 규소는 실리콘 이형체의 특징적인 성분이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 폴리우레탄 및 실리콘 둘 모두를 함유하는 상호침투 중합체 층은 실시예 1의 표면으로부터(즉, 에칭 시간 = 0초) 약 20 nm의 깊이까지(120초의 에칭 시간) 연장한다. 질소의 표면 농도는 5.6 원자%였다.

[0032] 실시예 2-1 내지 실시예 2-7. 폴리우레탄의 경화속도를 증가하는 양의 다이부틸 주석 다이라우레이트 촉매(답코(DABCO) T12, 에어 프로덕츠 인크.(Air Products, Inc.))의 첨가에 의해 가속화한 것을 제외하고는 폴리우레탄 제조 절차에 따라 혼합물을 제조하였다. 샘플들은 EX 2-N으로 식별하며, 여기서, N은 첨가한 다이부틸 주석 다이라우레이트 촉매의 드롭수(the number of drops)와 동일하다. 각각의 드롭은 약 0.03 g의 촉매를 함유하였다. 따라서, 예를 들어 EX 2-1은 1 드롭(약 0.03 g)의 촉매를 함유하는 반면, EX 2-7은 7 드롭(약 0.21 g)의 촉매를 함유하였다.

[0033] 실시예 EX 2-1 내지 실시예 EX 2-6의 조성물을 사용하여 만든 필름을 이중-라이너 코팅 절차에 따라 라이너-A의 두 샘플 사이에 코팅하였다. XPS 스펙트럼을 C60+ 스퍼터링 시간의 함수로서 수집하였다. 각각의 경우, 질소 및 규소 프로파일은 필름의 표면으로부터 약 15 내지 20 nm의 깊이까지 연장하는 상호침투 표면 층을 나타낸다. 10 nm 및 100 nm의 깊이에서의 상호침투 층 표면 상의 질소 원자%가 표 2에 요약되어 있다. 실시예 EX 2-1, 실시예 2-3, 및 실시예 2-6의 깊이 프로파일이 각각 도 6, 도 7 및 도 8에 예시되어 있다. 실시예 EX 2-7은 너무 빠르게 경화되어서 이것은 코팅할 수 없었으며, 어떠한 필름도 생성할 수 없었다.

[0034] [표 2]

촉매 농도의 함수로서의 상호침투 접합 층 두께

실시에	촉매		규소 깊이		N의 원자%			깊이 프로파일
	드롭	(g)	에칭 시간 (s)	(nm)	표면	10 nm	100 nm	
EX-1	0	0	120	20	5.6	8.7	9.5	도 5
EX 2-1	1	0.03	90	15	5.5	7.3	8.5	도 6
EX 2-2	2	0.06	90	15	4.1	7.9	9.1	--
EX 2-3	3	0.09	130	22	4.4	7.2	8.9	도 7
EX 2-4	4	0.12	120	20	4.1	7.9	8.9	--
EX 2-5	5	0.15	120	20	7.4	8.4	9.0	--
EX 2-6	6	0.18	90	15	4.7	6.6	8.9	도 8

[0035]

[0036]

실시에 3. 우레탄을 단일-라이너 코팅 절차에 따라 단지 하나의 라이너-A 기재 상에 캐스팅하고 이때 다른 표면은 경화시키는 동안 공기에 노출시키는 것을 제외하고는, 실시에 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)과 동일한 방식으로 폴리우레탄 필름을 제조하고 분석하였다. 스퍼터링 시간의 함수로서의 XPS 스펙트럼은, 규소가 공기-노출된 표면 상에 존재하지 않으며 상호침투 접합 층은 실리콘 이형재와 접촉한 상태로 경화된 표면 근처에서 형성되었음을 나타냈다. 상호침투 층은 약 10 내지 20 nm의 깊이 (약 90 내지 120초의 스퍼터링 시간)까지 규소를 함유하였으며, 이때 표면 질소 원자 함량은 5.1%였다.

[0037]

실시에 4. 일련의 폴리우레탄 필름을 실시에 EX 2-1에 대하여 사용한 절차에 따라 제조하였다. 총 17개의 폴리우레탄 필름을 이중-라이너 코팅 절차에 따라 제조하였다. 제1 샘플의 제조에 사용한 동일한 2개의 라이너-A 기재를 각각의 후속 샘플에 재사용하였다. 표면 조성 및 깊이 프로파일을 5회 재사용 (도 9), 10회 재사용 (도 10) 및 15회 재사용 (도 11) 한 후의 폴리우레탄 필름에 대하여 측정하였다.

[0038]

도 9 및 도 10을 참조하면, 규소 농도는 두께가 15 내지 20 nm이고 5번째의 재사용 후 표면에서 질소가 5.9 원자%인 상호침투 표면 층을 나타냈다. 10번째 재사용 후, 두께가 10-15 nm이고 표면에서의 질소가 8.8 원자%인 상호침투 표면 층이 검출되었다. 15회의 재사용에 의하면 (도 11 참조), 표면에서 질소의 부재 및 규소 함량에서의 스파이크에 의해 나타나는 바와 같이 폴리우레탄 필름 표면으로의 대규모 실리콘 이전이 있었다. 17번째 재사용에 의하면, 너무나 많은 실리콘이 이전의 재사용에 의해 라이너-A 기재로부터 제거되어서 우레탄을 라이너-A의 벗겨진 PET 기재로부터 박리할 수 없었다.

[0039]

실시에 5 내지 실시에 8, 및 비교예 CE-1.

[0040]

표 3에 요약된 바와 같이, 라이너-A 기재들 중 하나를 라이너-B, -C, -D, 또는 -E로 대체한 것을 제외하고는 실시에 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)에 이용한 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 라이너를 제거하고, 경화 폴리우레탄 필름의 노출 표면을 XPS 절차에 따라 분석하였다. 표 3에 요약된 바와 같이, 상호침투 층은 우레탄 (질소 프로파일로 나타내어진 바와 같음) 및 이형재 (Ex. 5 및 Ex-6에 있어서의 규소 프로파일; 및 Ex. 7 및 8의 규소 및 불소 프로파일로 나타내어진 바와 같음) 둘 모두를 함유하였다. 질소, 규소 및 불소에 있어서의 Ex. 7의 깊이 프로파일이 도 12에 예시되어 있다.

[0041]

[표 3]

실시에 5 내지 실시에 8 및 비교예 CE-1의 요약

	라이너	이형	시간 (s)	깊이 (nm)	N의 원자%		
					계면활성제의 유형	10 nm	100 nm
5	B	독점적인 구매가능한 실리콘 라이너	130-150	20-25	5.6	7.0	8.5
6	C	요오도늄-촉매되는 UV-경화 실리콘	130-150	25-30	5.6	6.4	8.2
7	d	요오도늄-촉매되는 UV-경화 플루오로실리콘	280-300	45-50	0.5	2.0	8.8
8	E	백금-촉매되는 열-경화 플루오로실리콘	130-150	25-30	6.9	11.0	13.0

[0042]

[0043]

주석-촉매되는 촉합-경화 실리콘, 라이너-F를 이용하여 CE-1의 4개의 샘플을 제조하고, XPS 스펙트럼을 수집하였다. 3개의 샘플은 외부 150 nm에서 규소가 없음을 나타냈다. 하나의 샘플은 약간의 규소를 나타냈지만, 이는 단지 2 내지 5 nm의 깊이까지였다. 주석은 우레탄용의 공지된 촉매인 반면, 백금 및 요오도늄은 그렇지 않다. 실리콘 중 주석의 존재는 우레탄의 경화를 가속화시켜 상호침투 네트워크의 형성을 방지했을 수 있으며, 이는 상기에 기재된 Ex. 2-7에서 많은 주석 촉매에 대한 부가 효과와 유사하다.

[0044] 실시예 9. 이중-라이너 코팅 절차에서 라이너-A 기재들 중 하나를 50 마이크로미터 두께의 이축 배향 폴리프로필렌(BOPP) 필름으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)에 이용한 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. BOPP 필름을 제거하고, 경화 폴리우레탄 필름의 노출 표면을 XPS 절차에 따라 분석하였다. 50 내지 60 nm 두께 (250 내지 300초의 에칭 시간)의 상호침투 표면 층이 형성되었다. 상호침투 층은 우레탄 (질소 프로파일로 나타내어진 바와 같음) 및 탄화수소 (탄소 프로파일로 나타내어진 바와 같음) 둘 모두를 함유하였다.

[0045] 비교예 2. 이중-라이너 코팅 절차에서 라이너-A 기재들 중 하나를 50 마이크로미터 두께의 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 필름으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)에 이용한 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. HDPE 필름을 제거하고, 경화 폴리우레탄 필름의 노출 표면을 XPS 절차에 따라 분석하였다. 상호침투 표면 층의 증거가 전혀 없었다. 비결정성 실리콘 및 BOPP 재료와는 달리, HDPE는 결정성이다.

[0046] 실시예 10. 몇 드롭의 비-경화 실리콘 유체(BYK-331)를 폴리카르보네이트 필름의 표면에 적용하였다. 상기 표면을 와이핑하여 실리콘 유체의 균일한 박층을 제공하였다. 그 후, 이중-라이너 코팅 절차에서 라이너-A 기재들 중 하나를 실리콘 유체-코팅된 폴리카르보네이트 필름으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)에 이용한 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 폴리카르보네이트 필름을 제거하고, 경화 폴리우레탄 필름의 노출 표면을 XPS 절차에 따라 분석하였다. 우레탄 및 실리콘 둘 모두를 포함하는 20 내지 30 nm 두께 (80 내지 110초의 에칭 시간)의 상호침투 표면 층이 검출되었다.

[0047] 실시예 11 내지 실시예 13. 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴의 중합체 (미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)로부터 THV200으로 입수가 가능한 32 중량% 고형물의 플루오로중합체 라텍스) (900 g)를 352.9 g의 테트라플루오로에틸렌 단일중합체 (다이네온 엘엘씨로부터 PTFE 5032로 입수가 가능한 20.4 중량% 고형물의 수성 분산물)와 블렌딩하였다. 블렌드 비는 고형물 함량을 기준으로 80:20 (중량%)이었다. 상기 라텍스 블렌드 (1252.9 g)를 MgCl₂-6H₂O 용액 (2500 g의 탈이온수 중 60 g의 MgCl₂)으로 응고시키고, 고온수(70℃.)로 세척하고, 130℃에서 16시간 동안 건조시켰다.

[0048] 후속적으로, 건조 플루오로중합체 블렌드(10 g)를 실온에서 진탕시킴으로써 MEK 용매 (190 g) 중에 5 중량%로 용해시켰다. 제조된 플루오로중합체 분산액을 5 중량%의 메탄올 중 3-(2 아미노에틸) 아미노프로필트라이메톡시실란과 합하였다. 플루오로중합체 블렌드 함량 대 아미노실란의 비 (중량%)는 95:5였다.

[0049] 생성된 코팅 용액을 3번 마이어(Meyer) 바를 이용하여 보통의 PET 필름 상에 코팅하였다. 상기 물질을 통상적인 공기 부양 오븐에서 건조시키고, 후속적으로, 생성된 코팅을 120℃에서 10분 동안 오븐 내에 두었다. 그 결과는 라이너 G로 식별되는 비피브릴화 플루오로중합체 코팅된 PET 필름이었다.

[0050] 라이너 G의 플루오로중합체 코팅을 종이 타월로 버핑시켰다(buffed). 이는 라이너 H로 식별되는 피브릴화 플루오로중합체 샘플로 이어졌다. 이 과정을 더욱 낮은 플루오로중합체 코트 중량을 이용하여 반복하였다. 생성된 피브릴화 플루오로중합체 샘플은 라이너 I로 식별된다.

[0051] 표 4에 요약된 바와 같이, 라이너-A 기재들 중 하나를 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함하는 기재로 대체한 것을 제외하고는 실시예 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)에 이용한 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. PTFE-함유 기재를 제거하고, 경화 폴리우레탄 필름의 표면을 XPS 절차에 따라 분석하였다. 표 4에 요약된 바와 같이, 각각의 경우에 우레탄 (질소 농도로 나타내어지는 바와 같음) 및 PTFE (불소 농도로 나타내어지는 바와 같음) 둘 모두를 포함하는 표면 층이 검출되었다.

[0052] [표 4]

실시예 11 내지 실시예 13의 요약.

실시예	라이너	플루오로중합체	시간 (s)	깊이 (nm)	질소의 원자%		
					계면활성제의 유형	10 nm	100 nm
11	G	비-피브릴화	80-100	15-20	7.4	7.5	9.0
12	h	피브릴화	400-425	65-70	3.6	6.8	9.0
13	I	피브릴화	300-325	45-50	7.1	7.4	9.2

[0053]

[0054] 실시예 14. 라이너 J의 제조. 고형물 함량이 60 중량%인 50:50의 에틸 아세테이트/헵탄의 블렌드 중 50/50/0.4의 단량체 비의 아이소스테아릴 아크릴레이트 (오사카 오가닉 케미칼 인더스트리 리미티드(Osaka Organic Chemical Industry Ltd.)로부터의 NK 에스테르 ISA), 스테아릴 아크릴레이트 (NK 에스테르 STA) 및 에베크릴(EBECRYL) P36 광개시제 (아크릴레이트화된(acrylated) 벤조페논 유도체, 다이스-유씨비 컴퍼니, 리미티

드(Daice-UCB Co., Ltd))를 충전시킴으로써 아크릴 경질 코트를 제조하였다. 그 후, 0.3부의 개시제 V-601(2, 2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트))을 충전시키고, 이어서 용기 중 내용물을 질소 가스로 10분 동안 퍼징하였다. 상기 용기를 밀봉하고, 50℃로 유지한 회전식 항온조 내에 두었다. 반응은 24시간 동안 계속되었다.

[0055] 이중-라이너 코팅 절차에서 라이너-A 기재들 중 하나를 아크릴 중합체 경질 코트로 코팅된 PET 필름 (라이너 J)으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)에 이용한 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 라이너 J를 제거하고, 경화 폴리우레탄 필름의 노출 표면을 XPS 절차에 따라 분석하였다. 우레탄 (질소 농도로 나타내어지는 바와 같음) 및 아크릴레이트 (산소 농도로 나타내어지는 바와 같음) 둘 모두를 포함하는 30 내지 35 nm 두께의 상호침투 표면 층이 검출되었다.

[0056] 실시예 15. 라이너 K의 제조. 둥근 바닥 플라스크에서 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 구매가능한 1195 g의 날코(NALCO) 2327 실리카 졸(pH가 9.3인, 콜로이드성 실리카 입자의 암모늄 이온-안정화 분산물, 40%의 고형물, 평균 입자 직경은 20 나노미터임); 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co)로부터 구매가능한 118 g의 N,N-다이메틸 아크릴아미드; 알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 구매가능한 120 g의 3-(트라이메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 커플링제; 및 761 g의 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 (SR444 - 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 사토머 컴퍼니(SARTOMER COMPANY))를 혼합하였다. 후속적으로, 상기 둥근 바닥 플라스크를, 조 온도가 55℃로 설정된, 스위스 플라닐 소재의 부히 래보러토리 아게(Buchi Laboratory AG)로부터 구매가능한 부히 R152 로타베이퍼(Rotavapor)의 진공 라인에 장착하였다. 50%의 탈이온수/50%의 동결 방지제의 냉동 혼합물을 냉각 코일을 통하여 세순환시켰다. 증류 속도가 5 드롭/분 미만으로 감소될 때까지(약 2시간), 3.33 kPa(25 Torr)의 감압에서 휘발성 성분들을 제거하였다. 생성된 재료(1464 그램)는 N,N-다이메틸 아크릴아미드 및 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 단량체의 혼합물 중 아크릴화 실리카 입자의 투명한 액체 분산물(세라머(ceramer) 조성물)이었다. 이 혼합물에 1282 g의 아이소프로판올, 87 g의 물, 29 g의 티누빈(TINUVIN) 292 장해 아민, 및 36 g의 이르가큐어(IRGACURE) 184 광개시제를 첨가하였다. 최종 조성물은 약 50%의 고형물을 함유하였으며, 이는 외관상 호박색 내지는 탁하다.

[0057] 생성된 조성물을 3번 와이어 권취 바(미국 뉴욕 웹스터 소재의 알.디.에스.(R.D.S.))를 이용하여 라이너 J 상에 코팅하였다. 자외(UV) 방사선 에너지 밀도가 164 mJ/cm²인 퓨전 시스템 코포레이션(Fusion System Corporation)에 의해 제조된 고압 수은 램프(H형)를 사용하여 코팅 필름을 경화시켜, 이형 라이너 필름 상에 경화된 하드코트를 제공하였으며, 이를 라이너-K로 식별하였다.

[0058] 이중-라이너 코팅 절차에서 라이너-A 기재들 중 하나를 라이너 K로 대체한 것을 제외하고는 실시예 EX 2-1 (1 드롭의 촉매)에 이용한 절차에 따라 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 라이너 K를 제거하여 경화 폴리우레탄 필름에 접합된 나노실리카-함유 아크릴 중합체를 남겼다. 생성된 용품은 3개의 특유한 영역을 나타냈다.

[0059] 최외측 층은 실리카 나노입자를 포함하는 아크릴 하드코트였으며, 이는 하드코트의 적어도 일부분의 우레탄 필름으로의 벌크 이전을 나타내는 것이었다. 순수 폴리우레탄 지지 층이 또한 존재하였다. 이들 층 사이에서, 우레탄 및 실리카-함유 하드코트 둘 모두를 함유하는 상호침투 접합 층이 검출되었다.

[0060] 최외측 층을 Ar+로 에칭한 것 - 상호침투 층 및 우레탄 층을 C60+으로 에칭함 - 을 제외하고는 XPS 절차에 따라 샘플을 분석하였다. 우레탄 (질소 농도로 나타내어지는 바와 같음), 아크릴레이트 (산소 농도로 나타내어지는 바와 같음) 및 실리카 (규소 농도로 나타내어지는 바와 같음)를 포함하는 150 nm 두께(10,000 내지 11,000초의 에칭 시간)의 상호침투 접합 층이 검출되었다. 상호침투 접합 층은 나노실리카-함유 아크릴레이트 중합체의 표면 층과 폴리우레탄 사이에 위치하였다. 표면 층은 검출가능한 질소를 전혀 함유하지 않았으며, 이는 우레탄이 나노실리카-함유 아크릴 중합체 층의 최외측 표면에 존재하지 않음을 나타내는 것이었다.

[0061] 실시예 16. 2부분(two-part), 메르캅탄-경화 에폭시 접착제(쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능한 DP100)를 폴리우레탄 전구체 혼합물 대신 사용하여 이중-라이너 코팅 절차에 따른 샘플을 제조하였다. 기재들은 둘 모두 라이너-A였다. 에폭시를 하룻밤 경화시키고, 그 후 라이너-A를 제거하고, 에폭시 필름의 노출된 표면을 분석하였다. 도 13에 예시된 바와 같이, 우레탄 (질소 농도로 나타내어지는 바와 같음) 및 에폭시 (메르캅탄 경화제로부터의 황의 농도로 나타내어지는 바와 같음) 둘 모두를 포함하는 23 내지 30 nm 두께의 상호침투 표면 층이 검출되었다.

[0062] 실시예 17. 미세구조화된 상호침투 중합체 층.

[0063] 일 면은 저밀도 폴리에틸렌으로 그리고 다른 면은 고밀도 폴리에틸렌으로 코팅된 다중코팅 크래프트지를 이용하여 미세구조화 라이너를 제조하였다. 이 기재를 주석 비함유 실리콘 이형제로 코팅하였다. 국제특허 공개 WO

2009/131792 A1호에 따라 깊이가 25 마이크로미터이고 피치가 192 마이크로미터인 피라미드 구조체들의 패턴이 제공되도록 샘플을 엠보싱하였다.

[0064] 13.4 g의 다작용성 아이소시아네이트(데모두르 N3300A), 15.0 g의 폴리에스테르 다이올(케이-플렉스 188), 1.25 g의 안료 분산물(케이-플렉스 188 폴리에스테르 다이올에 분산된 10 중량%의 카본 블랙), 및 0.035 g의 다이부틸 주석 다이라우레이트 촉매(답코 T12)를 합하여 폴리우레탄 전구체 혼합물을 제조하였다. 기재들 중 하나로서 미세구조화된 실리콘-코팅 이형 라이너를 사용하여 이중-라이너 코팅 절차에 따라 경화 폴리우레탄 필름들을 제조하였다. 생성된 경화 폴리우레탄 필름은 라이너의 미세구조 특징부에 상응하는 미세구조화된 표면을 가졌다. 우레탄 필름의 미세구조화된 표면을 XPS 절차를 이용하여 분석하여 상호침투 표면 층의 존재를 식별하였다. 데이터

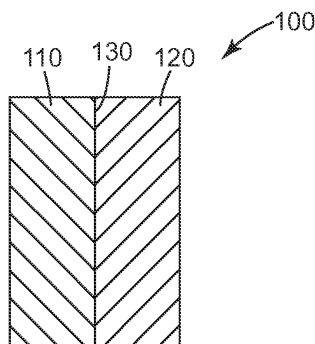
[0065] 비교예 3. 다양한 기재 상에 폴리우레탄 전구체를 캐스팅하고 기재와 접촉한 상태로 우레탄을 경화시킴으로써 전술한 예들을 제조하였다. 상기에 예시된 바와 같이, 상호침투 접합 층이 형성되었다. 비교를 위하여, 열가소성, 폴리에스테르-기반 폴리우레탄 중합체 (헌츠맨(Huntsman)으로부터의 A65)를 평가하였다. 중합체성 폴리우레탄을 240℃의 진공 오븐에서 용융시키고, 노치 바 코팅기를 이용하여 2개의 주석 비함유 실리콘 코팅 이형 라이너(미츠이 플라스틱스(Mitsui Plastics)로부터의 세라필(CERAPEEL) WD/WHF) 사이에 적용하였다. 핫플레이트(hot plate)를 코팅기의 베드(bed) 아래에 놓고 최고 설정치로 켜서, 상기 베드를 가열한 후 필름을 캐스팅하였다. 생성된 샘플을 XPS 절차를 이용하여 분석하였다. 두께가 단지 6 내지 8 nm인 표면 실리콘 층이 검출되었다. 이 층은 1.7 원자% 미만의 질소를 함유하였다. 10 nm 미만의 두께 및 낮은 원자%의 질소 둘 모두는 나노규모의 상호침투 층의 결여를 나타낸다.

[0066] 본 발명의 다양한 용품을 매우 다양한 응용에서 사용할 수 있다. 상호침투 중합체 네트워크 계면의 존재는 계면 접착성 개선 및/또는 제어, 지문 방지, 및 특정의 특성 최적화를 위한 표면 에너지 변경을 비롯하여 다수의 분야에 적용될 수 있다. 본 발명의 다양한 공정에 의해 생성된 박층들의 이용은, 더욱 두꺼운 표면 층들을 적용하는 것과 결부된 재정상의 불리한 점 및 재료 특성상의 불리한 점 없이 표면 특성들이 맞춰지게 한다. 상호침투 중합체 네트워크 계면의 존재는 또한 렌즈, 마이크로렌즈, 눈부심 방지 응용, 도광체 코어용의 가요성 피복 저굴절률 스킨(skin), 더욱 높은 투과율의 광학적 라미네이트, 경사 굴절률 렌즈(gradient indexed lens) 등에 적합한 원하는 광학적 특성을 성취하는 데 사용될 수 있다. 다른 잠재적인 응용은 예를 들어 태양 전지, 광학 디스플레이 및 안과적 응용을 포함한다.

[0067] 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.

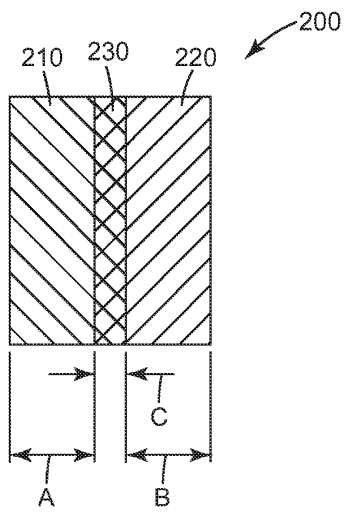
도면

도면1

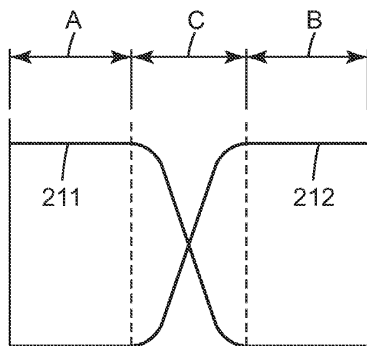


종래 기술

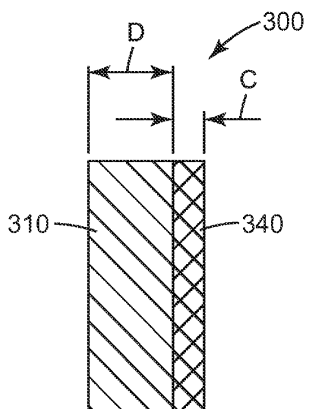
도면2



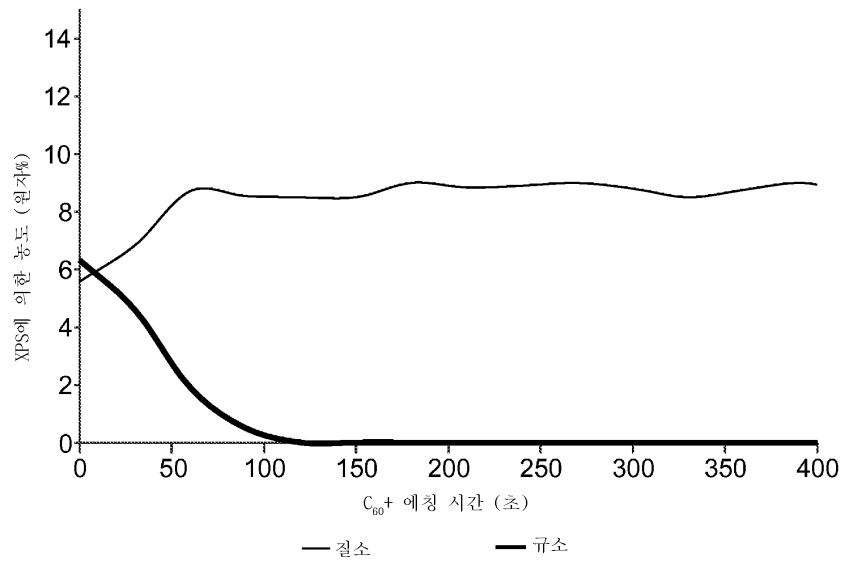
도면3



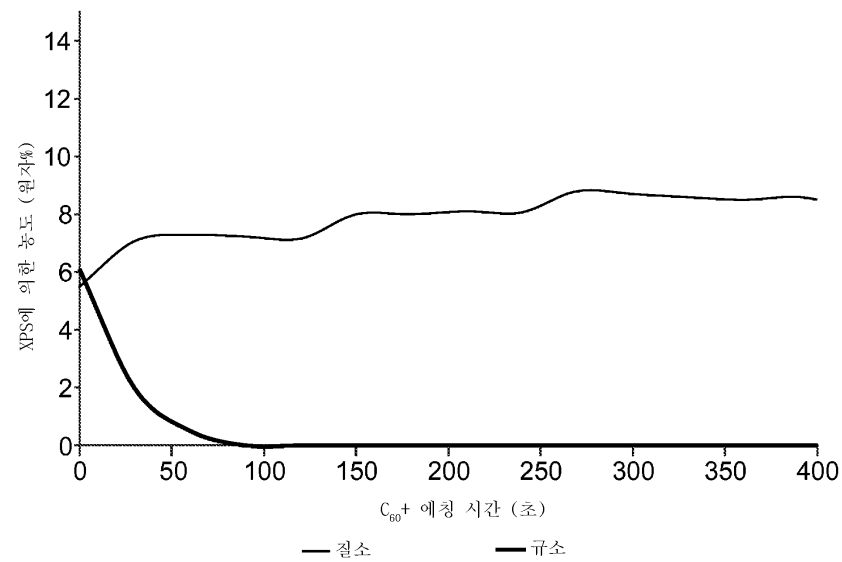
도면4



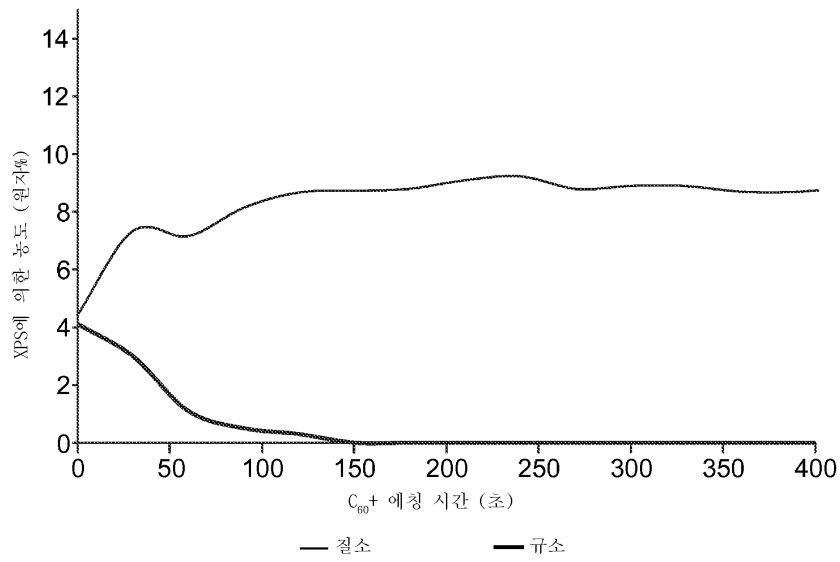
도면5



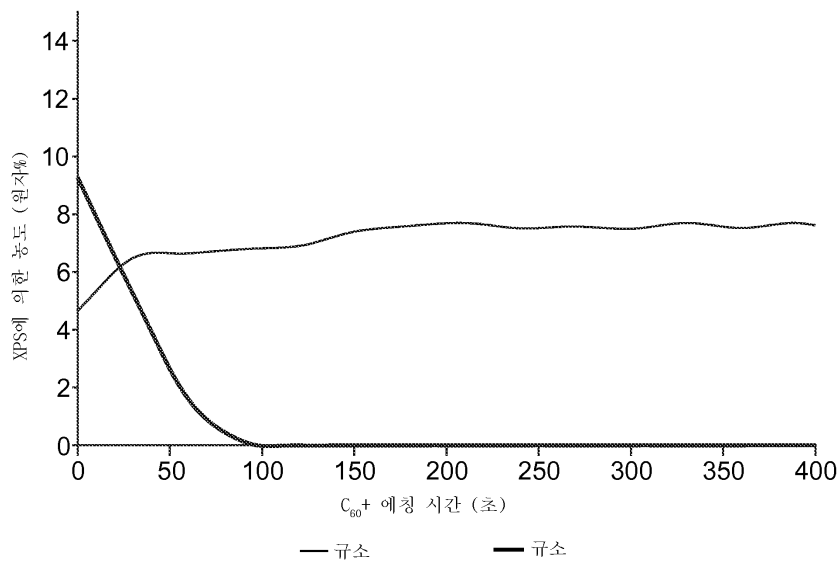
도면6



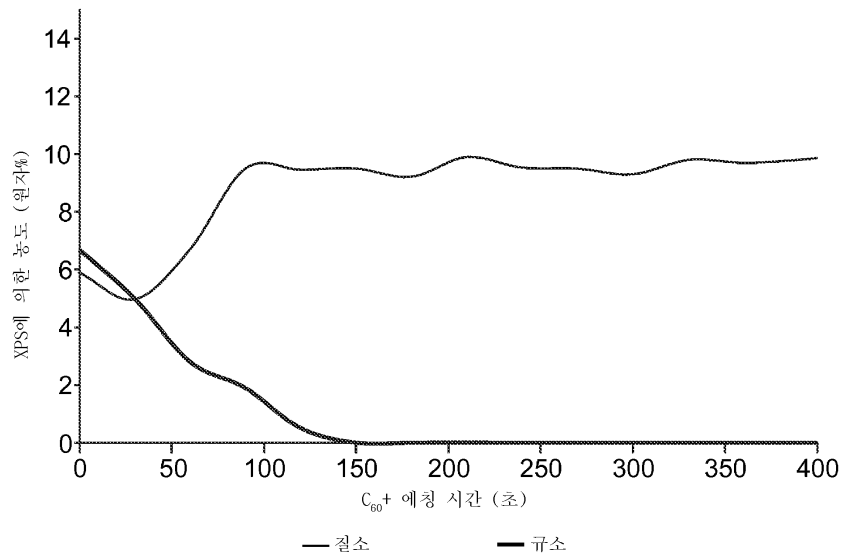
도면7



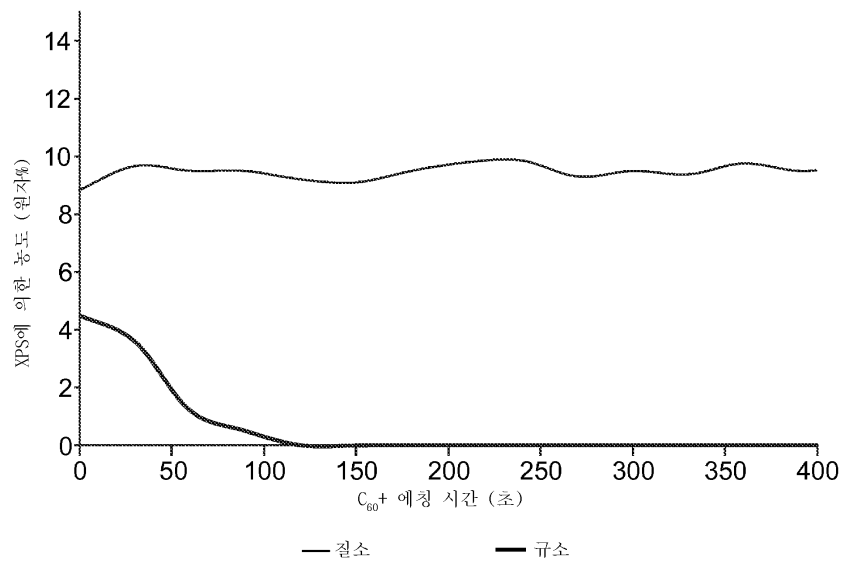
도면8



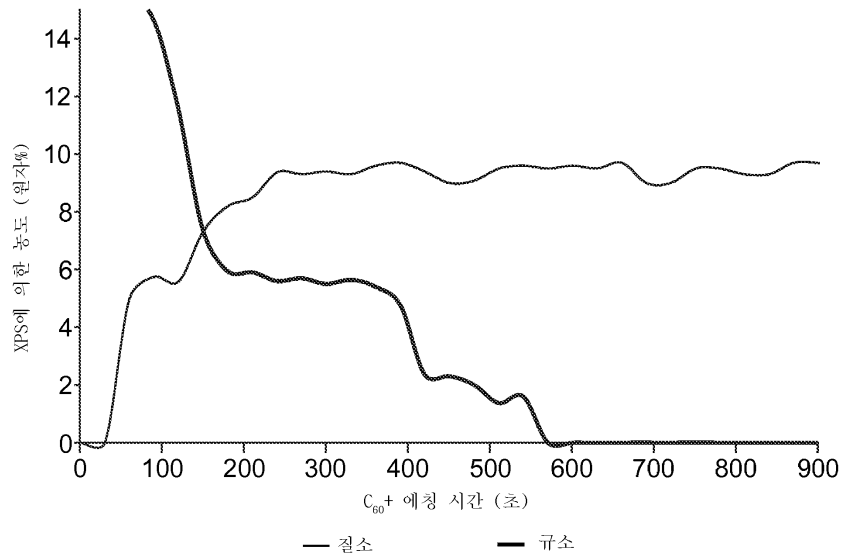
도면9



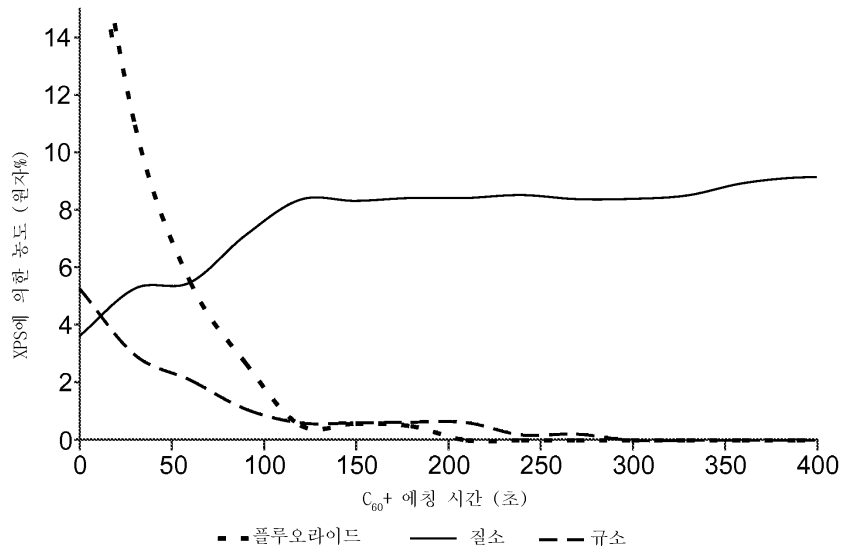
도면10



도면11



도면12



도면13

