



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년11월25일  
 (11) 등록번호 10-1679895  
 (24) 등록일자 2016년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08J 9/28 (2006.01) C08K 9/00 (2006.01)  
 C08L 33/06 (2006.01) F26B 13/10 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7026821  
 (22) 출원일자(국제) 2010년03월26일  
 심사청구일자 2015년02월27일  
 (85) 번역문제출일자 2011년11월10일  
 (65) 공개번호 10-2012-0001801  
 (43) 공개일자 2012년01월04일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/028777  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/120468  
 국제공개일자 2010년10월21일  
 (30) 우선권주장  
 61/169,429 2009년04월15일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2003034778 A\*  
 JP2008212832 A\*  
 JP2009503226 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터  
 (72) 발명자  
**콜브 윌리엄 블레이크**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
**하오 엔카이**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**양영준, 김영**

전체 청구항 수 : 총 3 항

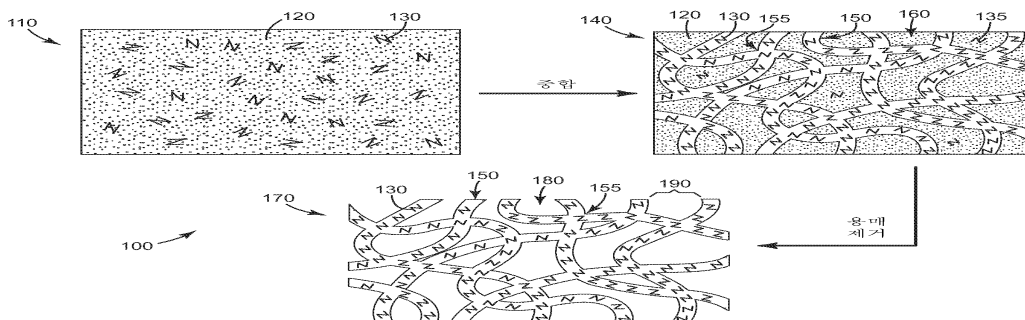
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **나노공극형 물품을 위한 방법 및 장치**

**(57) 요약**

나노공극형 물품, 나노공극형 코팅 및 저 굴절률 코팅을 제조하기 위한 방법 및 장치가 개시된다. 본 방법은 용매 중 중합성 물질의 제1 용액을 제공하는 단계; 제2 용액으로 충전된 복수의 나노공극을 포함하는 불용성 중합체 매트릭스와, 제2 용액을 포함하는 조성물이 형성되도록 중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합시키는 단계; 및 제2 용액으로부터 대부분의 용매를 제거하는 단계를 포함한다. 본 방법을 위한 장치가 또한 개시되며, 이는 웨브라인, 코팅 섹션, 부분 중합 섹션 및 용매 제거 섹션을 포함한다.

**대표도**



(72) 발명자

**콜브 브란트 유**

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

**필립스 데이비드 엘**

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

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

용매 중 중합성 물질을 포함하는 제1 용액 - 여기서, 제1 용액은 추가로 나노 입자를 포함함 - 을 기재 상에 코팅하는 단계;

하나 이상의 발광 다이오드(LED)에 의해 생성된 자외(UV) 방사선으로 제1 용액을 조사하여 중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합시켜 복수의 나노공극 및 중합성 물질이 고갈된 제2 용액 - 복수의 나노공극은 제2 용액으로 충전되고, 상기 나노 입자의 적어도 일부는 적어도 부분적으로 중합시키는 단계 동안 불용성 중합체 매트릭스에 결합됨 - 과 이중연속성인 불용성 중합체 매트릭스를 형성하는 단계; 및

제2 용액으로부터 용매의 일부를 제거하는 단계를 포함하는, 나노공극형 코팅을 제조하는 방법.

**청구항 3**

자외(UV) 방사선 경화성 물질, 광개시제, 용매, 및 복수의 나노입자를 포함하는 분산물을 기재 상에 코팅하는 단계;

분산물에 하나 이상의 발광 다이오드(LED)에 의해 발광된 UV 방사선을 조사하여 UV 방사선 경화성 물질을 적어도 부분적으로 중합시켜서, 복수의 나노입자에 결합되고 중합성 물질 및 나노입자가 고갈된 분산물로 충전된 복수의 나노공극을 포함하는 불용성 중합체 매트릭스를 형성하는 단계; 및

중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합시킨 후 분산물로부터 용매의 일부를 제거하는 단계를 포함하는, 저 굴절률 코팅을 제조하는 방법.

**청구항 4**

기재를 풀림 롤로부터 권취 롤로 다운웹(downweb) 방향으로 이송하기 위한 웨브라인(webline);

풀림 롤에 근접하여 배치되고, 용매 중 중합성 물질을 포함하는 제1 용액 - 여기서, 제1 용액은 추가로 나노 입자를 포함함 - 을 기재 상에 코팅할 수 있는 코팅 섹션;

코팅 섹션으로부터 다운웹 방향으로 배치되고, 중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합시켜 불용성 중합체 매트릭스와 중합성 물질이 고갈된 제2 용액 - 여기서, 불용성 중합체 매트릭스는 제2 용액으로 충전된 복수의 나노공극을 포함하고, 상기 나노 입자의 적어도 일부는 불용성 중합체 매트릭스에 결합됨 - 을 포함하는 조성물을 형성할 수 있는 자외(UV) 방사선을 발광하는 발광 다이오드(LED)를 포함하는 중합 섹션; 및

중합 섹션으로부터 다운웹 방향으로 배치되고, 제2 용액으로부터 용매의 일부를 제거할 수 있는 용매 제거 섹션을 포함하는, 나노공극형 코팅의 제조 장치.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제
- 청구항 43
- 삭제
- 청구항 44
- 삭제
- 청구항 45
- 삭제
- 청구항 46
- 삭제
- 청구항 47
- 삭제
- 청구항 48
- 삭제
- 청구항 49
- 삭제
- 청구항 50
- 삭제

**발명의 설명**

**배경 기술**

- [0001] 나노미터 크기의 기공 또는 공극의 구조를 갖는 물품은 그의 나노공극형(nanovoiced) 조성물에 의해 제공되는 광학적 특성, 물리적 특성 또는 기계적 특성을 기반으로 하여 몇몇 응용에 유용할 수 있다. 예를 들어, 나노공극형 물품은 기공 또는 공극을 적어도 부분적으로 둘러싸는 중합체성 고형 네트워크 또는 매트릭스를 포함한다. 기공 또는 공극은 흔히 가스, 예를 들어 공기로 충전된다. 일반적으로 나노공극형 물품 내의 기공 또는 공극의 치수는 약 1 나노미터 내지 약 1000 나노미터의 범위일 수 있는 평균 유효 직경을 갖는 것으로 기재될 수 있다. 국제 순수 응용 화학 연합(International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC)은 나노다공성 물질의 하기 3가지 크기의 카테고리를 제공하였다: 2 nm 미만의 공극을 갖는 마이크로기공, 2 nm 내지 50 nm의 공극을 갖는 중간 기공, 및 50 nm 초과인 공극을 갖는 대기공. 상이한 크기의 카테고리 각각은 유일무이한 특성을 나노공극형 물품에 제공할 수 있다.
- [0002] 예를 들어 중합 유도 상 분리(polymerization-induced phase separation; PIPS), 열 유도 상 분리(thermally-induced phase separation; TIPS), 용매 유도 상 분리(solvent-induced phased separation; SIPS), 유화 중합, 및 거품 발생제/발포제를 이용한 중합을 비롯한 몇몇 기술이 다공성 또는 공극형 물품의 생성에 사용되어 왔다. 흔히, 이들 방법에 의해 제조된 다공성 또는 공극형 물품은 그 구조체의 형성에 사용된 계면활성제, 오일 또는 화학적 잔류물과 같은 물질을 제거하는 세척 단계를 필요로 한다. 세척 단계는 생성되는 기공 또는 공극의 크

기 범위 및 균일성을 한정할 수 있다. 이들 기술은 사용될 수 있는 물질의 유형 면에서 또한 한정된다. 세척 단계를 필요로 하지 않는 나노공극형 물질의 신속하고 신뢰가능한 제조 기술에 대한 필요성이 있다.

**발명의 내용**

- [0003] 일 태양에서, 본 발명은 나노공극형 물품의 제조 방법을 제공한다. 본 방법은 용매 중에 중합성 물질을 포함하는 제1 용액을 제공하는 단계 및 불용성 중합체 매트릭스와 제2 용액을 포함하는 조성물이 형성되도록 중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합시키는 단계를 포함한다. 불용성 중합체 매트릭스는 제2 용액으로 충전된 복수의 나노공극을 포함한다. 본 방법은 제2 용액으로부터 대부분의 용매를 제거하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0004] 다른 태양에서, 본 발명은 나노공극형 코팅의 제조 방법을 제공한다. 본 방법은 제1 용액을 기재 상에 코팅하는 단계를 포함한다. 제1 용액은 용매 중 중합성 물질을 포함한다. 본 방법은 중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합시켜 복수의 나노공극 및 제2 용액과 이중연속성인(bicontinuous) 불용성 중합체 매트릭스를 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 본 방법은 제2 용액으로부터 대부분의 용매를 제거하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0005] 다른 태양에서, 본 발명은 저 굴절률 코팅의 제조 방법을 제공한다. 본 방법은 분산물을 기재 상에 코팅하는 단계를 포함한다. 분산물은 자외(UV) 방사선 경화성 물질, 광개시제, 용매 및 복수의 나노입자를 포함한다. 본 방법은 상기 분산물에 UV 방사선을 조사하여 UV 방사선 경화성 물질을 적어도 부분적으로 중합시켜서 복수의 나노입자에 결합되고 중합성 물질 및 나노입자가 고갈된 분산물로 충전된 복수의 나노공극을 포함하는 불용성 중합체 매트릭스를 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 본 방법은 중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합시킨 후 분산물로부터 대부분의 용매를 제거하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0006] 다른 태양에서, 본 발명은 나노공극형 코팅을 제조하는 장치를 제공한다. 본 장치는 기재를 풀림 롤로부터 권취 롤로 다운웹(downweb) 방향으로 이송하기 위한 웹라인(webline)을 포함한다. 본 장치는 풀림 롤에 근접하여 배치되고 용매 중 중합성 물질을 갖는 제1 용액을 기재 상에 코팅할 수 있는 코팅 섹션을 추가로 포함한다. 본 장치는 코팅 섹션으로부터 다운웹 방향으로 배치되고 중합성 물질을 적어도 부분적으로 중합하여 불용성 중합체 매트릭스와 제2 용액을 포함하는 조성물을 형성할 수 있는 중합 섹션을 추가로 포함한다. 불용성 중합체 매트릭스는 제2 용액으로 충전된 복수의 나노공극을 포함한다. 본 장치는 중합 섹션으로부터 다운웹 방향으로 배치되고 제2 용액으로부터 대부분의 용매를 제거할 수 있는 용매 제거 섹션을 추가로 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0007] 본 명세서 전반에 걸쳐, 동일한 도면 부호가 동일한 요소를 지시하는 첨부 도면을 참조한다.
- 도 1은 나노공극형 물품을 형성하는 방법의 개략도.
- 도 2는 나노공극형 물품을 형성하는 방법의 개략도.
- 도 3a는 나노공극형 코팅을 형성하는 방법의 개략도.
- 도 3b는 도 3a의 중합 섹션의 개략도.
- 도 3c는 도 3b의 중합 섹션의 개략도.
- 도 4a는 코팅의 주사 전자 현미경 이미지.
- 도 4b는 나노공극형 코팅의 주사 전자 현미경 이미지.
- 도 5는 굴절률 대 UV LED 출력의 그래프.
- 도 6은 굴절률 대 웹 속도 of 그래프.
- 도 7은 굴절률 대 UV LED 출력(power)의 그래프.
- 도 8은 굴절률 대 고형물 (%)의 그래프.
- 도 9는 굴절률 대 UV LED 출력의 그래프.
- 도 10은 굴절률 대 광개시제 농도의 그래프.
- 도 11은 굴절률 대 UV LED 출력의 그래프.
- 도 12는 굴절률 대 UV LED 출력의 그래프.

도면은 반드시 축척대로 도시된 것은 아니다. 도면에 사용된 유사한 도면 부호는 유사한 구성요소를 지칭한다. 그러나, 주어진 도면에서 구성요소를 지칭하기 위한 도면 부호의 사용은 동일한 도면 부호로 표시된 다른 도면의 구성요소를 제한하고자 하는 것이 아님을 이해할 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0008] 유일무이한 형태를 갖는 나노공극형 물품의 제조를 위한 유일무이한 방법 및 장치가 개시된다. 본 방법은 용매가 용액 내에 존재하는 동안 용액 중에서 물질들을 중합시키는 것에 관한 것이다. 물질들을 열중합시킬 수 있거나, 이들을 화학 방사선을 이용하여 중합시킬 수 있다. 용매 중 방사선 경화성 물질들을 포함하는 용액이 나노공극형 물품의 제조에 특히 아주 적합할 수 있다. 용매는 용매들의 혼합물일 수 있으며, 특히 아주 적합한 용매(들)는 중합성 물질들과 반응하지 않는 것이다. 중합 동안, 형성된 중합체의 용매 용해도는 감소하며, 이는 용액으로부터 분리되어 불용성 중합체 매트릭스 및 상 분리된 용매 풍부 네트워크를 생성한다. 용매는 후속적으로 제거되어 기공 및 공극을 남기며, 상기 기공 및 공극은 나노공극형 물품을 생성한다. 용액을 기재 상에 코팅하여 나노공극형 코팅을 기재 상에 제공할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 기재를 후속적으로 제거하여 나노공극형 물품을 남길 수 있다.
- [0009] 일반적으로, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "기공" 및 "공극"은 중합체 매트릭스에 의해 부분적으로 또는 전적으로 둘러싸일 수 있는 나노공극형 물품 내부의 무중합체 영역을 말한다. "공극"은 비록 부피가 작을지라도 임의의 무중합체 영역을 말하는 더욱 넓은 용어이며, 나노공극형 물품의 크기에 의해서만 한정된다. "기공"은 "공극"의 하위세트이며 일반적으로 중합체 매트릭스를 사실상 관통하여 연장하는 무중합체 영역을 말한다. "기공"은 나노공극형 물품 전체에 걸쳐 광범위할 수 있으며, 몇몇 실시 형태에서 물품의 하나의 표면을 다른 하나의 표면에 연결시키는데, 이는 다른 곳에 기재된 바와 같다.
- [0010] 임의의 기공 또는 공극의 유효 직경은 단면적이 기공 또는 공극과 동일한 원의 직경에 관련될 수 있으며, 이 유효 직경은 평균 유효 직경을 제공하기 위하여 물품의 치수에 대하여 평균될 수 있다. 나노공극형 물품은 "개방 셀형"(open-cell) 구조일 수 있으며, 여기서 기공 또는 공극은 물품을 둘러싸고 있는 환경과 연통 상태이다. 대안적으로, 나노공극형 물품은 "폐쇄 셀형"(closed-cell) 구조일 수 있으며, 여기서 기공 또는 공극은 고정 네트워크 또는 매트릭스에 의해 둘러싸여 있으며, 이는 물품을 둘러싸고 있는 환경으로부터 상기 기공 또는 공극을 밀봉되게 된다. 많은 경우, 나노공극형 물품은 개방 셀형 구조와 폐쇄 셀형 구조의 조합을 포함한다.
- [0011] 나노공극형 물품의 기공 및 공극의 평균 유효 직경은 일반적으로 크기가 약 1000 nm 미만, 100 nm 미만 또는 심지어 약 10 nm 미만의 범위일 수 있다. 몇몇 응용, 특히 광과의 상호작용을 포함하는 응용에서, 기공 및 공극의 평균 유효 직경은 크기 면에서 사용되는 광의 파장에 비견된다. 몇몇 예시적인 나노공극형 물품과 나노공극형 물품의 사용은 예를 들어 본 출원과 공동 계류 중이고 전부가 본 출원과 동일자로 출원된, 대리인 관리 번호가 65062US002이고 발명의 명칭이 "광학 필름[OPTICAL FILM]"인 것; 대리인 관리 번호가 65357US002이고 발명의 명칭이 "백라이트 및 그를 포함하는 디스플레이 시스템[BACKLIGHT AND DISPLAY SYSTEM INCORPORATING SAME]"인 것; 대리인 관리 번호가 65356US002이고 발명의 명칭이 "광학적 커플링을 방지하기 위한 광학 필름[OPTICAL FILM FOR PREVENTING OPTICAL COUPLING]"인 것; 대리인 관리 번호가 65354US002이고 발명의 명칭이 "광학적 구성 및 그를 포함하는 디스플레이 시스템[OPTICAL CONSTRUCTION AND DISPLAY SYSTEM INCORPORATING SAME]"인 것; 및 대리인 관리 번호가 65355US002이고 발명의 명칭이 "역반사성 광학 구성[RETROREFLECTING OPTICAL CONSTRUCTION]"인 것에서 찾아볼 수 있다. 나노공극형 물품의 용도는 중합체 매트릭스의 기계적 특성에 의존적일 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 중합체 매트릭스의 모듈러스(modulus) 및 강도는 용매가 제거될 때 공극 공간을 유지하기에 충분하다.
- [0012] 몇몇 실시 형태에서, 중합체 매트릭스의 모듈러스 및 강도는 용매가 제거된 후 공극 공간을 유지하기에 불충분하여, 나노공극을 포함하지 않는 "붕괴된(collapsed)" 코팅을 생성한다. 이러한 일 실시 형태에서, 균질 조성물은 중합체 겔을 포함한다. 중합체 겔은 유체 (이 경우 용매)에 의해 그의 전 부피 전체에 걸쳐 팽창되지만 용매의 제거 후에는 자기 지지형이 아닌 중합체 네트워크이다. 이러한 붕괴된 코팅은 코팅 결함이 감소된 균질 코팅의 생성의 개선을 제거할 수 있으며, 이는 예를 들어 본 출원과 공동 계류 중이고 본 출원과 동일자로 출원된, 대리인 관리 번호가 65185US002이고 발명의 명칭이 "결함이 감소된 코팅을 위한 방법 및 장치[PROCESS AND APPARATUS FOR COATING WITH REDUCED DEFECTS]"인 것에 기재된 바와 같다.
- [0013] 본 발명은 물품 전체에 걸쳐 기공의 분포를 제어하는 능력을 허용한다. 예를 들어, 나노공극형 물품 내의 기공 및 공극은 물품 전체에 걸쳐 균일하게 분산될 수 있거나, 구배에서와 같이 불균일하게 분산될 수 있거나, 또는

상기 기공 및 공극은 크기, 형상, 및 물품 전체에 걸친 분포 면에서 다양할 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 기공 및 공극의 적어도 일부는 물품 전체에 걸쳐 연속적이며, 즉, 각각의 기공 및 공극을 물품의 표면에 연결하는, 연속적이지만 잠재적으로 구불구불한 경로가 있다. 연속적인 경로 (흔히, 이중연속성 상(bicontinuous phase)에서 생김)는 중합체 매트릭스의 중합 동안 용매를 폐쇄 셀형 구조 내에 포획하기보다는 오히려 물품으로부터의 용매의 신속한 제거를 허용한다.

[0014] 특정한 일 실시 형태에서, 중합 장치는 최근에 개발된 자외선 발광 다이오드(ultraviolet light emitting diode; UV LED) 시스템을 이용한다. UV LED 시스템은 크기가 작아 매우 적은 적외 방사선을 방사할 수 있으며, 이는 코팅의 더욱 적은 가열로 이어질 수 있다. 이들 특징은 코팅 용매가 존재하는 환경에서 UV 경화성 조성물을 노출시키는 것을 안전하게 하고 실용적이 되게 한다. UV LED 시스템은 몇몇 원하는 피크 파장, 예를 들어 365 nm, 385 nm, 395 nm, 405 nm 등에서 작동하도록 구성될 수 있다. 예를 들어 UV 레이저, UV 램프, 가시광선 램프, 선풍램프 등과 같은 다른 방사선 광원이 사용될 수 있으며, 예를 들어 전자 빔(electron-beam; EB) 광원 등을 포함하는 다른 고 에너지 입자 기구가 사용될 수 있다.

[0015] 중합은 급속하게 일어날 수 있으며, 중합 장치는 코팅 스테이션과 통상적인 용매 제거 시스템 사이에 위치될 수 있다. 또한 중합 장치는 경화 시작시에 코팅 필름 내에 상당한 부분의 용매가 여전히 존재하는 한 통상적인 건조 장비 내에 또는 일련의 통상적인 건조 장비 사이에 위치될 수 있다.

[0016] 예를 들어 웹 속도, 코팅 두께, UV LED 스펙트럼 및 피크 파장, 강도, 선량, 온도, 및 중합 시작시의 코팅의 조성을 포함하는 프로세싱 파라미터가 생성된 나노공극형 물품에 영향을 줄 수 있다. 생성된 나노공극형 물품에 영향을 줄 수 있는 다른 프로세싱 파라미터는 중합 동안의 코팅의 조성, 및 예를 들어 가스상 조성, 가스 유동장 및 가스 유량을 포함하는 환경 제어를 포함한다. 가스상 조성은 용매의 조성 및 농도와, 특히 중합 영역 근처의 산소 농도 둘 모두를 포함할 수 있다. 중합 공정 내내 코팅 적용으로부터의 코팅 필름 환경의 제어가 요구되며, 이는 컨디셔닝 가스의 공급 및 제거 둘 모두를 이용하는 온도 제어식 인클로저(enclosure)에 의해 달성될 수 있다. 몇몇 경우, 동시적 경화(중합) 및 건조가 일어날 수 있다. 건조 기술은 박막의 형태 및 균일성에 또한 영향을 줄 수 있다.

[0017] 중합체 매트릭스는 용매의 제거 후 공극 공간을 유지하기에 충분한 모듈러스 및 기계적 완전성을 가져야 한다. 몇몇 실시 형태에서, 중합체 매트릭스는 가교결합된 매트릭스, 예를 들어 3차원 중합체 매트릭스이며, 이는 용매 제거 동안 그리고 용매 제거 후 변형에 저항한다. 미립자형 충전제 (예를 들어, 나노입자와 같은 입자)를 중합체 매트릭스에 첨가하여 나노공극형 물품의 형성 및 강도에 영향을 줄 수 있다. 몇몇 경우, 나노입자의 첨가는 중합된 물질의 유효 모듈러스를 증가시키거나, 물품 전체에 걸쳐 기공/공극의 평균 유효 직경 및 분포를 증가 또는 감소시키거나, 겔화점(gel point)에서의 중합성 물질의 전환율(conversion)을 감소시키거나, 경화 전 및 경화 중의 용액의 점도를 증가시키거나, 이들 및 기타 효과의 조합을 증가시킬 수 있다.

[0018] 몇몇 실시 형태에서, 나노공극형 코팅의 생성 방법은 일반적으로 1) 용액을 코팅 기구에 공급하는 단계; 2) 많은 코팅 기술들 중 하나에 의해 코팅 용액을 기체에 적용하는 단계; 3) 코팅된 기체를 중합 장치에 수송하는 단계 (당해 환경은 원하는 조성의 박막 코팅을 생성하도록 제어될 수 있음); 4) 용매가 코팅 내에 존재하는 동안 적어도 부분적으로 중합시키는 단계 (중합은 주위 조건 또는 제어된 환경에서 수행될 수 있음); 5) 컨디셔닝된 가스를 중합 장치의 상류에, 하류에, 또는 내부에 선택적으로 공급하여 중합 환경을 제어하는 단계; 6) 중합된 코팅을 건조 장비에 수송하는 단계 (건조는 장비가 건조를 방지하기 위하여 적소에 있지 않으면 이 수송 단계 동안 자연스럽게 일어날 수 있음); 7) 중합된 코팅을 건조시키는 단계; 및 8) 건조된 중합 코팅을 예를 들어 추가의 열경화, 가시광선 경화, UV 경화 또는 EB 경화에 의해 선택적으로 후-가공하는 단계를 포함한다.

[0019] 도 1에는 본 발명의 일 태양에 따라 나노공극형 물품(170)을 형성하는 방법(100)의 개략도가 도시되어 있다. 용매(120) 중 중합성 물질(130)을 포함하는 제1 용액(110)이 제공된다. 제1 용액(110)의 중합성 물질(130)은 제2 용액(160) 중 불용성 중합체 매트릭스(150)를 포함하는 조성물(140)을 형성하도록 적어도 부분적으로 중합된다. 용매(120)의 대부분은 제2 용액(160)으로부터 제거되어 나노공극형 물품(170)을 형성한다. 제2 용액(160)에서 중합성 물질(130)이 고갈되지만, 일부 중합성 물질(130)은 제2 용액(160) 중에 남아있을 수 있으며, 이는 다른 곳에 기재된 바와 같다. 나노공극형 물품(170)은 불용성 중합체 매트릭스(150)와, 평균 유효 직경(190)을 갖는 복수의 공극(180)을 포함한다. 도 1에 도시되어 있지는 않지만, 제1 용액(110)은 기체 (도시되어 있지 않음) 상에 코팅되어 기체 상에 나노공극형 코팅을 형성할 수 있음이 이해되어야 한다.

[0020] 중합성 물질(130)은 예를 들어 가시광선 및 자외선, 전자 빔 방사선 및 그 조합을 포함하는, 예를 들어 화학 방사선을 사용한 방법을 포함하는, 예를 들어 용매 중합, 유화 중합, 현탁 중합, 벌크 중합 및 방사선 중합을 포

합하는, 화학적으로 개시되거나 열적으로 개시되거나 방사선에 의해 개시될 수 있는 다양한 통상적인 양이온성 또는 자유 라디칼 중합 기술에 의해 중합될 수 있는 임의의 중합성 물질일 수 있다.

[0021] 화학 방사선 경화성 물질은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 우레탄, 에폭시 등의 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함한다. 본 발명의 실시예에 적합한 에너지 경화성 기의 대표적인 예에는 에폭시기, (메트)아크릴레이트기, 올레핀계 탄소-탄소 이중 결합, 알릴옥시기, 알파-메틸 스티렌기, (메트)아크릴아미드기, 시아네이트 에스테르기, 비닐 에테르기, 이들의 조합 등이 포함된다. 자유 라디칼 중합이 가능한 기가 바람직하다. 몇몇 실시 형태에서, 예시적인 물질은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체를 포함하며, 특히 중합시에 가교결합 네트워크를 형성할 수 있는 다작용성 단량체가 사용될 수 있고, 이는 당업계에 공지된 바와 같다. 중합성 물질은 단량체, 올리고머 및 중합체의 임의의 혼합물을 포함할 수 있지만, 이 물질은 적어도 하나의 용매에서 적어도 부분적으로 용해성이어야 한다. 몇몇 실시 형태에서, 상기 물질은 용매 단량체 혼합물에서 용해성이어야 한다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "단량체"는 하나 이상의 에너지 중합성 기를 갖는 상대적으로 저분자량인 물질(즉, 분자량이 약 500 g/몰 미만임)을 의미한다. "올리고머"는 분자량이 약 500 내지 최대 약 10,000 g/몰인 상대적으로 중간 분자량인 물질을 의미한다. "중합체"는 분자량이 약 10,000 g/몰 이상, 바람직하게는 10,000 내지 100,000 g/몰인 상대적으로 고분자량인 물질을 의미한다. 본 명세서 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이 용어 "분자량"은 달리 명백하게 나타내지 않으면 수평균 분자량을 의미한다.

[0023] 예시적인 단량체성 중합성 물질은 스티렌, 알파-메틸스티렌, 치환 스티렌, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, N-비닐-2-피롤리돈, (메트)아크릴아미드, N-치환 (메트)아크릴아미드, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐페놀 에톡실레이트 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 부탄다이올 모노(메트)아크릴레이트, 베타-카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 지환족 에폭사이드, 알파-에폭사이드, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 이타콘산, 아이소테실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-비닐카프로락탐, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 하이드록시 작용성 폴리카프로락톤 에스테르 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시메틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시아이소프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 이들의 조합 등을 포함한다.

[0024] 올리고머 및 중합체는 또한 본 명세서에서 "더욱 큰 분자량의 구성성분 또는 화학중"으로 총칭될 수 있다. 적합한 더욱 큰 분자량의 구성성분이 본 발명의 조성물 내로 혼입될 수 있다. 이러한 더욱 큰 분자량의 구성성분은 점도 제어, 경화시의 수축성 감소, 내구성, 가요성, 다공성 및 비다공성 기재에의 부착성, 야외에서의 내후성 및/또는 기타를 포함하는 효과를 제공할 수 있다. 본 발명의 유체 조성물 내로 혼입되는 올리고머 및/또는 중합체의 양은 생성된 조성물의 의도된 용도, 반응성 희석제의 성질, 올리고머 및/또는 중합체의 성질 및 중량 평균 분자량 등과 같은 요인에 따라 광범위한 범위 내에서 달라질 수 있다. 올리고머 및/또는 중합체 그 자신은 직쇄형, 분지형 및/또는 환형일 수 있다. 분지형 올리고머 및/또는 중합체는 비견되는 분자량의 직쇄형 상대물보다 점도가 더 작은 경향이 있다.

[0025] 예시적인 중합성 올리고머 또는 중합체는 지방족 폴리우레탄, 아크릴, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 에폭시 중합체, 폴리스티렌 (스티렌의 공중합체를 포함함) 및 치환 스티렌, 실리콘 함유 중합체, 플루오르화 중합체, 이들의 조합 등을 포함한다. 몇몇 응용에 있어서, 폴리우레탄 및 아크릴-함유 올리고머 및/또는 중합체는 개선된 내구성 및 내후성 특징을 가질 수 있다. 또한 이러한 물질은 방사선 경화성, (메트)아크릴레이트 작용성 단량체로부터 형성되는 반응성 희석제에 쉽게 용해가능한 경향이 있다.

[0026] 올리고머 및/또는 중합체의 방향족 구성성분은 일반적으로 일광에 대하여 열등한 내성 및/또는 열등한 내후성을 갖는 경향이 있기 때문에, 방향족 구성성분은 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만으로 한정될 수 있으며, 본 발명의 올리고머 및/또는 중합체 및 반응성 희석제로부터 사실상 배제될 수 있다. 따라서, 직쇄형, 분지형 및/또는 환형 지방족 및/또는 복소환식 성분이 야외 응용에서 사용할 올리고머 및/또는 중합체 형성에 바람직하다.

[0027] 본 발명에서 사용하기에 적합한 방사선 경화성 올리고머 및/또는 중합체에는 (메트)아크릴레이트화 ((meth)acrylated) 우레탄(즉, 우레탄 (메트)아크릴레이트), (메트)아크릴레이트화 에폭시(즉, 에폭시 (메트)아

크릴레이트), (메트)아크릴레이트화 폴리에스테르(즉, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트), (메트)아크릴레이트화 (메트)아크릴, (메트)아크릴레이트화 실리콘, (메트)아크릴레이트화 폴리에테르(즉, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트), 비닐 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴레이트화 오일이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0028] 용매(120)는 원하는 중합성 물질(130)과 용액을 형성하는 임의의 용매일 수 있다. 용매는 극성 또는 비극성 용매, 고 비등점 용매 또는 저 비등점 용매일 수 있으며, 몇몇 용매들의 혼합물이 바람직할 수 있다. 용매 또는 용매 혼합물은 형성된 불용성 중합체 매트릭스(150)가 용매 (또는 용매 혼합물 중의 용매들 중 적어도 하나)에 적어도 부분적으로 불용성이 되도록 선택될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 용매 혼합물은 중합성 물질을 위한 용매 및 비-용매의 혼합물일 수 있다. 중합 동안, 제1 용액(110)은 분리되어 제2 용액(160) 및 중합체-풍부 용액을 형성하며, 상기 중합체-풍부 용액은 중합되어 불용성 중합체 매트릭스(150)를 형성한다. 특정한 일 실시 형태에서, 불용성 중합체 매트릭스(150)는 3차원 뼈대를 제공하는 중합체 사슬 결합(155)을 갖는 3차원 중합체 매트릭스일 수 있다. 중합체 사슬 결합(155)은 용매(120)의 제거 후 불용성 중합체 매트릭스(150)의 변형을 방지할 수 있다.

[0029] 몇몇 실시 형태에서, 제2 용액(160)은 도 1에 도시된 바와 같이 불용성 중합체 매트릭스(150) 내에 혼입되지 않은 약간의 남아있는 중합성 물질(135)을 포함할 수 있다 (즉, 제2 용액(160)에는 중합성 물질(135)이 고갈되었지만, 일부는 여전히 존재할 수 있음). 조성물(140)의 중합 정도를 최대화함으로써 제2 용액(160) 중의 남아있는 중합성 물질(135)의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0030] 일 실시 형태에서, 용매(120)는 예를 들어 불용성 중합체 매트릭스(150) 또는 기재 (포함될 경우)의 분해 온도를 초과하지 않는 온도에서의 건조에 의해 조성물(140)로부터 용이하게 제거될 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 건조 동안의 온도는 기재가 변형되기 쉬운 온도, 예를 들어 기재의 휨 온도(warping temperature) 또는 유리 전이 온도 미만으로 유지된다. 예시적인 용매는 선형, 분지형 및 환형 탄화수소, 알코올, 케톤 및 에테르 - 예를 들어, 도와놀(DOWANOL)<sup>TM</sup> PM 프로필렌 글리콜 메틸 에테르와 같은 프로필렌 글리콜 에테르를 포함함 -, 아이소프로필 알코올, 에탄올, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 2-부타논, 부틸 아세테이트, 메틸 아이소부틸 케톤, 물, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥산, 아세톤, 방향족 탄화수소, 아이소포론, 부티로락톤, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로푸란, 에스테르, 예를 들어 락테이트, 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PM 아세테이트), 다이에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트(DE 아세테이트), 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트(EB 아세테이트), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 아세테이트(DPM 아세테이트), 아이소알킬 에스테르, 아이소헥실 아세테이트, 아이소헵틸 아세테이트, 아이소옥틸 아세테이트, 아이소노닐 아세테이트, 아이소데실 아세테이트, 아이소도데실 아세테이트, 아이소트라이데실 아세테이트 또는 기타 아이소알킬 에스테르 및 이들의 조합 등을 포함한다.

[0031] 제1 용액(110)은 또한 예를 들어 개시제, 경화제, 경화 촉진제, 촉매, 가교결합제, 점성 부여제, 가소제, 염료, 계면활성제, 난연제, 커플링제, 안료, 열가소성 또는 열경화성 중합체를 포함하는 충격 조절제, 유동 제어제, 발포제, 충전제, 유리 및 중합체 미소구체 및 미세입자, 전기 전도성 입자, 열 전도성 입자를 포함하는 기타 입자, 섬유, 정전기 방지제, 산화방지제, UV 흡수제 등을 포함할 수 있다.

[0032] 개시제, 예를 들어 광개시제가 제1 용액(110)에 존재하는 단량체들의 중합을 용이하게 하기에 유효한 양으로 사용될 수 있다. 광개시제의 양은 예를 들어 개시제의 유형, 개시제의 분자량, 생성된 불용성 중합체 매트릭스(150)의 의도된 응용 및 예를 들어 공정 온도 및 사용되는 화학 방사선의 파장을 포함하는 중합 공정에 따라 달라질 수 있다. 유용한 광개시제는 예를 들어 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상표명 이르가큐어(IRGACURE)<sup>TM</sup> 및 다로큐어(DAROCURE)<sup>TM</sup>로 입수가능한 것을 포함하며, 이는 이르가큐어<sup>TM</sup> 184 및 이르가큐어<sup>TM</sup> 819를 포함한다.

[0033] 몇몇 실시 형태에서, 개시제들 및 개시제 타입들의 혼합물을 예를 들어 공정의 상이한 섹션에서의 중합의 제어를 위하여 사용할 수 있다. 일 실시 형태에서, 선택적인 가공 후 중합은 열에 의해 생성된 자유 라디칼 개시제를 필요로 하는 열 개시 중합일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 선택적인 가공 후 중합은 광개시제를 필요로 하는 화학 방사선 개시 중합일 수 있다. 가공 후 광개시제는 용액 중 중합체 매트릭스 중합에 사용되는 광개시제와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0034] 불용성 중합체 매트릭스(150)는 더욱 강성인 중합체 네트워크가 제공되도록 가교결합될 수 있다. 가교결합은 고 에너지 방사선, 예를 들어 감마 또는 전자 빔 방사선의 사용에 의해 가교결합제를 이용하거나 이용하지 않고서 달성할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 가교결합제 또는 가교결합제들의 조합이 중합성 단량체들의 혼합물에 첨가될 수 있다. 가교결합은 다른 곳에 기재되어 있는 화학 방사선 광원들 중 임의의 것을 사용하여 중합체 네

트위크의 중합 동안 일어날 수 있다.

- [0035] 유용한 방사선 경화 가교결합체는 다작용성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들어 미국 특허 제4,379,201호 (헤일만(Heilmann) 등)에 개시된 것을 포함하며, 이는 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이/테트라(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이(메트) 아크릴레이트, 에톡실화 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이(메트) 아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,12-도데칸올 다이 (메트)아크릴레이트, 공중합성 방향족 케톤 공단량체, 예를 들어 미국 특허 제4,737,559호 (켈렌(Kellen) 등) 등 및 그 조합을 포함한다.
- [0036] 제1 용액(110)은 사슬 전달제를 또한 포함할 수 있다. 사슬 전달제는 중합 이전에 단량체 혼합물에 바람직하게는 용해성이다. 적합한 사슬 전달제의 예에는 트라이에틸 실란 및 메르캅탄이 포함된다. 몇몇 실시 형태에서, 사슬 전달이 용매에 대하여 또한 일어날 수 있지만, 이는 바람직한 기작이 아닐 수 있다.
- [0037] 바람직하게는 중합 단계는 산소 농도가 낮은 분위기에서 방사선 광원을 사용하는 것을 포함한다. 산소는 자유라디칼 중합을 급랭시켜 경화 정도를 감소시키는 것으로 공지되어 있다. 중합 및/또는 가교결합을 성취하는 데 사용되는 방사선 광원은 화학선 (예를 들어, 스펙트럼의 자외선 영역 또는 가시선 영역 내의 파장을 갖는 방사선), 가속 입자 (예를 들어, 전자 빔 방사선), 열 (예를 들어, 방열 또는 적외 방사선) 등일 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 에너지는 화학 방사선 또는 가속 입자이며, 그 이유는 이러한 에너지가 중합 및/또는 가교결합의 개시 및 속도에 탁월한 제어를 제공하기 때문이다. 추가로, 화학 방사선 및 가속화된 입자는 상대적으로 낮은 온도에서 경화에 사용될 수 있다. 이것에 의해, 열경화 기술을 이용할 때 에너지 경화성 기의 중합 및/또는 가교결합의 개시에 필요할 수 있는 상대적으로 높은 온도에 민감할 수 있는 성분들의 분해 또는 증발이 회피된다. 경화 에너지의 적합한 공급원은 UV LED, 가시선 LED, 레이저, 전자 빔, 수은 램프, 제논 램프, 카본 아크 램프, 텅스텐 필라멘트 램프, 섬광램프, 일광, 낮은 강도의 자외선 광(흑색 광) 등을 포함한다.
- [0038] 대부분의 용매(120)를 용매 제거 단계에서 제거하여 나노공극형 물품(170)을 생성한다. 대부분의 용매는 용매의 중량을 기준으로 90% 초과, 80% 초과, 70% 초과, 60% 초과 또는 50% 초과를 의미한다. 용매는 공기 부상/대류를 포함할 수 있는 열오븐에서의 건조, 적외선 또는 기타 방사선 광원을 이용한 건조, 진공 건조, 갭 건조(gap drying) 또는 건조 기술들의 조합에 의해 제거될 수 있다. 건조 기술의 선택은 특히 요구되는 공정 속도, 용매 제거 정도 및 기대되는 코팅 형태에 의해 좌우될 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 갭 건조는 용매 제거에 있어서 이점을 제공할 수 있으며, 그 이유는 갭 건조가 최소 공간 내에서 신속한 건조를 제공하기 때문이다.
- [0039] 도 2에는 본 발명의 다른 태양에 따른 나노공극형 물품(280)의 형성 방법(200)의 개략도가 도시되어 있다. 용매(220) 중에 중합성 물질(230) 및 나노입자(240)를 포함하는 제1 용액(210)이 제공된다. 제2 용액(270) 중 불용성 중합체 매트릭스(260)에 결합된 나노입자(240)를 포함하는 조성물(250)이 형성되도록 제1 용액(210)이 적어도 부분적으로 중합된다. 대부분의 용매(220)를 제2 용액(270)으로부터 제거하여 나노공극형 물품(280)을 형성한다. 특정한 일 실시 형태에서, 불용성 중합체 매트릭스(260)는 3차원 뼈대를 제공하는 중합체 사슬 결합(265)을 갖는 3차원 중합체 매트릭스일 수 있다. 중합체 사슬 결합(265)은 용매(220)의 제거 후 불용성 중합체 매트릭스(260)의 변형을 방지할 수 있다.
- [0040] 몇몇 실시 형태에서, 제2 용액(270)은 불용성 중합체 매트릭스(260)에 포함되지 않은 약간의 남아있는 중합성 물질(235)을 포함할 수 있으며, 이는 도 2에 도시된 바와 같다(즉, 제2 용액(270)에서 중합성 물질(235)이 고갈되었지만, 일부는 여전히 존재할 수 있음). 중합 단계 후 제2 용액(270) 중의 남아있는 중합성 물질(235)의 양을 최소화하는 것이 바람직하다. 몇몇 실시 형태에서, 제2 용액(270)은 불용성 중합체 매트릭스(260)에 결합되지 않은 약간의 나노입자(245)를 또한 포함할 수 있으며, 이는 도 2에 도시된 바와 같다(즉, 제2 용액(270)에서 나노입자(240)가 고갈되었지만, 일부는 여전히 존재할 수 있음). 일반적으로 중합 단계 후 불용성 중합체 매트릭스(260)에 결합되지 않은 나노입자(245)의 양을 최소화하는 것이 요구된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 중합체 매트릭스에 "결합된" 나노입자는 중합체 매트릭스 내에 완전히 매립된 나노입자, 중합체 매트릭스 내에 부분적으로 매립된 나노입자, 중합체 매트릭스의 표면에 부착된 나노입자 또는 그 조합을 포함함을 의미한다.
- [0041] 특정한 일 실시 형태에서, 나노입자(240)는 불용성 중합체 매트릭스(260)에 화학적으로 결합된 표면 개질된 반응성 나노입자일 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 나노입자(240)는 불용성 중합체 매트릭스(260)에 물리적으로 결합된 표면 개질된 비-반응성 나노입자일 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 나노입자(240)는 표면 개

질된 반응성 및 비-반응성 나노입자의 혼합물일 수 있다.

- [0042] 나노공극형 물질(280)은 불용성 중합체 매트릭스(260)에 결합된 나노입자(240), 및 평균 유효 직경(295)을 갖는 복수의 공극(290)을 포함한다. 도 2에 도시되어 있지 않지만, 제1 용액(210)은 기재 상에 코팅되어 기재 상에 나노공극형 코팅을 형성할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0043] 중합성 물질(230) 및 용매(220)는 각각 도 1의 중합성 물질(130) 및 용매(120)에 대하여 기재된 것과 동일할 수 있다. 일 실시 형태에서, 나노입자(240)는 무기 나노입자, 유기 (예를 들어, 중합체성) 나노입자 또는 유기 나노입자와 무기 나노입자의 조합일 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 입자(240)는 다공성 입자, 중공 입자, 중실 입자 또는 그 조합일 수 있다. 적합한 무기 나노입자의 예에는 지르코니아, 티타니아, 세리아, 알루미늄, 산화철, 바나디아, 산화안티몬, 산화주석, 알루미늄/실리카 및 그 조합이 포함된다. 나노입자는 평균 입자 직경이 약 1000 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 약 3 nm 내지 약 50 nm일 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 나노입자는 평균 입자 직경이 약 3 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 3 nm 내지 약 35 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 25 nm일 수 있다. 나노입자가 응집될 경우, 응집된 입자의 최대 단면 치수는 이들 범위 중 임의의 것 이내 일 수 있으며, 또한 약 100 nm 초과일 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 입자 크기가 약 50 nm 미만인 "훈증 (fumed)" 나노입자, 예를 들어 실리카 및 알루미늄, 예를 들어 캡-오-스퍼스(CAB-O-SPERSE)(등록상표) PG 002 훈증 실리카, 캡-오-스퍼스(등록상표) 2017A 훈증 실리카 및 캡-오-스퍼스(등록상표) PG 003 훈증 알루미늄 - 미국 매사추세츠주 보스턴 소재의 캐보트 컴퍼니(Cabot Co.)로부터 입수가 가능함 - 가 또한 포함된다.
- [0044] 몇몇 실시 형태에서, 나노입자(240)는 소수성 기, 친수성 기 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 표면 기를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 나노입자는 실란, 유기 산, 유기 염기 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 에이전트(agent)로부터 유도되는 표면 기를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 나노입자는 알킬 실란, 아릴실란, 알콕시실란 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 에이전트로부터 유도되는 유기실릴 표면 기를 포함한다.
- [0045] 용어 "표면-개질된 나노입자"는 입자 표면에 부착된 표면 기를 포함하는 입자를 말한다. 표면 기는 입자의 특질을 변경시킨다. "입자 직경" 및 "입자 크기"라는 용어는 입자의 최대 단면 치수를 말한다. 입자가 응집체 (aggregate)의 형태로 존재하는 경우, "입자 직경" 및 "입자 크기"라는 용어는 응집체의 최대 단면 치수를 말한다. 몇몇 실시 형태에서, 입자는 나노입자, 예를 들어 훈증된 실리카 입자의 응집체 - 종횡비가 큼 - 일 수 있다.
- [0046] 표면-개질된 나노입자는 나노입자의 용해도 특질을 변경시키는 표면 기를 갖는다. 표면 기는 일반적으로 상기 입자가 제1 용액(210)과 양립가능해지도록 선택된다. 일 실시 형태에서, 표면 기는 제1 용액(210)의 적어도 하나의 성분과 회합되거나 반응하여 중합 네트워크의 화학적 결합 부분이 되도록 선택될 수 있다.
- [0047] 나노입자의 표면을 개질하기 위해, 예를 들어, (예컨대, 분말 또는 콜로이드성 분산액 형태의) 나노입자에 표면 개질제를 첨가하고 표면 개질제가 나노입자와 반응하도록 하는 것을 비롯한 다양한 방법이 이용가능하다. 다른 유용한 표면 개질 방법이 미국 특허 제2,801,185호 (일러(Iler)) 및 미국 특허 제4,522,958호 (다스(Das) 등)에 개시되어 있으며, 본 명세서에 포함되어 있다.
- [0048] 유용한 표면-개질된 실리카 나노입자는 실란 표면 개질제로 표면-개질된 실리카 나노입자를 포함하며, 이는 예를 들어 지이 실리콘즈(GE Silicones)로부터의 실퀘스트(Silquest)(등록상표) A-1230과 같은 실퀘스트(등록상표) 실란, 3-아크릴로일옥시프로필 트라이메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트라이메톡시실란, 3-메르캅토프로필트라이메톡시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 아이소옥틸트라이메톡시실란, 4-(트라이에톡시실릴)-부티로니트릴, (2-시아노에틸)트라이에톡시실란, N--(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트 (PEG3TMS), N--(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트 (PEG2TMS), 3-(메타크릴로일옥시) 프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필) 메틸다이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필다이메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아세톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페톡시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트리아이소프로펜옥시실란, 비닐트리스(2- 메톡시에톡시)실란, 및 그 조합을 포함한다. 실리카 나노입자는 알코올, 예를 들어 알킬트라이클로로실란, 트라이알콕시아릴실란, 트라이알콕시(알킬)실란 및 그 조합을 포함하는 유기실란 및 유기티타네이트와 그 혼합물을 포함하는 많은 표면 개질제로 처리될 수 있다.

- [0049] 나노입자는 콜로이드성 분산물의 형태로 제공될 수 있다. 유용하고 구매가능한 비개질 실리카 출발 재료의 예에는 제품명 날코(NALCO) 1040, 1050, 1060, 2326, 2327, 및 2329 콜로이드성 실리카로 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 입수가 가능한 나노 크기의 콜로이드성 실리카; 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 니산 케미칼 아메리카 컴퍼니(Nissan Chemical America Co.)로부터의 제품명이 IPA-ST-MS, IPA-ST-L, IPA-ST, IPA-ST-UP, MA-ST-M, 및 MA-ST 줄인 것, 및 또한 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 니산 케미칼 아메리카 컴퍼니로부터의 스노우텍스(SnowTex)(등록상표) ST-40, ST-50, ST-20L, ST-C, ST-N, ST-O, ST-OL, ST-ZL, ST-UP, 및 ST-OU가 포함된다. 중합성 물질 대 나노입자의 중량비는 약 30:70, 40:60, 50:50, 55:45, 60:40, 70:30, 80:20 또는 90:10 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 나노입자의 wt%의 바람직한 범위는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%의 범위이며, 이는 사용되는 나노입자의 밀도 및 크기에 의존적일 수 있다.
- [0050] 도 3a에는 본 발명의 일 태양에 따른, 기재(302) 상에 나노공극형 코팅(356)을 형성하는 방법(300)의 개략도가 도시되어 있다. 도 3a에 도시된 방법(300)은 연속 공정이지만, 이 공정은 대신 단계식으로 수행될 수 있으며, 즉, 하기에 기재된 코팅 단계, 중합 단계 및 용매 제거 단계를 개개의 기재 조각 상에서 별개의 작업으로 수행하여 나노공극형 코팅을 형성할 수 있다.
- [0051] 도 3a에 도시된 방법(300)에서는 기재(302)를 코팅 섹션(310), 선택적 코팅 컨디셔닝 섹션(315), 중합 섹션(320), 제1 용매 제거 섹션(340), 및 선택적 제2 용매 제거 섹션(350)에 통과시켜 기재(302) 상에 나노공극형 코팅(356)을 형성시킨다. 그 후, 기재(302) 상의 나노공극형 코팅(356)을 선택적 제2 중합 섹션(360)에 통과시켜 기재(302) 상에 선택적 경화 후 나노공극형 코팅(366)을 형성하고, 이어서 이를 출력 롤(370)로서 권취한다. 몇몇 실시 형태에서, 방법(300)은 예를 들어 아이들러(idler) 롤; 텐서닝(tensioning) 롤; 스티어링 메커니즘(steering mechanism); 코로나 또는 화염 처리기와 같은 표면 처리기(surface treater); 라미네이션(lamination) 롤 등을 포함하는, 웹-기재의 물질의 생성에 대하여 공통적인 추가의 가공 장비를 포함할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 방법(300)에서는 상이한 웹 경로, 코팅 기술, 중합 장치, 중합 장치의 위치화, 건조 오븐, 컨디셔닝 섹션 등이 이용될 수 있으며, 기재된 섹션들 중 일부는 선택적일 수 있다.
- [0052] 기재(302)는 예를 들어 중합체성 기재, 금속화 중합체성 기재, 금속 포일, 그 조합 등을 포함하는, 웹라인에서 롤-투-롤 웹 가공에 적합한 임의의 공지된 기재일 수 있다. 특정한 일 실시 형태에서, 기재(302)는 액정 디스플레이와 같은 광 디스플레이에서 사용하기에 적합한, 광학적 품질의 중합체성 기재이다.
- [0053] 기재(302)는 입력 롤(301)로부터 풀리며, 아이들러 롤(303) 위에 통과되며, 코팅 섹션(310)에서 코팅 롤(304)과 접촉된다. 제1 용액(305)을 코팅 다이(307)에 통과시켜 기재(302) 상에 제1 용액(305)의 제1 코팅(306)을 형성시킨다. 제1 용액(305)은 용매, 중합성 물질, 선택적 나노입자, 광개시제, 및 다른 곳에 기재되어 있는 임의의 다른 제1 용액 성분을 포함할 수 있다. 코팅 섹션(310) 내의 코팅 다이(307)와 선택적 코팅 컨디셔닝 섹션(315) 내의 코팅 컨디셔닝 영역(309) 사이에 위치한 슈라우드(308; shroud)는 제1 용액(305)을 둘러싸고 있는 제1 제어 환경(311)을 제공할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 슈라우드(308) 및 선택적 코팅 컨디셔닝 섹션(315)은 예를 들어 제1 용액(305)의 조성에서 실질적인 변화가 일어날 수 있기 전에 중합이 일어날 때 선택적일 수 있다. 그 후, 제1 용액(305)의 제1 코팅(306)을 갖는 기재(302)는 제1 용액(305)이 중합되는 중합 섹션(320)에 진입하며, 이는 다른 곳에 기재된 바와 같다.
- [0054] 코팅 다이(307)는 임의의 공지된 코팅 다이 및 코팅 기술을 포함할 수 있으며, 임의의 특정한 다이 디자인 또는 박막 코팅 기술에 한정되지 않아야 한다. 코팅 기술의 예로는 당업자에게 공지된 바와 같이 나이프(knife) 코팅, 그라비아(gravure) 코팅, 슬라이드(slide) 코팅, 슬롯(slot) 코팅, 슬롯-공급식 나이프(slot-fed knife) 코팅, 커튼(curtain) 코팅 등이 포함된다. 나노공극형 물품의 몇몇 응용은 정확한 두께의 그리고 결함이 없는 코팅에 대한 필요성을 포함할 수 있으며, 정밀 코팅 롤(304)에 마주하여 위치한 정밀 슬롯 코팅 다이(307)의 사용을 필요로 할 수 있고, 이는 도 3a에 도시된 바와 같다. 제1 코팅(306)은 임의의 두께로 적용될 수 있지만, 얇은 코팅이 바람직하며, 예를 들어 1000 마이크로미터 미만의 두께, 약 500 마이크로미터 미만의 두께, 또는 약 100 마이크로미터보다 훨씬 더 작은 두께의 코팅이 예시적인 특성을 갖는 나노공극형 물품을 제공할 수 있다.
- [0055] 제1 코팅(306)이 다른 곳에 기재된 바와 같이 적어도 하나의 용매 및 중합성 물질을 포함하기 때문에, 슈라우드(308)는 코팅으로부터의 용매의 임의의 원하지 않는 손실을 감소시키도록 그리고 또한 중합을 저해할 수 있는 산소로부터 코팅을 보호하도록 위치된다. 슈라우드(308)는 예를 들어 제1 코팅(306)에 근접하여 위치된 성형된 알루미늄 시트일 수 있으며, 코팅 다이(307) 및 코팅 롤(304) 주위에 밀봉부(seal)를 제공하여 제1 제어 환경(311)이 유지될 수 있게 한다. 몇몇 실시 형태에서, 슈라우드(308)는 주위 실내 조건으로부터 코팅을 보호하는

역할을 또한 할 수 있다. 제1 제어 환경(311)은 산소 함량의 제어를 위한 질소와 같은 불활성 가스, 용매 손실을 감소시키기 위한 용매 증기, 또는 불활성 가스와 용매 증기의 조합을 포함할 수 있다. 산소 농도는 중합 속도 및 중합 정도 둘 모두에 영향을 줄 수 있어서, 일 실시 형태에서 제1 제어 환경(311)에서의 산소 농도는 1000 ppm(백만분율; part-per-million) 미만, 500 ppm 미만, 300 ppm 미만, 150 ppm 미만, 100 ppm 미만, 또는 심지어 50 ppm 미만으로 감소된다. 일반적으로, 달성될 수 있는 최저 산소 농도가 바람직하다.

[0056] 선택적 코팅 컨디셔닝 섹션(315) 내의 코팅 컨디셔닝 영역(309)은 슈라우드(308)의 연장부인데, 이는 중합 섹션(320)에 진입하기 전에 제1 코팅(306)을 변경시키는 추가의 능력을 제공한다. 제1 제어 환경(311)은 코팅 컨디셔닝 영역(309) 내에 여전히 유지될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 추가의 가열, 냉각, 또는 유입 및 배출 가스가 제1 코팅(306)의 조성을 조정 또는 유지하도록 제공될 수 있다. 예를 들어, 중합 이전에 제1 코팅(306)으로부터의 용매의 증발을 감소시키기 위하여 용매 증기가 유입 가스 내에 도입될 수 있다.

[0057] 예를 들어 미국 특허 제5,694,701호에 개시된 갭 건조기(gap dryer)와 같은 가열 장치는 제1 코팅(306)의 온도를 높이거나 낮추는 데, 추가의 용매를 제거하여 제1 코팅(306)의 조성을 조정하는 데, 또는 이들 둘 모두에 사용될 수 있다. 또한, 갭 건조기는 예를 들어 코팅의 최적 조성 (예를 들어, 고형물 %)이 중합에 최적인 조성과 상이할 때 원하는 박막 형태를 가능하게 하기 위하여 중합 섹션 전에 용매의 일부분을 제거하는 데 사용될 수 있다. 흔히, 코팅 컨디셔닝 영역(309)은 중합 이전에 제1 코팅(306)의 안정화, 예를 들어 임의의 표면 주름(ripple) 또는 줄무늬(streak)의 평탄화를 위한 추가의 시간을 제공하는 역할을 할 수 있다.

[0058] 도 3b는 본 발명의 일 태양에 따른, 도 3a에 도시된 방법(300)의 중합 섹션(320)의 개략도이다. 도 3b에는 기재(302)의 경로 아래에서 본 중합 섹션(320)의 단면이 도시되어 있다. 중합 섹션(320)은 하우징(321) 및 석영 플레이트(322) - 이는 기재(302) 상의 제1 코팅(306)을 부분적으로 둘러싸는 제2 제어 환경(327)의 경계를 제공한다 - 를 포함한다. 방사선 광원(323)은 석영 플레이트(322)를 통과하여 기재(302) 상의 제1 코팅(306)을 중합시키는 화학 방사선(324)을 생성한다. 단일 방사선 광원(323) 대신에, 도 3b에 도시된 방사선 광원 어레이(325)가 중합 공정에 대한 개선된 중합 속도 및 균일성을 제공할 수 있다. 방사선 광원 어레이(325)는 방사선 광원(323)의 개별 제어를 제공할 수 있으며, 예를 들어 원할 경우 크로스웨브(crossweb) 또는 다운웨브 방향의 프로파일링이 생성될 수 있다. 열 추출기(326)는 방사선 광원 어레이(325) 내의 각각의 방사선 광원(323)에 의해 발생된 열을 제거함으로써 온도를 제어하도록 위치될 수 있다.

[0059] 하우징(321)은 기재(302), 제1 코팅(306), 및 적어도 부분적으로 중합된 제2 코팅(336; 도 3c에 도시됨)을 둘러싸도록 설계된 간단한 인클로저일 수 있거나, 또는 하우징(321)은 예를 들어 제2 제어 환경(327)의 온도를 조절할 수 있는 온도 제어 플레이트(도시되지 않음)와 같은 추가 요소를 또한 포함할 수 있다. 하우징(321)은 제2 제어 환경(327)을 제공하기 위하여 기재(302) 및 제1 코팅(306)을 봉입하기에 충분한 내부 치수 "h3" 및 "h2"를 갖는다. 가스 유동장은 불활성화 능력, 코팅 조성, 코팅 균일성 등에 영향을 준다. 도 3b에 도시된 바와 같이, 하우징(321)은 제2 제어 환경(327)을 방사선 광원 어레이(325) 내의 방사선 광원(323)과 분리시키는 상부 석영 플레이트(322)를 포함한다. 방사선 광원 어레이(325)는 제1 코팅(306)에 균일한 화학 방사선(324)을 제공하기 위하여 기재(302)로부터 거리 "h1"에 위치된다. 일 실시 형태에서, "h1" 및 "h3"은 각각 2.54 cm (1 in) 및 0.64 cm (0.25 in)이다. 몇몇 실시 형태(도시되지 않음)에서, 중합 섹션(320)은 석영 플레이트(322) 및 방사선 광원(323)이 기재(302) 아래에 위치하고, 제1 코팅(306)이 중합되기 전에 화학 방사선(324)이 기재(302)를 통과하도록 뒤집어 놓을 수 있다. 다른 실시 형태(또한 도시되지 않음)에서, 중합 섹션(320)은 제1 코팅(306)의 중합을 위하여 기재 위 및 아래에 위치하는 2개의 석영 플레이트(322) 및 2개의 방사선 광원(323)을 포함할 수 있다.

[0060] 방사선 광원(323)은 다른 곳에 기재된 바와 같이 화학 방사선의 임의의 광원일 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 방사선 광원(323)은 UV 방사선을 생성할 수 있는 자외선 LED이다. 상이한 파장에서 발광하는 방사선 광원들의 조합을 이용하여 중합 반응의 속도 및 정도를 제어할 수 있다. UV-LED 또는 기타 방사선 광원은 작동 중에 열을 발생시킬 수 있으며, 열 추출기(326)는 발생된 열을 제거함으로써 온도를 제어하기 위하여 공기 또는 물 중 어느 하나에 의해 냉각되는 알루미늄으로부터 제작될 수 있다.

[0061] 도 3c는 본 발명의 일 태양에 따른, 도 3a에 도시된 방법(300)의 중합 섹션(320)의 개략도이다. 도 3c에는 기재(302)의 에지를 따라 볼 때의 중합 섹션(320)의 단면이 도시되어 있다. 중합 섹션(320)은 제2 제어 환경(327)의 경계를 제공하는 하우징(321) 및 석영 플레이트(322)를 포함한다. 제2 제어 환경(327)은 기재(302) 상의 제1 코팅(306) 및 적어도 부분적으로 중합된 제2 코팅(336)을 부분적으로 둘러싼다. 적어도 부분적으로 중합된 제2 코팅(336)은 제2 용액 중 불용성 중합체 매트릭스를 포함하며, 이는 다른 곳에 기재된 바와 같다.

[0062] 이제 제2 제어 환경(327)을 설명할 것이다. 하우징(321)은 입구 구멍(328) 및 출구 구멍(329) - 이는 기재(302), 기재(302) 상의 코팅(306) 및 각각의 구멍 사이에 임의의 원하는 갭을 제공하도록 조정될 수 있음 - 을 포함한다. 제2 제어 환경(327)은 하우징(321)의 온도의 제어, 및 제1 유입 가스(331), 제2 유입 가스(333), 제1 유출 가스(335) 및 제2 유출 가스(334)의 온도, 조성, 압력 및 유량의 적절한 제어에 의해 유지될 수 있다. 입구 및 출구 구멍(328, 329)의 크기의 적절한 조정은 각각 제1 및 제2 유출 가스(335, 334)의 압력 및 유량의 제어를 도울 수 있다.

[0063] 제1 유출 가스(335)는 입구 구멍(328)을 통해 제2 제어 환경(327)으로부터 그리고 도 3a에 도시된 선택적 코팅 컨디셔닝 섹션(315)의 제1 제어 환경(311) 내로 유동할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 제어 환경(327) 및 제1 제어 환경(311) 내의 압력은 이들 2개의 환경 사이의 유동을 방지하도록 조정될 수 있고, 제1 유출 가스(335)는 하우징(321) 내의 다른 위치(도시되지 않음)로부터 제2 제어 환경(327)을 빠져 나갈 수 있다. 제2 유출 가스(334)는 출구 구멍(329)을 통해 제2 제어 환경(327)으로부터 그리고 도 3a에 도시된 제1 용매 제거 섹션(340) 내로 유동할 수 있거나, 또는 제2 유출 가스(334)는 하우징(321) 내의 다른 위치(도시되지 않음)로부터 제2 제어 환경(327)을 빠져 나갈 수 있다.

[0064] 제1 유입 가스 매니폴드(330)는 입구 구멍(328) 근처에서 하우징(321)에 인접하게 위치되어, 원하는 균일도로 제1 코팅(306)의 폭에 걸쳐 제1 유입 가스(331)를 분배한다. 제2 유입 가스 매니폴드(332)는 출구 구멍(329) 근처에서 하우징(321)에 인접하게 위치되어, 원하는 균일도로 제2 코팅(336)의 폭에 걸쳐 제2 유입 가스(333)를 분배한다. 제1 및 제2 유입 가스(331, 333)는 웨브 위로, 웨브 아래로, 원할 경우 웨브의 위 및 아래의 임의의 조합으로 분배될 수 있다. 제1 및 제2 유입 가스(331, 333)는 동일할 수 있거나 또는 상이할 수 있고, 질소와 같은 불활성 가스를 포함할 수 있으며, 이는 알려진 바와 같이 중합 반응을 저해할 수 있는 산소 농도를 감소시킬 수 있다. 제1 및 제2 유입 가스(331, 333)는 또한 중합 전에 또는 중합 중에 제1 코팅(306)으로부터의 용매의 손실을 감소시키는 것을 도울 수 있는 용매 증기를 포함할 수 있는데, 이는 다른 곳에 기재된 바와 같다. 제1 및 제2 유입 가스(331, 333) 각각의 상대 유량, 유속, 코팅 상의 유동 충돌(flow impingement) 또는 배향, 및 온도는 독립적으로 제어될 수 있고, 중합 전에 제1 코팅(306) 내의 결함을 감소시키도록 조절될 수 있다. 이 결함은 본 기술 분야에 알려진 바와 같이 코팅에 대한 외란(disturbance)에 의해 기인할 수 있다. 일부 경우, 제1 및 제2 유입 가스(331, 333)의 하나만이 유동하고 있을 수 있다.

[0065] 다시 도 3a를 참조하여, 이 방법의 나머지 부분을 설명할 것이다. 중합 섹션(320)을 벗어난 후, 기재(302) 상의 중합된 제2 코팅(336)은 제1 용매 제거 섹션(340)으로 진입한다. 제1 용매 제거 섹션(340)은 중합된 제2 코팅(336)을 가열시켜 용매를 증발시킴으로써 용매를 제거하는 종래의 건조 오븐일 수 있다. 바람직한 제1 용매 제거 섹션(340)은 예를 들어 미국 특허 제5,694,701호 및 제7,032,324호에 기재된 것과 같은 갭 건조기이다. 갭 건조기는 건조 환경에 대한 더 큰 제어를 제공할 수 있으며, 이는 일부 응용에서 요구될 수 있다. 선택적 제2 용매 제거 섹션(350)은 대부분의 용매가 제거되는 것을 보장하도록 추가로 사용될 수 있다.

[0066] 기재(302) 상의 나노공극형 코팅(356)은 선택적 제2 용매 제거 섹션(350)을 빠져 나가고, 이어서 선택적 제2 중합 섹션(360)을 통과시켜 기재(302) 상에 선택적 경화 후 나노공극형 코팅(366)을 형성한다. 선택적 제2 중합 섹션(360)은 이미 설명된 화학 방사선 광원 중 임의의 것을 포함할 수 있고, 나노공극형 코팅(356)의 경화 정도를 증가시킬 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화 정도를 증가시키는 것은 용매의 제거 후에 남아있는 중합성 물질(즉, 도 1 및 도 2에 각각 도시된 남아있는 중합성 물질(135, 235))을 중합시키는 것을 포함할 수 있다. 기재(302) 상의 나노공극형 코팅(356)은 선택적 제2 중합 섹션(360)을 빠져 나가고, 이어서 출력 롤(370)로서 권취된다. 일부 실시 형태에서, 출력 롤(370)은 나노공극형 코팅에 라미네이팅되고 동시에 출력 롤(370)에 권취되는 다른 원하는 필름(도시되지 않음)을 가질 수 있다. 다른 실시 형태에서, (도시되지 않음) 추가 층들이 나노공극형 코팅(356) 또는 기재(302) 중의 하나 상에 코팅되고, 경화되고 건조될 수 있다.

[0067] 실시예

[0068] 재료 및 그 공급처의 하기 목록을 실시예 전체에 걸쳐 참고한다.

날코 2327 - 콜로이드성 실리카 분산물	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니
3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시 실란	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼(Aldrich Chemical)
실케스트(등록상표) A-174 실란	미국 코네티컷주 윌턴 소재의 지어어드밴스드 머티리얼즈(GE Advanced Materials)
1-메톡시-2-프로판올 - 용매	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼
프로스타브(Prostabb) 5128 - 장애 아민계 니트록사이드 저해제	미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티즈 케미칼
SR444 펜타에리트릴톨 트리아아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)
SR238 헥사다이옥다이하크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니
SR506 아이소보르닐 아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니
이르가큐어 184 - 광개시제	미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티즈 케미칼
이르가큐어 819 - 광개시제	미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티즈 케미칼
티누빈(Tinuvin) 292 - 장애 아민계 광 안정제	미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티즈 케미칼
에틸 아세테이트 - 용매	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼
IPA - 아이소프로필 알코올(용매)	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼
도와놀™ PM 클리클 에테르 - 용매	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)

[0069]

[0070] 실시예 1: 용액 중 중합에 의해 형성시킨 나노다공성 물질

[0071] 표면 개질된 나노입자를 포함하는 제1 코팅 용액을 제조하였다. 표면 개질된 나노입자는 중합 동안 중합체와 화학적으로 결합하는 반응성 나노입자였다.

[0072] 반응성 나노입자의 제조: 400 g의 날코 2327 콜로이드성 실리카 분산물을 1 쿼트 병에 충전시켰다. 별도의 용기에서 450 g의 1-메톡시-2-프로판올, 25.43 g의 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시 실란 및 0.27 g의 프로스타브 5128 (물 중 1 중량%)을 함께 혼합하고, 교반하면서 콜로이드성 실리카 분산물에 첨가하였다. 상기 병을 밀봉하고, 80°C에서 17시간 동안 가열하여, 반응성 표면 개질 나노입자의 용액을 생성하였다.

[0073] 방사선 경화성 경질 코트(Radiation Curable Hard Coat; RCHC) 코팅 용액의 제조: 3가지 아크릴레이트 단량체, SR444 (400 g), SR238 (400 g) 및 SR506 (200 g)을 합하고 혼합하여 방사선 경화성 수지를 형성하였다. 별도의 용기에서 667 g의 (상기) 반응성 나노입자 용액을 174 g의 방사선 경화성 수지 및 1.22 g의 프로스타브 5128 (물 중 5 중량%)과 혼합하였다. 물과 1-메톡시-2-프로판올을 회전 증발을 통해 혼합물로부터 제거하였다. 이는 개질된 실리카의 중량%가 약 43%인 투명 조성물 (대략 308 g)을 생성하였다. 제1 코팅 용액은 에틸 아세테이트를 사용하여 상기 투명 조성물을 40% 고형물로 희석시키고, 2 중량%의 고형물의 이르가큐어 819 광개시제를 첨가함으로써 제조하였다.

[0074] 가공 코팅 용액: 일반적인 공정은 도 3a 내지 도 3c에 제시된 개략도에 따랐다. 제1 코팅 용액을 3 cc/min의 속도로 폭이 10.2 cm (4 in)인 슬롯형 코팅 다이에 공급하였다. 기체를 305 cm/min (10 ft/min)의 속도로 이동시켜서, 습윤 코팅 두께가 약 8 마이크로미터가 되게 하였다. 폭이 10.2 cm (4 in)인 코팅 다이를 클램셸 인클로저(clamshell enclosure)(즉, 슈라우드) 내부에 두었으며, 클램셸에는 84 l/min (180 ft<sup>3</sup>/hr)의 유량으로 질소를 공급하였다. 클램셸을 2개의 석영 창(window)을 갖춘 작은 갭의 웹 인클로저에 직접 커플링시켰다. 클램셸로의 질소의 유동은 작은 갭의 중합 섹션을 360 ppm의 산소 수준으로의 불활성화를 제공하였다.

[0075] 중합 섹션은 미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 클리어스톤 테크놀로지즈 인크.(Clearstone Technologies Inc.)로부터 입수가 가능한, 4.4 cm (1.75 in) 직경의 원 내에 위치한 18개의 LED를 갖는 2개의 클리어스톤 테크(Clearstone Tech) UV LED 유닛을 포함하였다. 2개의 UV LED 유닛을 석영 창 바로 위에 위치시켰으며, 켜올 때 100% 출력으로 작동하게 하였다. 각각의 UV LED 유닛의 파장은 각각 405 nm 및 365 nm였다. 365 nm UV LED는 대략 0.11 W/cm<sup>2</sup>의 UV-A, 및 0 W/cm<sup>2</sup>의 가시 방사선을 생성하였으며, 405 nm UV LED는 대략 0.03 W/cm<sup>2</sup>의 UV-A, 및 0.196 W/cm<sup>2</sup>의 가시 방사선을 생성하였다. LED는 클리어스톤으로부터 또한 입수가 가능한 CF 1000 UV-Vis LED 광원에 의해 에너지를 공급받았다. 2개의 샘플을 준비하였는데, 하나는 UV LED를 켜고, 하나는 UV LED를

켰다.

[0076] UV LED 중합 후, 코팅된 웨브는 실내 환경에서 3 m (10 ft) 스패(span)를 이동시켰으며, 이어서 플레이트 온도가 77°C (170°F)로 설정된 2개의 1.5 m (5 ft) 길이의 작은 갭 건조 구역을 통과시켰다. 이어서, 코팅은 H-전구를 갖춘 퓨전 시스템즈(Fusion Systems) 모델 I300P (미국 메릴랜드주 게이더스버그)를 사용하여 후-중합시켰다. UV 챔버를 대략 50 ppm 산소로 질소-불활성화시켰다. 도 4a는 UV LED를 끈 상태로 제조한 샘플의 SEM을 보여주며, 도 4b는 UV LED를 켜 상태로 제조한 샘플의 SEM을 보여준다.

[0077] 도 4a 및 도 4b의 비교는 UV LED 중합이 박막 형태를 변화시키는 능력을 보여준다. 도 4a는 용액 형태로 있는 동안 중합이 없다면 코팅이 비다공성으로 됨을 보여준다. 도 4b는 용액 형태로 있는 동안 중합이 있다면 나노미터 크기 범위의 기공 치수를 갖는 나노공극형 코팅이 생성됨을 보여준다.

[0078] 샘플들 각각의 굴절률을 메트릭론(Metritcon) 모델 2010 프리즘 커플러 (미국 뉴저지주 페닝톤 소재의 메트릭론 코퍼레이션 인크.(Metritcon Corporation Inc.))를 사용하여 632.8 nm에서 측정하였다. 샘플의 표면 조도를 디지털 인스트루먼트즈(Digital Instruments) 디멘전(Dimension) 5000 SPM AFM 시스템을 사용하여 측정하였다. 공기의 부피 분율을 하기의 굴절률과 부피 분율 사이의 부피 평균 관계를 이용하여 계산하였다:  $V_1n_1 + V_2n_2 = n_f$  및  $V_1 + V_2 = 1$ . 여기서,  $V_1$ 은 공기의 부피 분율이며,  $n_1$ 은 공기의 굴절률이고,  $V_2$ 는 수지/입자의 부피 분율이며,  $n_2$ 는 수지/입자의 굴절률이고,  $n_f$ 는 생성된 코팅의 굴절률이다. 생성된 코팅의 굴절률을 측정하고 공기 및 수지/입자 시스템의 굴절률을 안다면, 등식들을 이용하여 필름 중 공기의 부피 분율을 계산할 수 있다. 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

UV LED	굴절률	공기의 계산된 부피 분율	RMS 표면 조도 (nm)
오프	1.49	0	3.33
온	1.37	0.23	15.9

[0079]

실시예 2: 나노다공성 및 굴절률의 제어.

[0080]

[0081] 일련의 UV LED 출력 수준을 이용하여 중합되는 박막을 생성하기 위하여 실리카 나노입자를 갖는 방사선 경화성 물질의 용액 (906 하드코트(Hardcoat) 용액)를 사용하였다. 빌카디(Bilkadi) 등의 미국 특허 제5,677,050호의 컬럼 10의 제25행 내지 제39행 및 실시예 1에 기재된 방법에 의해 제조한 906 하드코트 원액은 하기를 함유하는 조성물이다: 메타크릴로일옥시프로필트라이메톡시실란 (아크릴레이트 실란)으로 표면 개질된 20 nm 실리카 (날코 2327) 18.4 wt%, 펜타에리트리톨 트라이/테트라 아크릴레이트 (PETA) 25.5 wt%, N,N-다이메틸아크릴아미드 (DMA) 4.0 wt%, 1.2 wt%의 이르가큐어 184, 1.0 wt%의 티누빈 292, 46.9 wt%의 아이소프로판올 및 3.0 wt%의 물. 906 하드코트의 원액을 1-메톡시 2-프로판올로 35% 고형물로 희석시켜 제1 코팅 용액을 형성하였다. 도 3a 내지 도 3c에 도시된 방법에서, 제1 코팅 용액을 0.051 mm (0.002 in) 두께의 프라이밍팅 폴리에스테르 (멜리넥스(Melindex) 617, 듀폰 테이진 필름즈(DuPont Teijin Films)) 기재 웨브에 적용하였다.

[0082] 제1 코팅 용액은 3 cc/min의 속도로 10.2 cm (4 in) 폭의 슬롯형 코팅 다이에, 152 cm/min (5 ft/min)의 속도로 이동하는 기재 상으로 공급하여 대략 19 마이크로미터의 습윤 코팅 두께를 생성하였다. 코팅 후, 웨브는 슈라우드를 통과시켜 용매 증발을 감소시킨 후 UV LED 중합 섹션에 진입시켰다. UV LED 방사선 광원 어레이는 10.2 cm (4 in) × 20.4 cm (8 in) 영역 내에 웨브의 폭을 가로질러 8개의 LED를 그리고 웨브의 길이 방향을 따라 아래쪽으로 20개 열의 LED를 가졌다. LED는 385 nm UV LED (미국 노스캐롤라이나주 더럼 소재의 Cree 인크.(Cree Inc.))였다. UV LED 어레이는 다운웨브 방향으로 위치한 10.2 cm (4") 치수의 기재로부터 대략 2.54 cm (1 in) 이격시켰다. 팬-냉각 어레이는 텐마(TENMA) 72-6910 (42V/10A) 전원(미국 오하이오주 센터빌 소재의 텐마(TENMA)로부터 입수가가능함)에 의해 에너지를 공급받는다. 전원 출력을 0 내지 8 amp로 제어하였다. UV LED 중합 섹션에 하류(즉, 도 3c에서 매니폴드(332))의 가스 도입 기구로부터의 46.7 l/min (100 ft<sup>3</sup>/hr)의 질소를 공급하였으며, 이는 제어된 환경에서 대략 150 ppm의 산소 농도로 이어졌다.

[0083] UV LED 중합 후, 코팅된 웨브는 실내 환경에서 3 m (10 ft) 스패를 통과시켰고, 이어서 플레이트 온도가 77°C (170°F)로 설정된 2개의 1.5 m (5 ft) 길이의 작은 갭 건조 섹션을 통과시켰다. 이어서, 코팅은 H-전구를 갖춘 퓨전 시스템즈 모델 I300P (미국 메릴랜드주 게이더스버그)를 사용하여 후-중합시켰다. UV 챔버를 대략 50 ppm

산소로 질소-불활성화시켰다.

- [0084] UV LED 전원을 1 amp 증분으로 0 amp로부터 8 amp까지 변화시킴으로써 코팅 굴절률 및 나노다공성의 제어를 설명하기 위하여 9개의 샘플을 제조하였다. 9개의 코팅의 굴절률을 메트리콘 모델 2010 프리즘 커플러 (미국 뉴저지주 페닝톤 소재의 메트리콘 코포레이션 인크.)를 사용하여 632.8 nm에서 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 도시하였다. 약 1 amp 미만의 출력 수준을 이용하면, 최종 코팅 형태는 변하지 않았으며, 굴절률 (n=1.49)은 순차적인 코팅, 건조 및 경화 후 906 하드코트에서 기대되는 것이었다. 출력 수준을 증가시킴에 따라, 굴절률은 점점 강하되어 8 amp의 출력 설정치에서 최소값 (n=1.22)에 도달하였다.
- [0085] 실시예 1에 제시한 부피 평균 관계를 이용하면, 측정된 굴절률이 1.22인 필름 중 공기의 계산된 부피 분율은 0.56이다. 이 실시예는, 중합 조건을 제어함으로써 코팅 중 공기의 양을 0%로부터 56%까지 변화시킬 수 있음을 보여준다.
- [0086] 실시예 3: 고용량 저비용의 롤-투-롤 제법의 설명
- [0087] 실시예 2로부터의 35% 고형물의 906 하드코트 용액을 에틸 아세테이트의 첨가에 의해 30% 고형물이 되도록 추가로 희석시켰다. 이어서 이르기큐어 819를 2 중량%의 고형물로 첨가하였다. 도 3a 내지 도 3c에 도시된 방법에서, 코팅 용액을 0.051 mm (0.002 in) 두께의 프라이밍된 폴리에스테르 (멜리넥스 617, 듀폰 테이진 필름즈) 기재 웹에 적용하였다.
- [0088] 제1 코팅 용액은 20.3 cm (8 in) 폭의 슬롯형 코팅 다이에, 6.1 m/min (20 ft/min)으로부터 30.5 m/min (100 ft/min)까지 변화시킨 속도로 이동하는 웹 상으로 공급하였다. 19 마이크로미터의 일정한 습윤 코팅 두께를 유지하기 위하여 웹 속도를 증가시키면서 코팅 용액의 적용 속도를 증가시켰다. 코팅 후, 웹은 웹 인클로저(즉, 도 3a에서 슈라우드(308))를 통과시킨 후, 152 cm (5 ft) 길이의 갭 건조기 섹션 (도 3a에서 코팅 컨디셔닝 영역(309)에 대응함)으로 진입시켰다. 갭 건조기는 갭을 0.64 cm (0.25 in)로 하고 상부 플레이트 및 하부 플레이트 둘 모두를 21°C (70°F)로 설정하고 조건들을 코팅 다이와 중합 섹션 사이의 건조를 최소화하도록 설정하여 작동시켰다. UV LED 중합 장치를 갭 건조기의 다운웹 단부와 직접 커플링시켰다.
- [0089] 이어서, 코팅된 웹을 중합 섹션 내로 통과시켰는데, 상기 중합 섹션은 각각의 열에 22개의 LED가 있는 16개 열의 LED로 이루어진 395 nm UV LED 수냉 어레이를 사용하였다. 20.3 × 20.3 cm (8" × 8") 영역에서 각각의 열 내의 22개 LED는 웹 폭을 가로질러 동일하게 이격되어 있으며, 16개의 열은 다운웹 방향을 따라 동일하게 이격되어 있었다. 어레이 내의 352개 LED는 395 nm UV LED (미국 노스캐롤라이나주 더럼 소재의 크리 인크.로부터 입수가능함)였다. LED 어레이에 람다(LAMBDA) GENH750W 전원을 이용하여 에너지를 공급하였다. 전원 출력은 0 amp로부터 13 amp까지 변화시킬 수 있으며, 대략 45 V에서 작동시킬 수 있다. 제어된 환경에 2개의 하류의 가스 도입 기구 (예를 들어, 도 3c에서 매니폴드(332))로부터 대략 140 l/min (300 ft<sup>3</sup>/hr)의 질소를 공급하였다. 이는 중합 섹션의 제어된 환경에 있어서 대략 140 ppm의 산소 농도로 이어졌다. 장치를 빠져 나간 후, 웹은 대략 0.9 m (3 ft)를 이동한 후에, 9.1 m (30 ft)의 종래의 공기 부상 건조기에 진입하였는데, 이때 3개의 모든 구역은 66°C (150°F)로 설정하였다. 건조 후 및 권취 전, 중합 및 건조 코팅을 퓨전 UV 시스템즈, 인크.(Fusion UV Systems, Inc.) VPS/I600 (미국 메릴랜드주 게이더스버그)을 사용하여 후-중합시켰다. 퓨전 시스템을 H-전구를 이용하여 구성하였으며, 경화 구역에서 50 ppm 미만의 산소에서 100% 출력으로 작동시켰다.
- [0090] 상이한 웹 속도에서 제조한 후-중합 코팅의 굴절률을 메트리콘 모델 2010 프리즘 커플러 (미국 뉴저지주 페닝톤 소재의 메트리콘 코포레이션 인크.)를 사용하여 632.8 nm에서 측정하였다. 도 6은 13 amp의 일정한 UV LED 출력 설정치 및 일정한 코팅 두께에 있어서 측정된 굴절률에 대한 웹 속도의 영향을 보여준다. 그 결과는 6.1 내지 30.5 m/min (20 내지 100 ft/min)의 전체 속도 범위에 걸쳐 굴절률이 본질적으로 일정하게 남아있음 (n=1.22)을 보여준다. 유량은 각각의 속도에서 달랐으며, 이는 6.09 m/min (20 ft/min)의 웹 속도에서 24 cc/min의 코팅 용액 유량으로부터 30.5 m/min (100 ft/min)의 웹 속도에서 120 cc/min의 코팅 용액 유량까지의 범위였다.
- [0091] 도 7은 30.5 m/min (100 ft/min)의 일정한 웹 속도 및 120 cc/min의 코팅 용액 유량에 있어서의 굴절률 대 UV LED 출력 범위를 도시한다. 약 2 amp 미만의 출력 수준을 이용하면, 최종 코팅 형태는 변하지 않았으며, 굴절률 (n=1.5)은 순차적인 코팅, 건조 및 경화 후 906 하드코트에서 기대되는 것이었다. 그러나, 출력 수준을 증가시킴에 따라 굴절률은 점점 강하되어 9 amp 초과 출력 설정치에서 최소값 (n=1.21)에 도달하였다.

- [0092] 실시예 4: 굴절률에 대한 중합 챔버 O<sub>2</sub> 농도의 영향.
- [0093] 하기를 제외하고는 실시예 3에 설명한 공정을 반복하였다: 샘플을 30.5 m/min (100 ft/min)의 속도로 코팅하고, 120 cc/min의 코팅 용액 유량 및 13 amp의 UV LED 출력을 사용하였다. 2가지 상이한 질소 유동 조건에 있어서의 중합 섹션 산소 농도의 영향을 결정하였다. 질소 유량을 140 l/min (300 ft<sup>3</sup>/hr)으로 하고 생성된 산소 농도가 140 ppm인 제1 조건은 굴절률이 1.21인 코팅을 생성하였다. 질소 유량을 46.7 l/min (100 ft<sup>3</sup>/hr)으로 하고 생성된 산소 농도가 >10,000 ppm인 제2 조건은 굴절률이 1.45인 코팅을 생성하였다.
- [0094] 실시예 5: 제1 용액의 용매 함량의 영향
- [0095] 개질된 나노입자 분산물의 제조: 응축기 및 온도계를 갖춘 2 L의 3목 플라스크에서 360 g의 날코 2327 콜로이드 성 실리카 (40 중량%의 고형물) 및 300 g의 1-메톡시-2-프로판올을 급속한 교반 하에 함께 혼합하였다. 그 후, 22.15 g의 실케스트 A-174 실란을 첨가하고, 혼합물을 10분 동안 교반시키고, 400 g의 추가의 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하였다. 혼합물을 가열 맨틀을 이용하여 85°C에서 6시간 동안 가열하였다. 생성된 용액을 실온으로 냉각시켰다. 60°C 수조 하에서 회전 증발기를 이용하여 대부분의 물/1-메톡시-2-프로판올 용매 (약 700 g)를 제거하여 1-메톡시-2-프로판올 중 44 중량%의 A-174 개질 20 nm 실리카 투명 분산물을 생성하였다.
- [0096] 코팅 용액의 제조: 70.1 g의 A-174 개질 실리카 분산물 및 20.5 g의 SR 444를 교반에 의해 함께 혼합하여 1-메톡시-2-프로판올 중 56.6% 고형물 용액의 균질 코팅 용액을 형성하였다. 10% 고형물 내지 50% 고형물 범위의 몇몇 상이한 균질 코팅 용액 희석물을 제조하였다. 각각의 희석물은 2% (중량 기준)의 광개시제 이르기큐어 184를 포함하였으며, IPA/도와놀™ PM의 2:1 혼합물을 이용하여 희석시켰다. 제1 코팅 희석물 각각은, 질소 유량을 35 l/min (75 ft<sup>3</sup>/hr)으로 한 것을 제외하고는, 13 amp의 UV LED 출력에서, 실시예 2에 설명한 것과 동일한 공정 조건 하에서 실시예 3의 395 nm UV LED 장치의 16 × 22 어레이를 사용하여 가공하였다. 중합된 코팅들 각각의 굴절률을 다른 곳에 설명한 바와 같이 측정하고, 그 결과를 도 8에 도시하였다.
- [0097] 이론에 의해 구해지고자 함이 없이, 낮은 고형물 퍼센트에서는 불용성 중합체 매트릭스가 기계적 완전성에 대해 충분히 경화된 중합체를 갖지 못하여, 필름이 건조될 때 수축 및 조밀화가 일어나며; 높은 고형물 퍼센트에서는 낮은 굴절률의 코팅을 생성하는 데 필요한 충분한 나노공극을 만들기에 충분한 용매가 없을 수도 있는 것으로 보인다.
- [0098] 실시예 6: 코팅 두께 및 UV 선량의 영향
- [0099] 코팅 용액의 제조: 실시예 5의 개질 나노입자 분산물 (A-174 실리카 분산물)을 준비하였다. 70.1 g의 A-174 실리카 분산물, 20.5 g의 SR 444, 1.1 g의 이르기큐어 184, 및 80.4 g의 아이소프로필 알코올을 교반에 의해 함께 혼합하여 균질한 30% 고형물 (중량 기준)의 코팅 용액을 형성하였다.
- [0100] 몇몇 상이한 코팅들을 제1 코팅 용액의 유량을 변화시킴으로써 제조하여, 9.7 마이크로미터 (코팅 A), 12.9 마이크로미터 (코팅 B) 및 19.3 마이크로미터 (코팅 C)의 습윤 코팅 두께를 생성하였다. 1 amp 증분으로 0 amp로부터 8 amp까지 변화시킨 UV LED 출력에서 실시예 2에 설명한 것과 동일한 조건 하에 385 nm UV LED 장치의 8 × 20 어레이를 사용하여 각각의 코팅들을 가공하였다. 중합된 코팅들 각각의 굴절률을 다른 곳에 설명한 바와 같이 측정하였다. 그 결과가 도 9에 도시되어 있으며, 이는 UV 램프 출력의 함수로서 코팅들 각각의 굴절률을 보여준다.
- [0101] 실시예 7: 광개시제 농도의 영향
- [0102] 5가지의 상이한 코팅 용액을 형성하기 위하여 이르기큐어 184 농도를 1% 증분으로 1 중량%의 고형물로부터 5 중량%의 고형물까지 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 6의 코팅 용액을 준비하였다. 16 마이크로미터의 습윤 코팅 두께를 제공하도록 코팅 용액들 각각의 유량을 설정하였다. 각각의 코팅들은, 실시예 2에 설명한 것과 동일한 조건 하에서 그리고 13 amp의 UV LED 출력에서 실시예 3의 395 nm UV LED 장치의 16 × 22 어레이를 사용하여 가공하였다. 중합된 코팅들 각각의 굴절률을 각각의 광개시제 수준들에서 측정하였으며, 이는 다른 곳에 설명한 바와 같다. 그 결과가 도 10에 도시되어 있으며, 이는 광개시제 농도의 함수로서의 코팅의 굴절률을 보여준다.
- [0103] 실시예 8: UV LED 선량의 영향
- [0104] IPA/도와놀™ PM의 2:1 혼합물 (중량 기준)을 사용하여 중량 기준으로 25%의 고형물로 균질 코팅 용액을 희석시

킨 것을 제외하고는, 실시예 5의 코팅 용액을 준비하였다 (광개시제는 여전히 2 중량%의 고형물의 이르기큐어 184였음). 16 마이크로미터의 습윤 코팅 두께를 제공하도록 코팅 용액들 각각의 유량을 설정하였다. 일련의 일정 속도(constant speed; CS) 샘플은 1.52 m/min (5 ft/min)의 웹 속도에서 실시예 2에 설명한 것과 동일한 조건 하에 실시예 3의 395 nm UV LED 장치의 16 × 22 어레이를 사용하여 가공하였고, UV LED 출력을 1 amp 증분으로 1 amp로부터 13 amp까지 변화게 하였다. 다른 일련의 일정 선량(constant dose; CD) 샘플은, UV LED 출력을 1 amp 증분으로 1 amp로부터 13 amp까지 변화시킨 것과 같은 것을 제외하고는 실시예 2에 설명한 것과 동일한 조건 하에 실시예 3의 395 nm UV LED 장치의 16 × 22 어레이를 사용하여 가공하였다. CD 샘플의 경우, 웹를 LED 아래에서 중지시켜, 코팅이 동일한 UV 선량을 겪도록 하였다. UV 선량을 고 에너지 UV 적분형 라디오미터(UV integrating Radiometer) (미국 버지니아주 스틸링 소재의 이아이티 인크.(EIT Inc.)로부터 입수가 가능한 파워 픽(Power Puck)(등록상표))를 사용하여 측정하였으며, 그 결과는 웹를 일정 선량을 위하여 LED 아래에 중지시킨 시간과 함께 표 2에 예시되어 있다.

표 2

설정치 (Amp)	UV-A (J/cm <sup>2</sup> )	UV-C (J/cm <sup>2</sup> )	보입 (J/cm <sup>2</sup> )	LED 아래에 중지시킨 시간 (초)
1	0.0104	0.0005	0.07172	104
2	0.0208	0.001	0.14344	52
3	0.0312	0.0015	0.21516	34.6
4	0.0416	0.002	0.28688	26
5	0.052	0.0025	0.3586	20.8
6	0.0624	0.003	0.43032	17.3
7	0.0728	0.0035	0.50204	14.8
8	0.0832	0.004	0.5736	13
9	0.0936	0.0045	0.64548	11.5
10	0.104	0.005	0.7172	10.4
11	0.1144	0.0055	0.78892	9.5
12	0.1248	0.006	0.86064	8.6
13	0.1352	0.0065	0.93236	8

[0105]

[0106]

중합된 코팅들 각각의 굴절률을 UV 선량 수준들 각각에서 측정하였으며, 이는 다른 곳에 설명된 바와 같다. 그 결과가 도 11에 도시되어 있으며, 이는 일정 선량(CD) 샘플 및 일정 속도(CS) 샘플에 있어서 UV LED 출력의 함수로서 코팅의 굴절률을 보여준다. UV 챔버의 불활성화로 인하여, 건조 및 경화는 이 실시예에서 동시에 일어날 수 있다.

[0107]

실시예 9: 나노입자를 첨가하지 않은 나노공극형 코팅

[0108]

방사선 경화성 수지(SR-444)를 IPA/도와놀™ PM의 2:1 혼합물 (중량 기준)을 사용하여 중량 기준으로 30%의 고형물로 희석시키고, 이르기큐어 184를 2 중량%의 고형물로 첨가하였다. 코팅들을 실시예 2에 설명한 것과 동일한 조건 하에 상기 장치를 사용하여 가공하고, UV LED 출력을 1 amp 증분으로 0 amp로부터 8 amp까지 변화시켰다. 중합된 코팅들 각각의 굴절률을 다른 곳에 설명한 바와 같이 측정하였다. 그 결과가 도 12에 도시되어 있으며, 이는 UV 램프 출력의 함수로서 코팅들 각각의 굴절률을 보여준다.

[0109]

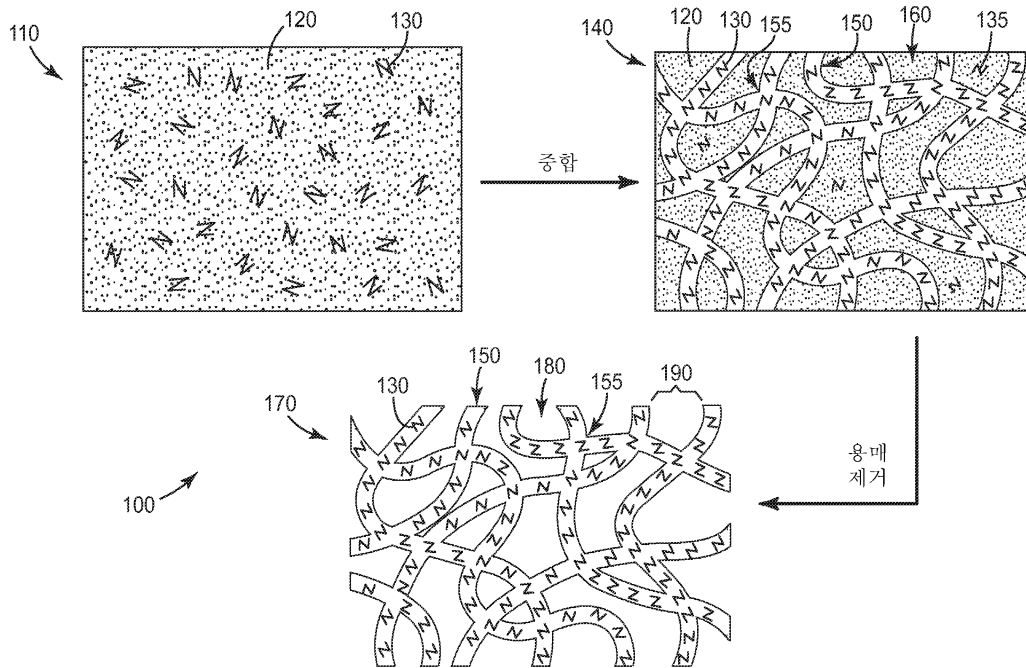
달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용되는 특정부 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 숫자는 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 상기 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기재된 수치적 파라미터들은 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하는 당업자들이 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다.

[0110]

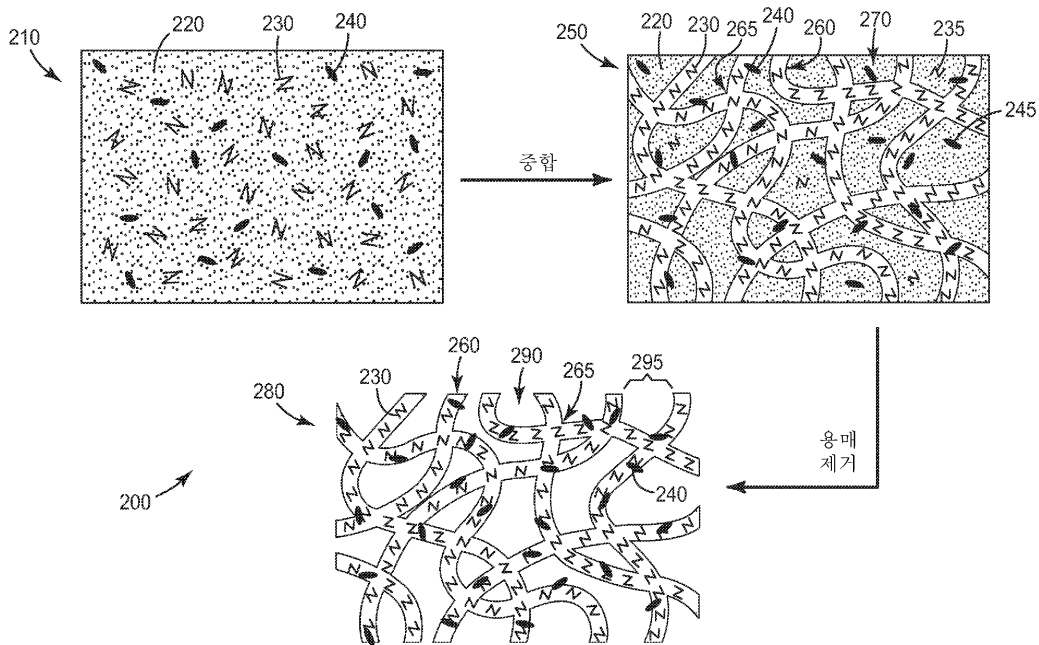
본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌 및 공보는 본 발명과 직접 모순되지 않는 한 본 발명에 그 전체가 참고로 본 명세서에 명백히 포함된다. 특정 실시 형태들이 본 명세서에 예시되고 기술되었지만, 당업자는 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 대안 및/또는 등가의 구현예들이 도시되고 기술된 특정 실시 형태들을 대신할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 본 출원은 본 명세서에 논의된 특정 실시 형태의 임의의 변형 또는 수정을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명은 오직 특허청구범위 및 그의 등가물에 의해서만 제한되는 것으로 의도된다.

도면

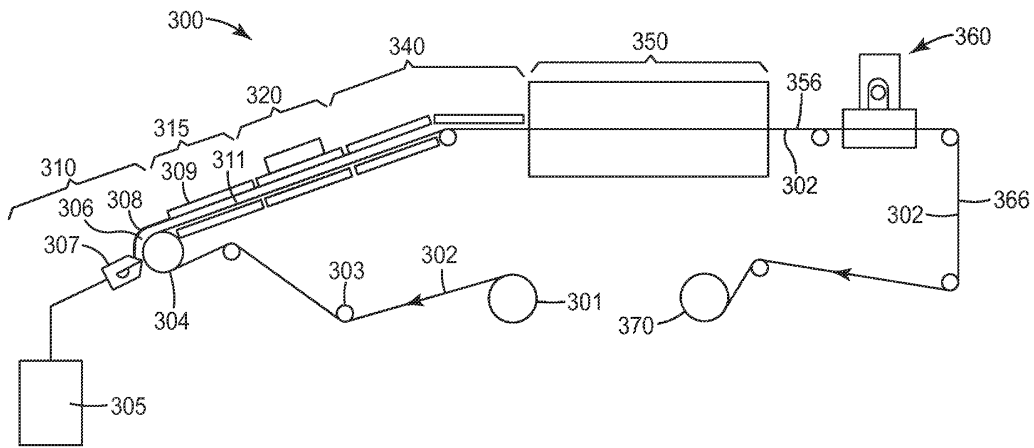
도면1



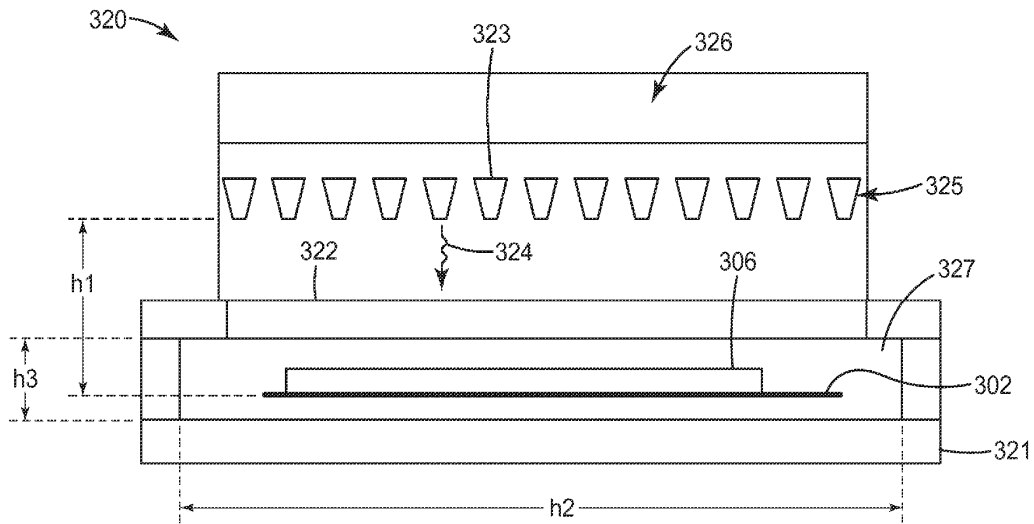
도면2



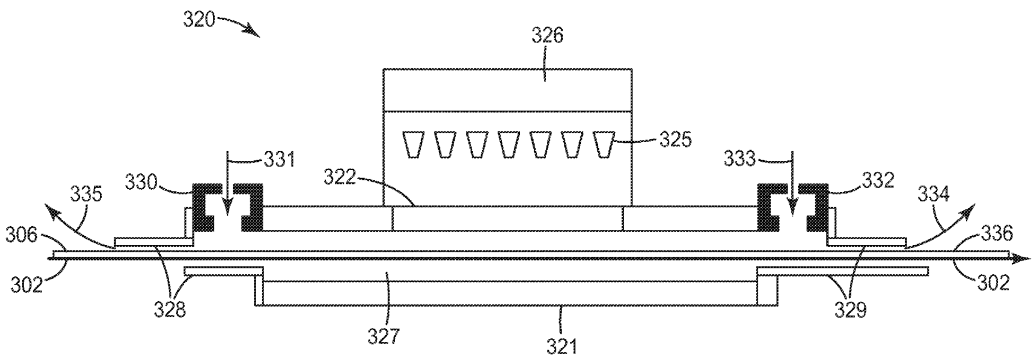
도면3a



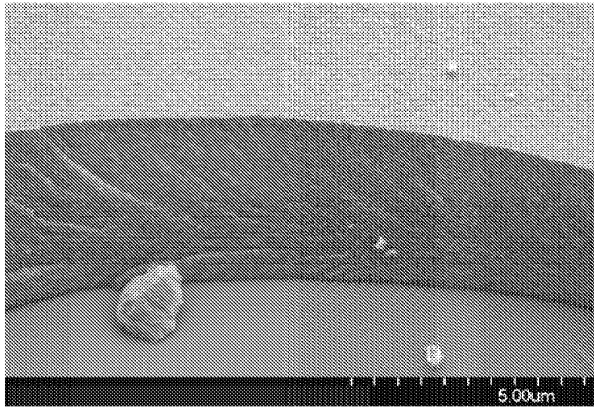
도면3b



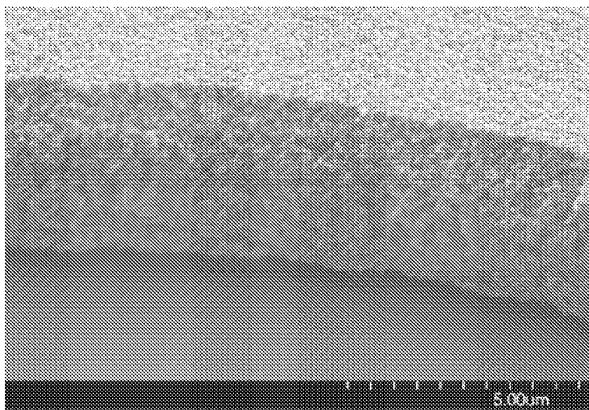
도면3c



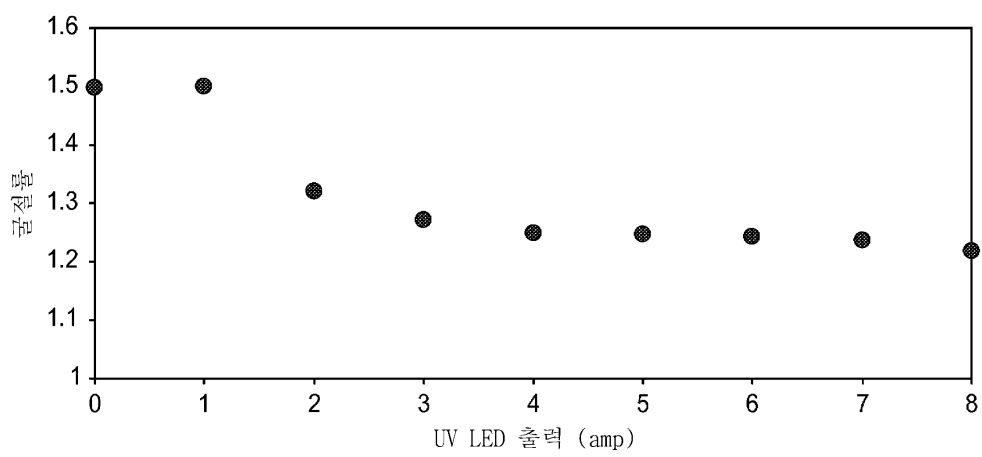
도면4a



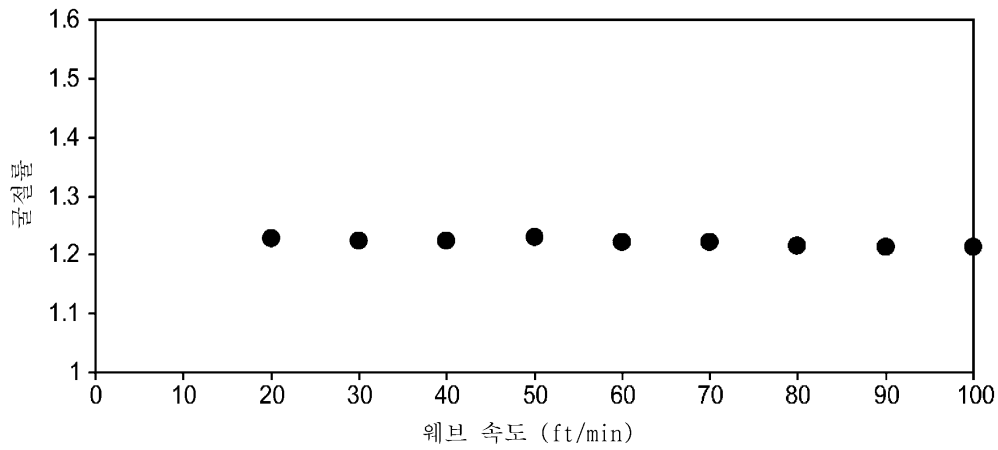
도면4b



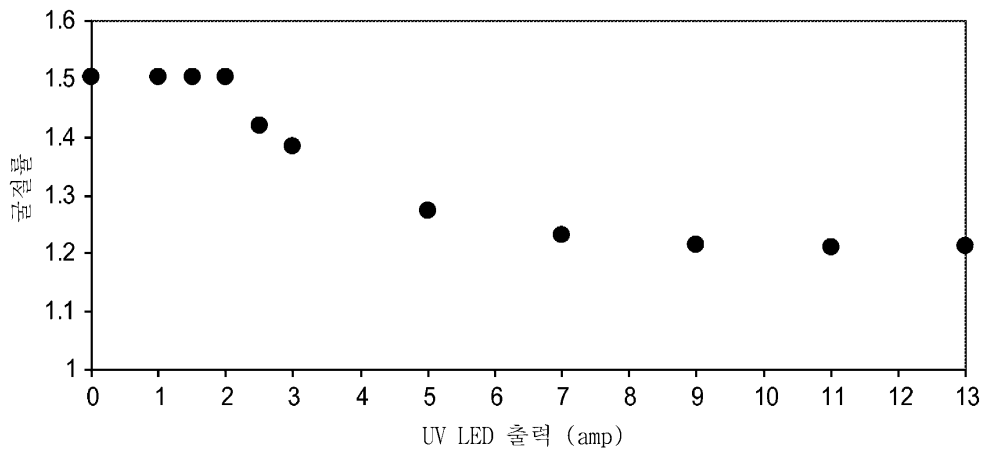
도면5



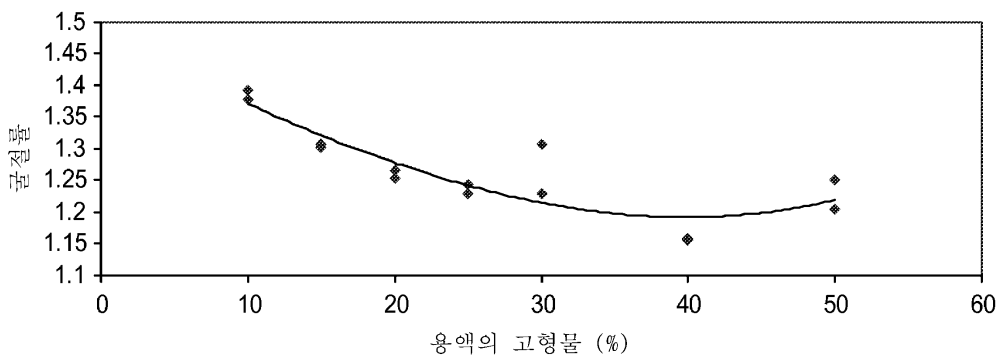
도면6



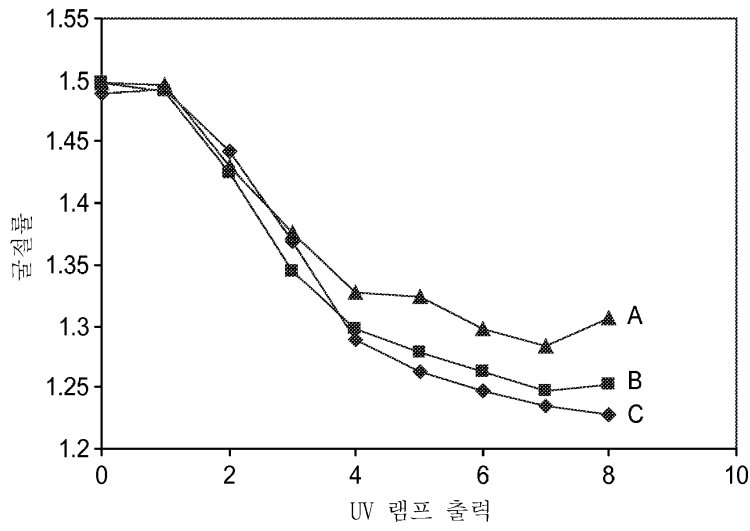
도면7



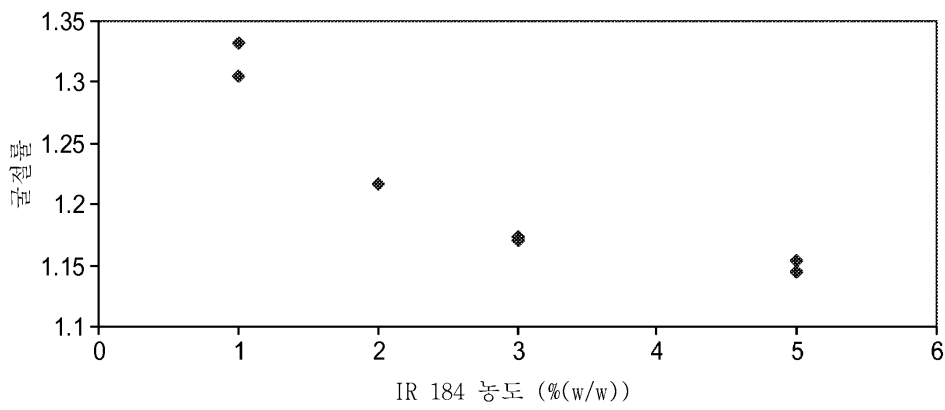
도면8



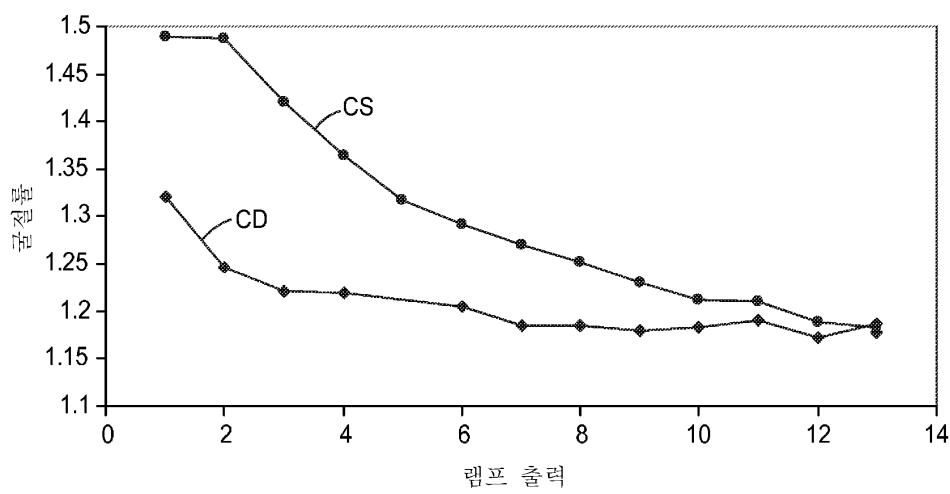
도면9



도면10



도면11



도면12

