



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월20일
(11) 등록번호 10-2822763
(24) 등록일자 2025년06월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 7/10 (2006.01) C01G 23/08 (2006.01)
C08F 20/32 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/10 (2018.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) C30B 29/16 (2006.01)
C30B 7/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C30B 7/10 (2013.01)
C01G 23/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7018068
(22) 출원일자(국제) 2019년11월20일
심사청구일자 2022년11월18일
(85) 번역문제출일자 2021년06월11일
(65) 공개번호 10-2021-0080563
(43) 공개일자 2021년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/062439
(87) 국제공개번호 WO 2020/106860
국제공개일자 2020년05월28일
(30) 우선권주장
62/769,703 2018년11월20일 미국(US)
62/892,625 2019년08월28일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1019890701639 A*
US20120088845 A1*
US20180223107 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
피티 에스피이 서브코 엘엘씨
미합중국, 21224 메릴랜드, 볼티모어, 베클리스트리트 6411
- (72) 발명자
르팩, 제이슨, 알렌
미합중국, 21224 메릴랜드, 볼티모어, 베클리스트리트 6411, 픽셀리전트 테크놀로지스 엘엘씨 내
윌리엄스, 세르필 고넨
미합중국, 21224 메릴랜드, 볼티모어, 베클리스트리트 6411, 픽셀리전트 테크놀로지스 엘엘씨 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인세신

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 김운천

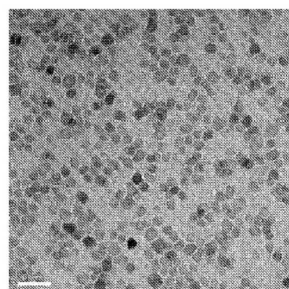
(54) 발명의 명칭 이산화티탄(TiO₂) 나노결정의 합성, 캡핑 및 분산

(57) 요약

1 내지 30 nm의 나노결정 크기를 갖는 단분산된 TiO₂ 나노결정의 제조는 본원에 기재되어 있다. 이들 TiO₂ 나노결정을 사용하여 용매로의 분산액, 단량체, 올리고머, 및 중합체로의 제형, 및 수득한 제형으로부터의 나노복합재를 제조한다. 나노결정의 분산액은 높은 로딩, 높은 투과율 및 낮은 점도로 다양한 용매 중에서 형성될 수 있

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



다. 이들 나노결정 및 매트릭스 물질이 혼입된 제형은 고도로 안정하고, 여기서, 상기 수득한 나노복합체는 높은 굴절 지수를 갖고 가시 파장에서 광학적으로 투명하고 산란이 거의 또는 전혀 없다.

(52) CPC특허분류

C08F 20/32 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08K 3/10 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08L 33/068 (2013.01)

C30B 29/16 (2013.01)

C30B 7/14 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(72) 발명자

모닉캠, 셀리나, 토마스

미합중국, 21224 메릴랜드, 볼티모어, 베클리 스트리트 6411, 픽셀리전트 테크놀로지스 엘엘씨 내

비아첵, 로버트 주니어

미합중국, 21224 메릴랜드, 볼티모어, 베클리 스트리트 6411, 픽셀리전트 테크놀로지스 엘엘씨 내

명세서

청구범위

청구항 1

TEM에 의한 측정시 5 nm 내지 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는 단분산 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 용매 중에 이산화티탄의 전구체를 TiO_2 나노결정으로 전환시키는 단계를 포함하고, 주요 용매는 물이 아니고, 상기 전환 단계는 1) 상기 용매 중에 이산화티탄의 전구체와 물을 혼합하여 반응 혼합물을 수득하는 단계 - 여기서 물에 대한 이산화티탄의 전구체의 물 비는 1:0.3 내지 1:6임-, 및 2) 상기 반응 혼합물을 40 psi 내지 500 psi의 압력 하에서 180℃ 내지 230℃의 반응 온도에서 10분 내지 5시간 동안 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 방법으로 제조된 TiO_2 나노결정은 아나타제 결정 구조를 갖고, 상기 방법으로 제조된 TiO_2 나노결정은 1) 5 미만의 $D_{90}:D_{10}$ 의 비; 2) 3 미만의 $D_{90}:D_{50}$ 의 비; 또는 3) 3 미만의 $D_{50}:D_{10}$ 의 비를 갖는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이산화티탄의 전구체가 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 의 화학식을 갖는 티타늄 알콕사이드, $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{G}_y$ 의 화학식을 갖는 화합물, 또는 이들의 배합물이고, 각각의 R 그룹이 독립적으로 알킬 그룹 또는 치환된 알킬 그룹일 수 있고, 각각의 경우에 G 그룹이 독립적으로 할로젠이고, x가 0 내지 4의 정수이고, y가 0 내지 4의 정수이고, 단 $x+y$ 가 4인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용매가 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올(PnP), 2-(헥실옥시)에탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트, 벤젠 및 톨루엔으로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 TEM에 의한 측정시, (1) 40 nm 미만, 30 nm 미만, 20 nm 미만, 또는 10 nm 미만의 평균 입자 크기, (2) 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 35 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm의 평균 입자 크기, 또는 (3) 5 nm 내지 10 nm, 40 nm 내지 50 nm, 20 nm 내지 30 nm, 10 nm 내지 20 nm, 30 nm 내지 40 nm, 5 nm 내지 50 nm, 5 nm 내지 20 nm, 15 nm 내지 20 nm, 또는 10 nm 내지 25 nm의 평균 입자 크기를 갖는, 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 물에 대한 상기 이산화티탄의 전구체의 몰비가 1:0.3 내지 1:3, 1:0.5 내지 1:2.5, 1:0.5 내지 1:1, 1:1 내지 1:1.5, 1:1.5 내지 1:2, 또는 1:2 내지 1:2.5의 범위인, 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 압력이 40 psi 내지 150 psi인, 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 TiO_2 나노결정이 협소한 입자 크기 분포를 갖고, 이것이 1) 5 미만의 $D_{90}:D_{10}$ 의 비; 2) 3 미만의 $D_{90}:D_{50}$ 의 비; 또는 3) 3 미만의 $D_{50}:D_{10}$ 의 비를 특징으로 하는, 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응 온도는 200°C 내지 210°C 인, 방법.

청구항 9

실란, 알코올, 카르복실산, 티올, 셀로네이트, 포스포네이트, 포스페이트, 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나의 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함하는 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정으로서,

상기 TiO_2 나노결정은 TEM에 의한 측정시 5 nm 내지 50 nm의 평균 입자 크기를 갖고, 상기 TiO_2 나노결정은 아나타제 결정 구조를 갖고,

상기 TiO_2 나노결정은 TEM에 의한 측정시 나노결정의 메디안 입자 크기의 15% 미만의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 갖고,

상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정의 입자 크기 분포는 D9999가 동적 광 산란에 의해 용매 중에 5 중량%로 분산된 적어도 부분적으로 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시 500 nm 미만이고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정의 유기물 함량은 TGA에 의한 측정시 5% 내지 35%인 것을 특징으로 하는 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정.

청구항 10

제9항에 있어서, 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥에틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] - 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노)에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토에탄올, 2-{2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시}에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실 설페이트, 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 캡핑제로 캡핑된 것인, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정.

청구항 11

제9항에 있어서, 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥에틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] - 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 옥탄올, 벤질 알콜, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 옥탄산, 아세트산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 2-(2-메톡

시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토에탄올, 2-{2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시}에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 캡핑제로 캡핑된 것인, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정.

청구항 12

제9항에 있어서, 동적 광 산란 (DLS)에 의해 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시, (1) D9999가 400 nm 미만, 200 nm 미만, 100 nm 미만, 또는 5 nm 미만, (2) D9999가 10 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm, 200 nm, 또는 400 nm, 또는 (3) D9999가 20 nm 내지 50 nm, 50 nm 내지 100 nm, 20 nm 내지 200 nm, 100 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정.

청구항 13

제10항에 있어서, 동적 광 산란 (DLS)에 의해 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시, (1) D9999가 400 nm 미만, 200 nm 미만, 100 nm 미만, 또는 5 nm 미만, (2) D9999가 10 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm, 200 nm, 또는 400 nm, 또는 (3) D9999가 20 nm 내지 50 nm, 50 nm 내지 100 nm, 20 nm 내지 200 nm, 100 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정.

청구항 14

제11항에 있어서, 동적 광 산란 (DLS)에 의해 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시, (1) D9999가 400 nm 미만, 200 nm 미만, 100 nm 미만, 또는 5 nm 미만, (2) D9999가 10 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm, 200 nm, 또는 400 nm, 또는 (3) D9999가 20 nm 내지 50 nm, 50 nm 내지 100 nm, 20 nm 내지 200 nm, 100 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정.

청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 용매를 포함하는 나노결정 분산액으로서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 분산액의 중량을 기준으로 (1) 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, (2) 40%, 50%, 60%, 70%, 또는 80%, 또는 (3) 40 내지 70%, 30 내지 80%, 또는 50 내지 80%의 양으로 존재하고, 상기 분산액은 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 5% 미만의 투과율 변화를 나타내어 2주 초과 동안 안정적이고, 상기 분산액은 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 데 사용된 캡핑제 또는 TiO_2 나노결정 캡핑에 따른 부산물이 전혀 없거나 거의 없는, 나노결정 분산액.

청구항 16

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 및 단량체, 올리고머 또는 중합체를 포함하는 나노복합재 제형.

청구항 17

제16항에 있어서, 추가로 용매를 포함하는 나노복합재 제형.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 단량체, 올리고머 또는 중합체에 대한 중량을 기준으로 (1) 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, (2) 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 또는 90%, 또는 (3) 50 내지 90%, 40 내지 80%, 60 내지 90%의 양으로 존재하는, 나노복합재 제형.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 단량체, 올리고머 또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴

산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트 (SR-349), 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸} 이소시아누레이트, 트리스아클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 벤질 메타크릴레이트 (BMA), 벤질 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (1 EO/OH) 메틸 에테르 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA, SR238B), 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 아크릴레이트, 에폭시, 또는 이소시아누레이트 화합물인, 나노복합재 제형.

청구항 20

제16항에 있어서, DLS를 사용하여 PGMEA 중 5% 나노결정 분산액으로서 측정되는 경우 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기가 5 내지 10 nm, 10 내지 15 nm, 15 내지 20 nm, 20 내지 30 nm, 30 내지 40 nm 또는 40 내지 50 nm의 범위에 있고, D9999가 100 nm 미만이고, 상기 제형 중 TiO_2 나노결정의 D9999가 DLS에 의한 결정시, 20 내지 500 nm의 범위, 또는 200 nm 미만인, 나노복합재 제형.

청구항 21

제16항의 나노복합재 제형을 적용하여 형성된 나노복합재 필름으로서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 나노복합재의 중량을 기준으로 (1) 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, (2) 55%, 60%, 70%, 80%, 또는 90%, 또는 (2) 55 내지 90%, 60 내지 90%, 또는 70 내지 90%의 양으로 존재하는, 나노복합재 필름.

청구항 22

제16항의 나노복합재 제형을 적용하여 형성된 나노복합재 필름으로서, 1 마이크론의 두께를 갖는 필름의 % 투과율이 400 nm의 파장에서 (1) 80% 초과, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 또는 99% 초과, (2) 85%, 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, 또는 99.5%, 또는 (3) 90 내지 99%인, 나노복합재 필름.

청구항 23

제16항의 나노복합재 제형을 적용하여 형성된 나노복합재 필름으로서, <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용한 측정시, 448 nm에서 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 갖거나, 635 nm에서 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 갖는, 나노복합재 필름.

청구항 24

제16항의 나노복합재 제형을 적용하여 형성된 나노복합재 필름으로서, 나노인텐테이션에 의한 측정시, (1) 50 MPa 초과, 100 MPa 초과, 200 MPa 초과, 300 MPa 초과, 또는 400 MPa 초과, (2) 55 MPa, 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa, 또는 500 MPa, 또는 (3) 50 내지 500 MPa 또는 100 내지 400 MPa 범위의 경도를 갖는, 나노복합재 필름.

청구항 25

제16항의 나노복합재 제형을 적용하여 형성된 나노복합재 필름으로서, 상기 나노복합재 필름의 헤이즈가 0.1% 미만, 또는 0.2% 미만, 또는 0.3% 미만, 또는 0.4% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 1% 미만, 또는 0.01% 내지

0.1%, 0.1% 내지 0.2%, 0.1% 내지 0.5%, 0.2% 내지 0.5%, 또는 0.1% 내지 1%이고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 필름 내 응집 없이 균일하게 분산되어 TEM, SEM 또는 EDX 이미지에 의한 균일한 입자 분포로 관찰시 균일한 RI 분포를 성취하는, 나노복합재 필름.

청구항 26

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함하는 나노복합재 필름을 포함하는 디바이스.

청구항 27

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함하는 나노복합재 필름을 포함하는 디바이스로서, 상기 디바이스는 광전자 디바이스, 광전지 디바이스, 촉매 디바이스, 연료 전지, 배터리, 스마트 윈도우, 센서, CMOS 센서, LED, 소형-LED, 마이크로LED, 유기 LED(OLED), 양자 LED (QLED), 터치 스크린, 디스플레이, 플렉시블 전자 디바이스, 프린트된 전자 디바이스, 증강 현실, 가상 현실, 혼합 현실, 도파관, 회절 격자 또는 태양 전지 디바이스인, 디바이스.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조: 본 출원은 2018년 11월 20일자로 출원된 미국 가출원 제62/769,703호 및 2019년 8월 28일자로 출원된 미국 가출원 제62/892,625호의 우선권을 주장하고 이들 각각의 내용은 이들의 전문이 본원에 참조로 인용된다.

[0002] 생성된 나노복합재 필름뿐만 아니라 용매, 단량체, 올리고머 및 중합체 중에 캡핑된 콜로이드성 TiO_2 나노결정 및 이들의 분산액의 제조는 본원에 기재된다. 콜로이드성 TiO_2 나노결정은 고도의 단분산성이고 나노결정 크기는 1 내지 50 nm이다. 본원에 언급된 균일하게 분산된 캡핑된 나노결정의 높은 로딩을 갖는 나노복합체는 이들 나노결정과 함께 형성될 수 있다. 나노결정의 분산액은 다양한 용매 중에 형성될 수 있고, 이들 분산액은 높은 로딩, 높은 투과율 및 낮은 점도를 갖는다. 이들 나노결정 및 매트릭스 물질이 혼입되어 생성된 제형은 고도로 안정하고 수득한 나노복합체는 높은 굴절 지수를 갖고 가시 파장에서 광학적으로 투명하고 산란이 거의 또는 전혀 없다. 추가로, 기재된 방법에 의해 합성된 TiO_2 나노결정은 유사한 방식으로 합성된 ZrO_2 나노결정과 혼합되어 고유 성질을 갖는 나노복합체를 형성할 수 있다.

배경기술

- [0003] 이산화티탄(TiO_2), 또는 티타니아(titania)는 이의 풍부함 및 비독성과 조합된 이의 고유한 물리적 및 화학적 특징으로 인해 가장 광범위하게 사용되는 다기능성 세라믹 물질 중 하나이다. 높은 굴절 지수 및 (UV) 흡광도를 포함하는 이의 벌크 성질로 인해, TiO_2 는 수백만 톤으로 상업적으로 제조되었고 통상적으로, 색소, 페인트, 선스크린 및 코팅 중에서 발견될 수 있다. 이들 응용은 몇 나노미터 내지 수 마이크로미터 크기의 범위에 걸친 티타니아를 활용한다. 통상적인 응용에 추가로, 티타니아는 또한 광전자, 광전지, 촉매, 연료 전지, 배터리, 스마트 윈도우, 센서, CMOS 센서, LED, 소형-LED, 마이크로LED, 유기 LED (OLED), 양자 LED (QLED), 터치 스크린, 디스플레이, 플렉시블 전자, 프린트된 전자 및 자가-세정 표면을 포함하는 많은 다른 신흥 응용에 사용하기 위해 연구되고 있다. TiO_2 나노입자에 대한 많은 관심을 받고 있는 하나의 상기 응용은 도파관, 광 추출 및 3D 센서에 사용하기 위한 높은 굴절 지수 물질로서 증강 현실(AR), 혼합 현실(MR), 및 가상 현실(VR) 응용에 있다. TiO_2 의 높은 굴절 지수는 AR 응용에서 중요한 특성인, AR 응용에서의 시야를 개선시키는 데 이롭다. 티타니아는 또한 광촉매 프로세스를 위한 광대역 갭 반도체 물질로서 상당히 연구되고 있다. 소입자 및 구성 크기 (100 nm 미만)를 갖는 티타니아 나노결정은 높은 UV 흡광도와 조합된 높은 가시광 투명도를 보여주었다. 단량체와 조합하여 필름을 제조하는 경우, 이들 나노복합체는 높은 투명도를 입증한다. 티타니아 나노결정은 또한 에너지 저장, 서브-회절 이미징화, 구조 색상, 감지, 광 농축, 클로킹, 음성 굴절 및 광학 정보 저장과 같은 영역에서 다양한 응용으로 인해 플라스모닉 및 메타물질 분야에서 큰 관심을 불러 일으켰다.
- [0004] 보다 구체적으로, 50 nm 미만의 입자 크기의 TiO_2 나노결정은 이들의 고유한 높은 투명성, 높은 굴절 지수 및 UV 흡광도로 인해 광학적 층에서의 응용을 갖는다. 응용 분야에는 내부 광 추출 층, 광학 접착제, 마이크로-렌즈 어레이, 광학 코팅, 도파관 및 회절 격자가 포함될 수 있다. 추가로, 소형 크기 및 유기 리간드 기능성으로 인해, 이들 물질은 분산액 중 80%까지의 로딩과 함께 높은 분산성을 갖고 스핀 코팅, 분무-코팅, 분배, 슬롯-다이, 잉크-젯 프린팅, 스크린 프린팅, 나노-임프린팅, 광테더닝 롤-투-롤, 또는 임프린트와 같은 기존의 기술을 사용하여 용이하게 침적되고/프로세싱될 수 있다.
- [0005] 나노결정은 결정의 적어도 하나의 차원이 크기가 1마이크론 미만인 물질의 단일 결정이다. 나노결정은 이들의 벌크 대응물의 광학적, 기계적 및 물리적 성질, 또는 매우 상이한 디스플레이 성질 중 어느 하나를 보유할 수 있다. 나노결정은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있고, 이의 일부는 액체 합성, 용매열 합성, 증기상합성, 에어로졸 합성, 열분해, 불꽃 열분해, 레이저 열분해, 불-분쇄, 및 레이저 절제를 포함한다.
- [0006] 나노결정의 제조를 위한 전형적인 경로는 흔히 생성된 나노복합체에서 산란 및 투명성의 상실을 유발하는 응집물을 생성시킨다. 잘-분산된 나노복합체를 제조하기 위한 하나의 핵심은 매트릭스 또는 매질과 혼합 개시 전 응집되지 않는 나노결정을 사용하는 것이다.
- [0007] 개요
- [0008] 본 개시내용은 단분산된 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법을 제공하고, 상기 나노결정 크기는 1 내지 50 nm이고 TiO_2 나노결정은 상기 방법에 따라 제조된다. 본 개시내용은 또한 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 방법을 제공하고, 상기 방법에 따라 제조된 TiO_2 나노결정을 포함하는 단량체, 올리고머 및 중합체 제형 분산액, 나노복합체 조성물, 기관, 코팅 및 디바이스뿐만 아니라 상기 방법에 따라 제조된 캡핑된 TiO_2 나노결정이 또한 본원에 제공된다. 상기 제공된 나노결정은 높은 로딩, 높은 투과율 및 낮은 점도로 다양한 용매 중에 형성될 수 있다. 이들 나노결정 및 매트릭스 물질이 혼합된 제형은 고도로 안정하고, 여기서, 상기 수득한 나노복합체는 높은 굴절 지수를 갖고 가시 파장에서 광학적으로 투명하고 산란이 거의 또는 전혀 없다.
- [0009] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 다음을 제공한다:
- [0010] [1] 용매 중에 이산화티탄의 전구체를 TiO_2 나노결정으로 전환시키는 단계를 포함하는, TiO_2 나노결정을 제조하는 방법으로서, 상기 주요 용매가 물이 아닌, 방법;
- [0011] [2] 항목 [1]에 있어서, 상기 전환이 1) 용매 중에 이산화티탄의 전구체를 임의로 물과 혼합하여 반응 혼합물을 제공하는 단계, 및 2) 반응 온도, 예를 들어, 약 180 °C 내지 약 250 °C, 약 200 °C 내지 약 210 °C에서 상기 반응 혼합물을 일정 시기 동안 가열하여 TiO_2 나노결정을 제공하는 단계를 포함하는, 방법;

- [0012] [3] 항목 [1]에 있어서, 상기 전환이 1) 용매 중에 이산화티탄의 전구체와 임의로 물을 첨가하여 반응 혼합물을 제공하는 단계, 및 2) 반응 온도, 예를 들어, 약 180 °C 내지 약 250 °C(예를 들어, 약 200 °C 내지 약 210 °C, 또는 203°C 내지 약 207°C)에서 상기 반응 혼합물을 약 10분 내지 5시간 (예를 들어, 20분 내지 1시간, 또는 1 내지 5시간) 동안 가열하여 TiO₂ 나노결정을 제공하는 단계를 포함하는, 방법;
- [0013] [4] 항목 [2] 또는 [3]에 있어서, 상기 반응 온도에서 상기 반응 혼합물을 가열하는 단계가 약 40 psi 내지 약 500 psi, 예를 들어, 약 40 psi 내지 약 150 psi 범위의 압력 하에 수행되는, 방법;
- [0014] [5] 항목 [2] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 상기 반응 혼합물을 가열하여 분당 약 0.1°C 내지 5 °C, 예를 들어, 분당 약 0.5°C 내지 약 3 °C의 가열 속도로 반응 온도에 도달하게 하는, 방법;
- [0015] [6] 항목 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 적용될 수 있는 바와 같이, 물에 대한 이산화티탄의 전구체의 물비가 약 1:0 내지 약 1:10, 예를 들어, 약 1:0 내지 1:0.1, 1:0.1 내지 1:0.5, 1:0.5 내지 1:1, 1:1 내지 1:1.5, 1:1.5 내지 1:2, 1:2 내지 1:2.5, 1:2.5 내지 1:3, 1:3 내지 1:3.5, 1:3.5 내지 1:4, 1:4 내지 1:4.5, 1:4.5 내지 1:5, 1:5 내지 1:5.5, 1:5.5 내지 1:6, 1:6 내지 1:6.5, 1:6.5 내지 1:7, 1:7 내지 1:7.5, 1:7.5 내지 1:8, 1:8 내지 1:8.5, 1:8.5 내지 1:9, 1:9 내지 1:9.5, 또는 1:9.5 내지 1:10의 범위인, 방법;
- [0016] [7] 항목 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매에 대한 이산화티탄의 전구체의 물비가 약 1:1 내지 약 1:150, 예를 들어, 약 1:1 내지 1:5, 1:5 내지 1:10, 1:10 내지 1:15, 1:15 내지 1:20, 1:20 내지 1:25, 1:25 내지 1:30, 1:30 내지 1:35, 1:35 내지 1:40, 1:40 내지 1:45, 1:45 내지 1:50, 1:50 내지 1:55, 1:55 내지 1:60, 1:60 내지 1:65, 1:65 내지 1:70, 1:70 내지 1:75, 1:75 내지 1:80, 1:80 내지 1:85, 1:85 내지 1:90, 1:90 내지 1:95, 1:95 내지 1:100 또는 1:100 내지 1:150의 범위인, 방법;
- [0017] [8] 항목 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 이산화티탄의 전구체가 티타늄 알콕사이드, 예를 들어, Ti(OR)₄의 화학식을 갖는 티타늄 알콕사이드, Ti(OR)_xGy의 화학식을 갖는 화합물, 또는 이들의 배합물인, 방법으로서, 각각의 R 그룹이 독립적으로 알킬 그룹 (예를 들어, C1-C6 알킬 그룹) 또는 치환된 알킬 그룹일 수 있고, 각각의 경우에 G 그룹이 독립적으로 할로젠(예를 들어, Cl)이고, x가 0 내지 4의 정수이고, y가 0 내지 4의 정수이고, 단 x+y가 4인, 방법;
- [0018] [9] 항목 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 이산화티탄의 전구체가 티타늄 메톡사이드(Ti(OCH₃)₄), 티타늄 에톡사이드 (Ti(OCH₂CH₃)₄), 티타늄 n-프로폭사이드(Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄), 티타늄 이소프로폭사이드 (Ti(OCH(CH₃)₂)₄), 티타늄 n-부톡사이드(Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄), 티타늄 옥시아세틸아세토네이트 (TiO(CH₃COCHCOCH₃)₂), 염화티탄 (TiCl₄), 티타늄 클로로트리이소프로폭시티타늄(TiCl(OCH(CH₃)₂)₃), 클로로트리부톡시티타늄(TiCl(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₃), 티타늄 디클로라이드 디에톡사이드 (TiCl₂(OCH₂CH₃)₂), 및 이들의 배합물로 부터 선택되는, 방법;
- [0019] [10] 항목 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 이산화티탄의 전구체가 티타늄 메톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 n-프로폭사이드, 티타늄 이소프로폭사이드, 티타늄 n-부톡사이드 또는 이들의 배합물인, 방법.
- [0020] [11] 항목 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매가 알콜성 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 방향족 용매, 물, 또는 이들의 배합물인, 방법;
- [0021] [12] 항목 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매가 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올(PnP), 2-(헥실옥시)에탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 및 물로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는, 방법;
- [0022] [13] 항목 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매가 벤질 알콜, 페놀, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 및/또는 옥타데칸올을 포함하는, 방법;

- [0023] [14] 항목 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 아나타제 결정 구조를 갖는, 방법;
- [0024] [15] 항목 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 TEM에 의한 측정시, 50 nm 미만(예를 들어, 약 50 nm 미만, 약 40 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 약 10 nm 미만, 또는 약 5 nm 미만, 예를 들어, 1 nm, 약 4 nm, 약 5 nm, 약 10 nm, 약 15 nm, 약 20 nm, 약 35 nm, 약 30 nm, 약 40 nm, 약 50 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 4 nm 내지 약 50 nm, 약 4 nm 내지 약 20 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 25 nm)의 평균 입자 크기를 갖는, 방법;
- [0025] [16] 항목 [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 TEM에 의한 측정시, 약 4 nm 내지 약 50 nm, 예를 들어, 약 4 nm 내지 약 20 nm 또는 약 15 nm 내지 약 20 nm의 평균 입자 크기를 갖는, 방법;
- [0026] [17] 항목 [16]에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 TEM에 의한 측정시, 약 10 nm 내지 약 25 nm의 평균 입자 크기를 갖는, 방법;
- [0027] [18] TEM에 의한 측정시, 10 nm 미만 (예를 들어, 5 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 5 nm 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm)의 평균 입자 크기를 갖는 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법으로서, 상기 방법이 1) 용매 중에 이산화티탄의 전구체 및 물을 첨가하여 반응 혼합물을 제공하는 단계, 및 2) 상기 반응 혼합물을 약 180 °C 내지 약 250 °C (예를 들어, 약 200 °C 내지 약 210 °C, 약 203 °C 내지 약 207 °C)의 반응 온도에서 약 10분 내지 5 시간 (예를 들어, 20분 내지 1시간, 또는 1 내지 5 시간) 동안 가열하여 TiO_2 나노결정을 제공하는 단계를 포함하고, 여기서, 물에 대한 이산화티탄의 전구체의 몰비가 약 1:0.3 내지 약 1:3, 예를 들어, 약 1:0.5 내지 약 1:2.5, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:1 내지 약 1:1.5, 약 1:1.5 내지 약 1:2, 약 1:2 내지 약 1:2.5의 범위인, 방법;
- [0028] [19] 항목 [18]에 있어서, 상기 반응 온도에서 상기 반응 혼합물을 가열하는 단계가 약 40 psi 내지 약 500 psi, 예를 들어, 약 40 psi 내지 약 150 psi 범위의 압력 하에 수행되는, 방법;
- [0029] [20] 항목 [18] 또는 [19]에 있어서, 상기 반응 혼합물을 가열하여 분당 약 0.1°C 내지 5 °C, 예를 들어, 분당 약 0.5°C 내지 약 3 °C의 가열 속도로 반응 온도에 도달하게 하는, 방법;
- [0030] [21] 항목 [18] 내지 [20] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매에 대한 이산화티탄의 전구체의 몰비가 약 1:1 내지 약 1:150, 예를 들어, 약 1:1 내지 1:5, 1:5 내지 1:10, 1:10 내지 1:15, 1:15 내지 1:20, 1:20 내지 1:25, 1:25 내지 1:30, 1:30 내지 1:35, 1:35 내지 1:40, 1:40 내지 1:45, 1:45 내지 1:50, 1:50 내지 1:55, 1:55 내지 1:60, 1:60 내지 1:65, 1:65 내지 1:70, 1:70 내지 1:75, 1:75 내지 1:80, 1:80 내지 1:85, 1:85 내지 1:90, 1:90 내지 1:95, 1:95 내지 1:100 또는 1:100 내지 1:150의 범위인, 방법;
- [0031] [22] TEM에 의한 측정시, 4 nm 초과 50 nm 미만 (예를 들어, 10 nm 내지 약 25 nm 또는 약 4 nm 내지 약 20 nm)의 평균 입자 크기를 갖는 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법으로서, 상기 방법이 1) 용매 중에 이산화티탄의 전구체 및 물을 첨가하여 반응 혼합물을 제공하는 단계, 및 2) 상기 반응 혼합물을 약 180 °C 내지 약 250 °C (예를 들어, 약 200 °C 내지 약 210 °C)의 반응 온도에서 약 10분 내지 5 시간 (예를 들어, 20분 내지 1시간, 또는 1 내지 5 시간) 동안 가열하여 TiO_2 나노결정을 제공하는 단계를 포함하고, 여기서, 물에 대한 이산화티탄의 전구체의 몰비가 약 1:0.3 내지 약 1:3, 예를 들어, 약 1:0.5 내지 약 1:2.5, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:1 내지 약 1:1.5, 약 1:1.5 내지 약 1:2, 약 1:2 내지 약 1:2.5, 또는 1미만, 예를 들어, 0.5 미만, 약 0.1, 약 0.2, 약 0.3, 약 0.4, 약 0.45, 또는 약 0.2 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 내지 약 0.45의 범위인, 방법;
- [0032] [23] 항목 [22]에 있어서, 상기 반응 온도에서 상기 반응 혼합물을 가열하는 단계가 약 40 psi 내지 약 500 psi, 예를 들어, 약 40 psi 내지 약 150 psi 범위의 압력 하에 수행되는, 방법;
- [0033] [24] 항목 [22] 또는 [23]에 있어서, 상기 반응 혼합물을 가열하여 분당 약 0.1°C 내지 5 °C, 예를 들어, 분당 약 0.5°C 내지 약 3 °C의 가열 속도로 반응 온도에 도달하게 하는, 방법;
- [0034] [25] 항목 [22] 내지 [24] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매에 대한 이산화티탄의 전구체의 몰비가 약 1:1

내지 약 1:150, 예를 들어, 약 1:1 내지 1:5, 1:5 내지 1:10, 1:10 내지 1:15, 1:15 내지 1:20, 1:20 내지 1:25, 1:25 내지 1:30, 1:30 내지 1:35, 1:35 내지 1:40, 1:40 내지 1:45, 1:45 내지 1:50, 1:50 내지 1:55, 1:55 내지 1:60, 1:60 내지 1:65, 1:65 내지 1:70, 1:70 내지 1:75, 1:75 내지 1:80, 1:80 내지 1:85, 1:85 내지 1:90, 1:90 내지 1:95, 1:95 내지 1:100 또는 1:100 내지 1:150의 범위인, 방법;

[0035] [26] 항목 [18] 내지 [25] 중 어느 하나에 있어서, 상기 이산화티탄의 전구체가 티타늄 알콕사이드, 예를 들어, $Ti(OR)_4$ 의 화학식을 갖는 티타늄 알콕사이드, $Ti(OR)_xG_y$ 의 화학식을 갖는 화합물, 또는 이들의 배합물인, 방법으로서, 각각의 R 그룹이 독립적으로 알킬 그룹 또는 치환된 알킬 그룹일 수 있고, 각각의 경우에 G 그룹이 독립적으로 할로젠(예를 들어, Cl)이고, x가 0 내지 4의 정수이고, y가 0 내지 4의 정수이고, 단, x+y가 4인, 방법;

[0036] [27] 항목 [18] 내지 [25] 중 어느 하나에 있어서, 상기 이산화티탄의 전구체가 티타늄 메톡사이드($Ti(OCH_3)_4$), 티타늄 에톡사이드($Ti(OCH_2CH_3)_4$), 티타늄 n-프로폭사이드($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$), 티타늄 이소프로폭사이드($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), 티타늄 n-부톡사이드($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$), 티타늄 옥시아세틸아세토네이트($TiO(CH_3COCHCOCH_3)_2$), 염화티탄($TiCl_4$), 티타늄 클로로트리이소프로폭시티타늄($TiCl(OCH(CH_3)_2)_3$), 클로로트리부톡시티타늄($TiCl(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$), 티타늄 디클로라이드 디에톡사이드($TiCl_2(OCH_2CH_3)_2$), 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;

[0037] [28] 항목 [18] 내지 [25] 중 어느 하나에 있어서, 상기 이산화티탄의 전구체가 티타늄 메톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 n-프로폭사이드, 티타늄 이소프로폭사이드, 티타늄 n-부톡사이드 또는 이들의 배합물인, 방법.

[0038] [29] 항목 [18] 내지 [28] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매가 알콜성 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 방향족 용매, 물, 또는 이들의 배합물인, 방법;

[0039] [30] 항목 [18] 내지 [28] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매가 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올(PnP), 2-(헥실옥시)에탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트(EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 및 물로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는, 방법;

[0040] [31] 항목 [18] 내지 [28] 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매가 벤질 알콜, 페놀, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 및/또는 옥타데칸올을 포함하는, 방법;

[0041] [32] 항목 [18] 내지 [31] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 아나타제 결정 구조를 갖는, 방법;

[0042] [33] 항목 [1] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 TiO_2 나노결정은 협소한 입자 크기 분포를 갖고, 이것이 1) 5 미만, 바람직하게는, 3 미만, 또는 2 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.8, 약 1.2 내지 약 3, 또는 약 1.5 내지 약 3의 D90:D10의 비율; 2) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D90:D50의 비율; 및/또는 3) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D50:D10의 비율을 특징으로 하는, 방법;

[0043] [34] 항목 [1] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 협소한 입자 크기 분포를 갖고, 이것이 TEM에 의한 측정시 나노결정의 메디안 입자 크기의 15% 미만 (예를 들어, 10% 미만, 또는 5% 미만, 예를 들어, 약 1% 내지 약 15%, 약 5% 내지 약 10%, 또는 약 10% 내지 약 15%)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는, 방법.

[0044] [35] 항목 [1] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 TiO_2 나노결정이 협소한 입자 크

기 분포를 갖고, 이것이 TEM에 의한 측정시 5 nm 미만(예를 들어, 3 nm 미만, 또는 1 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 3 nm, 약 5 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 내지 3 nm, 약 1 내지 5 nm, 약 3 내지 5 nm, 등)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는, 방법.

- [0045] [36] 항목 [1] 내지 [32] 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법에 따라 제조된 상기 TiO_2 나노결정이 협소한 입자 크기 분포를 갖고, 이것이 TEM에 의한 측정시 상기 나노결정의 약 90% 초과(예를 들어, 약 95% 초과, 또는 약 99% 초과, 예를 들어, 약 91%, 약 95%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 90 내지 99%, 90 내지 95%, 또는 95 내지 99%)가 평균 입자 크기의 5 nm 이내에 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는, 방법;
- [0046] [37] 항목 [1] 내지 [36] 중 어느 하나에 있어서, TiO_2 나노결정으로부터 용매를 분리하여 습윤 TiO_2 나노결정을 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 방법;
- [0047] [38] 항목 [37]에 있어서, 제2 용매, 예를 들어, 캡핑 용매 중에 상기 습윤 TiO_2 나노결정을 현탁시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법;
- [0048] [39] 항목 [1] 내지 [38] 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정;
- [0049] [40] TEM에 의한 측정시, 50 nm 미만(예를 들어, 약 50 nm 미만, 약 40 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 약 10 nm 미만, 또는 약 5 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 4 nm, 약 5 nm, 약 10 nm, 약 15 nm, 약 20 nm, 약 35 nm, 약 30 nm, 약 40 nm, 약 50 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위)의 평균 입자 크기, 예를 들어, TEM에 의한 측정시, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 4 nm 내지 약 50 nm, 약 4 nm 내지 약 20 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 25 nm의 평균 입자 크기를 갖는, TiO_2 나노결정.
- [0050] [41] 항목 [40]에 있어서, 1) 5 미만, 바람직하게는, 3 미만, 또는 2 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.8, 약 1.2 내지 약 3, 또는 약 1.5 내지 약 3의 $D_{90}:D_{10}$ 의 비율; 2) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 $D_{90}:D_{50}$ 의 비율; 및/또는 3) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 $D_{50}:D_{10}$ 의 비율을 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 갖는, TiO_2 나노결정;
- [0051] [42] 항목 [40]에 있어서, TEM에 의한 측정시 나노결정의 메디안 입자 크기의 15% 미만 (예를 들어, 10% 미만, 또는 5% 미만, 예를 들어, 약 1% 내지 약 15%, 약 5% 내지 약 10%, 또는 약 10% 내지 약 15%)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 갖는, TiO_2 나노결정;
- [0052] [43] 항목 [40]에 있어서, TEM에 의한 측정시 5 nm 미만(예를 들어, 3 nm 미만, 또는 1 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 3 nm, 약 5 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 내지 3 nm, 약 1 내지 5 nm, 약 3 내지 5 nm, 등)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 갖는, TiO_2 나노결정.
- [0053] [44] 항목 [40]에 있어서, TEM에 의한 측정시 상기 나노결정의 약 90% 초과(예를 들어, 약 95% 초과, 또는 약 99% 초과, 예를 들어, 약 91%, 약 95%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 90 내지 99%, 90 내지 95%, 또는 95 내지 99%)가 평균 입자 크기의 5 nm 이내에 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 갖는, TiO_2 나노결정;
- [0054] [45] 항목 [40] 내지 [44] 중 어느 하나에 있어서, 아나타제 결정 구조를 갖는 TiO_2 나노결정;
- [0055] [46] 항목 [39] 내지 [45] 중 어느 하나의 TiO_2 나노결정을 제1 캡핑 용매 중에 제1 캡핑제와 반응시켜 제1의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 생성시키는 단계를 포함하는, TiO_2 나노결정을 캡핑시키는 방법;
- [0056] [47] 항목 [46]에 있어서, 상기 반응이 1) 항목 [39] 내지 [45] 중 어느 하나의 TiO_2 나노결정을 제1 캡핑 용매 중에 제1 캡핑제와 혼합하여 제1 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및 2) 상기 제1 반응 혼합물을, 예를 들어, 상기 제1 캡핑 용매의 환류 온도에서 일정 시기 (예를 들어, 약 10분 내지 약 120분) 동안 가열하여 제1

의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 제조하는 단계를 포함하는, 방법;

- [0057] [48] 항목 [46] 또는 [47]에 있어서, 1) 상기 제1의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 제2 캡핑 용매 중에 제2 캡핑제와 혼합하여 제2 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및 2) 상기 제2 반응 혼합물을, 예를 들어, 상기 제2 캡핑 용매의 환류 온도에서 일정 시기 (예를 들어, 약 10분 내지 약 120분) 동안 가열하여 제2의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 제조하는 단계를 추가로 포함하는, 방법;
- [0058] [49] 항목 [45] 내지 [48] 중 어느 하나에 있어서, a) 물을 상기 각각의 가열 단계 2) 후 상기 제1 또는 제2 반응 혼합물에 첨가하는 단계, 및 b) 추가의 시기 (예를 들어, 약 10분 내지 약 120분) 동안 제1 또는 제2 반응 혼합물을 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 방법;
- [0059] [50] 항목 [45] 내지 [49] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 또는 제2의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 분리하고, 정제하고/하거나 건조시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법;
- [0060] [51] 항목 [45] 내지 [50] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 또는 제2 캡핑제가 독립적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올, 설포네이트, 포스포네이트, 포스페이트 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;
- [0061] [52] 항목 [45] 내지 [50] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 또는 제2 캡핑제가 독립적으로 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥세일 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노) 에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토에탄올, 2-{2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시}에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실 설페이트, 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;
- [0062] [53] 항목 [45] 내지 [50] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 또는 제2 캡핑제가 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 독립적으로 선택되고, 예를 들어, 상기 제1 또는 제2 캡핑제가 독립적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;
- [0063] [54] 항목 [45] 내지 [53] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 또는 제2 캡핑 용매가 독립적으로 알콜성 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 방향족 용매, 물, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;
- [0064] [55] 항목 [45] 내지 [53] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 또는 제2 캡핑 용매가 독립적으로 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올 (PnP), 2-(헥실옥시)에탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에

틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 물, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;

[0065] [56] 항목 [45] 내지 [53] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 또는 제2 캡핑 용매가 독립적으로 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 제1 또는 제2 캡핑 용매가 독립적으로 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;

[0066] [57] 항목 [45] 내지 [56] 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;

[0067] [58] 실란, 알콜, 카복실산, 티올, 설포네이트, 포스포네이트, 포스페이트 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된, 항목 [39] 내지 [45] 중 어느 하나의 TiO_2 나노결정을 포함하는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;

[0068] [59] 항목 [58]에 있어서, 상기 적어도 하나의 캡핑제가 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥에틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] - 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노) 에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노) 에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노) 프로필트리에톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시) 아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토포에탄올, 2-{2-[2-(2-머캅토포에톡시)에톡시]에톡시} 에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실 설페이트, 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토포에틸)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;

[0069] [60] 항목 [58] 또는 [59]에 있어서, 상기 적어도 하나의 캡핑제가 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 적어도 하나의 캡핑제가 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;

[0070] [61] 항목 [57] 내지 [60] 중 어느 하나에 있어서, 무수 형태 및/또는 실질적으로 순수 형태로 있고, 예를 들어, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및/또는 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이 유리되어 있거나 실질적으로 유리되어 있는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;

- [0071] [62] 항목 [57] 내지 [61] 중 어느 하나에 있어서, 분산성인, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;
- [0072] [63] 항목 [57] 내지 [62] 중 어느 하나에 있어서, 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의해 측정된 바와 같은 평균 입자 크기가 동적 광 산란 (DLS)에 의한 측정시 130 nm 미만 (예를 들어, 120 nm 미만, 100 nm 미만, 80 nm 미만, 50 nm 미만, 20 nm 미만, 또는 10 nm 미만, 예를 들어, 약 10 nm, 약 20 nm, 약 50 nm, 약 80 nm, 약 100 nm, 약 120 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 10 내지 약 50 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 등)임을 특징으로 하는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;
- [0073] [64] 항목 [63]에 있어서, 추가로 D9999가 동적 광 산란 (DLS)에 의해 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시 500 nm 미만 (예를 들어, 200 nm 미만, 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만, 예를 들어, 약 10 nm, 약 20 nm, 약 50 nm, 약 100 nm, 약 200 nm, 약 500 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 등)임을 특징으로 하는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;
- [0074] [65] 항목 [57] 내지 [64] 중 어느 하나에 있어서, TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 특징으로 하는, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정;
- [0075] [66] 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 용매를 포함하는 나노결정 분산액으로서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 분산액의 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 40 내지 70%, 약 30 내지 80%, 약 50 내지 80%, 등의 양으로 존재하는, 나노결정 분산액;
- [0076] [67] 항목 [66] 에 있어서, 항목 [57] 내지 [65] 중 어느 하나의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 예를 들어, 메틸트리메톡시실란, n - 옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함하는 나노결정 분산액으로서, 바람직하게는, 상기 캡핑제가 메틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 캡핑제가 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 캡핑제가 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란인, 나노결정 분산액;
- [0077] [68] 항목 [66] 또는 [67]에 있어서, 상기 용매가 알콜성 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 방향족 용매, 물, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 방법;
- [0078] [69] 항목 [66] 또는 [67]에 있어서, 상기 용매가 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올 (PnP), 2-(헥실옥시)에탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 물 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸

에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 나노결정 분산액;

- [0079] [70] 항목 [66] 또는 [67]에 있어서, 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 이소프로판올, 테트라하이드로푸란, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 용매가 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 용매가 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA)인, 나노결정 분산액.
- [0080] [71] 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 분산제(예를 들어, 비-이온 분산제, 음이온 분산제, 또는 이들의 배합물)를 포함하는 나노결정 분산액으로서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 분산액의 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위의 양으로 존재하는, 나노결정 분산액;
- [0081] [72] 항목 [71]에 있어서, 상기 분산제가 폴리알킬렌 글리콜 및 이들의 에스테르, 폴리옥시알킬렌, 다가 알콜 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 알콜 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 설포네이트 에스테르, 설포네이트 염, 카복실레이트 에스테르, 카복실레이트 염, 알킬아미드 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 알킬 아민, 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 나노결정 분산액.
- [0082] [73] 항목 [66] 내지 [72] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분산액 중 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기가 TEM에 의한 측정시 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 15 내지 20 nm의 범위에 있는, 나노결정 분산액;
- [0083] [74] 항목 [66] 내지 [73] 중 어느 하나에 있어서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 상기 D9999가 DLS에 의한 측정시 20 내지 500 nm, 바람직하게는, 200 nm 미만의 범위에 있는, 나노입자 분산액.
- [0084] [75] 항목 [66] 내지 [74] 중 어느 하나에 있어서, 분산액 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있는, 나노결정 분산액;
- [0085] [76] 항목 [66] 내지 [75] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분산액이 2주 초과, 예를 들어, 3주, 또는 4주, 또는 3주 초과, 4주 초과 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여주는, 나노결정 분산액;
- [0086] [77] 항목 [66] 내지 [76] 중 어느 하나에 있어서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 용매와 혼합하여 분산액을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는, 나노결정 분산액;
- [0087] [78] 항목 [77]에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 예를 들어, TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및/또는 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이 유리되어 있거나 실질적으로 유리되어 있는, 실질적으로 순수 형태로 있는, 나노결정 분산액;
- [0088] [79] 항목 [77] 또는 [78]에 있어서, 상기 방법이 무수 형태의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 용매와 혼합하여 분산액을 형성하는 단계를 포함하는, 나노결정 분산액;
- [0089] [80] 항목 [66] 내지 [79] 중 어느 하나의 나노결정 분산액 및 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 포함하는, 나노복합체 제형.
- [0090] [81] 항목 [66] 내지 [79] 중 어느 하나의 나노결정 분산액을 단량체, 올리고머 및/또는 중합체와 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는, 나노복합체 제형.
- [0091] [82] 1) 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정; 및 2) 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체를 포함하는, 나노복합체 제형;
- [0092] [83] 1) 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정; 2) 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체; 및 3) 용매를 포함

하는, 나노복합재 제형;

- [0093] [84] 1) 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정; 2) 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체; 및 3) 경화제를 포함하는, 나노복합재 제형;
- [0094] [85] 1) 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정; 2) 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체; 3) 용매; 및 4) 경화제를 포함하는, 나노복합재 제형;
- [0095] [86] 항목 [80] 내지 [85] 중 어느 하나에 있어서, 경화제, 접착 촉진제, 습윤제, 레벨링제(leveling agent), 분산제, 점도 변형제 및 항산화제로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는, 나노복합재 제형;
- [0096] [87] 항목 [80] 내지 [86] 중 어느 하나에 있어서, 항목 [57] 내지 [65] 중 어느 하나의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 예를 들어, 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함하는 나노복합재 제형으로서, 바람직하게는, 상기 캡핑제가 메틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 캡핑제가 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 캡핑제가 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란인, 나노복합재 제형;
- [0097] [88] 항목 [80] 내지 [87] 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 예를 들어, TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및/또는 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이 유리되어 있거나 실질적으로 유리되어 있는, 실질적으로 순수 형태로 있는, 나노복합재 제형;
- [0098] [89] 항목 [80] 내지 [88] 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 단량체, 올리고머 및/또는 중합체에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재하는, 나노복합재 제형;
- [0099] [90] 항목 [80] 내지 [89] 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 예를 들어, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸} 이소시아누레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 벤질 메타크릴레이트 (BMA), 벤질 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (1 EO/OH) 메틸 에테르 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA, SR238B), 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 아크릴레이트, 에폭시, 또는 이소시아누레이트 화합물인, 나노복합재 제형;
- [0100] [91] 항목 [80] 내지 [89] 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크

릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60) 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트인, 나노복합재 제형;

[0101] [92] 항목 [80] 내지 [91] 중 어느 하나에 있어서, 존재하는 경우 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 용매가 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 또는 이들의 배합물인, 나노복합재 제형;

[0102] [93] 항목 [80] 내지 [92] 중 어느 하나에 있어서, 상기 경화제가 존재하는 경우 광중합 개시제 및/또는 열유리 라디칼 개시제인, 나노복합재 제형;

[0103] [94] 항목 [93]에 있어서, 상기 경화제가 Ebecryl® P1 15, Ebecryl® P39, 벤조페논, SpeedCure BEM, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, Irgacure® 184, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드 (TPO), 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스피네이트, 4-(디메틸아미노)벤조페논, 2-이소프로필 티오크산톤, Darocure 4265, Speedcure Xkm, 메틸벤조일포메이트, 티오크산톤-9-온, 디쿠릴 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼아세테이트, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸 사이클로헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 하나 이상의 제제를 포함하는, 나노복합재 제형;

[0104] [95] 항목 [93]에 있어서, 상기 경화제가 Ebecryl® P1 15, Ebecryl® P39, 벤조페논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, Irgacure® 184, 벤조일 퍼옥사이드, 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴로부터 선택되는 하나 이상의 제제를 포함하는, 나노복합재 제형;

[0105] [96] 항목 [80] 내지 [95] 중 어느 하나에 있어서, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-[(메타크릴로일옥시)프로필] 트리에톡시실란, 우레이도프로필트리에톡시실란, 트리에톡시 [3-(메틸아미노)프로필]실란, CN820, CN146, 및 이들의 배합물로부터 선택된 적어도 하나의 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 나노복합재 제형.

[0106] [97] 항목 [80] 내지 [96] 중 어느 하나에 있어서, BYK-307, BYK-330, Novec 4430, Novec 4432, Novec 4434, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 습윤제를 추가로 포함하는, 나노복합재 제형.

[0107] [98] 항목 [80] 내지 [97] 중 어느 하나에 있어서, BYK-352, BYK-353, BYK-356, BYK-361N, BYK-322, BYK-323, BYK-350 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 레벨링제를 추가로 포함하는, 나노복합재 제형.

[0108] [99] 항목 [80] 내지 [98] 중 어느 하나에 있어서, DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140, DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001, Solsperser 32000, Solsperser 36000, Solsperser 28000, Solsperser 20000, Solsperser 41000, 및 Solsperser 45000 FC-4430, FC-4432, FC-4434 (3M), Capstone FS-3100, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 분산제를 추가로 포함하는, 나노복합재 제형;

[0109] [100] 항목 [80] 내지 [99] 중 어느 하나에 있어서, Irganox 1010, Irganox 1076, SongNox® 1076, SongNox® 2450, SongNox® 1680, Irgaphos 168, SongLight® 6220, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 항-산화제를 추가로 포함하는, 나노복합재 제형.

[0110] [101] 항목 [80] 내지 [100] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제형 중에 TiO₂ 나노결정의 평균 입자 크기가 TEM

에 의한 측정시 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있는, 나노복합재 제형.

- [0111] [102] 항목 [80] 내지 [101] 중 어느 하나에 있어서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 상기 D9999가 DLS에 의한 측정시 20 내지 500 nm, 바람직하게는, 200 nm 미만의 범위에 있는, 나노복합재 제형.
- [0112] [103] 항목 [80] 내지 [102] 중 어느 하나에 있어서, 제형 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있는, 나노복합재 제형.
- [0113] [104] 항목 [80] 내지 [103] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제형이 2주 초과, 예를 들어, 3주, 또는 4주, 또는 3주 초과, 4주 초과 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여주는, 나노복합재 제형;
- [0114] [105] 항목 [80] 내지 [104] 중 어느 하나에 있어서, 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정시 약 1 cP 내지 약 1000 cP, 예를 들어, 약 1 cP 내지 2 cP, 약 2 cP 내지 5 cP, 약 5 cP 내지 10 cP, 약 10 cP 내지 15 cP, 약 15 cP 내지 20 cP, 약 20 cP 내지 25 cP, 약 25 cP 내지 30 cP, 약 30 cP 내지 40 cP, 약 40 cP 내지 50 cP, 약 50 cP 내지 60 cP, 약 60 cP 내지 75 cP, 약 75 cP 내지 100 cP, 약 100 cP 내지 200 cP, 약 200 cP 내지 500 cP, 또는 약 500 cP 내지 1,000 cP의 범위에서 조정가능한 점도를 갖는, 나노복합재 제형;
- [0115] [106] 항목 [80] 내지 [105] 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 산란기 입자, 예를 들어, 티타니아 입자, 중합체 비드, 실리카 입자, 또는 ZrO_2 나노결정의 제어된 응집화를 추가로 포함하는, 나노복합재 제형.
- [0116] [107] 항목 [106]에 있어서, 상기 적어도 하나의 산란기가 약 50 nm 내지 약 2 μm , 예를 들어, 50 내지 100 nm, 100 내지 200 nm, 200 내지 300 nm, 300 내지 400 nm, 400 내지 500 nm, 500 내지 600 nm, 600 내지 700 nm, 700 내지 800 nm, 800 내지 900 nm, 900 nm 내지 1 μm , 1 내지 1.5 μm , 또는 1.5 내지 2 μm 범위의 입자 크기를 갖는, 나노복합재 제형.
- [0117] [108] 항목 [106] 또는 [107]에 있어서, 상기 적어도 하나의 산란기 입자가 제형의 총 중량의 0.1 내지 40 중량%의 양으로 있는, 나노복합재 제형.
- [0118] [109] 항목 [106] 내지 [108] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제형이 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기를 사용하여 25° C에서 측정시 5 cPs 미만, 또는 5 cPs 내지 50 cPs, 또는 50 cPs 내지 200 cPs, 또는 200 cPs 내지 400 cPs, 또는 400 cPs 내지 650 cPs, 또는 650 cPs 내지 1000 cPs의 점도를 갖는, 나노복합재 제형.
- [0119] [110] [80] 내지 [109] 중 어느 하나의 나노복합재 제형을 기관의 표면 상에 적용하는 단계를 포함하는, 기관을 코팅하는 방법.
- [0120] [111] 항목 [110]에 있어서, 상기 기관이 유리 기관, 세라믹 기관, 금속 기관, 및/또는 플라스틱 기관인, 방법;
- [0121] [112] 항목 [110] 또는 [111]에 있어서, 상기 나노복합재 제형이 스핀 코팅, 분무, 침지, 스크린 프린팅, 롤링, 페인팅, 프린팅, 잉크 젯 프린팅, 분배, 롤 투 롤 코팅, 증발 및/또는 증착에 의한 침적에 의해, 바람직하게는 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 임프린팅, 나노-임프린팅, 광패터닝, 롤 투 롤 코팅, 슬롯-다이 코팅, 및/또는 스크린-프린팅에 의해 기관의 표면에 적용되는, 방법;
- [0122] [113] 항목 [110] 내지 [112] 중 어느 하나에 있어서, 예를 들어, UV 광과 같은 광 또는 열처리에 의해 나노복합재 제형을 경화시키는 단계를추가로 포함하는, 방법;
- [0123] [114] 항목 [110] 내지 [113] 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 코팅된 기관;
- [0124] [115] 항목 [114]의 코팅된 기관을 포함하는 디바이스;
- [0125] [116] 항목 [115]에 있어서, 광전자 디바이스, 광전지 디바이스, 촉매 디바이스, 연료 전지, 배터리, 스마트 윈도우, 센서, CMOS 센서, LED, 소형-LED, 마이크로 LED, 유기 LED(OLED), 양자 LED (QLED), 터치 스크린, 디스플레이, 플렉시블 전자 디바이스, 프린트된 전자 디바이스, 증강 현실, 가상 현실, 혼합 현실, 도파관, 회절

격자 또는 태양 전지 디바이스인, 디바이스;

- [0126] [117] 항목 [115]에 있어서, 내부 광 추출 층으로서 렌즈 구조를 포함하는, 발광 다이오드 디바이스와 같은 디바이스인, 디바이스로서, 상기 내부 광 추출 층이 항목 [114]의 코팅된 기판을 포함하는, 디바이스;
- [0127] [118] 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 포함하는 나노복합재 필름으로서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 나노복합재의 중량을 기준으로 50% 초과, 예를 들어, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 55%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 55 내지 90%, 약 60 내지 90%, 약 70 내지 90%의 양으로 존재하는, 나노복합재 필름;
- [0128] [119] 항목 [118]에 있어서, 항목 [57] 내지 [65] 중 어느 하나의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 예를 들어, 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함하는 나노복합재 필름으로서, 바람직하게는, 상기 캡핑제가 메틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 캡핑제가 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 캡핑제가 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란인, 나노복합재 필름;
- [0129] [120] 항목 [118] 또는 [119]에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 예를 들어, TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이 유리되어 있거나 실질적으로 유리되어 있는, 실질적으로 순수 형태로 있는, 나노복합재 필름;
- [0130] [121] 항목 [118] 내지 [120] 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 예를 들어, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸} 이소시아누레이트, 트리스(아크릴로일옥시)에틸} 이소시아누레이트, 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸} 이소시아누레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트, 트리아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 벤질 메타크릴레이트 (BMA), 벤질 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (1 EO/OH) 메틸 에테르 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA, SR238B), 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 아크릴레이트, 에폭시, 또는 이소시아누레이트 화합물인, 나노복합재 필름;
- [0131] [122] 항목 [118] 내지 [120] 중 어느 하나에 있어서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60) 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트인, 나노복합재 필름;
- [0132] [123] 항목 [118] 내지 [122] 중 어느 하나에 있어서, DLS를 사용하여 PGMEA 중 5% 나노결정 분산액으로서 측정되는 경우 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기가 1 내지 5 nm, 5 내지 10 nm, 10 내지 15 nm, 15 내지 20 nm, 20

내지 30 nm, 30 내지 40 nm 또는 40 내지 50 nm의 범위에 있고 D9999가 100 nm 미만인, 나노복합재 필름;

- [0133] [124] 항목 [118] 내지 [123] 중 어느 하나에 있어서, 1 마이크론의 두께를 갖는 필름의 % 투과율이 400 nm의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99인, 나노복합재 필름;
- [0134] [125] 항목 [118] 내지 [124] 중 어느 하나에 있어서, <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용한 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 갖고/갖거나 635 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 갖는, 나노복합재 필름;
- [0135] [126] 항목 [118] 내지 [125] 중 어느 하나에 있어서, 나노인텐테이션에 의한 측정시 50 MPa 초과, 100 MPa 초과 또는 200 MPa 초과, 또는 300 MPa 초과 또는 400 MPa 초과, 예를 들어, 약 55 MPa, 약 100 MPa, 약 200 MPa, 약 300 MPa, 약 400 MPa, 약 500 MPa, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 500 MPa 또는 약 100 내지 400 MPa의 경도를 갖는, 나노복합재 필름;
- [0136] [127] 항목 [118] 내지 [126] 중 어느 하나에 있어서, 1 마이크론의 두께를 갖는 필름의 % 흡광도가 적분구에 의한 측정시 450 nm의 파장에서 0.1% 미만, 0.05% 미만 또는 0.01% 미만인, 나노복합재 필름;
- [0137] [128] 항목 [118] 내지 [127] 중 어느 하나에 있어서, 5-마이크론 x 5-마이크론 면적에 대한 AFM에 의한 측정시 1 nm Ra 미만의 표면 거칠기를 갖는 나노복합재 필름;
- [0138] [129] 항목 [118] 내지 [128] 중 어느 하나에 있어서, 상기 나노복합재 필름의 헤이즈가 헤이즈측정기에 의한 측정시 0.1% 미만, 또는 0.2% 미만, 또는 0.3% 미만, 또는 0.4% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 1% 미만 (예를 들어, 약 0.01% 내지 약 0.1%, 약 0.1% 내지 약 0.2%, 약 0.1% 내지 약 0.5%, 약 0.2% 내지 약 0.5%, 또는 약 0.1% 내지 약 1%)이고 b*가 1 미만, 또는 0.5 미만 또는 0.1 미만 (예를 들어, 약 0.01 내지 약 0.1, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 0.2, 또는 약 0.1 내지 약 1)인, 나노복합재 필름.
- [0139] [130] 항목 [118] 내지 [129] 중 어느 하나에 있어서, 상기 나노복합재 필름의 헤이즈가 0.1% 미만, 또는 0.2% 미만, 또는 0.3% 미만, 또는 0.4% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 1% 미만(예를 들어, 약 0.01% 내지 약 0.1%, 약 0.1% 내지 약 0.2%, 약 0.1% 내지 약 0.5%, 약 0.2% 내지 약 0.5%, 또는 약 0.1% 내지 약 1%)이고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 필름 내 응집 없이 균일하게 분산되어 TEM, SEM 또는 EDX 이미지에 의한 균일한 입자 분포로 관찰시 균일한 RI 분포를 성취하는, 나노복합재 필름;
- [0140] [131] 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합재 필름을 제공하는 단계를 포함하는, 항목 [118] 내지 [130] 중 어느 하나의 나노복합재 필름을 제조하는 방법;
- [0141] [132] 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 용매 중에 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합재 필름을 제공하는 단계를 포함하는, 항목 [118] 내지 [130] 중 어느 하나의 나노복합재 필름을 제조하는 방법;
- [0142] [133] 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 경화제 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합재 필름을 제공하는 단계를 포함하는, 항목 [118] 내지 [130] 중 어느 하나의 나노복합재 필름을 제조하는 방법;
- [0143] [134] 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 경화제 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 용매 중에 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합

재 필름을 제공하는 단계를 포함하는, 항목 [118] 내지 [130] 중 어느 하나의 나노복합재 필름을 제조하는 방법;

[0144] [135] 항목 [131] 내지 [134] 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 항목 [46] 내지 [56] 중 어느 하나의 방법에 따라 제조되는, 방법;

[0145] [136] 항목 [131] 내지 [135] 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 항목 [1] 내지 [38] 중 어느 하나의 방법에 따라 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 제조되는, 방법;

[0146] [137] 항목 [118] 내지 [130] 중 어느 하나의 나노복합재 필름을 포함하는 디바이스;

[0147] [138] 항목 [137]에 있어서, 광전자 디바이스, 광전지 디바이스, 촉매 디바이스, 연료 전지, 배터리, 스마트 윈도우, 센서, CMOS 센서, LED, 소형-LED, 마이크로 LED, 유기 LED(OLED), 양자 LED (QLED), 터치 스크린, 디스플레이, 플렉시블 전자 디바이스, 프린트된 전자 디바이스, 증강 현실, 가상 현실, 혼합 현실, 도파관, 회절 격자 또는 태양 전지 디바이스인, 디바이스; 또는

[0148] [139] 항목 [138]에 있어서, 내부 광 추출 층으로서 렌즈 구조를 포함하는, 발광 다이오드 디바이스와 같은 디바이스인, 디바이스로서, 상기 내부 광 추출 층이 항목 [118] 내지 [130] 중 어느 하나의 나노복합재 필름을 포함하는, 디바이스.

[0149] 나노결정 응집은 나노결정의 표면 화학 (또는 효과적인 표면의 화학)에 의해 제어된다. 분산액에서, 나노결정의 표면들 사이의 입자간 힘 (예를 들어, 정전기력, 반데르 발스 힘 및 엔트로피 힘)은 응집물을 형성하는 경향을 유도한다. 이들 입자간 힘은 특히 이들 입자에 대한 큰 표면 대 용적 비율 때문에 나노결정에서 중요하다. 분산액 중의 응집을 회피하기 위해, 나노결정의 표면은 부동화 (또는 안정화)되는 것이 바람직할 수 있다. 나노결정의 표면을 부동화시키기 위해 사용될 수 있는 하나의 방법은 리간드 이온 또는 분자의 도입을 포함한다. 또한 캡핑제로 불리는 이들 리간드는 나노결정의 표면에 첨가되고 따라서 나노결정의 새로운 효과적인 표면을 생성한다. 상기 효과적인 표면은 캡핑제를 사용한 완전하거나 부분적 표면 커버리지에 의해 생성된 쉘의 표면이다. 상기 효과적인 표면의 화학은 조정되어, 응집을 방지하거나 감소시키면서 분산액을 촉진시키는, 나노결정의 실제 또는 초기 표면으로부터 특유한 화학적 환경을 생성할 수 있다.

[0150] 금속 산화물의 콜로이드성 나노결정의 액체 합성은 합성 동안에 적어도 부분적으로 표면 부동화된 나노결정을 생성하는 방법이다. 액체 합성은 캡핑제의 존재 여부에 관계없이 용매 중에서 수행된다. 나노결정은 적어도 부분적으로 합성 동안 및 이후 캡핑제에 의해 응집으로부터 보호된다.

[0151] 액체 합성에 의한 나노결정의 합성 후, 제조된 바와 같은 표면 부동화는 하나의 리간드 또는 캡핑제가 적어도 부분적으로 상이한 것에 의해 대체되는 캡핑 교환 반응으로서 공지된 프로세스에 의해 변형될 수 있다. 상기 프로세스에서, 나노결정은 통상적으로 목적하는 캡핑제와 함께 용매 중에 분산된다. 일부 경우에, 현탁액의 온도는 교환 프로세스를 추가로 구동시키기 위해 상승시킬 수 있다. 캡핑 교환의 결과로서, 새로운 캡핑제는 나노결정 표면의 일부 분획에 첨가되거나 이전의 표면 부동화제의 분획은 새로운 캡핑제 또는 이들의 일부 조합에 의해 대체된다. 새로운 캡핑제를 선택하여 효과적인 나노결정 표면과 용매 또는 최종 분산 또는 적용을 위해 선택된 다른 매질 간의 화학적 상용성을 획득할 수 있다.

[0152] 보다 높은 품질의 나노복합재를 성취하기 위해, 나노결정 입자 크기는 유리하게 적어도 하나의 차원에서 50 nm 미만, 바람직하게는 적어도 하나의 차원에서 30 nm 미만, 바람직하게는 적어도 하나의 차원에서 20 nm 미만, 바람직하게는 협소한 입자 크기 분포를 갖고 추가로 특정 입자 형태 (막대, 구형 등)를 갖는 적어도 하나의 차원에서 10 nm 미만이어야 한다. 추가로, 나노결정의 표면 화학은 유리하게 잘 부동화되어, 응집을 방지하거나 감소시키고 용매(들) 및/또는 매트릭스 물질과의 상용성을 증가시키거나 증진시킴으로써 나노결정을 나노복합재 또는 이를 함유하는 다른 기관으로의 분산을 가능하게 하거나 증진시킨다.

[0153] 본 개시내용의 나노결정은 또한 예를 들어, 나노입자, 양자점 및 콜로이드성 입자를 포함하는 것으로서 당업계에 인지될 것이고, 결정 및/또는 무정형이고 수백 나노미터로부터 1 nm 이하 범위의 크기를 갖는 입자를 포함할 수 있다.

[0154] 기능화된 실란은 캡핑제로서 나노결정 산화물 물질의 표면에 균집하도록 사용되는 통상적인 부류의 유기 화합물이다. 이들 실란은 전형적으로 헤드 및 테일 성분으로 구성된다. 기능화된 실란의 헤드는 전형적으로 트리알콕시실란 그룹 또는 트리클로로실란 그룹이지만, 이치환되고 일치환된 알콕시 및 클로로 실란이 가능하다. 상

기 헤드는 수산화물 그룹 (-OH) 또는 -OR 그룹과의 공유 결합을 통해 산화물의 표면에 부착하여 부산물로서 알콜, 알킬 클로라이드, 물 또는 HCl을 제거하고, 여기서, R은 표면에 존재하는 알킬 또는 아릴 그룹이다. 기능화된 실란의 테일은 다양한 길이의 알킬쇄, 아릴 그룹, 에테르 그룹, 아민, 티올, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 카복실산 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0155] 산화물 물질의 표면을 부동화시키기 위해 캡핑제로서 사용되는 다른 부류의 유기 화합물은 카복실산 및 알콜을 포함한다. 카복실산의 헤드는 카복실산 (-COOH) 그룹이고 알콜은 -OH 그룹이다. 상기 헤드는 표면에 존재하는 수산화물 그룹 (-OH) 또는 -OR (R = 알킬 또는 아릴) 그룹과의 공유 결합을 통해 산화물의 표면에 부착하여 부산물로서 알콜, 또는 물을 제거한다. 기능화된 카복실산 및 알콜의 테일은 다양한 길이의 알킬쇄, 아릴 그룹, 에테르 그룹, 아민, 티올, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 카복실산으로 구성될 수 있다.

[0156] 금속 산화물의 표면을 부동화시키기 위해 사용될 수 있는 또 다른 부류의 유기 화합물은 티올, 설포네이트, 포스페이트 및 포스포네이트를 포함하는 헤드 그룹을 갖고, 여기서 상기 분자의 헤드는 표면에 존재하는 수산화물 그룹 (-OH) 또는 -OR (R = 알킬 또는 아릴) 그룹과의 공유 결합을 통해 산화물의 표면에 부착하여 부산물로서 알콜 또는 물을 제거한다. 이들 유기 화합물의 테일은 다양한 길이의 알킬쇄, 아릴 그룹, 에테르 그룹, 아민, 티올, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로 구성될 수 있다.

[0157] 본 개시내용은 추가로 실란, 알콜, 티올, 설포네이트, 포스포네이트, 포스페이트 및/또는 카복실산을 사용한 나노결정의 표면 변형을 위한 방법을 포함한다. 상기 방법은 나노결정의 합성 동안에 또는 나노결정 상에 본래 존재하는 캡핑제의 적어도 일부와 합성 후 제2의 캡핑제와의 리간드 교환을 통해 캡핑제를 침적시키는 단계를 포함한다. 이들 반응은 주변, 가열된 및/또는 고온/고압 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0158] 본 개시내용은 추가로 캡핑된 TiO_2 나노결정의 분산액 및 제형을 포함한다. 이들 분산액은 용매 중에 있을 수 있고 제형은 다른 첨가제에 추가로 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함할 수 있다.

[0159] 본 개시내용은 추가로 예를 들어, 본원에서 혼합되었거나, 교반되었거나 분산되어 있는 매트릭스 및 나노결정을 함유하는 나노복합체 물질을 포함한다. 본 개시내용에 따른 나노복합체는 예를 들어, UV 경화, 열 경화, 용융 블렌딩, 동일계 중합, 및/또는 나노결정 및 매트릭스 물질 또는 상기 매트릭스의 전구체의 용매 혼합에 의해 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0160] 도 1: 10 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 실시예 8에 기재된 산화티탄 나노결정의 예시적인 TEM 이미지.
- 도 2: 11.260 나노미터의 평균 입자 크기를 갖는 응집으로 인해 20 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 PGMEA 중에 5 중량%로 실시예 8에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 입자 크기에 대한 강도 DLS 플롯.
- 도 3: 9.462 나노미터의 평균 입자 크기를 갖는 응집으로 인해 25 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 PGMEA 중에 5 중량%로 실시예 8에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 입자 크기에 대한 용적 DLS 플롯.
- 도 4a: PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 실시예 8에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 광학 밀도 플롯.
- 도 4b: PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 실시예 8에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 광학 투과율 플롯.
- 도 5: PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 실시예 8에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 TGA 플롯.
- 도 6: 아나타제 상과 일치하는 실시예 8에 기재된 산화티탄 나노결정의 예시적인 XRD 패턴.
- 도 7: 30 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 실시예 10에 기재된 산화티탄 나노결정의 예시적인 TEM 이미지.
- 도 8: 아나타제 상과 일치하는 실시예 10에 기재된 산화티탄 나노결정의 예시적인 XRD 패턴.
- 도 9: 50.7 나노미터의 평균 입자 크기를 갖는 응집으로 인해 130 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 PGMEA 중에 5 중량%로 실시예 10에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 입자 크기에 대한 강도 DLS 플롯.
- 도 10: 15.7 나노미터의 평균 입자 크기를 갖는 응집으로 인해 100 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 PGMEA 중에 5 중량%로 실시예 10에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 입자 크기에 대한 용적 DLS 플

롯.

도 11: PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 실시예 10에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 TGA 플롯.

도 12: 실시예 12에 기재된 제형의 예시적인 TGA 플롯.

도 13: 실시예 12에 기재된 제형의 예시적인 광학 투과율.

도 14: 실시예 12에 기재된 제형으로부터 생성된 2-마이크론 두께의 스핀 코팅된 나노복합재 필름의 예시적인 광학 투과율 플롯.

도 15: 진공 하에 2시간 동안 150 C 열 처리 (점선) 후 실시예 14에 기재된 제형으로부터 생성된 1-마이크론 두께의 스핀 코팅된 제조된 바와 같은 (실선) 나노복합재 필름의 예시적인 광학 투과율 플롯.

도 16: 진공 하에 2시간 동안 150 C 열 처리 (점선) 후 실시예 15에 기재된 제형으로부터 생성된 1-마이크론 두께의 스핀 코팅된 제조된 바와 같은 (실선) 나노복합재 필름의 예시적인 광학 투과율 플롯.

도 17: 실시예 16에 기재된 제형의 예시적인 TGA 플롯.

도 18: 실시예 16에 기재된 제형으로부터 생성된 2-마이크론 두께의 스핀 코팅된 나노복합재 필름의 예시적인 광학 투과율 플롯.

도 19: 실시예 17에 기재된 제형으로 생성된 2-마이크론 두께의 스핀 코팅된 나노복합재 필름의 예시적인 광학 투과율.

도 20: 15 나노미터 미만의 평균 입자 크기를 보여주는 실시예 18에 기재된 산화티탄 나노결정의 예시적인 TEM 이미지

도 21: 아나타제 상과 일치하는 실시예 18에 기재된 산화티탄 나노결정의 예시적인 XRD 패턴.

도 22: 21.85 나노미터의 평균 입자 크기를 보여주는 PGMEA 중에 5 중량%로 실시예 18에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 입자 크기에 대한 강도 DLS 플롯.

도 23: 17.91 나노미터의 평균 입자 크기를 보여주는 PGMEA 중에 5 중량%로 실시예 18에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 입자 크기에 대한 용적 DLS 플롯.

도 24: PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 실시예 18에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 예시적인 TGA 플롯.

표의 간단한 설명

표 1: 2-궤런 Parr 반응기에서 TiO_2 나노결정을 합성하기 위해 사용되는 반응 조건.

표2: TGA, DLS 및 UV 측정에 대한 초기, 1주 및 1개월 값을 보여주는 PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 실시예 8에 기재된 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란 캡핑된 산화티탄 나노결정을 포함하는 숙성 데이터.

표 3: 실시예 17에 기재된 TGA, DLS 및 UV 측정에 대한 값을 보여주는, PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 캡핑된 산화티탄 나노결정 및 캡핑된 이산화지르코늄 나노결정의 다양한 비율을 손상시키는 데이터.

표 4: 실시예 17에 기재된 제형으로부터 제조된 2-마이크론 두께의 스핀 코팅된 나노복합재 필름의 % 투과율, 굴절 지수, b^* , 및 % 헤이즈와 같은 광학 성질.

표 5: 다양한 실시예에 기재된 나노결정 분산액 및 제형의 성질의 개요.

표 6: 다양한 실시예에 기재된 나노복합재 필름의 광학 성질의 개요.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0161] 다양한 구현예에서, 본 개시내용은 신규한 TiO_2 나노결정, 캡핑된 TiO_2 나노결정, 이를 함유하는 분산액, 이를 함유하는 필름과 같은 나노복합재, 및/또는 이를 함유하는 디바이스(예를 들어, 코팅된 기관)를 제공한다. 일부 구현예에서, 본 개시내용은 또한 신규한 TiO_2 나노결정, 캡핑된 TiO_2 나노결정, 분산액, 나노복합재 및/또는 디바이스를 제조하고 사용하는 방법을 제공한다.

[0162] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 전형적으로 용매열

방법을 사용하여 산화티탄의 전구체를 TiO_2 로 전환시키는 단계를 포함한다. 상기 전환은 임의의 특정 기전에 제한되지 않고, 이는 전형적으로 산화티탄의 전구체의 가수분해 또는 용매분해를 포함할 수 있다. 요구되지는 않지만, 상기 전환은 전형적으로 불활성 분위기 하에 수행된다. 간략하게 하기 위해, 용어 “산화티탄” 및 “이산화티탄”은 본원에 상호교환적으로 사용된다.

[0163] 일부 구현예에서, 본원에 기재된 산화티탄 나노결정을 제조하기 위한 합성 방법은 용매열 방법을 포함하고, 여기서, 산화티탄의 전구체는 적어도 하나의 용매 중에 혼합되거나 용해되고 특정 시기 동안 반응하도록 하였다. 압력 및/또는 가열의 사용은 일부 경우에 필요할 수 있다. 전형적인 용매열 프로세스에서, 주요 용매는 물이 아니다. 물이 주요 용매로서 사용되는 경우, 합성 방법은 열수 합성으로서 언급된다. TiO_2 나노결정의 용매열 합성에서 용매로서 보다는 반응물로서 소량의 물의 반응 혼합물로의 첨가는 물의 첨가 없이 수행되는 반응 보다 입자 크기 및 분포의 조절이 보다 양호하게 한다.

[0164] 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법은 비-수성 용매와 같은 용매 중에 산화티탄의 전구체를 물과 반응시켜 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법은 용매 중에 산화티탄의 전구체를 혼합하여 반응 혼합물을 수득하고 상기 반응 혼합물을 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법은 용매 중에 산화티탄의 전구체 및 물을 첨가하여 반응 혼합물을 수득하고 상기 반응 혼합물을 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 산화티탄의 전구체는 용매 중에 용해될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 혼합물은 압력 하에 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득할 수 있다. 일부 구현예에서, 용매에 첨가된 물의 양은 산화티탄의 전구체의 약 0.01 내지 약 10몰 당량의 범위일 수 있다. 물에 대한 산화티탄의 전구체의 몰비는 약 1:0 내지 약 1:10, 예를 들어, 1:0 내지 1:0.1, 1:0.1 내지 1:0.5, 1:0.5 내지 1:1, 1:1 내지 1:1.5, 1:1.5 내지 1:2, 1:2 내지 1:2.5, 1:2.5 내지 1:3, 1:3 내지 1:3.5, 1:3.5 내지 1:4, 1:4 내지 1:4.5, 1:4.5 내지 1:5, 1:5 내지 1:5.5, 1:5.5 내지 1:6, 1:6 내지 1:6.5, 1:6.5 내지 1:7, 1:7 내지 1:7.5, 1:7.5 내지 1:8, 1:8 내지 1:8.5, 1:8.5 내지 1:9, 1:9 내지 1:9.5, 1:9.5 내지 1:10의 범위이다. 용매에 대한 산화티탄의 전구체의 몰비는 약 1:1 내지 약 1:150, 예를 들어, 1:1 내지 1:5, 1:5 내지 1:10, 1:10 내지 1:15, 1:15 내지 1:20, 1:20 내지 1:25, 1:25 내지 1:30, 1:30 내지 1:35, 1:35 내지 1:40, 1:40 내지 1:45, 1:45 내지 1:50, 1:50 내지 1:55, 1:55 내지 1:60, 1:60 내지 1:65, 1:65 내지 1:70, 1:70 내지 1:75, 1:75 내지 1:80, 1:80 내지 1:85, 1:85 내지 1:90, 1:90 내지 1:95, 1:95 내지 1:100 또는 1:100 내지 1:150의 범위이다. 일부 구현예에서, 어떠한 물도 용매에 첨가되지 않는다. 시약 등급 용매와 같은 시판되는 용매는 전형적으로 일부 수준의 수분을 함유한다. 본원에 기재된 방법에 대해, 본원에 사용된 용매 중에 달리 존재하는 수분을 제거하기 위한 추가의 대책을 취할 필요가 없다. 의심을 회피하기 위해, 문맥으로부터 달리 명백하지 않은 경우, 본원에서 언급되는 물의 양은 외부적으로 첨가된 물로서 이해되어야 하고 용매 자체에 존재할 수 있는 물의 양을 포함하지 않아야 한다. 적합한 전구체, 용매, 물의 양, 가열 온도, 지속 시간 및 압력은 본원에 기재된 임의의 것들을 포함한다.

[0165] 본원의 방법에 유용한 산화티탄의 전구체는 이들이 예를 들어, 가수분해, 분해 및/또는 다른 적합한 반응을 통해 TiO_2 로 전환될 수 있는 한, 특별히 제한되지 않는다. 일부 구현예에서, 산화티탄의 전구체는 가수분해가능한 전구체일 수 있다. 일부 구현예에서, 산화티탄 나노결정의 전구체는 알콕사이드, 예를 들어: 티타늄 메톡사이드($Ti(OCH_3)_4$), 티타늄 에톡사이드($Ti(OCH_2CH_3)_4$), 티타늄 n-프로폭사이드($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$), 티타늄 이소프로폭사이드($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), 티타늄 n-부톡사이드($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$); 아세틸아세토네이트, 예를 들어, 티타늄 옥시아세틸아세토네이트($TiO(CH_3COCHCOCH_3)_2$); 할라이드, 예를 들어, 염화티탄($TiCl_4$); 및 혼합 할라이드 및 알콕사이드, 예를 들어, 티타늄 클로로트리이소프로폭시티타늄($TiCl(OCH(CH_3)_2)_3$), 클로로트리부톡시티타늄($TiCl(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$), 또는 티타늄 디클로라이드 디에톡사이드($TiCl_2(OCH_2CH_3)_2$) 또는 다른 유기금속 화합물 중 하나 이상일 수 있다.

[0166] 예를 들어, 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법을 위한 산화티탄의 전구체는 티타늄 알콕사이드일 수 있다. 일부 구현예에서, 티타늄 알콕사이드는 $Ti(OR)_4$ 의 화학식을 가질 수 있고, 여기서, 각각의 R 그룹은 독립적으로 알킬 그룹(예를 들어, C1-C6 알킬) 또는 치환된 알킬 그룹, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 벤질 등일 수 있다. 일부 구현예에서, $Ti(OR)_4$ 중에 모든 R 그룹은 동일할 수 있고, 예를 들어, 티타늄 메톡사이드($Ti(OCH_3)_4$), 티타늄 에톡사이드($Ti(OCH_2CH_3)_4$), 티타늄 n-프로폭사이드($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$), 티타늄 이소프로폭사이드($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), 또는 티타늄 n-부톡사이드

($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)일 수 있다. 일부 구현예에서, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 중 적어도 하나의 R 그룹은 나머지 R 그룹과는 상이할 수 있다.

[0167] 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법을 위한 산화티탄의 전구체는 또한 $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{Gy}$ 의 화학식을 가질 수 있고, 여기서, 각각의 위치에서의 R 그룹은 독립적으로 알킬 그룹 또는 치환된 알킬 그룹, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 벤질, 등일 수 있고, 각각의 경우에 G 그룹은 독립적으로 Cl과 같은 할로젠일 수 있고, 여기서, x는 0 내지 4의 정수일 수 있고, y는 0 내지 4의 정수일 수 있고, 단, x+y는 4이다.

[0168] 일부 구현예에서, 본원의 방법은 TiO_2 나노결정을 제조하기 위한 산화티탄의 하나의 전구체, 예를 들어, 티타늄 부톡사이드($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 또는 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)를 사용할 수 있다. 그러나, 일부 구현예에서, 본원의 방법은 또한 TiO_2 나노결정을 제조하기 위한 산화티탄의 2개 이상의 전구체, 예를 들어, 티타늄 에톡사이드($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) 및 티타늄 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0169] 다양한 용매는 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법을 위해 유용하다. 전형적으로, 용매는 산화티탄의 전구체 및 임의로 첨가된 물이 용매 중에 용해될 수 있도록 선택된다. 일부 바람직한 구현예에서, 용매는 물보다 높은 비점을 가질 수 있다. 본 개시내용에 유용한 비제한적인 용매는 알콜, 예를 들어: 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올(PnP), 2-(헥실옥시)에탄올; 에테르 및 사이클릭 에테르, 예를 들어: 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르; 글리콜, 예를 들어: 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜; 케톤 및 사이클릭 케톤, 예를 들어: 아세톤; 에스테르, 예를 들어: 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트(EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트; 방향족, 예를 들어: 벤젠, 톨루엔; 및 물 및 이들의 임의의 배합물 또는 혼합물 중 하나 이상일 수 있다. 일부 특정 구현예에서, 용매는 알콜성 용매, 바람직하게는, 물보다 높은 비점을 갖는 알콜성 용매를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 용매는 벤질 알콜을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 용매는 단일 알콜성 용매, 예를 들어, 벤질 알콜일 수 있다. 일부 구현예에서, 용매는 용매의 혼합물, 예를 들어, 벤질 알콜과 또 다른 용매의 혼합물일 수 있다.

[0170] 이론에 의해 국한되는 것 없이, 초기 TiO_2 나노결정의 특징은 캡핑된 TiO_2 나노결정, 분산액, 나노복합체, 및/또는 디바이스의 성질에 영향일 미칠 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 본 개시내용의 일부 구현예는 또한 소정의 목적하는 특징 (예를 들어, 본원에 기재된 것)을 갖는 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0171] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 1) 용매 (예를 들어, 알콜성 용매, 예를 들어, 벤질 알콜, 또는 본원에 기재된 또 다른 용매) 중에 산화티탄 (예를 들어, 본원에 기재된 것)의 전구체 및 물을 첨가하여 반응 혼합물을 수득하는 단계로서, 물에 대한 산화티탄의 전구체의 몰비가 약 0.01 내지 약 10 (예를 들어, 약 0.1 내지 약 1, 약 1 내지 약 2.5, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.5 내지 약 1, 약 2.5 내지 약 5 등)의 범위인 단계, 및 2) 상기 반응 혼합물을 약 10분 내지 5시간 (예를 들어, 20분 내지 1시간 또는 1 내지 5시간) 동안 약 180℃ 내지 약 250℃(예를 들어, 약 200℃ 내지 약 210℃)의 온도에서 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함한다. 본원에 상세히 기재된 바와 같이, TiO_2 나노결정의 입자 크기 및 입자 크기 분포는 예를 들어, 반응 온도, 첨가된 물의 양 및 열 지속시간을 포함하는, 본원에서의 반응 조건에 의해 제어될 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 반응 조건은 상기 TiO_2 나노결정이 TEM에 의한 측정시, 50 nm 미만(예를 들어, 약 50 nm 미만, 약 40 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 약 10 nm 미만, 약 5 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 4 nm, 약 5 nm, 약 10 nm, 약 15 nm, 약 20 nm, 약 35 nm, 약 30 nm, 약 40 nm, 약 50 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 4 nm 내지 약 50 nm, 약 4 nm 내지 약 20 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 25 nm 등)의 평균 입자 크기를 가질 수 있고, 바람직하게는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있도록 제어된다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정은 1) 5 미만, 바람직하게는, 3 미만, 또는 2 미만, 예를 들어, 약 1.1

내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.8, 약 1.2 내지 약 3, 또는 약 1.5 내지 약 3의 D90:D10의 비율; 2) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D90:D50의 비율; 및/또는 3) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D50:D10의 비율을 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정은 또한 TEM에 의한 측정시 나노결정의 메디안 입자 크기의 15% 미만 (예를 들어, 10% 미만, 또는 5% 미만, 예를 들어, 약 1% 내지 약 15%, 약 5% 내지 약 10%, 또는 약 10% 내지 약 15%)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정은 또한 TEM에 의한 측정시 5 nm 미만(예를 들어, 3 nm 미만, 또는 1 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 3 nm, 약 5 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 내지 3 nm, 약 1 내지 5 nm, 약 3 내지 5 nm, 등)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정은 또한 TEM에 의한 측정시 상기 나노결정의 약 90% 초과(예를 들어, 약 95% 초과, 또는 약 99% 초과, 예를 들어, 약 91%, 약 95%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 90 내지 99%, 90 내지 95%, 또는 95 내지 99%)가 평균 입자 크기의 5 nm 이내에 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는, 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 본원에서의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정 및 이들의 입자 크기 분포가 또한 본 개시내용의 신규한 양상임이 주지되어야 한다. 본원에 기재된 임의의 구현예에서, 문맥으로부터 명백하게 달리 모순되지 않는 경우, TiO_2 나노결정은 아나타제 결정 구조를 가질 수 있다.

[0172]

일부 구현예에서, 본 개시내용은 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 1) 용매 (예를 들어, 알콜성 용매, 예를 들어, 벤질 알콜, 페놀, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 및 옥타데칸올, 또는 기타 본원에 기재된 것) 중에 산화티탄의 전구체 (예를 들어, 티타늄 메톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 n-프로폭사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 또는 티타늄 n-부톡사이드 또는 기타 본원에 기재된 것) 및 물을 첨가하여 반응 혼합물을 수득하는 단계로서, 물에 대한 산화티탄의 전구체의 물비가 약 0.1 내지 약 5의 범위인 단계, 및 2) 상기 반응 혼합물을 약 10분 내지 5시간 (예를 들어, 20분 내지 1시간 또는 1 내지 5시간) 동안 약 180°C 내지 약 250°C (예를 들어, 약 200°C 내지 약 210°C)의 온도에서 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 반응 혼합물 중에 산화티탄의 전구체에 대한 물의 물비는 약 0.1 내지 약 5, 약 1 내지 약 2.5, 또는 약 0.1 내지 약 0.5 등의 범위이다. 일부 구현예에서, 반응 혼합물은 약 10분 내지 5시간 (예를 들어, 20분 내지 1시간 또는 1 내지 5시간) 동안 약 200°C 내지 약 210°C(예를 들어, 약 203°C 내지 약 207°C)에서 가열된다. 일부 구현예에서, 반응 조건은 상기 TiO_2 나노결정이 TEM에 의한 측정시, 50 nm 미만(예를 들어, 약 50 nm 미만, 약 40 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 약 10 nm 미만, 약 5 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 4 nm, 약 5 nm, 약 10 nm, 약 15 nm, 약 20 nm, 약 35 nm, 약 30 nm, 약 40 nm, 약 50 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 4 nm 내지 약 50 nm, 약 4 nm 내지 약 20 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 25 nm)의 평균 입자 크기를 가질 수 있고, 바람직하게는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있도록 제어된다. 일부 구현예에서, 반응 조건은 TiO_2 나노결정이 TEM에 의한 측정시 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 40 nm의 평균 입자 크기를 갖고 바람직하게는 협소한 입자 크기 분포를 갖도록 제어된다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 반응 조건은 TiO_2 나노결정이 1) 5 미만, 바람직하게는, 3 미만, 또는 2 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.8, 약 1.2 내지 약 3, 또는 약 1.5 내지 약 3의 D90:D10의 비율; 2) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D90:D50의 비율; 및/또는 3) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D50:D10의 비율을 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있도록 제어된다. 일부 구현예에서, 반응 조건은 TiO_2 나노결정이 또한 TEM에 의한 측정시 나노결정의 메디안 입자 크기의 15% 미만 (예를 들어, 10% 미만, 또는 5% 미만, 예를 들어, 약 1% 내지 약 15%, 약 5% 내지 약 10%, 또는 약 10% 내지 약 15%)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있도록 제어된다. 일부 구현예에서, 반응 조건은 TiO_2 나노결정이 또한 TEM에 의한 측정시 5 nm 미만(예를 들어, 3 nm 미만, 또는 1 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 3 nm, 약 5 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 내지 3 nm, 약 1 내지 5 nm, 약 3 내지 5 nm, 등)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를

특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있도록 제어된다. 일부 구현예에서, 반응 조건은 TiO_2 나노결정이 또한 TEM에 의한 측정시 상기 나노결정의 약 90% 초과(예를 들어, 약 95% 초과, 또는 약 99% 초과, 예를 들어, 약 91%, 약 95%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 90 내지 99%, 90 내지 95%, 또는 95 내지 99%)가 평균 입자 크기의 5 nm 이내에 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는, 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있도록 제어된다.

[0173] 일부 구현예에서, 가열 속도 및 가열 지속기간은 TiO_2 나노결정의 입자 크기에 영향을 줄 수 있다. 전형적으로, 가열의 보다 긴 지속기간 또는 가열의 보다 신속한 속도는 보다 큰 입자 크기 및 보다 광범위한 입자 크기 분포를 유도할 수 있다. 일부 바람직한 구현예에서, 반응 혼합물은 약 10분 내지 5시간(예를 들어, 20분 내지 1시간, 또는 1 내지 5시간) 동안 약 200°C 내지 약 210°C의 온도에서 가열될 수 있다. 일부 구현예에서, 가열 속도는 반응 온도(예를 들어, 약 200°C 내지 약 210°C, 또는 약 203°C 내지 약 207°C)가 분당 약 0.1°C 내지 5°C의 가열 속도, 예를 들어, 분당 약 0.5°C 내지 약 3°C의 가열 속도에 도달되도록 제어될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 혼합물은 약 40 psi 내지 약 500 psi, 예를 들어, 약 40 psi 내지 약 150 psi 범위의 압력 하에 가열될 수 있다.

[0174] 본원에 기재된 바와 같이, 반응 혼합물 중에 물의 양은 또한 TiO_2 나노결정의 입자 크기에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 목적하는 TiO_2 나노결정은 10 nm 미만 (예를 들어, 5 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm)의 평균 입자 크기를 갖고, 이러한 경우에, 물에 대한 산화티탄의 전구체의 몰비는 바람직하게는 약 1:0.3 내지 약 1:3, 예를 들어, 약 1:0.5 내지 약 1:2.5, 예를 들어, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:1 내지 약 1:1.5, 약 1:1.5 내지 약 1:2, 또는 약 1:2 내지 약 1:2.5의 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, 용매에 대한 산화티탄의 전구체의 몰비는 약 1:1 내지 약 1:150, 예를 들어, 1:1 내지 1:5, 1:5 내지 1:10, 1:10 내지 1:15, 1:15 내지 1:20, 1:20 내지 1:25, 1:25 내지 1:30, 1:30 내지 1:35, 1:35 내지 1:40, 1:40 내지 1:45, 1:45 내지 1:50, 1:50 내지 1:55, 1:55 내지 1:60, 1:60 내지 1:65, 1:65 내지 1:70, 1:70 내지 1:75, 1:75 내지 1:80, 1:80 내지 1:85, 1:85 내지 1:90, 1:90 내지 1:95, 1:95 내지 1:100, 1:100 내지 1:150의 범위이다. 일부 구현예에서, 목적하는 TiO_2 나노결정은 4 nm 초과 50 nm 미만 (예를 들어, 약 10 nm 내지 약 25 nm 또는 약 4 nm 내지 약 20 nm)의 평균 입자 크기를 갖고, 이러한 경우에, 물에 대한 산화티탄의 전구체의 몰비는 약 1:0.3 내지 약 1:3, 예를 들어, 약 1:0.5 내지 약 1:2.5, 예를 들어, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:1 내지 약 1:1.5, 약 1:1.5 내지 약 1:2, 또는 약 1:2 내지 약 1:2.5, 바람직하게는 1미만, 예를 들어, 0.5 미만, 예를 들어, 약 0.1, 약 0.2, 약 0.3, 약 0.4, 약 0.45, 또는 약 0.2 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 내지 약 0.45의 범위일 수 있다.

[0175] 다른 적합한 조건 및 상기 언급된 특징을 갖는 TiO_2 나노결정의 예시된 제조는 본원에 기재된다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 산화티탄의 전구체는 티타늄 알콕사이드, 예를 들어, 티타늄 (IV) 부톡사이드이다. 일부 구현예에서, 용매는 알콜성 용매, 예를 들어, 벤질 알콜일 수 있다. 전형적으로, 용매 (예를 들어, 벤질 알콜)에 대한 산화티탄의 전구체 (예를 들어, 티타늄 (IV) 부톡사이드)의 몰비는 약 01:1 내지 약 50, 바람직하게는, 약 1:5 내지 약 1:40, 바람직하게는, 약 1:30의 범위일 수 있다.

[0176] 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법은 추가로 TiO_2 나노결정으로부터 용매를 분리하여 예를 들어, 원심분리 및 따라 버리기를 통해 습윤 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법은 캡핑 용매 (예를 들어, 본원에 기재된, 예를 들어, PGMEA) 중에 습윤 TiO_2 나노결정을 현탁시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0177] 추가의 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 용매를 포함하는 나노결정 분산액을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 분산액 중에 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, 예를 들어, 분산액 중에 중량을 기준으로 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 40 내지 70%, 약 30 내지 80%, 약 50 내지 80% 등의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올 또는 설포네이트, 또는 포스포네이트 또는 포스페이트와 같은 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 본원에 기재된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의

범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑되었다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 분산액 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 3주, 또는 4주 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다. 본원에서 사용된 바와 같은 용어 “캡핑된 TiO_2 나노결정”은 문맥으로부터 달리 명백하게 모순되지 않는 경우, “적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정”으로서 이해되어야 한다.

[0178] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 용매를 포함하는 나노결정 분산액을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 분산액 중에 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 40 내지 70%, 약 30 내지 80%, 약 50 내지 80% 등의 양으로 존재하고, 상기 나노결정 분산액은 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 톨루엔으로부터 선택되는 용매를 포함한다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올 또는 설포네이트, 또는 포스포네이트 또는 포스페이트와 같은 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 본원에 기재된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 <200 nm이다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑되었다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 분산액 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 3주, 또는 4주 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다.

[0179] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 용매를 포함하는 나노결정 분산액을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 분산액 중에 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 40 내지 70%, 약 30 내지 80%, 약 50 내지 80% 등의 양으로 존재하고, 상기 나노결정 분산액은 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 이소프로판올, 테트라하이드

드로푸란, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 이들의 배합물로부터 선택되는 용매를 포함한다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올 또는 설포네이트, 또는 포스포네이트 또는 포스페이트와 같은 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 본원에 기재된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 상기 TiO_2 나노결정은 메틸 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 15 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑되었다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 분산액 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 예를 들어, 3주, 또는 4주, 또는 3주 초과, 4주 초과 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다.

[0180]

일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 용매를 포함하는 나노결정 분산액을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 제형 중에 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 40 내지 70%, 약 30 내지 80%, 약 50 내지 80% 등의 양으로 존재하고, 상기 나노결정 분산액은 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 용매를 포함한다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올 또는 설포네이트, 또는 포스포네이트 또는 포스페이트와 같은 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 본원에 기재된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 15 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑되었다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 분산액 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 예를 들어, 3주, 또는 4주, 또는 3주 초과, 4주 초과 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다.

[0181] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 분산제 (예를 들어, 비-이온 분산제, 음이온 분산제 또는 이들의 배합물, 예를 들어, 본원에 기재됨)를 포함하는 나노결정 분산액을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 분산액 중에 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 또는 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 40 내지 70%, 약 30 내지 80%, 약 50 내지 80% 등의 양으로 존재하고 상기 나노결정 분산액은 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)의 분산제를 포함한다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올 또는 설포네이트, 또는 포스포네이트 또는 포스페이트와 같은 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 본원에 기재된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 캡핑제 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란으로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어 4 내지 20 nm, 또는 15 내지 20 nm의 범위에 있고, 바람직하게는, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm 범위에 있고, 예를 들어, 상기 D9999는 <200 nm이다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 분산액의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑되었다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 분산액 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 3주 또는 4주 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 1% 미만의 변화를 보여준다.

[0182] 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 제형은 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 용매의 존재 하에 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머에 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 현탁시키는 단계를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 “단량체, 중합체 및/또는 올리고머” 또는 유사 표현은 언급된 단량체, 이들의 올리고머, 이들의 중합체 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 것으로서 이해되어야 한다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 경화제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 접착 촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 습윤제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 레벨링제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 분산제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 레벨링제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 항-산화제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 산란기 입자를 추가로 포함할 수 있다.

[0183] 추가의 구현예에서, 본 개시내용은 용매의 존재 하에 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 제형을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 단량체 및/또는 올리고머에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 제형의 TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올 또는 설포네이트, 또는 포스포네이트 또는 포스페이트와 같은 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑될 수 있다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 본원에 기재된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한

측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 추가의 구현예에서, 제형 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 제형은 2주 초과, 3주, 또는 4주 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정시 약 1 cP 내지 약 1000 cP, 예를 들어, 약 1 cP 내지 2 cP, 약 2 cP 내지 5 cP, 약 5 cP 내지 10 cP, 약 10 cP 내지 15 cP, 약 15 cP 내지 20 cP, 약 20 cP 내지 25 cP, 약 25 cP 내지 30 cP, 약 30 cP 내지 40 cP, 약 40 cP 내지 50 cP, 약 50 cP 내지 60 cP, 약 60 cP 내지 75 cP, 약 75 cP 내지 100 cP, 약 100 cP 내지 200 cP, 약 200 cP 내지 500 cP, 500 cP 내지 1,000 cP의 범위에서 조정가능한 점도를 가질 수 있다. 추가의 구현예에서, TiO_2 나노복합재 제형은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 나노-임프린팅, 광패터닝, 임프린팅, 롤 투 롤 코팅, 슬롯-다이 코팅 및/또는 스크린-프린팅에 의해 유리 또는 플라스틱 표면에 적용된다.

[0184]

일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 제형을 제공하고, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸}이소시아누레이트, 트리아이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 벤질 메타크릴레이트 (BMA), 벤질 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (1 EO/OH) 메틸 에테르 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA, SR238B), 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 추가의 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 용매의 존재 하에 단량체 및/또는 올리고머에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재하고, 상기 용매는 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세트론, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 제형의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑될 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 제형 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한

관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 3주, 또는 4주 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정시 약 1 cP 내지 2 cP, 약 2 cP 내지 5 cP, 약 5 cP 내지 10 cP, 약 10 cP 내지 15 cP, 약 15 cP 내지 20 cP, 약 20 cP 내지 25 cP, 약 25 cP 내지 30 cP, 약 30 cP 내지 40 cP, 약 40 cP 내지 50 cP, 약 50 cP 내지 60 cP, 약 60 cP 내지 75 cP, 약 75 cP 내지 100 cP, 약 100 cP 내지 200 cP, 약 200 cP 내지 500 cP, 500 cP 내지 1,000 cP의 범위에서 조정가능한 점도를 가질 수 있다. 추가의 구현예에서, TiO_2 나노복합재 제형은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 나노-임프린팅, 광패터닝, 임프린팅, 롤 투 롤 코팅, 슬롯-다이 코팅 및/또는 스크린-프린팅에 의해 유리 또는 플라스틱 표면에 적용된다.

[0185]

일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 제형을 제공하고, 상기 단량체, 중합체 및/또는 올리고머는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 추가의 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 용매의 존재 하에 단량체 및/또는 올리고머에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재하고, 상기 용매는 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 제형의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑될 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 제형 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 3주, 또는 4주 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정시 약 1 cP 내지 2 cP, 약 2 cP 내지 5 cP, 약 5 cP 내지 10 cP, 약 10 cP 내지 15 cP, 약 15 cP 내지 20 cP, 약 20 cP 내지 25 cP, 약 25 cP 내지 30 cP, 약 30 cP 내지 40 cP, 약 40 cP 내지 50 cP, 약 50 cP 내지 60 cP, 약 60 cP 내지 75 cP, 약 75 cP 내지 100 cP, 약 100 cP 내지 200 cP, 약 200 cP 내지 500 cP, 500 cP 내지 1,000 cP의 범위에서 조정가능한 점도를 가질 수 있다. 추가의 구현예에서, TiO_2 나노복합재 제형은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 임프린팅, 나노-임프린팅, 광패터닝, 롤 투 롤 코팅, 슬롯-다이 코팅 및/또는 스크린-프린팅에 의해 유리 또는 플라스틱 표면에 적용된다.

[0186]

일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타

크릴레이트의 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 제형을 제공한다. 추가의 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 용매의 존재 하에 단량체 및/또는 올리고머에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재하고, 상기 용매는 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란의 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 제형의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑될 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 제형 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 추가의 구현예에서, 상기 분산액은 2주 초과, 3주, 또는 4주 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정시 약 1 cP 내지 2 cP, 약 2 cP 내지 5 cP, 약 5 cP 내지 10 cP, 약 10 cP 내지 15 cP, 약 15 cP 내지 20 cP, 약 20 cP 내지 25 cP, 약 25 cP 내지 30 cP, 약 30 cP 내지 40 cP, 약 40 cP 내지 50 cP, 약 50 cP 내지 60 cP, 약 60 cP 내지 75 cP, 약 75 cP 내지 100 cP, 약 100 cP 내지 200 cP, 약 200 cP 내지 500 cP, 500 cP 내지 1,000 cP의 범위에서 조정가능한 점도를 가질 수 있다. 추가의 구현예에서, TiO_2 나노복합재 제형은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 임프린팅, 나노-임프린팅, 광패터닝, 물 투 물 코팅, 슬롯-다이 코팅 및/또는 스크린-프린팅에 의해 유리 또는 플라스틱 표면에 적용된다.

[0187] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 제형을 제공하고, 상기 단량체, 중합체 및/또는 올리고머는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60)로부터 선택된다. 추가의 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 용매의 존재 하에 단량체 및/또는 올리고머에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재하고, 상기 용매는 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필-트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유

기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 제형의 TiO_2 나노결정은 물의 존재 하에 캡핑될 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합체 제형은 적어도 하나의 경화제를 추가로 포함할 수 있고, 상기 경화제가 Ebecryl® P1 15, Ebecryl® P39, 벤조페논, SpeedCure BEM, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, Irgacure® 184, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드 (TPO), 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스피네이트, 4-(디메틸아미노)벤조페논, 2-이소프로필 티오크산톤, Darocure 4265, Speedcure Xkm, 메틸벤조일포메이트, 티오크산톤-9-온, 디쿠릴 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼아세테이트, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸 사이클로헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 및 이들의 배합물로부터 선택된다.

[0188] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합체 제형을 제공하고, 상기 단량체, 중합체 및/또는 올리고머는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60)로부터 선택된다. 추가의 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 용매의 존재 하에 단량체 및/또는 올리고머에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재하고, 상기 용매는 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필-트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합체 제형은 적어도 하나의 경화제를 추가로 포함할 수 있고, 상기 경화제는 Ebecryl® P1 15, Ebecryl® P39, 벤조페논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, Irgacure® 184, 벤조일 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합체 제형은 추가로 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-[(메타크릴로일옥시)프로필] 트리메톡시실란, 우레이도프로필트리메톡시실란, 트리메톡시 [3-(메틸아미노)프로필]실란, CN820, CN146, 및 이들의 배합물로부터 선택된 적어도 하나의 접착 촉진제를 포함할 수 있다.

[0189] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합체 제형을 제공하고, 상기 단량체, 중합체 및/또는 올리고머는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60) 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 추가의 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 용매의 존재 하에 단량체 및/또는 올리고머에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재하고, 상기 용매는 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)

프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택된 캡핑제로 캡핑된다. 일부 구현예에서, 제형 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 유래된다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 경화제를 추가로 포함할 수 있고, 상기 경화제는 Ebecryl® P1 15, Ebecryl® P39, 벤조페논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, Irgacure® 184, 벤조일 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 추가로 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-[(메타크릴로일옥시)프로필] 트리메톡시실란, 우레이도프로필트리메톡시실란, 트리메톡시 [3-(메틸아미노)프로필]실란, CN820, CN146, 및 이들의 배합물로부터 선택된 적어도 하나의 접착 촉진제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 추가로 BYK-307, BYK-330, Novec 4430, Novec 4432, 및 Novec 4434 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 습윤제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 추가로 BYK-352, BYK-353, BYK-356, BYK-361N, BYK-322, BYK-323, BYK-350 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 레벨링제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140, DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001, Solsperse 32000, Solsperse 36000, Solsperse 28000, Solsperse 20000, Solsperse 41000, 및 Solsperse 45000 FC-4430, FC-4432, FC-4434 (3M), Capstone FS-3100, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 분산제를 추가로 포함할 수 있다.

[0190] 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 추가로 Irganox 1010, Irganox 1076, SongNox® 1076, SongNox® 2450, SongNox® 1680, Irgaphos 168, SongLight® 6220로부터 선택되는 적어도 하나의 항-산화제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 산란기 입자, 예를 들어, 티타니아 입자, 중합체 비드, 실리카 입자, ZrO_2 나노결정의 제어된 응집화를 추가로 포함할 수 있다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 50 내지 100 nm, 또는 100 내지 200 nm, 또는 200 내지 300 nm, 또는 300 내지 400 nm, 또는 400 내지 500 nm, 또는 500 내지 600 nm, 또는 600 내지 700 nm, 또는 700 내지 800 nm, 또는 800 내지 900 nm 또는 900 nm 내지 1 μm , 또는 1 내지 1.5 μm , 또는 1.5 내지 2 μm 범위의 적어도 하나의 산란기 입자를 포함할 수 있다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 제형의 총 중량의 0.1 내지 40 중량%의 양으로 적어도 하나의 산란기 입자를 포함할 수 있다. 추가의 구현예에서, 본원에서 TiO_2 나노결정 나노복합재 제형은 적어도 하나의 산란기 입자를 포함할 수 있고, 상기 제형이 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기를 사용하여 25° C에서 측정시 5 cPs 미만, 또는 5 cPs 내지 50 cPs, 또는 50 cPs 내지 200 cPs, 또는 200 cPs 내지 400 cPs, 또는 400 cPs 내지 650 cPs, 또는 650 cPs 내지 1000 cPs의 점도를 가질 수 있다.

[0191] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 여기서 1-마이크론 필름의 % 투과율은 400 nm 이상의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 또는 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 상기 나노복합재 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용하여 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 약 1.70

내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 상기 TiO_2 나노결정은 적어도 부분적으로 캡핑제로 캡핑되고, 상기 캡핑제는 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, DLS를 사용하여 PGMEA 중 5% 나노결정 분산액으로서 측정되는 경우 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 5 nm, 5 내지 10 nm, 10 내지 15 nm, 15 내지 20 nm, 20 내지 30 nm, 30 내지 40 nm 또는 40 내지 50 nm의 범위에 있고 바람직하게는, D9999는 100 nm 미만이다.

[0192] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 여기서 1-마이크론 필름의 % 투과율은 400 nm 이상의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 상기 나노복합재 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용하여 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 상기 나노복합재 필름은 나노인텐데이션에 의한 측정시 50 MPa 초과, 예를 들어, 100 MPa 초과 200 MPa 초과, 또는 300 MPa 초과 또는 400 MPa 초과, 예를 들어, 약 55 MPa, 약 100 MPa, 약 200 MPa, 약 300 MPa, 약 400 MPa, 약 500 MPa, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 500 MPa 또는 약 100 내지 400 MPa의 경도를 갖는다.

[0193] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 여기서 1-마이크론 필름의 % 투과율은 400 nm 이상의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 상기 나노복합재 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용하여 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 상기 나노복합재 필름은 나노인텐데이션에 의한 측정시 50 MPa 초과, 예를 들어, 100 MPa 초과 200 MPa 초과, 300 MPa 초과 또는 400 MPa 초과, 예를 들어, 약 55 MPa, 약 100 MPa, 약 200 MPa, 약 300 MPa, 약 400 MPa, 약 500 MPa, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 500 MPa 또는 약 100 내지 400 MPa의 경도를 갖고, 1-마이크론 필름의 % 흡광도는 적분 구에 의한 측정시 450 nm의 파장에서 0.1% 미만, 0.05% 미만 또는 0.01% 미만이다.

[0194] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 여기서 1-마이크론 필름의 % 투과율은 400 nm 이상의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 상기 나노복합재 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용하여 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 상기 나노복합재 필름은 5-마이크론 x 5-마이크론 면적에 대한 AFM에 의한 측정시 1 nm Ra 미만의 표면 거칠기를 갖는다.

[0195] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 여기서, 상기 캡핑된 나노결정은 나노복합재의 중량을 기준으로 50% 초과 (예를 들어, 약 55%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90% 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 55 내지 90%, 약 60 내지 90%, 약 70 내지 90%), 나노복합재의 중량을 기준으로 60% 초과, 나노복합재의 중량을 기준으로 70% 초과, 나노복합재의 중량을 기준으로 80% 초과, 나노복합재의 중량을 기준으로 90% 초과, 양으로 존재하고, 1-마이크론 필름의 % 투과율은 400 nm 이상의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 상기 나노복합재 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용하여 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있다.

[0196] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 여기서 1-마이크론 필름의 % 투과율은 400 nm 이상의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 상기 나노복합재 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용하여 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있다.

2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 상기 나노복합재의 헤이즈는 헤이즈측정기에 의한 측정시 0.1% 미만, 또는 0.2% 미만, 또는 0.3% 미만, 또는 0.4% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 1% 미만 (예를 들어, 약 0.01% 내지 약 0.1%, 약 0.1% 내지 약 0.2%, 약 0.1% 내지 약 0.5%, 약 0.2% 내지 약 0.5%, 또는 약 0.1% 내지 약 1%)이고 b*는 1 미만, 또는 0.5 미만 또는 0.1 미만 (예를 들어, 약 0.01 내지 약 0.1, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 0.2, 또는 0.1 내지 약 1)이다.

[0197] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 중합체 및/또는 올리고머를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 여기서 1-마이크론 필름의 % 투과율은 400 nm 이상의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 상기 나노복합재 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용하여 측정시 448 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 약 1.70 내지 약 2.10, 예를 들어, 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.74 내지 1.76, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 상기 나노복합재의 헤이즈는 0.1% 미만, 또는 0.2% 미만, 또는 0.3% 미만, 또는 0.4% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 1% 미만이고, 상기 캡핑된 나노결정은 TEM, SEM 또는 EDX 이미지에 의해 관찰된 균일한 입자 분포로서 균일한 RI 분포를 성취하기 위해 필름 내 응집 없이 균일하게 분산되어 있다.

[0198] 본 개시내용의 방법은 합성되고, 정제되고/되거나 분리된 나노결정을 적어도 하나의 캡핑제로 캡핑하여 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정을 생성하는 단계를 포함한다. 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정은 추가로 본 개시내용의 방법에 따라 정제되고/되거나 분리될 수 있다. 나노결정 및 캡핑된 나노결정은 본 개시내용의 방법에서 용매, 중합체 또는 이들의 일부 배합물을 포함하는 물질에 분산될 수 있다.

[0199] 본 개시내용의 산화티탄 나노결정의 표면은 임의로 실란, 알콜 또는 카복실산을 포함하지만 이에 제한되지 않는 적어도 하나의 캡핑제로 캡핑된다. 본 개시내용의 실란의 예는 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥센틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] - 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노) 에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노) 에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노) 프로필트리에톡시실란 또는 이들의 임의의 배합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0200] 본 개시내용의 알콜의 예는 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올 및 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 또는 이들의 임의의 배합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0201] 본 개시내용의 카복실산의 예는 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시) 아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 또는 이들의 임의의 배합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0202] 본 개시내용의 티올 및 설포네이트의 예는 2-머캅토에탄올, 2-{2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시} 에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실

셀레이트 또는 이들의 임의의 배합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0203] 본 개시내용의 포스포네이트 및 포스페이트의 예는 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르 또는 이들의 임의의 배합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0204] 본 개시내용의 캡핑된 산화티탄 나노결정은 임의로 이로부터 제거되고 용매, 예를 들어: 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올(PnP), 2-(헥실옥시)에탄올; 에테르 및 사이클릭 에테르, 예를 들어: 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르; 글리콜, 예를 들어: 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜; 케톤 및 사이클릭 케톤, 예를 들어: 아세톤; 에스테르, 예를 들어: 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트(EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트(BCA), 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트; 방향족, 예를 들어: 벤젠, 톨루엔; 및 물 및 이들의 임의의 배합물 또는 혼합물 중에 재분산된다.

[0205] 본 개시내용의 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 TEM에 의한 측정시 <50 nm일 수 있다. 바람직하게는 입자 크기는 TEM에 의한 측정시 1 내지 4 nm, 또는 4 내지 6 nm, 또는 6 내지 8 nm, 또는 8 내지 10 nm, 또는 10 내지 12 nm, 또는 12 내지 14 nm, 또는 14 내지 16 nm, 또는 16 내지 18 nm, 또는 18 내지 20 nm, 또는 20 내지 25 nm, 또는 25 내지 30 nm, 또는 30 내지 35 nm, 또는 35 내지 40 nm, 또는 40 내지 45 nm, 또는 45 내지 50 nm이다.

[0206] 분산액 중에 나노결정의 크기 및 크기 분포를 특징화하기 위한 하나의 통상적인 기술은 동적 광 산란(DLS)이다. DLS는 일반적으로 측정 파장에 투명한 액체 중에 분산된 나노결정을 측정한다. 상기 기술에서, 적당한 농도를 갖는 액체 샘플은 플라스틱, 유리 또는 용합된 실리카 큐벳에 유지시키고, 레이저 빔은 액체 샘플로부터 산란되고 나노결정의 브라운 운동 결과인 산란된 레이저 광의 시간 의존성을 측정하고 나노결정의 크기 및 크기 분포를 계산할 수 있다. 상기 결과는 일반적으로 x-축, y-축이 산란 강도, 산란 나노결정의 용적, 또는 산란 나노결정의 수를 나타낼 수 있기 때문에 균등한 직경을 갖는 나노결정의 크기 분포이다. 측정된 크기는 흔히 용매의 박층(용매 셀)과 함께 나노결정의 크기 및 캡핑제 및/또는 용매 그룹 및/또는 전구체 그룹의 크기를 포함하고, 따라서, 실제 나노결정 크기는 흔히 DLS에 의해 측정된 것 보다 작다. 본 개시내용에서, 주지된 경우를 제외하고는, 나노결정 크기 및 크기 분포에 대한 모든 언급은 실제 나노결정 크기를 언급하고 나노결정 크기 + 캡핑제 및/또는 용매 그룹 및/또는 전구체 그룹 또는 나노결정 + 캡핑제 및/또는 용매 그룹 및/또는 전구체 그룹 + 용매 셀을 언급하지 않는다. D9999는 측정된 분산액 중에 입자의 99.99%가 용적에 의한 측정시 보고된 값(나노미터) 미만인 것으로서 정의된다. 다양한 DLS 분광측정기가 가용하고, 각각의 판매자는 흔히 자체 독점 방법 및 알고리즘을 개발하고, 상기 결과는 상호교환될 수 없고, 본 개시내용에서 데이터를 획득하기 위해 구체적으로 사용되는 모델은 Malvern Zetasizer Nano S DLS이다. 본원에 기재된 임의의 구현예에서, 특정되지 않은 경우, DLS에 의해 결정되고/측정된 평균 입자 크기 및/또는 D9999 값은 강도, 용적 또는 둘 다를 기준으로 할 수 있다. 예를 들어, 특정되지 않은 경우, 산화티탄 나노결정의 샘플의 평균 입자 크기는 강도 또는 용적을 기준으로 결정된 바와 같은 평균 입자 크기가 4 내지 50 nm의 범위내에 있는 경우 DLS에 의한 결정시 4 내지 50 nm 사이에 있는 것으로 일컬어질 수 있다. D9999 값의 기재는 유사하게 이해되어야 한다. 달리 특정되지 않는 경우 또는 문맥으로부터 명확하지 않은 경우, 본원에 기재된 임의의 구현예에서, 본원에 언급된 DLS에 의해 결정되고/측정된 바와 같은 평균 입자 크기 및/또는 D9999 값은 용적을 기준으로 할 수 있다. 달리 특정되지 않는 경우 또는 문맥으로부터 명확하지 않은 경우, 본원에 기재된 임의의 구현예에서, 본원에 언급된 DLS에 의해 결정되고/측정된 바와 같은 평균 입자 크기 및/또는 D9999 값은 또한 강도를 기준으로 할 수 있다.

[0207] 본 개시내용의 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 강도에 의한 측정시 평균 입자 크기는 동적 광 산란에 의한 측정시 <130 nm일 수 있다. 바람직하게는, 입자 크기는 DLS에 의한 측정시 1 내지 4 nm, 또는 4 내지 6 nm, 또는 6 내지 8 nm, 또는 8 내지 10 nm, 또는 10 내지 12 nm, 또는 12 내지 14 nm, 또는 14 내지 16 nm, 또는 16 내지 18 nm, 또는 18 내지 20 nm, 또는 20 내지 25 nm, 25 내지 30, 또는 30 내지 35 nm, 또는 30 내지 35 nm, 또는 35 내지 40 nm, 또는 40 내지 45 nm, 또는 45 내지 50 nm, 또는 50 내지 55 nm, 또

는 55 내지 60 nm, 또는 60 내지 65 nm, 또는 65 내지 70 nm, 또는 70 내지 75 nm, 또는 75 내지 80 nm, 또는 80 내지 85 nm, 또는 85 내지 90 nm, 또는 90 내지 95 nm, 또는 95 내지 100 nm, 또는 100 내지 105, 또는 105 내지 110, 또는 110 내지 115, 또는 115 내지 120, 또는 120 내지 125, 또는 125 내지 130이다.

[0208] 본 개시내용의 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시 평균 입자 크기는 동적 광 산란에 의한 측정시 <130 nm일 수 있다. 바람직하게는, 입자 크기는 DLS에 의한 측정시 1 내지 4 nm, 또는 4 내지 6 nm, 또는 6 내지 8 nm, 또는 8 내지 10 nm, 또는 10 내지 12 nm, 또는 12 내지 14 nm, 또는 14 내지 16 nm, 또는 16 내지 18 nm, 또는 18 내지 20 nm, 또는 20 내지 25 nm, 25 내지 30, 또는 30 내지 35 nm, 또는 30 내지 35 nm, 또는 35 내지 40 nm, 또는 40 내지 45 nm, 또는 45 내지 50 nm, 또는 50 내지 55 nm, 또는 55 내지 60 nm, 또는 60 내지 65 nm, 또는 65 내지 70 nm, 또는 70 내지 75 nm, 또는 75 내지 80 nm, 또는 80 내지 85 nm, 또는 85 내지 90 nm, 또는 90 내지 95 nm, 또는 95 내지 100 nm, 또는 100 내지 110 nm, 또는 110 내지 120 nm, 또는 120 내지 130 nm이다.

[0209] 본 개시내용의 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시 D9999는 동적 광 산란에 의한 측정시 <500 nm일 수 있다. 바람직하게는 D9999는 DLS에 의한 측정시 <20 nm, <30 nm, <40 nm, <50 nm, <60 nm, <70 nm, <80 nm, <90 nm, <100 nm, <110 nm, <120 nm, <130 nm, <140 nm, <150 nm, <170 nm, <190 nm, <200 nm이다.

[0210] 나노결정 분산액 제형 및 필름의 광 투과율 및 흡수율을 특징화하기 위한 하나의 통상적인 기술은 UV-Vis 분광 광도계(UV-Vis)이다. UV-Vis 기술은 200 nm 내지 900 nm 파장 범위에서 샘플의 입사광에 대한 투과광을 측정한다.

다. 소정의 파장에서 샘플의 투과율은 다음과 같이 정의된다: $T = \frac{I}{I_0}$ 여기서, I는 투과광 강도이고 I_0 는 입사광 강도이고, 상기 둘 다는 동일한 파장에서이다. 소정의 파장에서 샘플의 흡광도는 다음과 같이 정의된다:

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

[0211]

[0212] 소정의 파장에서 샘플의 흡광도, 즉, 광 밀도(OD)는 다음과 같이 정의된다:

$$OD = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

[0213]

[0214] 흔히 참조 샘플을 사용하여 샘플 중에 다른 물질로부터의 효과를 제거한다. 박막 샘플의 경우 흔히 다중 반사가 포함되고, 모델링 및 알고리즘을 적용하여 실제 투과율, 흡수율 및 흡광도를 추출할 수 있다.

[0215] 나노결정 분산액 또는 제형을 측정하기 위해, 샘플은 일반적으로 10 mm의 광 경로를 갖는 플라스틱, 유리 또는 융합된-실리카 큐벳에 유지된다. 샘플은 큐벳 및 용매로부터의 효과를 제거하기 위해 동일하거나 동일한 유형의 큐벳에 유지된 분산액에 사용되는 동일한 용매를 포함하는 참조물에 대해 측정된다. 나노결정 중합체 나노복합재를 측정하기 위해, 나노복합재는 유리 또는 융합된 실리카 웨이퍼 상에 스핀-주조하여 균일한 박막을 형성하고, 샘플은 웨이퍼 및 중합체로부터의 효과를 제거하기 위해 동일한 웨이퍼 및/또는 동일한 두께를 갖는 웨이퍼 상에 동일한 중합체 스핀-주조를 포함하는 참조물에 대해 측정될 수 있다. 모델링 및 알고리즘을 적용하여 나노복합재의 정확한 투과율, 흡수율 및 흡광도를 추출할 수 있다.

[0216] 다양한 UV-Vis 분광측정기가 가용하고, 이들은 모두 동일한 원리를 기반으로 하고 적당히 작동되는 경우 결과는 상호교환된다. 본 개시내용에서 데이터를 획득하기 위해 특이적으로 사용된 모델은 퍼킨 엘머 람다(Perkin Elmer Lambda) 850이다.

[0217] 나노결정 분산액 및 나노복합재의 로딩 수준을 특징화하기 위한 하나의 통상적인 기술은 열 중량측정 분석(TGA)이다. 상기 기술에서, 나노결정 분산액 또는 나노결정 중합체 나노복합재는 도가니에 유지시키고, 중량을 모니터링하면서 실온에서 약 800 C까지 가열한다. 유기 용매, 중합체 및 캡핑제는 고온 및 일반적으로 상이한 온도에서 분해되고 단지 무기물 나노결정만이 잔류할 것이다. 본래의 샘플에서 다양한 성분들의 상대적 중량 퍼센트가 수득될 수 있다. TGA 결과는 일반적으로 x-축으로서 온도와 y-축으로서 상대적 중량 퍼센트를 갖는 플롯을 생성한다. 다양한 TGA 장비가 가용하고, 이들은 모두 유사한 원리를 기반으로 하고 적당히 작동되는 경우 결과는 상호교환된다. 본 개시내용에서 데이터를 획득하기 위해 특이적으로 사용된 모델은 TA 장비 TGA Q500이다.

[0218] 본원에 개시된 제형은 TA 장비 Q500 열 중량측정 분석기 (TGA)를 사용하여 분석되어 캡핑된 산화티탄 나노결정의 유기물 고체 함량 및 이어서 최종 제형의 무기물 함량을 결정할 수 있다. 초기 질량에 상대적으로 200° C (M200C)에서의 퍼센트 질량은 캡핑된 나노결정으로서 간주되고, 초기 질량에 상대적으로 700° C (M700C)에서의 퍼센트 질량은 캡핑된 나노결정의 무기물 부분, 즉, 무기물 고체 함량으로서 간주된다. 유기물 함량은 200° C 및 700° C에서의 퍼센트 질량 간의 차이를 200° C에서의 퍼센트 질량으로 나누어 정의되고, 즉 % 유기물 = (M200C - M700C)/M200C이다.

[0219] 굴절 지수는 448 nm 및 635 nm 레이저 빔이 장착된 메트리콘 (Metritcon)의 2010/M 모델 프리즘 커플러를 사용하여 측정된다. 당업자는 제3 파장에서 동일한 물질의 평가된 굴절 지수를 계산할 수 있다. 550 nm에서 굴절 지수의 계산은 2-기 버전의 코시 수학적식(Cauchy' s equation)을 기반으로 한다:

[0220]

$$RI(w) = A + \frac{B}{w^2}$$

[0221] A 및 B 파라미터는 448 nm 및 635 nm이도록 선택된 특정 파장에서 측정된 RI 값에 의존한다. RI(448 nm) 및 RI(635 nm)의 측면에서 파라미터 A 및 B를 나타냄으로써, 하기의 수학적식은 RI(550 nm)의 계산을 가능하게 한다:

[0222]

$$RI(550\text{ nm}) = \frac{1}{3}RI(448\text{ nm}) + \frac{2}{3}RI(635\text{ nm})$$

[0223] 제조 방법

[0224] 본 개시내용은 적어도 하나의 용매 중에 TiO₂ 나노결정의 전구체를 용해시켜 용액, 임의로 상기 용액의 가열 및 승압된 것 중 적어도 하나를 생성하는 단계 및 전구체를 또는 전구체들 및 용액의 적어도 하나의 용매를 반응시켜 나노결정을 형성하는 단계를 포함하는 나노결정을 제조하는 방법을 제공한다.

[0225] 나노결정은 추가로 적어도 하나의 캡핑제로 캡핑시켜 적어도 하나의 용매 또는 다른 매질, 또는 용매 및 다른 매질의 일부 배합물 중에서 나노결정의 용해도 또는 분산성을 증가시킬 수 있다. 본 개시내용의 방법에서, 나노결정은 적어도 하나의 실란, 알콜 또는 카복실산을 포함할 수 있는 적어도 하나의 제제로 캡핑될 수 있다. 이들 캡핑제는 테일 그룹이 매질과 상용성인 극성을 갖는 캡핑제의 완전하거나 부분적 셀에 의해 형성되는 효과적인 나노결정 표면을 생성함으로써 소수성 또는 친수성 매질과 같은 상이한 매질에서 나노결정의 균일한 분산을 부여할 수 있다.

[0226] 본 개시내용의 캡핑 방법은 상기 전구체와의 반응 전, 반응 동안 또는 반응 후 용액 중에 적어도 하나의 캡핑제를 사용한 나노결정을 캡핑하는 단계를 포함할 수 있다. 캡핑 방법은 소량의 물을 첨가하여 캡핑 프로세스를 촉진시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 개시내용의 방법은 추가로 본 개시내용의 캡핑 방법 전 또는 캡핑 방법 후 나노결정을 정제하고/하거나 분리하는 단계를 포함한다.

[0227] 기능화된 캡핑제는 본 개시내용의 양상에 따라 TiO₂ 나노결정에 공유 결합되어 있다. 대안적으로, 나노결정은 공유 결합 형성 없이 캡핑제로 기능화되어 있다.

[0228] 본 개시내용은 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 나노결정 및 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정을 포함한다.

[0229] 본 개시내용의 방법은 추가로 나노결정을 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 및 다른 첨가제와 혼합함으로써 제형을 제조하는 방법을 포함한다. 상기 제형은 상기 제형을 표면에 적용하는 단계를 포함하는 필름 또는 코팅을 형성하는 데 사용될 수 있다. 상기 적용 방법은 스핀 코팅, 분무, 침지, 스크린 프린팅, 롤링, 페인팅, 프린팅, 잉크 젯 프린팅, 분배, 롤 투 롤 코팅, 증발 및/또는 증착에 의한 침적에 이어서 임의로 상기 필름 또는 코팅을 광 또는 열 처리로경화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0230] **TiO₂ 나노결정 합성**

[0231] 예시적인 방법에서, 산화티탄 나노결정은 오토클레이브 내 밀봉된, 불활성 분위기에서 티타늄 (IV) 부톡사이드, 물 및 벤질 알콜의 혼합물로부터 용매열 프로세스에 의해 생성된다. 물에 대한 티타늄 (IV) 부톡사이드의 몰비는 1:0 내지 1:0.1, 1:0.1 내지 1:0.5, 1:0.5 내지 1:1, 1:1 내지 1:1.5, 1:1.5 내지 1:2, 1:2 내지 1:2.5, 1:2.5 내지 1:3, 1:3 내지 1:3.5, 1:3.5 내지 1:4, 1:4 내지 1:4.5, 1:4.5 내지 1:5, 1:5 내지 1:5.5, 1:5.5 내지 1:6, 1:6 내지 1:6.5, 1:6.5 내지 1:7, 1:7 내지 1:7.5, 1:7.5 내지 1:8, 1:8 내지 1:8.5, 1:8.5 내지

1:9, 1:9 내지 1:9.5, 1:9.5 내지 1:10의 범위이다. 벤질 알콜에 대한 티타늄 (IV) 부톡사이드의 몰비는 1:0.1 내지 1:1.5, 1:1.5 내지 1:10, 1:10 내지 1:15, 1:15 내지 1:20, 1:20 내지 1:25, 1:25 내지 1:30, 1:30 내지 1:35, 1:35 내지 1:40, 1:40 내지 1:45, 1:45 내지 1:50, 1:50 내지 1:55, 1:55 내지 1:60, 1:60 내지 1:65, 1:65 내지 1:70, 1:70 내지 1:75, 1:75 내지 1:80, 1:80 내지 1:85, 1:85 내지 1:90, 1:90 내지 1:95, 1:95 내지 1:100, 1:100 내지 1:150의 범위이다. 반응 혼합물은 140 내지 150, 150 내지 160, 160 내지 170, 170 내지 180, 180 내지 190, 190 내지 200, 200 내지 210, 210 내지 220, 220 내지 230, 230 내지 240, 240 내지 250, 250 내지 260, 260 내지 270, 270 내지 280, 280 내지 290, 290 내지 300° C, 300 내지 310° C, 310 내지 320° C, 320 내지 330° C, 330 내지 340° C, 340 내지 350° C, 350 내지 360° C, 360 내지 370° C의 온도로 가열하고, 가열 속도는 0.1 내지 0.5, 0.5 내지 1, 1 내지 1.5, 1.5 내지 2, 2 내지 2.5, 2.5 내지 3, 3 내지 3.5, 2.5 내지 4, 4 내지 4.5, 4.5 내지 5° C/min이다. 반응 혼합물이 목적하는 온도에 도달하면, 온도는 1 내지 10, 10 내지 20, 20 내지 30, 30 내지 40, 40 내지 50, 50 내지 60, 60 내지 70, 70 내지 80, 80 내지 90, 90 내지 100, 100 내지 120분, 1 내지 2시간, 2 내지 3시간, 3 내지 4시간, 4 내지 5시간, 5 내지 6시간, 6 내지 7시간, 7 내지 8시간, 8 내지 9시간, 9 내지 10시간, 10 내지 11시간, 11 내지 12시간, 12 내지 13시간, 13 내지 14시간, 14 내지 15시간, 15 내지 16시간, 16 내지 17시간, 17 내지 18시간, 18 내지 19시간, 19 내지 20 시간 동안 유지된다. 반응기의 압력은 반응 동안에 50 내지 150 psi에 도달한다. 반응기를 실온으로 냉각시킨 후 합성된 바와 같은 TiO₂ 나노결정의 유백색 용액을 수거한다.

[0232] TiO₂ 나노결정 캡핑

[0233] 본 개시내용의 일부 구현에는 TiO₂ 나노결정을 캡핑하는 방법에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 제 1 캡핑 용매 중에 제 1 캡핑제와 TiO₂ 나노결정 (본원에 기재된 것들 중 어느 하나)을 반응시켜 제 1의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO₂ 나노결정을 생성시키는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 반응은 1) 상기 TiO₂ 나노결정을 제 1 캡핑 용매 중에 제 1 캡핑제와 혼합하여 제 1 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및 2) 상기 제 1 반응 혼합물을, 예를 들어, 상기 제 1 캡핑 용매의 환류 온도에서 일정 시기 (예를 들어, 약 10분 내지 약 120분) 동안 가열하여 제 1의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO₂ 나노결정을 제조하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 추가로 1) 상기 제 1의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO₂ 나노결정을 제 2 캡핑 용매 중에 제 2 캡핑제와 혼합하여 제 2 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및 2) 상기 제 2 반응 혼합물을, 예를 들어, 상기 제 2 캡핑 용매의 환류 온도에서 일정 시기 (예를 들어, 약 10분 내지 약 120분) 동안 가열하여 제 2의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO₂ 나노결정을 제조하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 추가로 a) 물을 상기 각각의 가열 단계 2) 후 상기 제 1 또는 제 2 반응 혼합물에 첨가하는 단계, 및 b) 추가의 시기 (예를 들어, 약 10분 내지 약 120분) 동안 제 1 또는 제 2 반응 혼합물을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 추가로 예를 들어, 본원에 기재된 바와 같이 제 1 또는 제 2의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO₂ 나노결정을 분리하고, 정제하고/하거나 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0234] 본원에서 캡핑 방법에 적합한 TiO₂ 나노결정은 특별히 제한되지 않는다. 일부 구현예에서, 상기 TiO₂ 나노결정은 TEM에 의한 측정시, 50 nm 미만(예를 들어, 약 50 nm 미만, 약 40 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 약 10 nm 미만, 또는 약 5 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 4 nm, 약 5 nm, 약 10 nm, 약 15 nm, 약 20 nm, 약 35 nm, 약 30 nm, 약 40 nm, 약 50 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 4 nm 내지 약 50 nm, 약 4 nm 내지 약 20 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 25 nm)의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. TiO₂ 나노결정은 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 상기 TiO₂ 나노결정은 1) 5 미만, 바람직하게는, 3 미만, 또는 2 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.8, 약 1.2 내지 약 3, 또는 약 1.5 내지 약 3의 D90:D10의 비율; 2) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D90:D50의 비율; 및/또는 3) 3 미만, 바람직하게는, 2 미만, 또는 1.5 미만, 예를 들어, 약 1.1 내지 약 2, 약 1.5 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 1.5의 D50:D10의 비율을 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 TiO₂ 나노결정은 또한 TEM에 의한 측정시 나노결정의 메디안 입자 크기의 15% 미만 (예를 들어, 10% 미만, 또는 5% 미만, 예를 들어, 약 1% 내지 약 15%, 약 5% 내지 약 10%, 또는 약 10% 내지 약 15%)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기

분포를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 TiO_2 나노결정은 또한 TEM에 의한 측정시 5 nm 미만(예를 들어, 3 nm 미만, 또는 1 nm 미만, 예를 들어, 약 1 nm, 약 3 nm, 약 5 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 1 내지 3 nm, 약 1 내지 5 nm, 약 3 내지 5 nm, 등)의 입자 크기 분포의 표준 편차(σ)를 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 TiO_2 나노결정은 또한 TEM에 의한 측정시 상기 나노결정의 약 90% 초과(예를 들어, 약 95% 초과, 또는 약 99% 초과, 예를 들어, 약 91%, 약 95%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 90 내지 99%, 90 내지 95%, 또는 95 내지 99%)가 평균 입자 크기의 5 nm 이내에 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는 협소한 입자 크기 분포를 가질 수 있다.

[0235] 일부 바람직한 구현예에서, 상기 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 방법에 의해 제조된 것들이다. 예를 들어, 전형적으로, 유백색 현탁액을 수거하고 원심분리기용 병, 예를 들어, 250-mL의 원심분리기용 병으로 옮긴다. 상기 현탁액은 100 내지 500, 500 내지 1000, 100 내지 1500, 1500 내지 2000, 2000 내지 2500, 2500 내지 3000 rpm, 3000 내지 3500, 3500 내지 4000, 4000 내지 4500, 4500 내지 5000, 5000 내지 5500, 5500 내지 6000, 6000 내지 6500, 6500 내지 7000, 7000 내지 7500, 7500 내지 8000, 8000 내지 8500, 8500 내지 9000 rpm으로 0 내지 5, 5 내지 10, 10 내지 15, 15 내지 20, 30 내지 25, 25 내지 30, 30 내지 35, 35 내지 40, 40 내지 45, 45 내지 50, 50 내지 55, 55 내지 60분 동안 원심분리된다. 상등액을 버리고 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크가 침강하도록 방치한다. 상기 습윤 케이크는 임의로 용매의 첨가에 의해 세정되고 이어서 용매 중에 습윤 케이크를 진탕시킨 다음 원심분리한다. 이어서 수거된 습윤 케이크는 250 ml의 환저 플라스크로 옮겨진다. PGMEA 또는 톨루엔과 같은 용매는 중량을 기준으로 0.1:1 내지 1:1, 1:1 내지 1.25:1, 1.25:1 내지 1.5:1, 1.5:1 내지 1.75:1, 1.75:1 내지 2:1, 2:1 내지 2.25:1, 2.25:1 내지 2.5:1, 2.5:1 내지 2.75:1, 2.75:1 내지 3:1, 3:1 내지 4:1, 4:1 내지 5:1, 5:1 내지 6:1, 6:1 내지 7:1, 7:1 내지 8:1, 8:1 내지 9:1, 9:1 내지 10:1의 습윤 케이크에 대한 용매의 비율로 첨가된다. 제1 캡핑제는 중량을 기준으로 습윤 케이크에 대해 0.1 내지 5%, 5 내지 10%, 10 내지 15%, 15 내지 20%, 20 내지 25%, 25 내지 30%, 30 내지 35%의 캡핑제로 반응 플라스크에 첨가된다. 이어서 상기 혼합물은 50 내지 60, 60 내지 70, 70 내지 80, 80 내지 90, 90 내지 100, 100 내지 110, 110 내지 120, 120 내지 130° C에서 1 내지 10, 10 내지 20, 20 내지 30, 30 내지 40, 40 내지 50, 50 내지 60, 60 내지 70, 70 내지 80, 80 내지 90, 90 내지 100, 100 내지 120분 동안 환류된다.

[0236] 임의로 제2 캡핑제는 제1 가열 프로세스 전 또는 후에 반응 플라스크에 첨가된다. 제2 캡핑제는 또한 중량을 기준으로 습윤 케이크에 대해 0.1 내지 5%, 5 내지 10%, 10 내지 15%, 15 내지 20%, 20 내지 25%, 25 내지 30%, 30 내지 35%, 35 내지 40%, 40 내지 45%, 45 내지 50%, 50 내지 55%, 55 내지 60%, 60 내지 70%, 70 내지 80%, 80 내지 90%, 90 내지 100%의 캡핑제로 반응 플라스크에 첨가된다. 이어서 상기 혼합물은 50 내지 60, 60 내지 70, 70 내지 80, 80 내지 90, 90 내지 100, 100 내지 110, 110 내지 120, 120 내지 130° C에서 1 내지 10, 10 내지 20, 20 내지 30, 30 내지 40, 40 내지 50, 50 내지 60, 60 내지 70, 70 내지 80, 80 내지 90, 90 내지 100, 100 내지 120분 동안 환류된다. 이어서 임의로 물은 중량을 기준으로 반응 혼합물을 습윤 케이크에 대한 0.1 내지 5%, 5 내지 10%, 10 내지 15%, 15 내지 20%, 20 내지 25%, 25 내지 30%, 30 내지 35%의 물로 80 C로 냉각시킨 후 반응 혼합물에 첨가된다. 상기 혼합물은 80 내지 90, 90 내지 100, 100 내지 110, 110 내지 120, 120 내지 130° C에서 1 내지 10, 10 내지 20, 20 내지 30, 30 내지 40, 40 내지 50, 50 내지 60, 60 내지 70, 70 내지 80, 80 내지 90, 90 내지 100, 100 내지 120분 동안 추가로 환류된다. 이어서 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켜 캡핑된 나노결정을 수득한다. 이어서 분산액 중에 캡핑된 나노결정은 0.45-마이크론 및 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과되거나 임의로 추가로 하기의 세척 프로세스를 통해 정제된다.

[0237] 캡핑된 나노결정은 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제된다. 반응 혼합물은 중량을 기준으로 반응 혼합물에 대한 반-용매의 0.1:1 내지 1:1, 1:1 내지 1.25:1, 1.25:1 내지 1.5:1, 1.5:1 내지 1.75:1, 1.75:1 내지 2:1, 2:1 내지 2.25:1, 2.25:1 내지 2.5:1, 2.5:1 내지 2.75:1, 2.75:1 내지 3:1 비율로 PGMEA 용액에 대한 헤파탄 또는 톨루엔 용액에 대한 아세톤과 같은 반-용매를 첨가하여 침전시킨다. 상기 침전물은 100 내지 500, 500 내지 1000, 100 내지 1500, 1500 내지 2000, 2000 내지 2500, 2500 내지 3000 rpm, 3000 내지 3500, 3500 내지 4000, 4000 내지 4500, 4500 내지 5000, 5000 내지 5500, 5500 내지 6000, 6000 내지 6500, 6500 내지 7000, 7000 내지 7500, 7500 내지 8000, 8000 내지 8500, 8500 내지 9000 rpm으로 0 내지 5, 5 내지 10, 10 내지 15, 15 내지 20, 30 내지 25, 25 내지 30, 30 내지 35, 35 내지 40, 40 내지 45, 45 내지 50, 50 내지 55, 55 내지 60분 동안 원심분리된다. 수득한 상등액은 따라 버린다. 이어서 고체는 비극성 캡핑

된 TiO_2 나노결정에 대해 톨루엔 또는 극성 캐핑된 TiO_2 나노결정에 대해 THF와 같은 용매 중에 분산시킨다. 이어서 분산된 고체는 중량을 기준으로 반응 혼합물에 대한 반-용매의 0.1:1 내지 1:1, 1:1 내지 1.25:1, 1.25:1 내지 1.5:1, 1.5:1 내지 1.75:1, 1.75:1 내지 2:1, 2:1 내지 2.25:1, 2.25:1 내지 2.5:1, 2.5:1 내지 2.75:1, 2.75:1 내지 3:1 비율로 THF 용액에 대한 헵탄 또는 톨루엔 용액에 대한 아세톤과 같은 반-용매를 사용하여 다시 침전시킨다. 상기 침전물은 100 내지 500, 500 내지 1000, 100 내지 1500, 1500 내지 2000, 2000 내지 2500, 2500 내지 3000 rpm, 3000 내지 3500, 3500 내지 4000, 4000 내지 4500, 4500 내지 5000, 5000 내지 5500, 5500 내지 6000, 6000 내지 6500, 6500 내지 7000, 7000 내지 7500, 7500 내지 8000, 8000 내지 8500, 8500 내지 9000 rpm으로 0 내지 5, 5 내지 10, 10 내지 15, 15 내지 20, 30 내지 25, 25 내지 30, 30 내지 35, 35 내지 40, 40 내지 45, 45 내지 50, 50 내지 55, 55 내지 60분 동안 원심분리된다. 수득한 상등액은 따라 버린다. 상기 프로세스는 필요한 만큼 반복된다. 이어서 고체는 진공 오븐에서 밤새 건조시킨다.

[0238] 건조된 고체는 PGMEA 중에 용매에 대한 고체의 1:1 비율로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시킨다. 수득한 분산액은 임의로 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과된다.

[0239] 상기 제1 또는 제2 캐핑제는 전형적으로 독립적으로 실란, 알콜, 카복실산, 티올, 설포네이트, 포스포네이트, 포스페이트 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 적합한 실란, 알콜, 카복실산, 티올, 설포네이트, 포스포네이트, 포스페이트의 예는 본원에 기재된 것들을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 제1 또는 제2 캐핑제는 독립적으로 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥에틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] - 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸) 티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노) 에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토에탄올, 2-(2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시)에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실 설페이트, 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 제1 또는 제2 캐핑제는 독립적으로 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 또는 제2 캐핑제는 독립적으로 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택된다.

[0240] 제1 또는 제2 캐핑 용매는 전형적으로 독립적으로 알콜 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 방향족 용매, 물, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 적합한 알콜 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 및 방향족 용매의 예는 본원에 기재된 임의의 것들을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 제1 또는 제2 캐핑 용매는 독립적으로 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소헵틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올 (PnP), 2-(헥실옥시)에탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테

르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 물, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 제1 또는 제2 캡핑 용매는 독립적으로 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 제1 또는 제2 캡핑 용매가 독립적으로 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택된다.

[0241] 본원의 방법에 의해 제조된 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 또한 본 개시내용의 신규 조성물이다.

[0242] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 제공하고, 이는 실란, 알콜, 카복실산, 티올, 설포네이트, 포스포네이트, 포스페이트 및 이들의 배합물로부터 선택된 적어도 하나의 캡핑제로 적어도 부분적으로 캡핑된 본원에 기재된 TiO_2 나노결정을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 적어도 하나의 캡핑제는 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥센에틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]-트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오)티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노) 에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노) 에틸트리메톡시실란, 3-(디페닐포스포노) 프로필트리메톡시실란, 헤판올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시) 아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토에탄올, 2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시} 에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실 설페이트, 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토운데실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 적어도 하나의 캡핑제는 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 적어도 하나의 캡핑제는 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택된다.

[0243] 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 무수 형태 (예를 들어, 분말) 및/또는 실질적으로 순수 형태로 있을 수 있고, 예를 들어, 일부 구현예에서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및/또는 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이 없거나 실질적으로 없다. 일부 바람직한 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 분산성일 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 캡핑 반응로부터 분리 및 정제되고 건조될 수 있고 상기 건조된 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 캡핑 용매 중에 재분산될 수 있다. 용어 “실질적으로 유리된”은 10 중량% 미만, 예를 들어, 5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 1 중량% 미만으로서 이해되어야 한다.

[0244] 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 측정시, 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 10% 내지 약 25%, 또는 약 15% 내지 약 30%의 유기물 함량을 가질 수

있다.

[0245] 본원에 기재된 임의의 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 또한 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의해 측정된 바와 같은 평균 입자 크기가 동적 광 산란 (DLS)에 의한 측정시 130 nm 미만 (예를 들어, 120 nm 미만, 100 nm 미만, 80 nm 미만, 50 nm 미만, 20 nm 미만, 또는 10 nm 미만, 예를 들어, 약 10 nm, 약 20 nm, 약 50 nm, 약 80 nm, 약 100 nm, 약 120 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 10 내지 약 50 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 등)임을 특징으로 할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 또한 D9999가 동적 광 산란 (DLS)에 의해 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 이산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시 500 nm 미만 (예를 들어, 200 nm 미만, 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만, 예를 들어, 약 10 nm, 약 20 nm, 약 50 nm, 약 100 nm, 약 200 nm, 약 500 nm, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 등)임을 특징으로 할 수 있다.

[0246] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 또한 본원에 기재된 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함하는 나노결정 분산액과 같은 조성물을 제공한다.

[0247] TiO_2 나노결정 분산액

[0248] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 용매를 포함하는 나노결정 분산액을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정이 분산액의 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 또는 70% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 40 내지 70%, 약 30 내지 80%, 약 50 내지 80%, 등의 양으로 존재한다. 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 것들일 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 나노결정 분산액은 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 상기 캡핑제는 메틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 캡핑제는 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 캡핑제는 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란이다. 상기 용매는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 용매는 알콜 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 방향족 용매, 물, 및 이들의 배합물로부터 선택될 수 있다. 적합한 알콜 용매, 에테르 용매, 글리콜 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매, 및 방향족 용매의 예는 본원에 기재된 임의의 것들을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 용매는 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올 (PnP), 2-(헥실옥시)에탄올, 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 물 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 상기 용매는 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 이소프로판올, 테트라하이드로푸란, 프로필렌 글리콜 모

노메틸 에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택된다. 일부 바람직한 구현예에서, 상기 용매는 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA)이다.

[0249] 본 개시내용은 캡핑된 산화티탄 나노결정 및 용매의 분산액을 함유하는 조성물을 제공하고, 상기 캡핑된 산화티탄 나노결정은 10 중량% 미만, 또는 10 중량% 내지 20 중량%, 또는 20 중량% 내지 30 중량%, 또는 30 중량% 내지 40 중량%, 또는 40 중량% 내지 50 중량%, 또는 50 중량% 내지 60 중량%, 또는 60 중량% 내지 70 중량%, 또는 70 중량% 내지 80 중량%, 또는 80 중량% 내지 90 중량%, 또는 90 중량% 내지 95 중량%의 양으로 용매 중에 존재하고, 상기 용매는 알콜, 예를 들어: 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올 (PnP), 2-(헥실옥시)에탄올; 에테르 및 사이클릭 에테르, 예를 들어: 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르; 글리콜, 예를 들어: 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜; 케톤 및 사이클릭 케톤, 예를 들어: 아세톤; 에스테르, 예를 들어: 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트; 방향족, 예를 들어: 벤젠, 톨루엔; 및 물 및 이들의 임의의 배합물 또는 혼합물을 포함할 수 있다.

[0250] 일부 구현예에서, 본원에 기재된 나노결정 분산액은 또한 분산액 중에 나노결정의 크기를 특징으로 한다. 일부 구현예에서, 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기는 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 15 내지 20 nm의 범위에 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 분산액 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위, 바람직하게는 200 nm 미만이다. 분산액 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다.

[0251] 400 nm에서 PGMEA와 같은 용매 중에 TiO_2 나노결정의 50 중량% 분산액의 광 투과율은 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%, 10% 내지 5%, 또는, 5% 내지 3% 또는 3% 내지 2%, 또는 2% 내지 1%일 수 있다.

[0252] 450 nm에서 PGMEA와 같은 용매 중에 TiO_2 나노결정의 50 중량% 분산액의 광 투과율은 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%, 10% 내지 5%, 또는, 5% 내지 3% 또는 3% 내지 2%, 또는 2% 내지 1%일 수 있다.

[0253] 500 nm에서 PGMEA와 같은 용매 중에 TiO_2 나노결정의 50 중량% 분산액의 광 투과율은 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%, 10% 내지 5%, 또는, 5% 내지 3% 또는 3% 내지 2%, 또는 2% 내지 1%일 수 있다.

[0254] 650 nm에서 PGMEA와 같은 용매 중에 TiO_2 나노결정의 50 중량% 분산액의 광 투과율은 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%일 수 있다.

[0255] 본 개시내용은 본원에 기재된 바와 같은 용매 중에 캡핑된 산화티탄 나노결정 분산액을 제공하고, 상기 분산액은 분산액이 분산액의 의도적인 진탕 또는 혼합 없이 18 내지 25°C 범위의 온도에서 저장되는 경우 적어도

1주, 또는 2주, 또는 3주, 또는 4주, 또는 3개월, 또는 적어도 5개월, 또는 적어도 6개월, 또는 적어도 7개월, 또는 적어도 8개월, 또는 적어도 9개월, 또는 적어도 10개월, 또는 적어도 11개월, 또는 적어도 1년, 또는 적어도 2년 또는 적어도 3년 동안 안정한 저장물이다.

[0256] 일부 구현예에서, 상기 나노결정 분산액은 2주 초과, 예를 들어, 3주, 또는 4주, 또는 3주 초과, 4주 초과 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여줄 수 있다.

[0257] 나노결정 분산액은 전형적으로 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 용매와 혼합하여 분산액을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 예를 들어, TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및/또는 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이 유리되어 있거나 실질적으로 유리되어 있는, 실질적으로 순수 형태로 있다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 무수 형태의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 용매와 혼합하여 분산액을 형성하는 단계를 포함한다.

[0258] **ZrO_2 - TiO_2 나노결정 분산액**

[0259] 임의로, 본 개시내용은 본원에 기재된 캡핑된 산화티탄 나노결정 (예를 들어, 본원에서 임의의 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정) 및 캡핑된 산화지르코늄 나노결정, 예를 들어, 특허 # US8592511 B2에 기재된 것들(이의 전체 내용은 본원에 참조로 인용됨)의 분산액을 용매 중에 함유하여 광학, 물리적 또는 화학적 수행능이 최적화된 조성물을 제공한다. 분산액 중에 ZrO_2 대 TiO_2 나노결정 중량비는 100% TiO_2 및 0% ZrO_2 내지 0% TiO_2 내지 100% ZrO_2 및 이들 사이의 임의의 비율로 다양할 수 있다. 분산액의 성질은 표 3에 기재되어 있고, 여기서, ZrO_2 대 TiO_2 비율은 0% 및 100%, 10% 및 90%, 20% 및 80%, 30% 및 70%, 40% 및 60%, 50% 및 50%, 60% 및 40%, 70% 및 30%, 80% 및 20%, 90% 및 10%, 및 100% 및 0%이고, 용매 함량은 50 중량%이다.

[0260] 상기 분산액은 캡핑된 산화티탄 나노결정 및 캡핑된 산화지르코늄 나노결정을 포함하고, 상기 나노결정의 총량은 10 중량% 미만, 또는 10 중량% 내지 20 중량%, 또는 20 중량% 내지 30 중량%, 또는 30 중량% 내지 40 중량%, 또는 40 중량% 내지 50 중량%, 또는 50 중량% 내지 60 중량%, 또는 60 중량% 내지 70 중량%, 또는 70 중량% 내지 80 중량%, 또는 80 중량% 내지 90 중량%, 또는 90 중량% 내지 95 중량%의 양으로 존재하고, 상기 용매는 알콜, 예를 들어: 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올 (PnP), 2-(헥실옥시)에탄올; 에테르 및 사이클릭 에테르, 예를 들어: 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르; 글리콜, 예를 들어: 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜; 케톤 및 사이클릭 케톤, 예를 들어: 아세톤; 에스테르, 예를 들어: 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트; 방향족, 예를 들어: 벤젠, 톨루엔; 및 물 및 이들의 임의의 배합물 또는 혼합물을 포함할 수 있다.

[0261] PGMEA와 같은 용매 중에 50 중량%의 ZrO_2 및 TiO_2 나노결정의 혼합물의 분산액은 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우 450 nm에서 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%의 광 투과율을 가질 수 있다.

[0262] PGMEA와 같은 용매 중에 50 중량%의 ZrO_2 및 TiO_2 나노결정의 혼합물의 분산액은 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우 500 nm에서 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%의 광 투과율을 가질 수 있다.

- [0263] 본 개시내용의 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 강도에 의한 측정시 평균 입자 크기는 동적 광 산란에 의한 측정시 <130 nm일 수 있다. 바람직하게는, 입자 크기는 DLS에 의한 측정시 1 내지 4 nm, 또는 4 내지 6 nm, 또는 6 내지 8 nm, 또는 8 내지 10 nm, 또는 10 내지 12 nm, 또는 12 내지 14 nm, 또는 14 내지 16 nm, 또는 16 내지 18 nm, 또는 18 내지 20 nm, 또는 20 내지 25 nm, 25 내지 30, 또는 30 내지 35 nm, 또는 30 내지 35 nm, 또는 35 내지 40 nm, 또는 40 내지 45 nm, 또는 45 내지 50 nm, 또는 50 내지 55 nm, 또는 55 내지 60 nm, 또는 60 내지 65 nm, 또는 65 내지 70 nm, 또는 70 내지 75 nm, 또는 75 내지 80 nm, 또는 80 내지 85 nm, 또는 85 내지 90 nm, 또는 90 내지 95 nm, 또는 95 내지 100 nm, 또는 100 내지 105, 또는 105 내지 110, 또는 110 내지 115, 또는 115 내지 120, 또는 120 내지 125, 또는 125 내지 130이다.
- [0264] 본 개시내용의 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시 평균 입자 크기는 동적 광 산란에 의한 측정시 <130 nm일 수 있다. 바람직하게는, 입자 크기는 DLS에 의한 측정시 1 내지 4 nm, 또는 4 내지 6 nm, 또는 6 내지 8 nm, 또는 8 내지 10 nm, 또는 10 내지 12 nm, 또는 12 내지 14 nm, 또는 14 내지 16 nm, 또는 16 내지 18 nm, 또는 18 내지 20 nm, 또는 20 내지 25 nm, 25 내지 30, 또는 30 내지 35 nm, 또는 30 내지 35 nm, 또는 35 내지 40 nm, 또는 40 내지 45 nm, 또는 45 내지 50 nm, 또는 50 내지 55 nm, 또는 55 내지 60 nm, 또는 60 내지 65 nm, 또는 65 내지 70 nm, 또는 70 내지 75 nm, 또는 75 내지 80 nm, 또는 80 내지 85 nm, 또는 85 내지 90 nm, 또는 90 내지 95 nm, 또는 95 내지 100 nm, 또는 100 내지 110 nm, 또는 110 내지 120 nm, 또는 120 내지 130 nm이다.
- [0265] 본 개시내용의 용매 중에 5 중량%로 분산된 캡핑된 산화티탄 나노결정의 용적에 의한 측정시 D9999는 동적 광 산란에 의한 측정시 <200 nm일 수 있다. 바람직하게는 D9999는 DLS에 의한 측정시 <20, <30, <40, <50, <60, <70, <80, <90, <100, <110, <120, <130, <140, <150, <160, <170, <180, <190 nm이다.
- [0266] **제형**
- [0267] 본 개시내용은 캡핑된 나노결정 및 유기 코팅 물질, 임의로 용매의 혼합물을 포함하는 제형을 제공한다.
- [0268] 유기 코팅 물질은 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 경화제, 접착 촉진제, 습윤제, 레벨링제, 분산제, 점도 변형제, 및 임의로 향산화제 중 어느 하나 또는 어느 2개 이상의 배합물을 포함할 수 있다. 이들 및 다른 성분들은 이들이 본원에 기재된 제형의 광학 적용을 중대하게 방해하지 않는 한 당업자에게 공지된 양으로 사용될 수 있다.
- [0269] 본 개시내용에 개시된 제형은 필름 또는 코팅, 또는 층 또는 렌즈 또는 독립 구조를 제조하기 위해 사용될 수 있는 유동성 액체이다.
- [0270] 본원에 개시된 제형은 가시 스펙트럼에서 예외적인 투명성뿐만 아니라 전형적으로 2 초과의 높은 벌크 굴절 지수를 갖는 산화티탄 또는 산화지르코늄과 산화티탄의 혼합물과 같은 금속 산화물의 나노결정을 포함할 수 있다.
- [0271] 본 개시내용의 유기 코팅 물질을 본원에 기재된 바와 같은 금속 산화물 나노결정과 조합함으로써, 본원에 기재된 물질은 높은 굴절 지수 및 높은 광학 투명성을 갖는 용이하게 프로세싱 가능한 박막 코팅을 생산할 수 있게 한다. 이들 필름은 가요성일 수 있다.
- [0272] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 제형에서 캡핑된 나노결정의 캡핑제는 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥센틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] - 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오) 티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노) 에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노)프로필트리에톡시실란, 헥탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올, 및 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토에탄올, 2-{2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시}에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-

디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실 설페이트, 도데실 포스폰산, 옥틸포스폰산, (11-머캅토후테실)포스폰산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스폰산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스폰산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에틸]포스폰산 에틸 에스테르, 또는 이들의 임의의 배합물을 포함할 수 있다.

[0273] 본원에 개시된 제형의 용매는 알콜, 예를 들어: 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-프로폭시-프로판올(PnP), 2-(헥실옥시)에탄올; 에테르 및 사이클릭 에테르, 예를 들어: 테트라하이드로푸란, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르; 글리콜, 예를 들어: 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜; 케톤 및 사이클릭 케톤, 예를 들어: 아세톤; 에스테르, 예를 들어: 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부톡시 에틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트; 방향족, 예를 들어: 벤젠, 톨루엔; 및 물 및 이들의 임의의 배합물 및 혼합물을 포함할 수 있다.

[0274] 본원에 개시된 제형의 용매는 총 제형의 중량을 기준으로 10% 미만, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 10% 내지 20%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 20% 내지 30%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 30% 내지 40%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 40% 내지 50%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 50% 내지 60%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 60% 내지 70%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 70% 내지 80%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 80% 내지 90%를 구성할 수 있다.

[0275] 본원에 개시된 제형은 TA 장비 Q500 열 중량측정 분석기(TGA)를 사용하여 분석되어 무기물 고체 함량을 결정할 수 있다. 상기 과정은 이전에 기재된 바와 동일하다. 초기 질량에 상대적인 200° C에서의 퍼센트 질량은 총 제형 중량 - 용매 함량으로서 간주되고, 초기 질량에 상대적인 700° C에서 퍼센트 질량은 제형의 무기물 부분, 즉, 고체 함량으로서 간주된다.

[0276] 본원에 개시된 제형의 무기물 고체 함량은 TGA에 의한 측정시 0 내지 10%, 또는 TGA에 의한 측정시 10 내지 20%, 또는 TGA에 의한 측정시 20 내지 30%, 또는 TGA에 의한 측정시 30 내지 40%, 또는 TGA에 의한 측정시 40 내지 50%, 또는 TGA에 의한 측정시 50 내지 60%, 또는 TGA에 의한 측정시 60 내지 70%, 또는 TGA에 의한 측정시 70 내지 80%, 또는 TGA에 의한 측정시 80 내지 90%, 또는 TGA에 의한 측정시 90 내지 93%일 수 있다. 본원에 개시된 제형의 유기 코팅 물질은 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 포함할 수 있다. 본원에 개시된 제형의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 바이페닐-2-올, 에톡실화된, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸 이소시아누레이트, 트리스아클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 벤질 메타크릴레이트 (BMA), 벤질 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (1 EO/OH) 메틸 에테르 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA, SR238B), 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 테트라(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 디아크릴레이트, 트리(프로필렌 글리콜) 디아크릴레이트 (SR306F), 1,6-헥산디올 에톡실레이트 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 바이페닐메틸 아크릴레이트 (Miramer M1192), 트리스아클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트 (SR833S), 폴리에스테르 아크릴레이트 (CN2283, CN2281),

[0277] 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (CN2920), 에폭시 아크릴레이트 올리고머 (CN2003B), 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트 (THEICTA - Miramer M370), 1,1'-티오비스(2,3-에피티오프로판), 2,2'-티오비스-에탄디올 또는 이들의 임의의 배합물을 포함할 수 있다.

[0278] 본원에 개시된 제형의 캡핑된 나노결정은 10 중량% 미만의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정, 또는 10 중량% 내지 20 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로

캡핑된 나노결정, 또는 20 중량% 내지 30 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정, 또는 30 중량% 내지 40 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정, 또는 40 중량% 내지 50 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정, 또는 50 중량% 내지 60 중량%의 단량체, 올리고머, 또는 중합체, 또는 60 중량% 내지 70 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정, 또는 70 중량% 내지 80 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정, 또는 80 중량% 내지 90 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체 + 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정을 구성할 수 있다.

[0279] 본원에 개시된 제형의 경화제는 광중합 개시제를 포함할 수 있다. 임의의 광중합 개시제는 이것이 광 (UV) 에너지를 사용한 라디칼과 같은 활성 종을 생성할 수 있는 한 사용될 수 있다. 광중합 개시제 경화제는 아민, 예를 들어, Ebecryl® PI 15, 또는 벤조페논 및 이의 유도체, 예를 들어, Ebecryl® P39, 벤조페논, SpeedCure BEM (Lambson USA Ltd, Rutherford, CT, USA), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 또는 오가노포스핀, 예를 들어, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, 또는 Irgacure® 184 (BASF USA, Florham Park, NJ, USA), 또는 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드 (TPO), 또는 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스피네이트, 4-(디메틸아미노)벤조페논 또는 기타, 예를 들어, 2-이소프로필 티오크산톤, Darocure 4265, Speedcure Xkm, 메틸벤조일포메이트, 티오크산텐-9-온을 포함할 수 있다. 제형은 단일 광중합 개시제 또는 이들의 임의의 배합물을 포함할 수 있다.

[0280] 본원에 개시된 제형의 경화제는 열 유리 라디칼 개시제를 포함할 수 있다. 적합한 열 유리 라디칼 개시제는 퍼옥사이드 화합물 및 아조 화합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 퍼옥사이드 경화제는 통상적으로 사용되는 유기 퍼옥시 경화제, 예를 들어, 디쿠밀 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼아세테이트, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸 사이클로헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신, 및 n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시 발레레이트)로부터 선택될 수 있다. 아조 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), V-40, V-59, 및 VA-061 (Wako Chemicals USA, North Chesterfield, VA, USA)로부터 선택될 수 있다. 하나 초과와 경화제의 배합물은 당업자에게 공지된 특정 상황에서 유리할 수 있다.

[0281] 본원에 개시된 제형의 경화제의 양은 0.5 중량% 미만의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 0.5 중량% 내지 1 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 1 중량% 내지 2 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 2 중량% 내지 3 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 3 중량% 내지 4 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 4 중량% 내지 5 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 5 중량% 내지 6 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 6 중량% 내지 7 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 7 중량% 내지 8 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 또는 8 중량% 내지 15 중량%의 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체의 양으로 존재할 수 있다.

[0282] 존재하는 경우, 접착 촉진제는 유기금속 화합물, 예를 들어, 기능성 실란으로부터 또는 기능화된 단량체 및 올리고머로부터 선택될 수 있다. 적합한 일부 기능성 실란 접착 촉진제는 아미노 또는 메타크릴옥시 그룹을 함유한다. 예시적 실란 접착 촉진제는 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-[(메타크릴로일옥시)프로필] 트리에톡시실란, 우레이도프로필트리에톡시실란 및 트리에톡시 [3-(메틸아미노)프로필]실란을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 기능화된 단량체 및 올리고머 접착 촉진제는 CN820, CN146 (Sartomer Americas, Exton, PA, USA), SR9051, SR9053 (Sartomer Americas, Exton, PA, USA), 및 Ebecryl 171 (Allnex USA Inc., Wallingford, CT, USA)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0283] 본원에 개시된 제형의 접착 촉진제는 0.5 중량% 미만의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체, 또는 0.5 내지 1 중량%의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체, 또는 1 내지 5 중량%의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체, 또는 5 내지 10 중량%의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체, 또는 10 내지 15 중량%의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체, 또는 15 내지 30 중량%의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체의 양으로 존재할 수 있다.

[0284] 습윤제는 제형의 표면 장력을 감소시켜 기관 및 하위층 상에 코팅의 개선된 습윤 성질을 제공하기 위해 존재할 수 있다. 적합한 습윤제의 대표적인 예는 실록산 계면활성제, 예를 들어, BYK-307, BYK-330 (BYK Chemie, GMBH) 및 플루로-계면활성제, 예를 들어, Novec 4430, Novec 4432, 및 Novec 4434 (3M, St. Paul, MN, USA)를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0285] 본원에 개시된 제형의 습윤제의 양은 총 제형의 중량을 기준으로 0.05% 미만, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 0.05 내지 0.1%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 0.1 내지 0.5%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 0.5 내지 1%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 1 내지 2%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 2 내지 5%의 양으로 존재할

수 있다.

- [0286] 레벨링제를 사용하여 제형의 유동 성질을 개선시켜 건조된 코팅의 보다 균일한 표면을 생성할 수 있다. 존재하는 경우 레벨링제는 폴리아크릴레이트 화합물, 예를 들어, BYK-352, BYK-353, BYK-356, 및 BYK-361N 및 아르알 킬 변형된 폴리메틸알킬실록산, 예를 들어, BYK-322, BYK-323, 및 BYK-350 (BYK Chemie, GMBH)일 수 있다.
- [0287] 본원에 개시된 제형의 레벨링제의 양은 총 제형의 중량을 기준으로 0.05% 미만, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 0.05 내지 0.1%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 0.1 내지 0.5%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 0.5 내지 1%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 1 내지 2%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 2 내지 5%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0288] 분산제는 비-이온 분산제, 음이온 분산제 또는 이들의 배합물일 수 있다. 분산제의 예는 제한 없이 폴리알킬렌 글리콜 및 이들의 에스테르, 폴리옥시알킬렌, 다가 알콜 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 알콜 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 설포네이트 에스테르, 설포네이트 염, 카복실레이트 에스테르, 카복실레이트 염, 알킬아미드 알킬렌 옥사이드 부가 생성물, 알킬 아민 등을 포함할 수 있고, 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0289] 분산제의 시판되는 예는 제한 없이 DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140, DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001 (BYK Chemie, GMBH), Solsperser 32000, Solsperser 36000, Solsperser 28000, Solsperser 20000, Solsperser 41000, 및 Solsperser 45000 (Lubrizol, Wickliffe, OH, USA), 플루오로계면활성제, 예를 들어, FC-4430, FC-4432, FC-4434 (3M), Capstone Fs-3100을 포함할 수 있다.
- [0290] 본원에 개시된 제형의 분산제의 양은 분산된 물질에 따라 다양할 수 있다. 분산제의 양은 분산되는 물질의 3 중량% 미만 또는 분산되는 물질의 3 내지 5 중량%, 또는 분산되는 물질의 5 내지 10 중량%, 또는 분산되는 물질의 10 내지 20 중량%, 또는 분산되는 물질의 20 내지 40 중량%, 또는 분산되는 물질의 40 내지 60 중량%, 또는 분산되는 물질의 60 내지 80 중량%, 또는 분산되는 물질의 80 내지 100 중량%, 또는 분산되는 물질의 100 내지 150 중량%일 수 있다.
- [0291] 본 개시내용의 제형은 조정가능한 점도 및/또는 유기 코팅 물질 또는 용매 중 하나 이상에 의해 제어될 수 있는 점도를 가질 수 있다.
- [0292] 본 개시내용의 제형은 약 1 cP 내지 약 1,000 cP의 점도를 가질 수 있다. 본 개시내용의 제형은 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정시 약 1 cP 내지 2 cP, 약 2 cP 내지 5 cP, 약 5 cP 내지 10 cP, 약 10 cP 내지 15 cP, 약 15 cP 내지 20 cP, 약 20 cP 내지 25 cP, 약 25 cP 내지 30 cP, 약 30 cP 내지 40 cP, 약 40 cP 내지 50 cP, 약 50 cP 내지 60 cP, 약 60 cP 내지 75 cP, 약 75 cP 내지 100 cP, 약 100 cP 내지 200 cP, 약 200 cP 내지 500 cP, 500 cP 내지 1,000 cP의 점도를 가질 수 있다.
- [0293] 본 개시내용의 제형의 점도는 제어될 수 있다. 제형의 점도를 제어할 수 있는 파라미터는 평균 길이, 및 단량체, 올리고머 및/또는 중합체의 분자량; 뿐만 아니라 용매의 존재 및 용매의 농도; 증점제 (즉, 점도-변형 성분)의 존재 및 증점제의 농도; 제형 중에 존재하는 성분의 입자 크기; 및 이들의 배합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0294] 본원에 개시된 제형의 항산화제는 적어도 하나의 1차 항산화제를 포함할 수 있다. 상기 1차 항산화제는 입체 장애 페놀, 예를 들어, Irganox 1010, Irganox 1076, SongNox® 1076, SongNox® 2450 또는 페놀 포스파이트, 예를 들어, SongNox® 1680 또는 포스핀, 예를 들어, Irgaphos 168 (BASF USA, Florham Park, NJ, USA) 또는 방향족 2차 아민 또는 장애 아민, 예를 들어, SongLight® 6220 (Songwon Americas, Friendwood, TX, USA)으로부터 선택될 수 있다.
- [0295] 본 개시내용의 제형은 적어도 하나의 2차 항산화제를 함유할 수 있다. 상기 2차 항산화제는 바람직하게는 2개의 탄소 원자에 연결된 황 원자로부터 형성된 적어도 하나의 유닛을 포함하는 화합물로부터 선택된다. 2차 항산화제의 대표적인 예는 디(t-부틸)하이드록시페닐아미노 비스옥틸티오텐트리아진 및 Irganox PS800 (BASF USA, Florham Park, NJ, USA)이다.
- [0296] 본원에 개시된 제형의 항산화제의 양은 총 제형의 중량을 기준으로 0.5% 미만, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 0.5% 내지 1%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 1% 내지 2%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 2% 내지 3%, 또는

총 제형의 중량을 기준으로 3% 내지 4%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 4% 내지 5%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 5% 내지 6%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 6% 내지 7%, 또는 총 제형의 중량을 기준으로 7% 내지 8%일 수 있다.

[0297] 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계를 사용한 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우, 400 nm에서 총 제형의 중량을 기준으로 용매로서 50% PGMEA를 갖는 본원에 개시된 제형의 광학 투과율은 99% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10% 일 수 있다.

[0298] 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계를 사용한 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우, 450 nm에서 총 제형의 중량을 기준으로 용매로서 50% PGMEA를 갖는 본원에 개시된 제형의 광학 투과율은 99% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10% 일 수 있다.

[0299] 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계를 사용한 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우, 500 nm에서 총 제형의 중량을 기준으로 용매로서 50% PGMEA를 갖는 본원에 개시된 제형의 광학 투과율은 99% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10% 일 수 있다.

[0300] 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계를 사용한 1 cm 경로 길이를 갖는 큐벳에서 측정되는 경우, 650 nm에서 총 제형의 중량을 기준으로 용매로서 50% PGMEA를 갖는 본원에 개시된 제형의 광학 투과율은 99% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10% 일 수 있다.

[0301] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 본원에 기재된 나노결정 분산액 및 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 포함하는 나노복합재 제형을 제공한다. 일부 구현예에서, 본 개시내용은 본원에 기재된 나노결정 분산액과 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 나노복합재 제형을 제공한다. 일부 구현예에서, 본 개시내용은 1) 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정; 및 2) 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체를 포함하는 나노복합재 제형을 제공한다. 일부 구현예에서, 본 개시내용은 1) 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정; 2) 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체; 및 3) 용매를 포함하는 나노복합재 제형을 제공한다. 일부 구현예에서, 본 개시내용은 1) 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정; 2) 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체; 3) 용매; 및 4) 경화제를 포함하는 나노복합재 제형을 제공한다. 일부 구현예에서, 나노복합재 제형은 추가로 경화제, 접착 촉진제, 습윤제, 레벨링제(leveling agent), 분산제, 점도 변형제 및 항산화제로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함한다. 적합한 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 단량체, 올리고머, 및/또는 중합체, 용매, 경화제, 접착 촉진제, 습윤제, 레벨링제, 분산제, 점도 변형제, 및 항산화제는 본원에 기재된 임의의 것들을 포함한다.

[0302] 나노복합재 제형에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 것들, 예를 들어, 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 상기 캡핑제는 메틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 캡핑제는 메톡시(트리에틸렌옥

시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 캡핑제는 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란이다. 일부 구현예에서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 예를 들어, TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및/또는 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이 유리되어 있거나 실질적으로 유리되어 있는, 실질적으로 순수 형태로 있다. 일부 구현예에서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 단량체, 올리고머 및/또는 중합체에 대한 중량을 기준으로 30% 초과, 예를 들어, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 90%, 약 40 내지 80%, 약 60 내지 90% 등의 양으로 존재한다.

[0303]

나노복합재 제형을 위한 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 본원에 기재된 임의의 것들을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 아크릴레이트, 에폭시, 또는 이소시아누레이트 화합물이다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸} 이소시아누레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 벤질 메타크릴레이트 (BMA), 벤질 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (1 EO/OH) 메틸 에테르 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA, SR238B), 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 및 이들의 배합물로부터 선택될 수 있다. 일부 바람직한 구현예에서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 및 이들의 배합물로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60) 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트이다.

[0304]

본원에서 나노복합재 제형을 위한 용매는 본원에 기재된 임의의 것들을 포함한다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 상기 용매는 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 부톡시 에탄올, 부톡시 프로판올, 메탄올, 테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트 (EL), 에틸 아세테이트, 톨루엔, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 용매가 벤질 알콜, 부틸 카비톨 아세테이트 (BCA), 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 용매가 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 또는 이들의 배합물이다.

[0305]

본원에서 나노복합재 제형을 위한 경화제는 존재하는 경우 전형적으로 광중합 개시제 및/또는 열 유리 라디칼 개시제이다. 적합한 경화제는 본원에 기재된 것들을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 경화제는 Ebecryl® P1 15, Ebecryl® P39, 벤조페논, SpeedCure BEM, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, Irgacure® 184, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드 (TPO), 에틸 (2,4,6-트

리메틸벤조일) 페닐포스포네이트, 4-(디메틸아미노)벤조페논, 2-이소프로필 티오크산톤, Darocure 4265, Speedcure Xkm, 메틸벤조일포메이트, 티오크산텐-9-온, 디쿠릴 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼아세테이트, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸 사이클로헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 하나 이상의 제제를 포함한다. 보다 바람직하게는, 경화제는 Ebecryl® P1 15, Ebecryl® P39, 벤조페논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, Irgacure® 184, 벤조일 퍼옥사이드, 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴로부터 선택되는 하나 이상의 제제를 포함한다. 일부 구현예에서, 나노복합재 제형은 추가로 본원에 기재된 적어도 하나의 접착 촉진제, 바람직하게는 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-[(메타크릴로일옥시)프로필] 트리에톡시실란, 우레이도 프로필트리에톡시실란, 트리에톡시 [3-(메틸아미노)프로필]실란, CN820, CN146, 및 이들의 배합물로부터 선택된 것들을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 나노복합재 제형은 추가로 본원에 기재된 적어도 하나의 습윤제, 바람직하게는 BYK-307, BYK-330, Novec 4430, Novec 4432, Novec 4434, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 습윤제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 나노복합재 제형은 추가로 본원에 기재된 적어도 하나의 레벨링제, 바람직하게는 BYK-352, BYK-353, BYK-356, BYK-361N, BYK-322, BYK-323, BYK-350 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 레벨링제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 나노복합재 제형은 추가로 본원에 기재된 적어도 하나의 분산제, 바람직하게는 DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140, DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001, Solsperser 32000, Solsperser 36000, Solsperser 28000, Solsperser 20000, Solsperser 41000, 및 Solsperser 45000 FC-4430, FC-4432, FC-4434 (3M), Capstone FS-3100, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 적어도 하나의 분산제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 나노복합재 제형은 추가로 본원에 기재된 적어도 하나의 항-산화제, 바람직하게는 Irganox 1010, Irganox 1076, SongNox® 1076, SongNox® 2450, SongNox® 1680, Irgaphos 168, SongLight® 6220, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 하나의 항-산화제를 포함할 수 있다.

[0306] 본원에 기재된 나노복합재 제형은 전형적으로 제형 중에 1 내지 50 nm, 예를 들어, 4 내지 20 nm, 또는 10 내지 20 nm 범위의 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, DLS에 의한 측정시 제형 중에 TiO_2 나노결정의 D9999는 20 내지 500 nm의 범위, 바람직하게는 200 nm 미만이다. 제형 중에 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 TGA에 의한 관찰시 나노결정의 응집화 또는 침강 없이 균일하게 분산되어 있다. 상기 제형은 또한 전형적으로 2주 초과, 예를 들어, 3주, 또는 4주, 또는 3주 초과, 4주 초과 동안 안정하여, 암실에서 실온으로 저장시 400 nm에서 투과율이 5% 미만(예를 들어, 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만, 예를 들어, 약 0.1%, 약 0.5%, 약 1%, 약 2%, 약 3%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 0.01 내지 1%, 약 0.1 내지 1%, 약 0.1 내지 5%, 약 0.5 내지 2%, 약 0.5 내지 3%, 약 0.5 내지 1%, 등)의 변화를 보여준다.

[0307] 일부 구현예에서, 본원에 기재된 나노복합재 제형은 또한 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정시 약 1 cP 내지 약 1000 cP, 예를 들어, 약 1 cP 내지 2 cP, 약 2 cP 내지 5 cP, 약 5 cP 내지 10 cP, 약 10 cP 내지 15 cP, 약 15 cP 내지 20 cP, 약 20 cP 내지 25 cP, 약 25 cP 내지 30 cP, 약 30 cP 내지 40 cP, 약 40 cP 내지 50 cP, 약 50 cP 내지 60 cP, 약 60 cP 내지 75 cP, 약 75 cP 내지 100 cP, 약 100 cP 내지 200 cP, 약 200 cP 내지 500 cP, 또는 약 500 cP 내지 1,000 cP의 범위에서 조정가능한 점도를 가질 수 있다.

[0308] 산란기 함유 제형

[0309] 본원에 기재된 바와 같은 제형 (예를 들어, 본원에 기재된 임의의 나노복합재 제형)은 산란기 입자를 포함할 수 있고, 상기 산란기 입자는 수백 나노미터의 입자, 예를 들어, 티타니아 입자, 중합체 충전제 또는 비드, 또는 실리카 입자 또는 ZrO_2 나노결정의 제어된 응집화를 포함할 수 있다.

[0310] 본원에 기재된 바와 같은 제형 중에 산란기는 50 내지 100 nm, 또는 100 내지 200 nm, 또는 200 내지 300 nm, 또는 300 내지 400 nm, 또는 400 내지 500 nm, 또는 500 내지 600 nm, 또는 600 내지 700 nm, 또는 700 내지 800 nm, 또는 800 내지 900 nm 또는 900 nm 내지 1 μm , 또는 1 내지 1.5 μm , 또는 1.5 내지 2 μm 범위의 평균 크기를 가질 수 있다.

[0311] 본원에 기재된 바와 같은 제형 중에 산란기는 제형의 총 중량의 0.1 내지 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0312] 본원에 기재된 바와 같은 제형 중에 산란기는 결합제 제형의 굴절 지수 보다 높은 굴절 지수를 가질 수 있다.

- [0313] 본원에 기재된 바와 같은 제형 중에 산란기는 결합제 제형의 굴절 지수 보다 낮은 굴절 지수를 가질 수 있다.
- [0314] 산란기 입자를 포함하는 본원에 기재된 바와 같은 제형은 브룩필드 RVDV II+ 콘 및 플레이트 점도측정기를 사용하여 25° C에서 측정시 5 cPs 미만, 또는 5 cPs 내지 50 cPs, 또는 50 cPs 내지 200 cPs, 또는 200 cPs 내지 400 cPs, 또는 400 cPs 내지 650 cPs, 또는 650 cPs 내지 1000 cPs의 점도를 가질 수 있다.
- [0315] 산란기 입자를 포함하는 본원에 기재된 바와 같은 제형은 산란 제형이 산란 제형의 의도적인 진탕 또는 혼합 없이 18 내지 25° C 범위의 온도에서 저장되는 경우 적어도 1주, 또는 2주, 또는 3주, 또는 4주, 또는 3개월, 또는 적어도 5개월, 또는 적어도 6개월, 또는 적어도 7개월, 또는 적어도 8개월, 또는 적어도 9개월, 또는 적어도 10개월, 또는 적어도 11개월, 또는 적어도 1년, 또는 적어도 2년 또는 적어도 3년 동안 저장 안정성을 가질 수 있다.
- [0316] 산란기 입자를 포함하는 본원에 기재된 바와 같은 제형은 저장 시간 동안에 1% 미만, 또는 1 내지 2%, 또는 2 내지 3%, 또는 3 내지 4%, 또는 4 내지 5%, 또는 5 내지 7%, 또는 7 내지 10%, 또는 10 내지 15%, 또는 15 내지 20%, 또는 20 내지 25%, 또는 25 내지 30%, 또는 30 내지 35%에 의한 산란 제형 변화의 저장된 샘플의 상위 3번째 기원의 샘플 중에 산란 입자의 저장 안정성 및 중량 퍼센트를 가질 수 있다.
- [0317] **필름을 제조하는 방법**
- [0318] 본 개시내용은 나노복합재의 제조 방법을 제공한다. 상기 나노복합재는 필름 또는 코팅, 또는 층 또는 렌즈 또는 독립 구조일 수 있고 이는 본원에 기재된 액체 제형을 열적으로 또는 UV 노출로 경화시킴으로써 수득된다.
- [0319] 본원에 기재된 나노복합재 코팅 또는 필름은 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 캡핑 용매 중에 나노결정을 적어도 하나의 캡핑제와 혼합시키는 단계를 포함하는 프로세스에 의해 제조되고; 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 캡핑 용매로부터 분리될 수 있고; 상기 나노결정은 산화티탄, 또는 산화지르코늄 및 산화티탄 나노결정의 혼합물일 수 있고; 상기 부분적으로 캡핑된 나노결정은 용매, 단량체, 올리고머, 중합체 또는 이들의 배합물과 혼합되고, 상기 제형은 추가로 경화제, 향산화제, 가교결합제, 증점제, 접착 촉진제, 습윤제, 레벨링제, 분산제, 가소제 또는 유화제를 포함할 수 있다.
- [0320] 본원에 개시된 제형을 사용한 나노복합재 코팅 또는 필름을 제조하는 본원에 개시된 방법은 유리, SiC, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리(스티렌 설프오네이트) (PSS) 도핑된 PEDOT, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌 나프탈렌(PEN), 또는 도핑된 폴리(4,4'-디옥틸사이클로펜타디티오펜), 또는 폴리이미드를 포함하거나 함유하는 기판 상에 침적될 수 있다.
- [0321] 본원에 개시된 제형을 사용한 나노복합재 코팅 또는 필름을 제조하는 본원에 개시된 방법은 스핀 코팅, 슬롯-다이 코팅, 슬릿-코팅, 스크린-프린팅, 잉크-젯 프린팅, 침지 코팅, 드로우-바 코팅, 롤-투-롤 프린팅, 나노-임프린팅, 광패터닝, 분무 코팅, 임프린트 리소그래피 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0322] 본원에 개시된 제형을 사용한 나노복합재 코팅 또는 필름을 제조하는 본원에 개시된 방법은 기판에 적용될 수 있고 50 C 내지 100 C 또는 100 C 내지 150 C 또는 150 C 내지 200 C에서 5 내지 10분 또는 10 내지 20분 또는 20 내지 30분 또는 30 내지 40분 또는 40 내지 50분 또는 50 내지 60분 또는 60 내지 70분 또는 70 내지 80분 또는 80 내지 90분 또는 90 내지 100분 또는 100 내지 120분동안 핫 플레이트 상에서 코팅 또는 필름을 가열함으로써 열적으로 경화될 수 있다.
- [0323] 본원에 개시된 제형을 사용한 나노복합재 코팅 또는 필름을 제조하는 본원에 개시된 방법은 기판에 적용될 수 있고 220 내지 230 nm 또는 230 내지 240 nm 또는 240 내지 250 nm 또는 250 내지 260 nm 또는 260 내지 270 nm 또는 270 내지 280 nm 또는 280 내지 290 nm 또는 290 내지 300 nm 또는 300 내지 310 nm 또는 310 내지 320 nm 또는 320 내지 330 nm 또는 330 내지 340 nm 또는 340 내지 350 nm 또는 350 내지 360 nm 또는 360 내지 370 nm 또는 370 내지 380 nm 또는 380 내지 390 nm 또는 390 내지 400 nm 또는 400 내지 410 nm 또는 410 내지 420 nm의 파장의 UV에 1 J/cm² 또는 1 내지 2 J/cm² 또는 2 내지 3 J/cm² 또는 3 내지 4 J/cm² 또는 4 내지 5 J/cm² 또는 5 내지 6 J/cm² 또는 6 내지 7 J/cm² 또는 7 내지 8 J/cm² 또는 8 내지 9 J/cm² 또는 9 내지 10 J/cm²의 용량으로 노출시킴으로써 경화될 수 있다.
- [0324] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 본원에 기재된 나노복합재 제형을 기판의 표면에 적용하는 단계를 포함하는, 기판을 코팅시키는 방법을 제공한다. 일부 구현예에서, 기판은 유리 기판, 세라믹 기판, 금속 기판, 및/또는 플라스틱 기판이다. 일부 구현예에서, 기판은 유리, SiC, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리(스티렌

설포네이트) (PSS) 도핑된 PEDOT, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈렌 (PEN), 도핑된 폴리(4,4-디옥틸사이클로펜타디티오펜), 또는 폴리이미드 또는 이들의 배합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 나노복합재 제형은 스핀 코팅, 분무, 침지, 스크린 프린팅, 롤링, 페인팅, 프린팅, 잉크 젯 프린팅, 분배, 롤 투 롤 코팅, 증발 및/또는 증착에 의한 침적에 의해, 바람직하게는 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 임프린팅, 나노-임프린팅, 광패터닝, 롤 투 롤 코팅, 슬롯-다이 코팅, 및/또는 스크린-프린팅에 의해 표면에 적용된다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 추가로 예를 들어, UV 광과 같은 광 또는 본원에 기재된 열 처리에 의해 나노복합재 제형을 경화시키는 단계를 포함한다.

[0325] 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 코팅된 기판은 또한 본 개시내용의 신규 조성물이다. 일부 구현예에서, 본 개시내용은 또한 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 코팅된 기판을 포함하는 디바이스를 제공한다. 일부 구현예에서, 디바이스는 LED, 소형-LED, 마이크로LED, 유기 LED (OLED), 양자 LED (QLED), 터치 스크린, 디스플레이, 센서, CMOS 센서, 플렉시블 전자, 프린트된 전자, 증강 현실, 가상 현실, 혼합 현실, 도파관, 회절 격자 또는 태양 전지 디바이스이다. 일부 구현예에서, 상기 디바이스는 내부 광 추출 층으로서 렌즈 구조를 포함하는, 발광 다이오드 디바이스와 같은 디바이스이고, 상기 내부 광 추출 층은 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 코팅된 기판을 포함한다.

[0326] 필름 또는 코팅

[0327] 본 개시내용은 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 나노복합재 코팅 또는 필름을 제공하고 중합체 매트릭스, 경화제 및 캡핑된 나노결정의 혼합물을 포함하고, 상기 캡핑된 나노결정은 코팅 또는 필름의 중량을 기준으로 5% 초과 양으로 코팅 또는 필름에 존재한다.

[0328] 본 개시내용에서 나노복합재 코팅 또는 필름은 산화티탄 또는 산화지르코늄 및 산화티탄의 혼합물과 같은 금속 산화물의 나노결정을 포함할 수 있다.

[0329] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 두께 또는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 40 나노미터 내지 100 마이크로미터의 범위일 수 있다.

[0330] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용한 측정시 448 nm에서 1.60 내지 1.62 또는 1.62 내지 1.64, 1.64 내지 1.66 또는 1.66 내지 1.68, 1.68 내지 1.70, 또는 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 1.60 내지 1.62, 또는 1.62 내지 1.64, 1.64 내지 1.66, 또는 1.66 내지 1.68, 또는 1.68 내지 1.70, 또는 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있다.

[0331] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 3 nm 내지 10 nm, 또는 2 nm 내지 3 nm, 또는 1 nm 내지 2 nm, 또는 0.6 nm 내지 1 nm, 또는 0.1 nm 내지 0.6 nm의 평균 제곱근 (RMS) 표면 거칠기를 가질 수 있다. RMS 표면 거칠기는 5 마이크로 x 5 마이크로 정사각형 상에 원자력 현미경 (Atomic Force Microscopy) (AFM)을 사용하여 측정될 수 있다.

[0332] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 5 마이크로 두께 미만인 필름에 대해 99.9% 내지 99%, 또는 99% 내지 98%, 또는 98% 내지 97%, 또는 97% 내지 96%, 또는 96% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%의 높은 광학 (400 내지 800 nm) 투과율을 가질 수 있다.

- [0333] 본 개시내용에 따른 필름의 투과율은 퍼킨-엘머 UV-Vis 람다 850 분광광도계(Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850 spectrophotometer)를 사용한 측정시 정상 투과율일 수 있고, 상기 필름은 광학적으로 투명한 기관, 예를 들어, 융합된 실리카 또는 유리 기관 상에 코팅되고, 동일한 유형 및 두께의 블랭크 기관은 참조물로서 사용된다. 스펙트럼 내 잔물결은 입사광 및 반사광의 간섭 결과이고, 이것은 일반적으로 높은 필름 품질, 즉, 높은 부드러움, 높은 균일성 및 높은 투명성을 나타낸다.
- [0334] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 5 마이크론 미만인 필름에 대해 0.5% 미만 또는 0.5 내지 1.0% 미만의 퍼센트 헤이즈를 가질 수 있다. 본 개시내용에 따른 필름의 % 헤이즈는 헌터랩 비스타(HunterLab's Vista) 헤이즈 측정기를 사용하여 측정되고, 상기 필름은 광학적으로 투명한 기관, 예를 들어, 융합된 실리카 또는 유리 기관 상에 코팅된다.
- [0335] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 추가로 150 C 미만의 온도에서 열 안정성을 입증할 수 있다. 열 안정성은 공기, 질소에서 또는 진공 하에 가시적 관찰가능한 착색, 균열 또는 탈적층화 없이 5분 이상, 또는 10분 이상, 또는 30분 이상, 또는 60분 이상, 또는 120분 이상 동안 지정된 온도에서 나노복합재 코팅 또는 필름을 적용함으로써 측정될 수 있다.
- [0336] 열 안정성은 코팅 또는 필름을 진공 또는 질소 하에 120분 동안 150° C로 적용함으로써 측정될 수 있고, 400 nm에서 800 nm로의 광학 투과율의 평균 변화는 1 μ m 필름으로 정규화된 경우 5% 내지 10%, 또는 2% 내지 5% 또는 1% 내지 2%, 또는 0.1% 내지 1% 또는 .001% 내지 0.1%이다. 정규화는 투과율을 흡광도로 전환시키고, 상기 흡광도를 마이크로미터의 필름 두께로 나누고 이어서 상기 결과를 1 μ m 필름에 대한 투과율로 다시 전환시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0337] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 필름 내 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정의 양이 나노복합재 필름의 중량을 기준으로 10% 내지 20%, 또는 20% 내지 30%, 또는 30% 내지 40%, 또는 40% 내지 50%, 또는 50% 내지 60%, 또는 60% 내지 70%, 또는 70% 내지 75%, 또는 75% 내지 80%, 또는 80% 내지 85%, 또는 85% 내지 90%, 또는 90% 내지 93%이다.
- [0338] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 필름 내 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정의 양이 나노복합재 결합체의 중량을 기준으로 10% 내지 20%, 또는 20% 내지 30%, 또는 30% 내지 40%, 또는 40% 내지 50%, 또는 50% 내지 60%, 또는 60% 내지 70%, 또는 70% 내지 75%, 또는 75% 내지 80%, 또는 80% 내지 85%, 또는 85% 내지 90%, 또는 90% 내지 93%이다.
- [0339] 일부 구현예에서, 일부 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 포함하는 나노복합재 필름을 제공하고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 나노복합재의 중량을 기준으로 50% 초과, 예를 들어, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 또는 90% 초과, 예를 들어, 약 55%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 55 내지 90%, 약 60 내지 90%, 약 70 내지 90%의 양으로 존재한다. 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 임의의 것들일 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 상기 필름은 메틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 및 이들의 배합물로부터 선택되는 캡핑제로 본원에서 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 상기 캡핑제는 메틸트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, 상기 캡핑제는 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 캡핑제는 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란이다. 일부 구현예에서, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 예를 들어, TiO_2 나노결정을 캡핑하기 위해 사용되는 캡핑제 및 TiO_2 나노결정을 캡핑하는 것으로부터의 부산물이

유리되어 있거나 실질적으로 유리되어 있는, 실질적으로 순수 형태로 있다. 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 또한 본원에 기재된 임의의 것들, 예를 들어, 아크릴레이트, 에폭시, 또는 이소시아누레이트 화합물일 수 있다. 일부 바람직한 구현예에서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸} 이소시아누레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 벤질 메타크릴레이트 (BMA), 벤질 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (1 EO/OH) 메틸 에테르 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA, SR238B), 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 및 이들의 배합물로부터 선택될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 프로폭실레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 F 에톡실레이트 (2 EO/페놀) 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60), 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트, 아크릴산을 갖는 에스테르(OPPEOA), 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트 (SR-601), 바이페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트(SR-349), 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CN112C60) 및 이들의 배합물로부터 선택되고, 예를 들어, 상기 단량체, 올리고머 및/또는 중합체가 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트로부터 선택된다.

[0340] 본원에서 나노복합재 필름은 전형적으로 DLS를 사용하여 PGMEA 중 5% 나노결정 분산액으로서 측정되는 경우 TiO_2 나노결정의 평균 입자 크기가 1 내지 5 nm, 5 내지 10 nm, 10 내지 15 nm, 15 내지 20 nm, 20 내지 30 nm, 30 내지 40 nm 또는 40 내지 50 nm의 범위에 있고 바람직하게는 D9999가 100 nm 미만일 수 있다.

[0341] 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 필름은 1 마이크론의 두께를 갖는 필름의 % 투과율이 400 nm의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 500 nm의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 600 nm의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%이고, 800 nm의 파장에서 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 97% 초과, 98% 초과, 99% 초과, 예를 들어, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 약 99.5%, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 90 내지 99%임을 특징으로 할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 필름은 또한 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용한 측정시 448 nm에서 1.60 내지 1.62 또는 1.62 내지 1.64, 1.64 내지 1.66 또는 1.66 내지 1.68, 1.68 내지 1.70, 또는 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 1.60 내지 1.62, 또는 1.62 내지 1.64, 1.64 내지 1.66, 또는 1.66 내지 1.68, 또는 1.68 내지 1.70, 또는 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 필름은 또한 나노인덴테이션에 의한 측정시 50 MPa 초과, 100 MPa 초과 또는 200 MPa 초과, 또는 300 MPa 초과 또는 400 MPa 초과, 예를 들어, 약 55 MPa, 약 100 MPa, 약 200 MPa, 약 300 MPa, 약 400 MPa, 약 500 MPa, 또는 상기 언급된 값 사이의 임의의 범위, 예를 들어, 약 50 내지 500 MPa 또는 약 100 내지 400

MPa의 정도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 필름은 또한 1 마이크론의 두께를 갖는 필름의 % 흡광도가 적분구에 의한 측정시 450 nm의 파장에서 0.1% 미만, 0.05% 미만 또는 0.01% 미만임을 특징으로 할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 필름은 또한 5-마이크론 x 5-마이크론 면적에 대한 AFM에 의한 측정시 1 nm Ra 미만의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 필름은 또한 상기 나노복합재 필름의 헤이즈가 헤이즈측정기에 의한 측정시 0.1% 미만, 또는 0.2% 미만, 또는 0.3% 미만, 또는 0.4% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 1% 미만 (예를 들어, 약 0.01% 내지 약 0.1%, 약 0.1% 내지 약 0.2%, 약 0.1% 내지 약 0.5%, 약 0.2% 내지 약 0.5%, 또는 약 0.1% 내지 약 1%)이고 b*가 1 미만, 또는 0.5 미만 또는 0.1 미만 (예를 들어, 약 0.01 내지 약 0.1, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 0.2, 또는 약 0.1 내지 약 1)임을 특징으로 할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에서 나노복합재 필름은 또한 상기 나노복합재 필름의 헤이즈가 0.1% 미만, 또는 0.2% 미만, 또는 0.3% 미만, 또는 0.4% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 1% 미만이고, 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정이 필름 내 응집 없이 균일하게 분산되어 TEM, SEM 또는 EDX 이미지에 의한 균일한 입자 분포로 관찰시 균일한 RI 분포를 성취함을 특징으로 할 수 있다.

[0342] 본원에서 나노복합재 필름은 전형적으로 나노복합재 제형의 각각의 성분을 혼합하는 단계 및 임의로 상기 나노복합재 제형을 경화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합재 필름을 제공하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 용매 중에 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합재 필름을 제공하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 경화제 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합재 필름을 제공하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 상기 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정, 경화제 및 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 용매 중에 혼합하여 나노복합재 제형을 제공하는 단계, 및 임의로 나노복합재 제형을 경화시켜 나노복합재 필름을 제공하는 단계를 포함한다. 나노복합재 필름 제조에 대한 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 전형적으로 본원에 기재된 방법 중 어느 하나에 따라 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 부분적으로 캡핑된 TiO_2 나노결정은 본원에 기재된 방법 중 어느 하나에 따라 제조된 TiO_2 나노결정으로부터 제조될 수 있다.

[0343] 본원의 나노복합재 필름은 다양한 디바이스에서 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 본 개시내용은 본원의 임의의 나노복합재 필름을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 디바이스는 광전자 디바이스, 광전지 디바이스, 촉매 디바이스, 연료 전지, 배터리, 스마트 윈도우, 센서, CMOS 센서, LED, 소형-LED, 마이크로 LED, 유기 LED(OLED), 양자 LED (QLED), 터치 스크린, 디스플레이, 플렉시블 전자 디바이스, 프린트된 전자 디바이스, 센서, 증강 현실, 가상 현실, 혼합 현실, 도파관, 회절 격자 또는 태양 전지 디바이스이다. 일부 구현예에서, 상기 디바이스는 내부 광 추출 층으로서 렌즈 구조를 포함하는, 발광 다이오드 디바이스와 같은 디바이스이고, 상기 내부 광 추출 층은 본원의 임의의 나노복합재 필름을 포함한다.

[0344] 산란기 함유 나노복합재

[0345] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 두께 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 50 나노미터 내지 100 마이크로미터의 범위일 수 있다.

[0346] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 <5 μm 두께를 갖는 필름의 프리즘 커플러를 사용한 측정시 448 nm에서 1.60 내지 1.62 또는 1.62 내지 1.64, 1.64 내지 1.66 또는 1.66 내지 1.68, 또는 1.68 내지 1.70, 또는 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있고, 635 nm에서 1.60 내지 1.62, 또는 1.62 내지 1.64, 1.64 내지 1.66, 또는 1.66 내지 1.68, 또는 1.68 내지 1.70, 또는 1.70 내지 1.72, 또는 1.72 내지 1.74, 또는 1.76 내지 1.78, 또는 1.78 내지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있다.

지 1.80, 또는 1.80 내지 1.82, 또는 1.82 내지 1.84, 또는 1.84 내지 1.86, 또는 1.86 내지 1.88, 또는 1.88 내지 1.90, 또는 1.90 내지 1.92, 또는 1.92 내지 1.94, 또는 1.94 내지 1.96, 또는 1.96 내지 1.98, 또는 1.98 내지 2.00, 또는 2.00 내지 2.02, 또는 2.02 내지 2.04, 또는 2.04 내지 2.06, 또는 2.06 내지 2.08, 또는 2.08 내지 2.10의 굴절 지수를 가질 수 있다

[0347] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 적어도 1 내지 2 마이크로미터 두께의 필름이 5 내지 4 nm, 또는 4 내지 3 nm, 또는 3 내지 2 nm, 또는 2 내지 1 nm, 또는 1 내지 0.5 nm의 표면 거칠기를 갖는다.

[0348] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 400 nm의 파장에서 측정된 경우, 5 마이크로미터 두께 미만인 필름에 대해 99.99% 내지 99%, 또는 99% 내지 98%, 또는 98% 내지 97%, 또는 97% 내지 96%, 또는 96% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%의 정상 투과율을 가질 수 있다.

[0349] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 500 nm의 파장에서 측정된 경우, 5 마이크로미터 두께 미만인 필름에 대해 99.99% 내지 99%, 또는 99% 내지 98%, 또는 98% 내지 97%, 또는 97% 내지 96%, 또는 96% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%의 정상 투과율을 가질 수 있다.

[0350] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 600 nm의 파장에서 측정된 경우, 5 마이크로미터 두께 미만인 필름에 대해 99.99% 내지 99%, 또는 99% 내지 98%, 또는 98% 내지 97%, 또는 97% 내지 96%, 또는 96% 내지 95%, 또는 95% 내지 90%, 또는 90% 내지 85%, 또는 85% 내지 80%, 80% 내지 75%, 또는 75% 내지 70%, 또는 70% 내지 65%, 또는 65% 내지 60%, 또는 60% 내지 55%, 또는 55% 내지 50%, 또는 50% 내지 45%, 또는 45% 내지 40%, 또는 40% 내지 35%, 또는 35% 내지 30%, 또는 30% 내지 25%, 또는 25% 내지 20%, 또는 20% 내지 15%, 또는 15% 내지 10%의 정상 투과율을 가질 수 있다.

[0351] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 5 마이크로미터 미만인, 0.5 미만 또는 0.5 내지 1.0 % 또는 1.0 내지 10.0% 또는 10 내지 20% 또는 20 내지 30% 또는 30 내지 40% 또는 40 내지 50% 또는 50 내지 60% 또는 60 내지 70% 또는 70 내지 80% 또는 80 내지 90% 또는 90 내지 100% 필름의 퍼센트 헤이즈를 가질 수 있다. 본 개시내용에 따른 필름의 % 헤이즈는 HunterLab의 Vista 헤이즈측정기를 사용하여 측정된다.

[0352] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 추가로 150 C 미만의 온도에서 열 안정성을 입증할 수 있다. 열 안정성은 공기, 질소에서 또는 진공 하에 가시적 관찰가능한 착색, 균열 또는 탈적층화 없이 5분 이상, 또는 10분 이상, 또는 30분 이상, 또는 60분 이상, 또는 120분 이상 동안 지정된 온도에서 나노복합재 코팅 또는 필름을 적용함으로써 측정될 수 있다.

[0353] 열 안정성은 코팅 또는 필름을 진공 또는 질소 하에 120분 동안 150° C로 적용함으로써 측정될 수 있고, 400 nm에서 800 nm로의 광학 투과율의 평균 변화는 1 μm 필름으로 정규화된 경우 5% 내지 10%, 또는 2% 내지 5% 또는 1% 내지 2%, 또는 0.1% 내지 1% 또는 .001% 내지 0.1%이다. 정규화는 투과율을 흡광도로 전환시키고, 상기 흡광도를 마이크로미터의 필름 두께로 나누고 이어서 상기 결과를 1 μm 필름에 대한 투과율로 다시 전환시킴으로써 수행될 수 있다.

[0354] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 필름 내 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정의 양이 나노복합재 필름의 중량을 기준으로 10% 내지 20%, 또는 20% 내지 30%, 또는 30% 내지 40%, 또는 40% 내지 50%, 또는 50% 내지 60%, 또는 60% 내지 70%, 또는 70% 내지 75%, 또는 75% 내지 80%, 또는 80% 내지 85%, 또는 85%

내지 90%, 또는 90% 내지 93%이다.

[0355] 본원에 개시된 나노복합재 코팅의 필름 또는 산란기를 포함하는 본원에 기재된 제형을 사용한 나노복합재를 제조하는 본원에 개시된 방법을 사용하여 제조된 필름은 산란기 필름 내 적어도 부분적으로 캡핑된 나노결정의 양이 나노복합재 결합체의 중량을 기준으로 10% 내지 20%, 또는 20% 내지 30%, 또는 30% 내지 40%, 또는 40% 내지 50%, 또는 50% 내지 60%, 또는 60% 내지 70%, 또는 70% 내지 75%, 또는 75% 내지 80%, 또는 80% 내지 85%, 또는 85% 내지 90%, 또는 90% 내지 93%이다.

[0356] **디바이스**

[0357] 본 개시내용은 내부 광 추출 층을 포함하는 발광 다이오드 디바이스를 제공하고, 상기 내부 광 추출 층은 본 개시내용의 산란기의 존재 또는 부재 하에 높은 굴절 지수 나노복합재를 포함한다.

[0358] 본 개시내용은 추가로 활성 성분을 포함하는, 광전자 디바이스, 광전지 디바이스, 축매 디바이스, 연료 전지, 배터리, 스마트 윈도우, 센서, CMOS 센서, LED, 소형-LED, 마이크로 LED, 유기 LED(OLED), 양자 LED (QLED), 터치 스크린, 디스플레이, 플렉시블 전자 디바이스, 프린트된 전자 디바이스, 증강 현실, 가상 현실, 혼합 현실, 도파관, 회절 격자 또는 태양 전지 디바이스를 제공하고, 상기 활성 성분은 본 개시내용의 나노복합재를 포함하거나 함유한다.

[0359] 본 개시내용은 내부 광 추출 층으로서 렌즈 구조를 포함하는 발광 다이오드 디바이스를 제공하고, 상기 내부 광 추출 층은 본 개시내용의 높은 굴절 지수 나노복합재 코팅 또는 필름을 포함하고, 상기 렌즈 구조의 굴절 지수는 등급화될 수 있거나 구배 지수(gradient index) 프로필을 갖는다.

[0360] 하기는 본 개시내용의 구현예의 비제한적인 예시이다.

[0361] 실시예

[0362] **실시예 1**

[0363] 산화티탄 (TiO₂) 나노결정의 합성:

[0364] 1 내지 1500 nm 범위의 크기를 갖는 산화티탄 나노결정은 티타늄 (IV) 메톡사이드, 티타늄 (IV) 에톡사이드, 티타늄 (IV) 프로폭사이드, 티타늄(IV) 이소프로폭사이드, 티타늄 (IV) 부톡사이드, 또는 티타늄 (IV) 옥시아세틸아세토네이트와 같은 전구체로부터 제조될 수 있다. 티타늄 n-부톡사이드, 클로로트리이소프로폭시티타늄 (IV), 티타늄 n-프로폭사이드, 티타늄 (IV) 클로라이드, 티타늄 클로라이드 트리-n-부톡사이드, 또는 티타늄 디클로라이드 디에톡사이드는 유리하게 목적하는 최종 제품에 따라 전구체로서 사용될 것이다.

[0365] 예시적인 방법에서, 이에 제한되지 않지만 티타늄 n-부톡사이드, 티타늄 n-프로폭사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 또는 티타늄 에톡사이드와 같은 티타늄 알콕사이드 전구체는 시약으로서 작용하는 물과 벤질 알콜, 페놀, 올레일 알콜, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올, 테트라하이드로푸란, 에탄올, 메탄올, 아세토니트릴, 톨루엔, PGMEA, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 (PGPE), PGME, 2-메틸-1-프로판올, 또는 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 포함하는 용매 또는 용매의 혼합물과 혼합되고 오토클레이브 내에 밀봉된다. 반응 혼합물은 140 내지 300° C의 온도로 가열된다. 반응 혼합물이 세트 온도에 도달하면, 상기 온도는 부분적으로 용매 또는 용매 혼합물 및/또는 반응의 온도에 의존하여 20분 내지 24시간 범위의 시간 동안 유지된다. 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정은 유백색 현탁액으로서 수거된다.

[0366] 이어서 상기 유백색 현탁액을 수거하고 원심분리기용 병으로 옮겼다. 이어서 상기 현탁액을 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상등액을 따라 버리고 습윤 케이크를 원심분리기용 병의 바닥 상에 형성시켰다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량 대 중량의 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 상부로부터 따라 버렸다. 이어서 습윤 케이크를 250 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 1.857:1의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, m,p-에틸헥세틸 트리메톡시실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필] - 트리메톡시실란, 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 1-헥세닐트리메

톡시실란, 1-옥테닐트리메톡시실란, (페닐아미노메틸) 메틸디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란, N-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, 2-(3-트리메톡시실릴프로필티오)티오펜, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌 트리아민, 11-머캅토운데실트리메톡시실란, (2-디페닐포스포노) 에틸디메틸에톡시실란, 2-(디페닐포스포노) 에틸트리에톡시실란, 3-(디페닐포스포노) 프로필트리에톡시실란, 헵탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질 알콜, 페놀, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 올레일알콜, 도데실알콜, 옥타데칸올 및 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 옥탄산, 아세트산, 프로피온산, 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산, 올레산, 벤조산, 스테아르산, 트리플루오로아세트산, 바이페닐-4-카복실산, 2-(2-메톡시에톡시) 아세트산, 메타크릴산, 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, 2-머캅토에탄올, 2-(2-[2-(2-머캅토에톡시)에톡시]에톡시)에톡시 에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 1-옥탄티올, 나트륨 2,3-디머캅토프로판설포네이트 1수화물, 나트륨 도데실 설페이트, 도데실 포스포산, 옥틸포스포산, (11-머캅토운데실)포스포산, (11-(아크릴로일옥시)운데실)포스포산, 11-메타크릴로일옥시운데실포스포산, [2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸]포스포산 에틸 에스테르 또는 이들의 임의의 배합물과 같은 캡핑제를 반응 플라스크에 중량을 기준으로 1:5 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120° C로 가열하였다. 반응을 냉각시켰을 때, 모든 습윤 케이크를 용액 중에 분산시키고 용액은 연어 외관을 취했다.

[0367] 이어서 반응 혼합물을 세척하여 과량의 캡핑제 및 불순물을 제거하였다. 이어서 반응 혼합물을 2:1의 헵탄 대 반응 혼합물 비율의 중량 대 중량으로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 이어서 고체를 THF 중에 분산시켰다. 이어서 분산된 고체를 2:1의 헵탄 대 반응 혼합물 비율의 중량 대 중량으로 헵탄과 같은 반-용매 중에 다시 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 이어서 고체를 THF 중에 분산시켰다. 이어서 분산된 고체를 2:1의 헵탄 대 반응 혼합물 비율의 중량 대 중량으로 헵탄과 같은 반-용매 중에 다시 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 이어서 고체를 진공 오븐에 위치시켜 밤새 건조시켰다.

[0368] 건조된 고체를 PGMEA 중에 용매에 대한 고체의 1:1 비율로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0369] 실시예 2

[0370] 하나의 예에서, 산화티탄 나노결정은 오토클레이브 내 밀봉된 불활성 분위기에서 100 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 500 밀리몰의 물, 및 418 밀리리터의 벤질 알콜의 혼합물로부터 생성되었다. 반응 혼합물을 2° C/min의 가열 속도로 200° C로 가열하였다. 반응 혼합물이 200° C에 도달하면, 온도를 20 내지 60분 동안 유지시켰다. 오토클레이브를 실온으로 냉각시킨 후 합성된 바와 같은 TiO₂ 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0371] 이어서 상기 유백색 현탁액을 수거하고 원심분리기용 병으로 옮겼다. 이어서 상기 현탁액을 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 따라 버렸다. 이어서 수거된 습윤 케이크를 250 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 0.3:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 중량을 기준으로 1:10 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120° C에서 환류시켜 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0372] 상기 용액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 수득하였다.

[0373] 실시예 3

[0374] 하나의 예에서, 산화티탄 나노결정은 오토클레이브 내 밀봉된 불활성 분위기에서 100 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 500 밀리몰의 물, 및 418 밀리리터의 벤질 알콜의 혼합물로부터 생성되었다. 반응 혼합물을 2° C/min의 가열 속도로 225° C로 가열하였다. 반응 혼합물이 225° C에 도달하면, 온도를 20 내지 60분 동안 유지시켰다. 오토클레이브를 실온으로 냉각시킨 후 합성된 바와 같은 TiO₂ 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0375] 이어서 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상

등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 따라 버려 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 습윤 케이크를 250 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 0.3:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 2-[2-(2-메톡시에톡시) 에톡시] 아세트산을 중량을 기준으로 1:10 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 60℃로 가열하여 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0376] 상기 용액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 수득하였다.

[0377] 실시예 4

[0378] 하나의 예에서, 산화티탄 나노결정을 불활성 분위기에서 3400 밀리리터의 벤질 알콜과 혼합된 2583 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 6457 밀리몰의 물로부터 제조하였고 이를 2-갤런 Parr 반응기로 옮겼다. 반응 혼합물을 1 내지 2시간 동안 2° C/min의 가열 속도로 200 내지 225° C로 가열하였다. 반응의 압력은 50 내지 150 psi에 도달하였다. 반응을 종료하고 반응기를 실온으로 복귀시킨 후, 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0379] 이어서 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 따라 버려 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 1.857:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 중량을 기준으로 1:5 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 3-(아크릴로일옥시)프로필트리메톡시실란을 또한 중량을 기준으로 1:50 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120℃로 가열하여 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0380] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 이어서 수거된 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 이어서 수거된 고체를 THF 중에 분산시켰다. 이어서 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0381] 건조된 고체를 PGMEA 중에 중량을 기준으로 1:1 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0382] 실시예 5

[0383] 하나의 예에서, 산화티탄 나노결정을 불활성 분위기에서 3400 밀리리터의 벤질 알콜과 혼합된 2583 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 6457 밀리몰의 물로부터 제조하였고 이를 2-갤런 Parr 반응기로 옮겼다. 반응 혼합물을 1 내지 2시간 동안 2° C/min의 가열 속도로 200 내지 225° C로 가열하였다. 반응의 압력은 50 내지 150 psi에 도달하였다. 반응을 종료하고 반응기를 실온으로 복귀시킨 후, 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0384] 이어서 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 상부로부터 따라 버려 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 1.857:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 중량을 기준으로 1:5

비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 3-(아크릴로일옥시)프로필트리메톡시실란을 또한 중량을 기준으로 1:50 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120℃로 가열하여 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0385] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 이어서 수거된 고체를 THF 중에 분산시키고 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 이어서 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 이어서 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 다시 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0386] 건조된 고체를 PGMEA 중에 중량을 기준으로 1:0.43 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 65 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0387] 실시예 6

[0388] 또 다른 예에서, 879 g의 100% (w/w) 티타늄 (IV) n-부톡사이드를 불활성화된 2-갤런 Parr 반응기 중에 3550 g의 벤질 알콜 및 116.3 g의 물과 혼합하였다. 셋업을 질소 분위기와 같은 불활성 조건 하에 밀봉시켜 산소 오염을 차단하였다. 이어서 Parr 반응기를 600 rpm으로 교반하면서 200° C까지 가열하고 1시간 동안 상기 온도에서 유지시켰다. 반응 후, 반응기를 실온으로 냉각시키고 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0389] 이어서 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 상부로부터 따라 버려 습윤 케이크가 침강하도록 방지하였다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 1.857:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 중량을 기준으로 1:5 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 40분 동안 120℃로 가열하였다. 이어서 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 중량을 기준으로 1:3 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 추가로 30분 동안 120℃에서 가열시키고 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0390] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0391] 건조된 고체를 PGMEA 중에 중량을 기준으로 1:1 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0392] 실시예 7

[0393] 또 다른 예에서, 879 g의 100% (w/w) 티타늄 (IV) n-부톡사이드를 불활성화된 2-갤런 Parr 반응기 중에 3550 g의 벤질 알콜 및 116.3 g의 물과 혼합하였다. 셋업을 질소 분위기와 같은 불활성 조건 하에 밀봉시켜 산소 오염을 차단하였다. 이어서 Parr 반응기를 500 rpm으로 교반하면서 250° C로 가열하고 90분 동안 상기 온도에서 유지시켰다. 반응 후, 반응기를 실온으로 냉각시켰다. 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0394] 이어서 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상

등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크를 잔류시켰다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 따라 버려 습윤 케이크가 침강하도록 방치하였다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 1.857:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 중량을 기준으로 1:5 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 30분 동안 120℃로 가열하였다. 이어서 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 중량을 기준으로 4:5 비율의 캡핑제 대 습윤 케이크로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 추가로 30분 동안 120℃로 가열하였다. 이어서 물을 중량을 기준으로 1:20 비율의 물 대 습윤 케이크로 반응 혼합물에 첨가하였다. 상기 혼합물을 100℃에서 추가로 20분 동안 가열시켜 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0395] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0396] 건조된 고체를 DPGME 중에 중량을 기준으로 7:3 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 70 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0397] 실시예 8

[0398] 또 다른 예에서, 산화티탄 나노결정을 불활성 분위기에서 3400 밀리리터의 벤질 알콜과 혼합된 2583 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 6457 밀리몰의 물로부터 제조하였고 이를 2-갤런 Parr 반응기로 옮겼다. 반응 혼합물을 1시간 동안 2° C/min의 가열 속도로 200° C로 가열하였다. 반응의 압력은 50 내지 150 psi에 도달하였다. 반응을 종료하고 반응기를 실온으로 복귀시킨 후, 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0399] 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 이어서 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크가 침강하도록 방치하였다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 따라 버렸다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 1.857:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크에 대해 17 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120℃에서 가열시켜 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0400] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0401] 건조된 고체를 PGMEA 중에 1:1 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0402] 도 1에 나타낸 것은 10 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 캡핑된 산화티탄 나노결정의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다.

- [0403] 도 2에 나타난 것은 캡핑된 산화티탄 나노결정이 PGMEA 중에 5 중량%로 분산되어 있는 DLS 플롯이다. 상기 도면은 협소한 크기 분포를 갖는 11.260 나노미터의 평균 입자 크기를 보여주는 입자 크기에 대한 강도의 척도로서 DLS 플롯을 보여준다.
- [0404] 도 3에 나타난 것은 캡핑된 산화티탄 나노결정이 PGMEA 중에 5 중량%로 분산되어 있는 DLS 플롯이다. 상기 도면은 9.462 나노미터의 평균 입자 크기를 갖는 25 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 입자 크기에 대한 용적의 척도로서 DLS 플롯을 보여주고 용적에 의한 측정시 D9999는 24.90 나노미터이다.
- [0405] 도 4에 나타난 것은 1 cm 경로 길이의 큐벳에서 측정된 제형 중에 50 중량%의 캡핑된 나노결정의 광학 밀도 및 광학 투과율 스펙트럼이다. 측정은 참조물 또는 배경으로서 공기를 사용한 퍼킨 엘머 램다 850 분광광도계를 사용하여 수행한다. 도 4a는 각각 400 nm, 450 nm, 500 nm 및 650 nm에서 2.29, 0.927, 0.488 및 0.112의 광학 밀도를 보여준다. 도 4b는 각각 400 nm, 450 nm, 500 nm 및 650 nm에서 0.51%, 11.81%, 32.48% 및 77.12%의 % 투과율을 보여준다. 분산액은 보다 낮은 파장에서 보다 낮은 투과율을 갖고 파장이 증가함에 따라 증가한다.
- [0406] 분산액의 % 고체 및 % 무기물 함량은 TA 장비의 Q500 열 중량측정 분석기(TGA)를 사용하여 측정되고 도 5에 나타난다. 중량 퍼센트는 온도의 함수로서 측정되고, 200 C에서 49.99%의 고체의 중량 퍼센트 및 700 C에서 41.00%의 무기물 함량의 중량 퍼센트를 보여주고 유기물 함량은 17.98%임을 보여준다.
- [0407] 도 6에 나타난 것은 산화티탄 나노결정의 XRD 패턴이다. 산화티탄 나노결정의 XRD 패턴은 아나타제 상과 일치한다. 약 9 nm로 확장되는 선에서 추정된 입자 크기.
- [0408] 나노결정 분산액의 성질의 개요는 표 5에서 보고된다.
- [0409] 표 2는 TGA, DLS 및 UV 측정에 대한 초기, 1주 및 1개월 값을 보여주는 PGMEA 중에 50 중량%로 분산된 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란 캡핑된 산화티탄 나노결정을 포함하는 숙성 데이터를 보여준다.

표 2

	측정 시간표	초기	1 주 숙성	1 개월 숙성
TGA	% 고체	49.99	49.77	49.62
	% 무기물	41.00	40.89	40.68
	% 유기물	17.98	17.84	18.02
DLS	용적	9.462	9.300	9.556
	강도	11.260	11.170	10.840
	D9999	24.9	25.1	23.2
UV	OD400	2.29	2.28	2.30
	OD650	0.11	0.11	0.10

[0410]

[0411] 실시예 9

[0412] 또 다른 예에서, 산화티탄 나노결정을 불활성 분위기에서 3962 밀리리터의 벤질 알콜과 혼합된 1291 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 6457 밀리몰의 물로부터 제조하였고 이를 2-궤런 Parr 반응기로 옮겼다. 반응 혼합물을 1시간 동안 2° C/min의 가열 속도로 200° C로 가열하였다. 반응기의 압력은 반응 동안 50 내지 150 psi에 도달하였다. 반응을 종료하고 반응기를 실온으로 복귀시킨 후, 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0413] 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크가 침강하도록 방지하였다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준

으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 따라 버렸다. 이어서 수거된 습윤 케이크를 500 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 중량을 기준으로 1.857:1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크에 대해 17 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120℃로 가열하여 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0414] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0415] 건조된 고체를 PGMEA 중에 중량을 기준으로 1:1 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0416] 실시예 10

[0417] 또 다른 예에서, 산화티탄 나노결정을 불활성 분위기에서 3400 밀리리터의 벤질 알콜과 혼합된 2583 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 1291 밀리몰의 물로부터 제조하였고 이를 2-갤런 Parr 반응기로 옮겼다. 반응 혼합물을 4.25시간 동안 2° C/min의 가열 속도로 200° C로 가열하였다. 반응기의 압력은 반응 동안 50 내지 150 psi에 도달하였다. 반응을 종료하고 반응기를 실온으로 복귀시킨 후, 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0418] 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크가 침강하도록 방지하였다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 상부로부터 따라 버렸다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 1.857:1의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크에 대해 17 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120℃로 가열하여 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0419] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0420] 건조된 고체를 PGMEA 중에 1:1 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0421] 도 7에 나타난 것은 30 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 캡핑된 산화티탄 나노결정의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

[0422] 도 8에 나타난 것은 산화티탄 나노결정의 XRD 패턴이다. 산화티탄 나노결정의 XRD 패턴은 아나타제 상과 일치한다. 14.5 nm로 확장되는 선에서 추정된 입자 크기.

[0423] 도 9에 나타난 것은 캡핑된 산화티탄 나노결정이 PGMEA 중에 5 중량%로 분산되어 있는 DLS 플롯이다. 상기 도면은 44.73 나노미터의 평균 입자 크기를 갖는 130 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 입자 크기에 대한 강

도의 척도로서 DLS 플롯을 보여준다.

[0424] 도 10에 나타낸 것은 캡핑된 산화티탄 나노결정이 PGMEA 중에 5 중량%로 분산되어 있는 DLS 플롯이다. 상기 도면은 21.72 나노미터의 평균 입자 크기를 갖는 100 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 입자 크기에 대한 용적의 척도로서 DLS 플롯을 보여주고 용적에 의한 측정시 D9999는 123 나노미터이다.

[0425] 분산액의 % 고체 및 % 무기물 함량은 TA 장비의 Q500 열 중량측정 분석기(TGA)를 사용하여 측정되고 도 11에 나타난다. 중량 퍼센트는 온도의 함수로서 측정되고, 200 C에서 51.86%의 고체의 중량 퍼센트 및 700 C에서 46.36%의 무기물 함량의 중량 퍼센트를 보여주고 유기물 함량은 10.61%임을 보여준다.

[0426] 나노결정 분산액의 성질의 개요는 표 5에서 보고된다.

[0427] 실시예 11

[0428] 추가의 예에서, 산화티탄 나노결정을 표 1에 기재된 바와 같이 다양한 양의 성분 및 반응 조건을 사용하여 제조하였다. 879 g 내지 1758 g의 티타늄 (IV) 부톡사이드의 중량, 0 내지 116.3 g의 물의 중량 및 2636.7 g 내지 3550 g의 벤질 알콜의 중량을 불활성 분위기에서 혼합하고 2-갤런 Parr 반응기로 옮겼다. 반응 혼합물을 200 내지 300 C의 온도에서 2° C/min의 가열 속도로 1 내지 12시간의 지속 기간 동안 가열하였다. 반응의 압력은 50 내지 650 psi에 도달하였다. 반응을 종료하고 반응기를 실온으로 복귀시킨 후, 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0429] 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하였다. 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크가 침강하도록 방지하였다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 상부로부터 따라 버렸다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 1.857:1의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트리에틸렌옥시)프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크에 대해 17 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120°C로 가열하여 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0430] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0431] 건조된 고체를 PGMEA 중에 1:1 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

표 1

2-궤런 Parr 반응기에서 TiO₂ 나노결정을 합성하기 위해 사용되는 반응 조건

실험	시간	온도 C	티타늄(IV) 부톡사이드(g)	벤질 알콜 (g)	물 (g)
실험 1	1 hr	200	879	3550	23.3
실험 2	1 hr	250	879	3550	23.3
실험 3	1 hr	250	879	3550	116.3
실험 4	1 hr	300	879	3550	23.3
실험 5	3 hr	200	879	3550	116.3
실험 6	3 hr	200	879	3550	23.3
실험 7	1 hr	225	879	3550	14
실험 8	3 hr	200	879	3550	34.9
실험 9(실시에 10)	4.25 hr	200	879	3550	23.3
실험 10	12 hr	220	879	3550	9.3
실험 11	8 hr	220	1758	2636.7	69.8
실험 12	4.25 hr	200	879	3550	23.3
실험 13	1 hr	225	879	3550	9.3
실험 15	1 hr	225	879	3550	0

[0432]

[0433] 실시예 12:

[0434] 예시적 제형은 단량체에 대한 중량을 기준으로 용매로서 PGMEA, 아크릴 단량체, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA), 캡핑된 산화티탄 나노결정 (단량체에 대해 90 중량%), 4%의 Irgacure 184를 포함한다.

[0435] 상기 제형 중에 사용된 캡핑된 산화티탄 나노결정은 실시예 8에 기재된다. 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 중에 50 중량%의 캡핑된 산화티탄 나노결정은 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)와 나노결정 대 단량체의 9:1 비율로 혼합된다. 나노결정 및 PGMEA는 각각 제형 중에 50 중량%이다. 상기 혼합물은 1 내지 2시간 동안 25 내지 30 C 온도에서 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 교반하거나 볼텍싱함으로써 블렌딩하여 균일한 혼합물이 되도록 한다. Irgacure 184인 광개시제를 4 중량%의 단량체로 제형에 첨가하고 다시 20 내지 30 C의 온도에서 추가로 5 내지 30분 동안 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 실온에서 혼합하였다. 수득한 제형은 막 필터를 통해 여과되어 맑고 투명한 액체를 수득한다. 제형의 점도는 5 내지 6 cP이고, 이는 브룩필드 RVDV-II+PCP 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정된다.

[0436] 제형의 % 고체 및 % 무기물 함량은 TA 장비의 Q500 열 중량측정 분석기(TGA)를 사용하여 측정되고 도 12에 나타난다. 중량 퍼센트는 온도의 함수로서 측정되고, 200 C에서 50.46%의 고체의 중량 퍼센트 및 700 C에서 38.35%의 무기물 함량의 중량 퍼센트를 보여주고 유기물 함량은 24.00%임을 보여준다.

[0437] 도 13에 나타난 것은 1 cm 경로 길이의 큐벳에서 측정된 제형 중에 50 중량%의 캡핑된 나노결정의 광학 투과율 스펙트럼이다. 측정은 참조물 또는 배경으로서 공기를 사용한 퍼킨 엘머 램다 850 분광광도계를 사용하여 수행한다. 도면은 각각 400 nm, 450 nm, 500 nm 및 650 nm에서 0.002%, 0.28%, 15.50% 및 85.67%의 % 투과율을 보여준다. 상기 제형은 보다 낮은 파장에서 보다 낮은 투과율을 갖고 파장이 증가함에 따라 증가한다.

[0438] 상기 제형과 함께 나노복합재 코팅 또는 필름은 2.5 x 2.5-인치 (0.7 mm 두께) 소다 라임 유리 웨이퍼 상에 코팅된다. 유리 웨이퍼는 필름에 적용하기 전에 세정하여 오염물 및 분진을 제거한다. 2-마이크론 두께의 필름

은 1분 동안 4000 rpm으로 유리 웨이퍼 상에 스핀 코팅된다. 이것은 용매 기반 제형이기 때문에, 코팅된 필름은 1분 동안 핫 플레이트 상에서 100 C에서 초기 베이킹 프로세스에 의해 프로세싱되어 UV 노출 전 일부 용매를 제거한다. 상기 필름은 6 J/cm^2 에서 수은 'H' 전구와 함께 Dymax EC-5000 시스템을 사용하여 120초 동안 UV에 노출된다. 이어서 필름은 공기 하에 100 C에서 핫플레이트 상에 10분 후 베이킹에 적용하여 잔류 용매를 제거한다. 필름 두께는 Tencor P-2 표면 조면계를 사용하여 측정된다.

[0439] 9:1의 비율의 캡핑된 산화티탄 나노결정 대 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)를 포함하는 제형으로 생성된 2-마이크론 두께의 필름은 각각 448 nm 및 635 nm에서 1.943 및 1.881의 굴절 지수를 입증한다. 굴절 지수는 448 nm 및 635 nm 레이저 빔이 장착된 메트리콘 (Metritcon)의 2010/M 모델 프리즘 커플러를 사용하여 측정된다.

[0440] 제형으로 생성된 필름은 높은 선명도, 투명도 및 균일성을 입증한다. 필름은 HunterLab의 Vista 헤이즈측정기를 사용하여 측정된 약 0.14의 % 헤이즈 및 2.7의 황색도 수 b^* 를 갖는다. 낮은 헤이즈%는 필름의 높은 선명도를 의미한다.

[0441] 상기 제형으로 생성된 필름은 높은 광학 투과율을 입증한다. 도 14는 참조물 또는 배경으로서 블랭크 소다 라임 유리와 함께 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계에 의해 측정된, 제조된 바와 같은 필름의 광학 투과율을 보여준다. 필름의 두께는 약 2 마이크론이다. 상기 필름은 400 내지 800 nm의 파장에서 >80%의 광학 투과율, 450 내지 800 nm의 파장에서 >85%의 광학 투과율 및 550 내지 800 nm의 파장에서 >95%의 광학 투과율을 보여준다. 스펙트럼 내 잔물결은 입사광 및 반사광의 간섭 결과이고, 이것은 일반적으로 높은 필름 품질, 즉, 높은 부드러움, 높은 균일성 및 높은 투명성을 나타낸다.

[0442] 나노복합재 제형의 성질의 개요는 표 5에서 보고된다.

[0443] 실시예 13:

[0444] 또 다른 예시적 제형은 단량체에 대한 중량을 기준으로 용매로서 PGMEA, 아크릴 단량체, 마이페닐메틸 아크릴레이트 (Miramer M1192), 캡핑된 산화티탄 나노결정 (단량체에 대해 90 중량%), 4%의 Irgacure 819를 포함한다.

[0445] 상기 제형 중에 사용된 캡핑된 산화티탄 나노결정은 실시예 8에 기재된다. 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 중에 50 중량%의 캡핑된 산화티탄 나노결정은 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)와 나노결정 대 단량체의 9:1 비율로 혼합된다. 나노결정 및 PGMEA는 각각 제형 중에 50 중량%이다. 상기 혼합물은 1 내지 2시간 동안 25 내지 30 C 온도에서 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 교반하거나 볼텍싱함으로써 블렌딩하여 균일한 혼합물이 되도록 한다. Irgacure 819인 광개시제를 4 중량%의 단량체로 제형에 첨가하고 다시 20 내지 30 C의 온도에서 추가로 5 내지 30분 동안 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 실온에서 혼합하였다. 수득한 제형은 막 필터를 통해 여과되어 맑고 투명한 액체를 수득한다. 제형의 점도는 5 내지 6 cP이고, 이는 브룩필드 RVDV-II+PCP 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정된다.

[0446] 상기 제형과 함께 나노복합재 코팅 또는 필름은 2.5" (0.7 mm 두께) 소다 라임 유리 웨이퍼 상에 코팅된다. 유리 웨이퍼는 필름에 적용하기 전 내부 세정 과정에 따라 세정하여 오염물 및 분진을 제거한다. 1-마이크론 두께의 필름은 유리 웨이퍼 상에 1분 동안 3000 rpm으로 스핀 코팅된다. 이것은 용매 기반 제형이기 때문에, 코팅된 필름은 1분 동안 핫 플레이트 상에서 100 C에서 초기 베이킹 프로세스에 의해 프로세싱되어 UV 노출 전 일부 용매를 제거한다. 상기 필름은 2 J/cm^2 에서 Dymax BlueWave PrimeCure LED 경화 시스템(385 nm)을 사용하여 2초 동안 UV에 노출된다. 이어서 필름은 100 C에서 핫플레이트 상에 10분 후 베이킹에 적용하여 잔류 용매를 제거한다. 필름 두께는 Tencor P-2 표면 조면계를 사용하여 측정된다.

[0447] 약 1-마이크론 두께의 필름에 대해, 이것은 메트리콘의 2010/M 모델을 사용한 측정시 각각 448 nm 및 635 nm에서 1.928 및 1.897의 굴절 지수를 입증한다.

[0448] 실시예 14:

[0449] 또 다른 예시적 제형은 단량체에 대한 중량을 기준으로 용매로서 DPGME, 아크릴 단량체, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA), 캡핑된 산화티탄 나노결정 (단량체에 대해 90 중량%), 20%의 Irgacure 819를 포함한다.

[0450] 상기 제형 중에 사용된 캡핑된 산화티탄 나노결정은 실시예 5에 기재된다. 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르

아세테이트 (PGMEA) 중에 50 중량%의 캡핑된 산화티탄 나노결정은 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)와 나노결정 대 단량체의 9:1 비율로 혼합된다. 나노결정 및 PGMEA는 각각 제형 중에 50 중량%이다. 상기 혼합물은 1 내지 2시간 동안 25 내지 30 C 온도에서 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 교반하거나 볼텍싱함으로써 블렌딩하여 균일한 혼합물이 되도록 한다. Irgacure 819인 광개시제를 20 중량%의 단량체로 제형에 첨가하고 다시 20 내지 30 C의 온도에서 추가로 5 내지 30분 동안 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 실온에서 혼합하였다. 수득한 제형은 막 필터를 통해 여과되어 맑고 투명한 액체를 수득한다. 제형의 점도는 5 내지 6 cP이고, 이는 브룩필드 RVDV-II+PCP 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정된다.

[0451] 상기 제형과 함께 나노복합재 코팅 또는 필름은 2.5 x 2.5-인치 (0.7 mm 두께) 소다 라임 유리 웨이퍼 상에 코팅된다. 유리 웨이퍼는 필름에 적용하기 전 내부 세정 과정에 따라 세정하여 오염물 및 분진을 제거한다. 1 내지 2-마이크론 두께의 필름은 유리 웨이퍼 상에 1분 동안 2000 내지 4000 rpm으로 스핀 코팅된다. 이것은 용매 기반 제형이기 때문에, 코팅된 필름은 5분 동안 50 C에 이어서 핫 플레이트 상에서 1분 동안 100 C에서 초기 베이킹 프로세스에 의해 프로세싱되어 UV 노출 전 일부 용매를 제거한다. 이어서 상기 필름은 4 J/cm²에서 Dymax BlueWave PrimeCure LED 경화 시스템(385 nm)을 사용하여 30초 동안 385 nm LED에 노출된다. 이어서 필름은 130 C에서 핫플레이트 상에 10분 후 베이킹에 적용하여 잔류 용매를 제거한다. 필름 두께는 Tencor P-2 표면 조면계를 사용하여 측정된다.

[0452] 9:1의 비율의 캡핑된 산화티탄 나노결정 대 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)를 포함하는 제형으로 생성된 2-마이크론 두께의 필름은 각각 448 nm 및 635 nm에서 1.994 및 1.935의 굴절 지수를 입증한다. 굴절 지수는 448 nm 및 635 nm 레이저 빔이 장착된 메트릭온 (Metritcon)의 2010/M 모델 프리즘 커플러를 사용하여 측정된다.

[0453] 제형으로 생성된 1-마이크론 두께의 필름은 높은 선명도, 투명도 및 균일성을 입증한다. 필름은 HunterLab의 Vista 헤이즈측정기를 사용하여 측정된 약 0.13의 % 헤이즈 및 2.7의 황색도 수 b*를 갖는다. 낮은 헤이즈%는 필름의 높은 선명도를 의미한다.

[0454] 상기 제형으로 생성된 필름은 높은 광학 투과율을 입증한다. 도 15는 참조물 또는 배경으로서 블랭크 소다 라임 유리와 함께 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계에 의해 측정된, 제조된 바와 같은 (실선) 필름의 광학 투과율을 보여준다. 필름의 두께는 약 1 마이크론이다. 상기 필름은 375 내지 800 nm의 파장에서 >85%의 광학 투과율 및 500 내지 800 nm의 파장에서 >95%의 광학 투과율을 보여준다. 스펙트럼 내 잔물결은 입사광 및 반사광의 간섭 결과이고, 이것은 일반적으로 높은 필름 품질, 즉, 높은 부드러움, 높은 균일성 및 높은 투명성을 나타낸다.

[0455] 추가로, 필름의 열 안정성을 2시간 동안 진공 하에 150 C의 온도에서 필름을 가열하여 시험하였다. 필름의 어떠한 탈적층 또는 균열도 열 처리시 관찰되지 않지만 상기 필름은 약간 황색 색조를 가졌다. 도 15는 150 C 처리 후 제조된 바와 같은 필름 (실선)의 광학 투과율을 보여준다. % 투과율에서의 변화는 400 nm에서 3% 미만이다. 열 처리 전 및 후의 필름은 375 내지 800 nm의 파장에서 >85%의 광학 투과율 및 500 내지 800 nm의 파장에서 >95%의 광학 투과율을 보여준다.

[0456] 나노복합재 필름의 광학 성질의 개요는 표 6에서 보고된다.

[0457] **실시예 15:**

[0458] 예시적 제형은 용매로서 DPGME, 아크릴 단량체, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA), 캡핑된 산화티탄 나노결정 (단량체에 대해 90 중량%), 단량체에 대한 중량을 기준으로 4 내지 32%의 Irgacure 819, 산란기로서 이산화티탄 (200 내지 400 nm) 나노입자, 및 계면활성제인 Solsperse 41000을 포함한다.

[0459] 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA), Solsperse-41000 및 이산화티탄 분말 (산란기 입자)은 2시간 동안 20 내지 30 C의 온도에서 500 rpm으로 높은 전단 혼합 기술을 사용하여 용매 디(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 (DPGME) 중에 혼합된다. 1000 내지 2000 cP의 점도 범위를 갖는 수득한 이산화티탄 단량체 페이스트는 용매로서 DPGME와 함께 실시예 5에 기재된 50 중량%의 캡핑된 이산화티탄 나노결정과 혼합되고 다시 25 내지 30 C 온도에서 2시간 동안 높은 전단 혼합을 사용하여 혼합된다.

[0460] 혼합 프로세스 말기에, 100 내지 120 cPs 범위의 점도의 백색 유동가능한 반고체 페이스트를 수득한다. 점도는 브룩필드 RVDV-II+PCP 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정된다. 페이스트의 점도는 다양한 코팅 침적 방법을 위해 DPGME 용매의 첨가로 조정될 수 있다.

- [0461] 산란기 나노복합재 코팅 또는 필름은 2.5" (0.7 mm 두께) 소다 라임 유리 웨이퍼 상에 코팅된다. 유리 웨이퍼는 필름에 적용하기 전 내부 세정 과정에 따라 세정하여 오염물 및 분진을 제거한다. 1-마이크론 두께의 필름은 유리 웨이퍼 상에 1분 동안 4000 rpm으로 스핀 코팅된다. 이것은 용매 기반 제형이기 때문에, 코팅된 필름은 5분 동안 50 C에 이어서 핫 플레이트 상에서 1분 동안 100 C에서 초기 베이킹 프로세스에 의해 프로세싱되어 UV 노출 전 일부 용매를 제거한다. 이어서 상기 필름은 4 J/cm²에서 Dymax BlueWave PrimeCure LED 경화 시스템(385 nm)을 사용하여 30초 동안 385 nm LED에 노출된다. 이어서 필름은 130 C에서 핫플레이트 상에 10분 후 베이킹에 적용하여 잔류 용매를 제거한다. 필름 두께는 Tencor P-2 표면 조면계를 사용하여 측정된다.
- [0462] 상기 제형으로 생성된 1-마이크론 두께의 필름은 HunterLab의 Vista 헤이즈측정기를 사용하여 측정된 약 57의 % 헤이즈 및 약 13의 황색도 수 b*를 입증한다. % 헤이즈 및 b*는 필름 내 산란기의 크기 및 농도에 의존한다.
- [0463] 상기 제형으로 생성된 필름은 높은 광학 투과율을 입증한다. 도 16은 참조물 또는 배경으로서 블랭크 소다 라임 유리와 함께 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계에 의해 측정된, 제조된 바와 같은 필름 (실선)의 광학 투과율을 보여준다. 필름의 두께는 약 1 마이크론이다. 필름은 350 내지 800 nm의 파장에서 >10%의 광학 투과율 및 550 내지 800 nm의 파장에서 >20%의 광학 투과율을 보여준다.
- [0464] 추가로, 필름의 열 안정성을 2시간 동안 진공 하에 150 C의 온도에서 필름을 가열하여 시험하였다. 필름의 어떠한 탈적층 또는 균열도 열 처리시 관찰되지 않지만 상기 필름은 약간 황색 색조를 가졌다. 도 16은 150 C 처리 후 제조된 바와 같은 필름 (실선)의 광학 투과율을 보여준다. % 투과율에서의 변화는 400 nm에서 3% 미만이다. 열 처리 전 및 후의 필름은 375 내지 800 nm의 파장에서 >10%의 광학 투과율 및 500 내지 800 nm의 파장에서 >20%의 광학 투과율을 보여준다.
- [0465] 나노복합재 제형의 광학 성질의 개요는 표 6에서 보고된다.
- [0466] **실시예 16:**
- [0467] 예시적 제형은 단량체에 대한 중량을 기준으로 용매로서 PGMEA, 아크릴 단량체, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA), 캡핑된 산화티탄 나노결정 (단량체에 대해 90 중량%), 4%의 Irgacure 819를 포함한다.
- [0468] 상기 제형 중에 사용된 캡핑된 산화티탄 나노결정은 실시예 10에 기재된다. 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 중에 50 중량%의 캡핑된 산화티탄 나노결정은 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)와 나노결정 대 단량체의 9:1 비율로 혼합된다. 나노결정 및 PGMEA는 각각 제형 중에 50 중량%이다. 상기 혼합물은 1 내지 2시간 동안 25 내지 30 C 온도에서 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 교반하거나 볼텍싱함으로써 블렌딩하여 균일한 혼합물이 되도록 한다. Irgacure 819인 광개시제를 4 중량%의 단량체로 제형에 첨가하고 다시 20 내지 30 C의 온도에서 추가로 5 내지 30분 동안 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 실온에서 혼합하였다. 수득한 제형은 막 필터를 통해 여과되어 맑고 투명한 액체를 수득한다. 제형의 점도는 5 내지 6 cP이고, 이는 브룩필드 RVDV-II+PCP 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정된다.
- [0469] 제형의 % 고체 및 % 무기물 함량은 TA 장비의 Q500 열 중량측정 분석기(TGA)를 사용하여 측정되고 도 17에 나타난다. 중량 퍼센트는 온도의 함수로서 측정되고, 200 C에서 53.20%의 고체의 중량 퍼센트 및 700 C에서 43.57%의 무기물 함량의 중량 퍼센트를 보여주고 유기물 함량은 18.10%임을 보여준다.
- [0470] 상기 제형과 함께 나노복합재 코팅 또는 필름은 2.5 x 2.5-인치 (0.7 mm 두께) 소다 라임 유리 웨이퍼 상에 코팅된다. 유리 웨이퍼는 필름에 적용하기 전에 세정하여 오염물 및 분진을 제거한다. 2-마이크론 두께의 필름은 1분 동안 4000 rpm으로 유리 웨이퍼 상에 스핀 코팅된다. 이것은 용매 기반 제형이기 때문에, 코팅된 필름은 1분 동안 핫 플레이트 상에서 100 C에서 초기 베이킹 프로세스에 의해 프로세싱되어 UV 노출 전 일부 용매를 제거한다. 상기 필름은 6 J/cm²에서 수은 'H' 전구와 함께 Dymax EC-5000 시스템을 사용하여 120초 동안 UV에 노출된다. 이어서 필름은 공기 하에 100 C에서 핫플레이트 상에 10분 후 베이킹에 적용하여 잔류 용매를 제거한다. 필름 두께는 Tencor P-2 표면 조면계를 사용하여 측정된다.
- [0471] 9:1의 비율의 캡핑된 산화티탄 나노결정 대 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)를 포함하는 제형으로 생성된 2-마이크론 두께의 필름은 각각 448 nm 및 635 nm에서 2.0779 및 1.9857의 굴절 지수를 입증한다. 굴절 지수는 448 nm 및 635 nm 레이저 빔이 장착된 메트리콘 (Metritcon)의 2010/M 모델 프리즘 커플러를 사용하여 측정된다.

[0472] 제형으로 생성된 필름은 높은 선명도, 투명도 및 균일성을 입증한다. 필름은 HunterLab의 Vista 헤이즈측정기를 사용하여 측정된 약 0.11의 % 헤이즈 및 2.15의 황색도 수 b*를 갖는다. 낮은 헤이즈%는 필름의 높은 선명도를 의미한다.

[0473] 상기 제형으로 생성된 필름은 높은 광학 투과율을 입증한다. 도 18은 참조물 또는 배경으로서 블랭크 소다 라임 유리와 함께 퍼킨 엘머 램다 850 분광광도계에 의해 측정된, 제조된 바와 같은 필름의 광학 투과율을 보여준다. 필름의 두께는 약 2 마이크론이다. 상기 필름은 400 내지 800 nm의 파장에서 >80%의 광학 투과율, 450 내지 800 nm의 파장에서 >85%의 광학 투과율 및 550 내지 800 nm의 파장에서 >95%의 광학 투과율을 보여준다. 스펙트럼 내 잔물결은 입사광 및 반사광의 간섭 결과이고, 이것은 일반적으로 높은 필름 품질, 즉, 높은 부드러움, 높은 균일성 및 높은 투명성을 나타낸다.

[0474] 나노복합재 제형 및 나노복합재 필름의 성질의 개요는 표 5 및 표 6에서 보고된다.

[0475] 실시예 17:

[0476] 또 다른 예시적 제형은 단량체에 대한 중량을 기준으로 용매로서 PGMEA, 아크릴 단량체, 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA), 캡핑된 산화티탄 나노결정 및 캡핑된 산화자르코늄 나노결정의 혼합물 (단량체에 대해 총 나노결정의 90 중량%), 4%의 Irgacure 184를 포함한다.

[0477] 상기 제형 중에 사용된 PGMEA에서 캡핑된 산화티탄 및 캡핑된 산화자르코늄 나노결정의 총 50중량% 나노결정 혼합물의 분산액 성질은 표 3에 기재되어 있다. 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 중에 50 중량%의 캡핑된 나노결정은 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)와 나노결정 대 단량체의 9:1 비율로 혼합된다. 나노결정 및 PGMEA는 각각 제형 중에 50 중량%이다. 상기 혼합물은 1 내지 2시간 동안 25 내지 30 C 온도에서 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 교반하거나 볼텍싱함으로써 블렌딩하여 균일한 혼합물이 되도록 한다. Irgacure 184인 광개시제를 4 중량%의 단량체로 제형에 첨가하고 다시 20 내지 30 C의 온도에서 추가로 5 내지 30분 동안 자기 교반기를 사용하여 교반 플레이트 상에서 실온에서 혼합하였다. 수득한 제형은 막 필터를 통해 여과되어 맑고 투명한 액체를 수득한다. 제형의 점도는 5 내지 6 cP 이고, 이는 브룩필드 RVDV-II+PCP 콘 및 플레이트 점도측정기로 측정된다.

표 3

ZrO ₂ :TiO ₂ 비율	DLS			TGA			UV	
	용적	강도	D9999	% 고체	% 무기물	% 유기물	OD400	OD650
100-0	8.005	8.911	17.8	50.39	42.64	15.38	0.37	0.04
90-10	9.348	11.69	27.6	50.29	42.39	15.71	0.85	0.09
80-20	10.26	13	32.5	50.25	42.29	15.84	1.13	0.1
70-30	11.6	13.19	28.1	50.17	42.05	16.18	1.35	0.1
60-40	11.71	13.85	31.8	50.24	42.09	16.22	1.61	0.11
50-50	11.72	14.16	31.8	49.85	41.77	16.21	1.82	0.11
40-60	12.15	14.37	31.9	49.52	41.34	16.52	2.01	0.12
30-70	11.98	13.49	27.8	49.33	41.03	16.83	2.18	0.12
20-80	9.077	12.7	27.1	49.49	40.83	17.5	2.35	0.12
10-90	10.19	11.97	26.5	48.95	40.53	17.2	2.5	0.11
0-100	9.601	10.99	23.5	48.75	40.05	17.85	2.76	0.14

[0478]

[0479] 상기 제형과 함께 나노복합재 코팅 또는 필름은 2.5 x 2.5-인치 (0.7 mm 두께) 소다 라임 유리 웨이퍼 상에 코팅된다. 유리 웨이퍼는 필름에 적용하기 전에 세정하여 오염물 및 분진을 제거한다. 2-마이크론 두께의 필름

은 1분 동안 4000 rpm으로 유리 웨이퍼 상에 스핀 코팅된다. 이것은 용매 기반 제형이기 때문에, 코팅된 필름은 1분 동안 핫 플레이트 상에서 100 C에서 초기 베이킹 프로세스에 의해 프로세싱되어 UV 노출 전 일부 용매를 제거한다. 상기 필름은 6 J/cm²에서 수은 'H' 전구와 함께 Dymax EC-5000 시스템을 사용하여 120초 동안 UV에 노출된다. 이어서 필름은 공기 하에 100 C에서 핫플레이트 상에 10분 후 베이킹에 적용하여 잔류 용매를 제거한다. 필름 두께는 Tencor P-2 표면 조면계를 사용하여 측정된다.

[0480] 표 4에 나타낸 것은 상이한 비율의 캡핑된 산화지르코늄 대 캡핑된 산화티탄 나노결정으로 제조된 나노복합재 필름의 광학 성질의 개요이다. 9:1의 비율의 캡핑된 나노결정 대 단량체인 비스페놀 A 글리세롤레이트 디메타크릴레이트 (BisGMA)를 포함하는 혼합된 나노결정 제형으로 생성된 2-마이크론 두께의 필름은 각각 448 nm 및 635 nm에서 1.797 내지 1.939 및 1.765 내지 1.889 범위의 굴절 지수를 입증한다. 굴절 지수는 448 nm 및 635 nm 레이저 빔이 장착된 메트리콘 (Metritcon)의 2010/M 모델 프리즘 커플러를 사용하여 측정된다.

표 4

ZrO ₂ :TiO ₂ 비율	% 투과율 Film@350nm	% 투과율 Film@400nm	% 투과율 Film@650nm	448nm에서 굴절 지수	635nm에서 굴절 지수	b*	% 헤이즈
100:0	94.2	98.0	98.2	1.797	1.765	0.62	0.16
90:10	91.6	96.0	96.8	1.815	1.783	0.75	0.07
80:20	85.9	97.0	96.4	1.836	1.796	1.10	0.34
70:30	80.3	93.8	98.6	1.857	1.809	1.47	0.16
60:40	76.8	95.6	97.4	1.870	1.819	1.45	0.25
50:50	70.9	94.1	98.6	1.884	1.828	1.57	0.28
40:60	68.0	93.9	97.2	1.901	1.843	1.48	0.10
30:70	59.8	92.8	98.3	1.911	1.852	2.04	0.16
20:80	54.3	91.7	96.8	1.921	1.866	2.12	0.08
10:90	49.7	91.6	96.8	1.931	1.889	2.42	0.15
0:100	41.0	91.1	97.4	1.939	1.889	2.65	0.13

[0481] 혼합된 나노결정 제형으로 생성된 필름은 높은 선명도, 투명도 및 균일성을 입증한다. 상기 필름은 HunterLab의 Vista 헤이즈측정기를 사용하여 측정된 0.07 내지 0.28 범위의 % 헤이즈 및 0.62 내지 2.7 범위의 황색도 수 b*를 갖는다.

[0483] 상기 제형으로 생성된 필름은 높은 광학 투과율을 입증한다. 도 19는 참조물 또는 배경으로서 블랭크 소다 라임 유리와 함께 퍼킨 엘머 람다 850 분광광도계에 의해 측정된, 제조된 바와 같은 필름의 광학 투과율을 보여준다. 필름의 두께는 약 2 마이크론이다. 상기 필름은 375 내지 800 nm의 파장에서 >85%의 광학 투과율, 400 내지 800 nm의 파장에서 >90%의 광학 투과율 및 450 내지 800 nm의 파장에서 >95%의 광학 투과율을 보여준다. 스펙트럼 내 잔물결은 입사광 및 반사광의 간섭 결과이고, 이것은 일반적으로 높은 필름 품질, 즉, 높은 부드러움, 높은 균일성 및 높은 투명성을 나타낸다.

[0484] 실시예 18

[0485] 또 다른 예에서, 산화티탄 나노결정을 불활성 분위기에서 3400 밀리리터의 벤질 알콜과 혼합된 2583 밀리몰의 티타늄 (IV) 부톡사이드, 2583 밀리몰의 물로부터 제조하였고 이를 2-갤런 Parr 반응기로 옮겼다. 반응 혼합물을 3시간 동안 2° C/min의 가열 속도로 205° C로 가열하고 700 RPM으로 교반하였다. 반응기의 압력은 반응 동안 50 내지 65 psi에 도달하였다. 반응을 종료하고 반응기를 실온으로 복귀시킨 후, 합성된 바와 같은 산화티탄 나노결정의 유백색 용액을 수거하였다.

[0486] 상기 유백색 현탁액을 원심분리기용 병으로 옮기고 5분 동안 4500 rpm으로 원심분리하였다. 상등액을 따라 버려, 원심분리기용 병의 바닥에 습윤 케이크가 침강하도록 방치하였다. 이어서 상기 습윤 케이크를 중량을 기준으로 2.75 대 1 비율의 용매 대 습윤 케이크로 PGMEA로 세정하고 격렬하게 진탕시켰다. 이어서 상기 현탁액을 다시 5분 동안 1500 rpm으로 원심분리하고, 수득한 현탁액을 상부로부터 따라 버렸다. 이어서 습윤 케이크를 3000 ml의 환저 플라스크로 옮겼다. PGMEA는 1.857:1의 용매 대 습윤 케이크로 첨가하였다. 이어서 메톡시(트

리에틸렌옥시) 프로필트리메톡시실란을 습윤 케이크에 대해 17 중량%로 반응 플라스크에 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 1시간 동안 120℃로 가열하여 이 즉시 투명한 분산액이 수득되었다. 이어서 반응 혼합물을 추가 프로세싱을 위해 실온으로 냉각시켰다.

[0487] 캡핑된 나노결정을 세척하여 과량의 캡핑제 및 다른 부산물을 제거하기 위해 정제하였다. 캡핑된 나노결정은 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 반응 혼합물로부터 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 다시 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매 중에 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하였다. 수득한 상등액을 따라 버렸다. 고체를 다시 THF 중에 분산시켰다. 분산된 고체를 중량을 기준으로 2:1 비율의 헵탄 대 반응 혼합물로 헵탄과 같은 반-용매를 사용하여 세 번째로 침전시켰다. 상기 침전물을 10분 동안 4500 rpm으로 원심분리하여 수거하고 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0488] 건조된 고체를 PGMEA 중에 1:1 비율의 고체 대 용매로 재분산시켜 50 중량%의 로딩된 분산액을 생성시켰다. 수득한 분산액을 0.45 마이크론에 이어서 0.2-마이크론 PTFE 필터를 통해 여과시켰다.

[0489] 도 20에 나타난 것은 15 나노미터 미만의 입자 크기를 보여주는 캡핑된 산화티탄 나노결정의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

[0490] 도 21에 나타난 것은 산화티탄 나노결정의 XRD 패턴이다. 산화티탄 나노결정의 XRD 패턴은 아나타제 상과 일치한다. 12.1 nm로 확장되는 선에서 추정된 입자 크기.

[0491] 49.2의 D9999를 갖는 협소한 크기 분포는 DLS에 의해 관찰된다. 도 22에 나타난 것은 캡핑된 산화티탄 나노결정이 PGMEA 중에 5 중량%로 분산되어 있는 DLS 플롯이다. 상기 도면은 21.85 나노미터의 평균 입자 크기인, 입자 크기에 대한 강도의 척도로서 DLS 플롯을 보여준다.

[0492] 도 23에 나타난 것은 캡핑된 산화티탄 나노결정이 PGMEA 중에 5 중량%로 분산되어 있는 DLS 플롯이다. 상기 도면은 17.91 나노미터의 평균 입자 크기를 보여주는 입자 크기에 대한 용적의 척도로서 DLS 플롯을 보여준다.

[0493] 분산액의 % 고체 및 % 무기물 함량은 TA 장비의 Q500 열 중량측정 분석기(TGA)를 사용하여 측정되고 도 24에 나타난다. 중량 퍼센트는 온도의 함수로서 측정되고, 200 C에서 49.03%의 고체의 중량 퍼센트 및 700 C에서 43.75%의 무기물 함량의 중량 퍼센트를 보여주고 유기물 함량은 10.77%임을 보여준다.

[0494] 표 5는 다양한 실시예에 기재된 나노결정 분산액 및 제형의 성질의 개요이다.

표 5

		DLS에 의한 측정시 평균 입자 크기, nm			UV-Vis 분광광도계에 의한 측정시 PGMEA 중에 50% 분산액의 % 투과율				TGA 측정		
		강도	용적	D9999	400 nm	450 nm	500nm	650 nm	200°C에서 % 고체	700°C에서 % 무기물	유기물 함량 %
실시예 1	분산액	11.26	9.46	24.90	0.51	11.81	32.48	77.12	49.99	41.00	17.98
실시예 10	분산액	44.73	21.72	123					51.86	46.36	10.61
실시예 12	제형				0.002	0.28	15.5	85.67	50.46	38.35	24
실시예 16	제형								53.20	43.75	18.10
실시예 18	분산액	21.85	17.91	49.2					49.03	43.75	10.77

[0495]

[0496] 표 6은 다양한 실시예에 기재된 나노복합재 필름의 광학 성질의 개요이다.

표 6

	나노복합재 의 두께	프리즘 커플러에 의해 측정된 굴절 지수		% 헤이즈	UV-Vis 분광광도계에 의한 측정시 나노복합재의 % 투과율			
		448 nm	635 nm		400 nm	500 nm	600 nm	800 nm
실시예 12	2-마이크론	1.943	1.881	0.14	81.85	91.49	92.92	93.03
실시예 13	1-마이크론	1.928	1.897					
실시예 14	2-마이크론	1.994	1.934	0.13	83.22	89.36	91.85	94.77
실시예 15	1-마이크론			57	7.56	20.22	36.2	61.38
실시예 16	2-마이크론	2.0779	1.9857	0.11	81.55	89.55	91.22	91.44

[0497]

[0498]

개요 및 요약 부분은 본 발명자(들)에 의해 고려된 바와 같은 본 발명의 하나 이상의 구현예를 제시하지만 모든 예시적인 구현예를 제시할 수 없고, 따라서 어떠한 방식으로든 본 발명 및 첨부된 청구항을 제한하려는 의도는 아니다.

[0499]

본 발명은 특정 기능 및 이들의 관계의 수행을 설명하는 기능적 빌딩 블록의 보조와 함께 상기 기재되었다. 이들 기능적 빌딩 블록의 경계는 본 기재의 편의를 위해 임의로 본원에서 정의되었다. 또 다른 경계는 특정 기능 및 이들의 관계가 적당히 수행되는 한 정의될 수 있다.

[0500]

속으로서 기재된 본 발명의 양상에 대하여, 모든 개별적 종은 개별적으로 본 발명의 별도의 양상으로 고려된다. 본 발명의 양상이 구성을 “포함하는” 으로서 기재된 경우, 구현예는 또한 구성 “으로 이루어진” 또는 “으로 필수적으로 이루어진” 으로서 고려된다.

[0501]

본원에 사용된 바와 같은, 본 발명과 관련된 양을 수식하는 용어 “약”은 예를 들어, 통상적인 시험 및 취급을 통해; 상기 시험 및 취급에서의 우연한 실수를 통해; 본 발명에 사용된 성분들의 제조, 공급원 또는 순도에서의 차이 등을 통해 일어날 수 있는 수치적 양에서의 변화를 언급한다. 본원에 사용된 바와 같은, 특정 값의 “약”은 또한 특정 값을 포함하고, 예를 들어, 약 10%는 10%를 포함한다. 용어 “약”이 수식되는지에 상관없이, 특허청구범위는 언급된 양의 등가물을 포함한다. 하나의 구현예에서, 용어 “약”은 보고된 수치 값의 20% 이내를 의미한다.

[0502]

특정 구현예의 이전의 기재는 다른 사람들이 과도한 실험 없이 매우 완전하게 당업자의 기술 내 지식을 적용함으로써 상기 특정 구현예를 다양한 적용을 위해 용이하게 변형시키고/시키거나 적응시킬 수 있는 본 발명의 일반 성질을 밝히고 본 발명의 일반 개념으로부터 벗어나지 않을 것이다. 따라서, 상기 적응 및 변형은 본원에 제공된 교시 및 가이드를 기준으로 개시된 구현예의 등가물의 의미 및 범위 내에 있는 것으로 의도된다. 본원의 문장 또는 용어는 기재를 위한 것이지 제한하는 것이 아님을 이해해야 하고 본 명세서의 용어 또는 문장은 교시 및 가이드 측면에서 당업자에 의해 해석되어야 한다.

[0503]

본 발명의 폭과 범위는 상술된 임의의 예시적인 구현예에 의해 제한되지 않아야 한다.

[0504]

본원에 기재된 모든 다양한 양상, 구현예 및 옵션은 임의의 및 모든 변형으로 조합될 수 있다.

[0505]

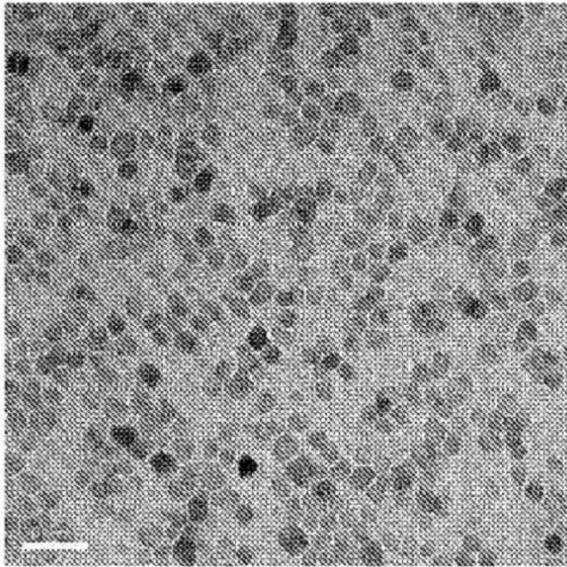
하기 응용의 각각의 내용은 이의 전문이 본원에 참조로 인용된다: 1) 2018년 11월 20일자로 출원된 미국 가출원 제62/769,696호; 2) 2019년 8월 28일자로 출원된 미국 가출원 제62/892,610호, 및 3) 미국 가출원 제 62/769,696호 및 제62/892,610호의 우선권을 주장하는 2019년 11월 20일자로 출원된 “SOLVENT-FREE FORMULATIONS AND NANOCOMPOSITES”란 발명의 명칭의 국제 출원 번호 _____.

[0506]

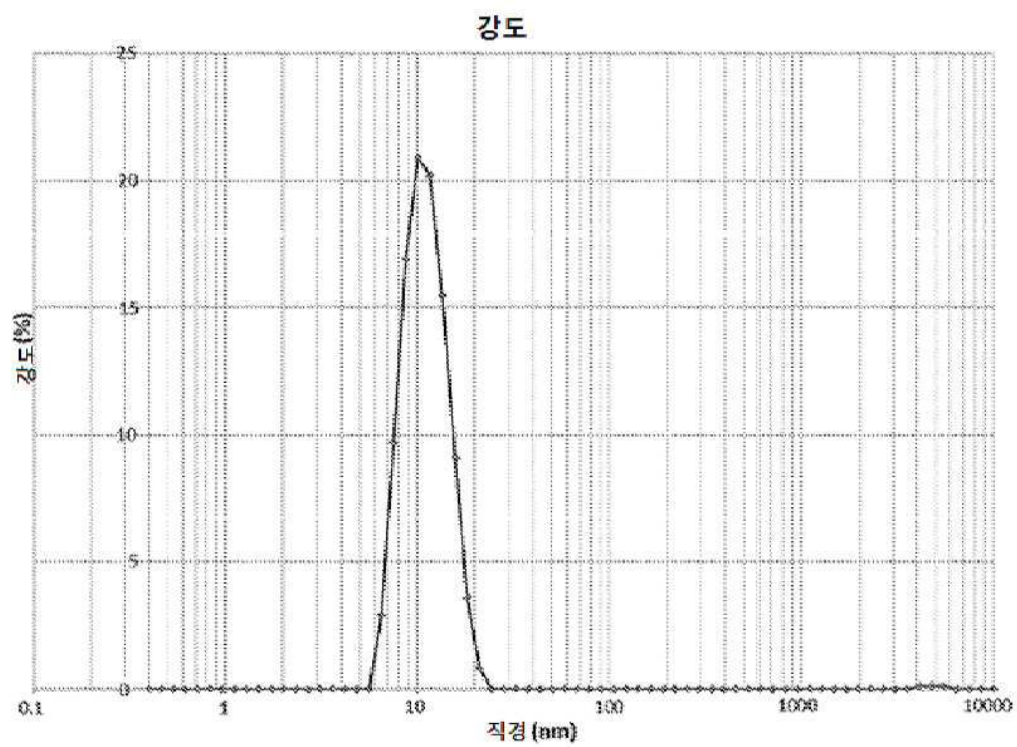
본 명세서에 언급된 모든 공보, 특허 및 특허 출원은 각각의 개별 공보, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 및 개별적으로 참조로 인용된 것으로 표시된 것과 동일한 정도로 본원에 참조로 인용된다. 상기 문헌에서 용어의 임의의 의미 또는 정의가 참조로 인용된 문헌에서 동일한 용어의 임의의 의미 또는 정의와 모순되는 정도로, 상기 문헌에서 상기 용어에 할당된 의미 또는 정의가 지배한다.

도면

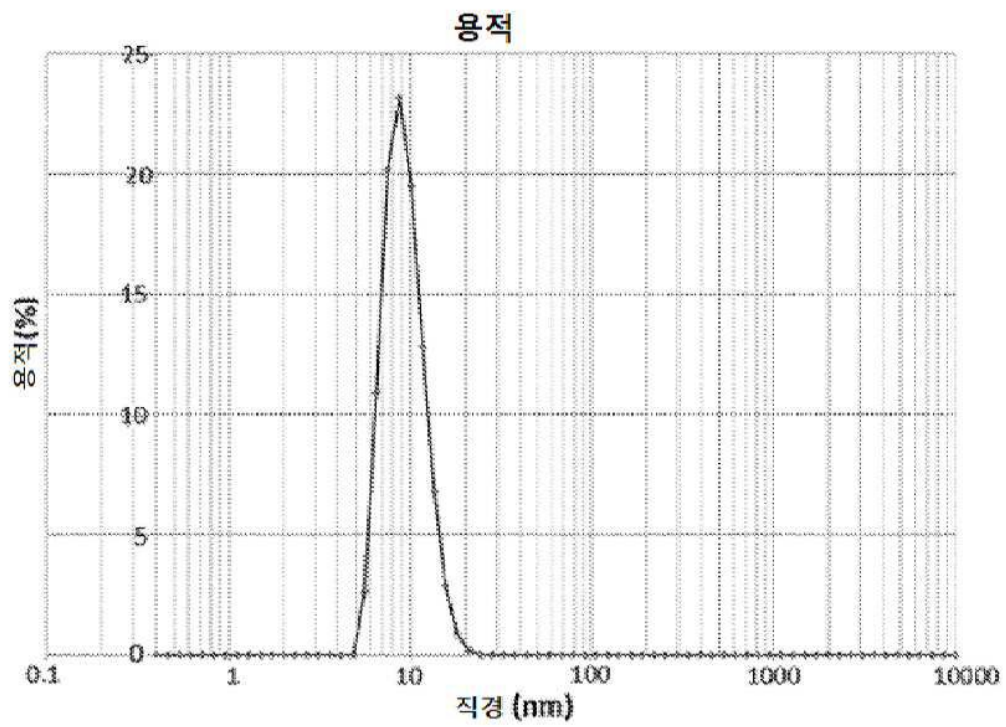
도면1



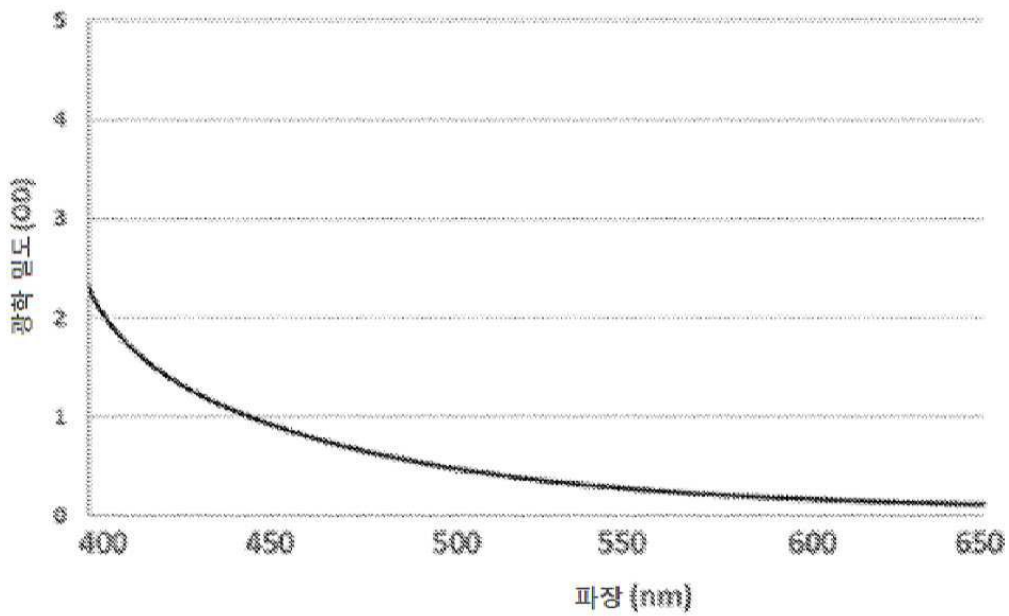
도면2



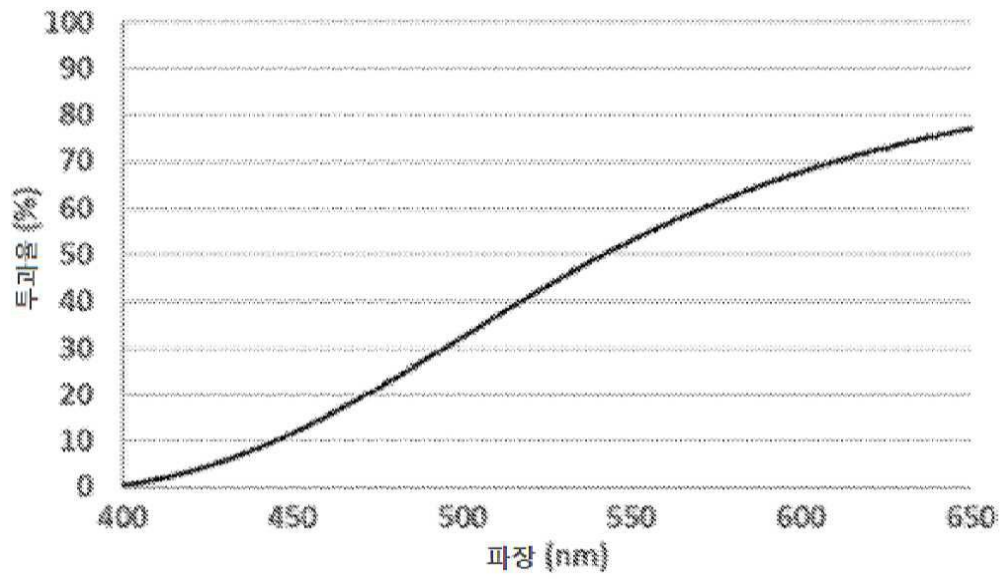
도면3



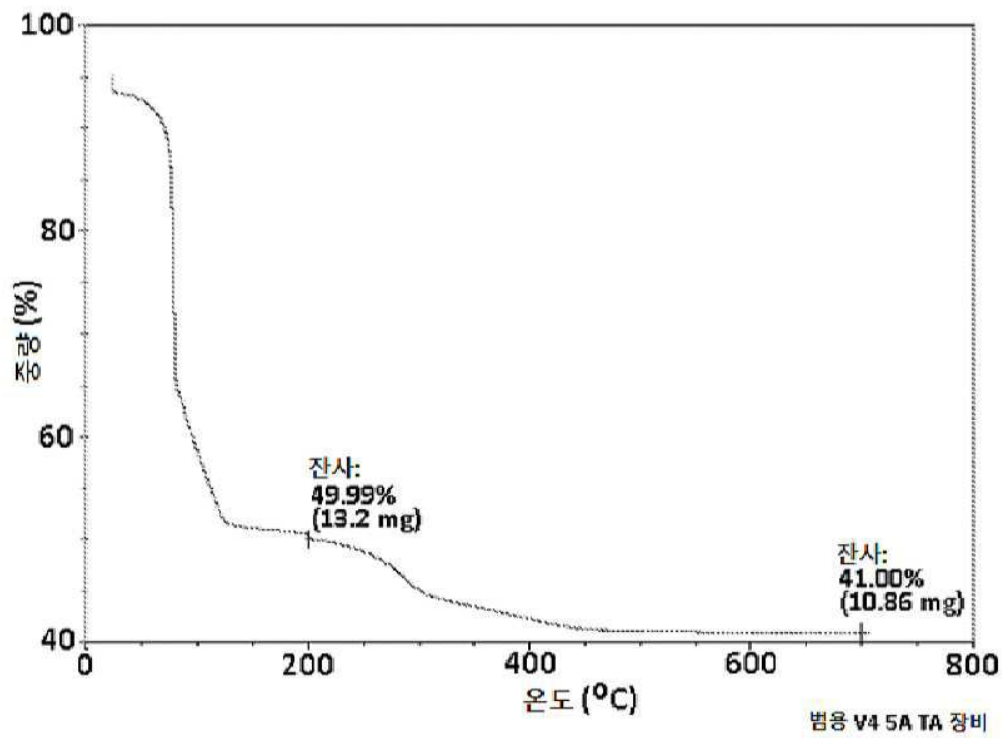
도면4a



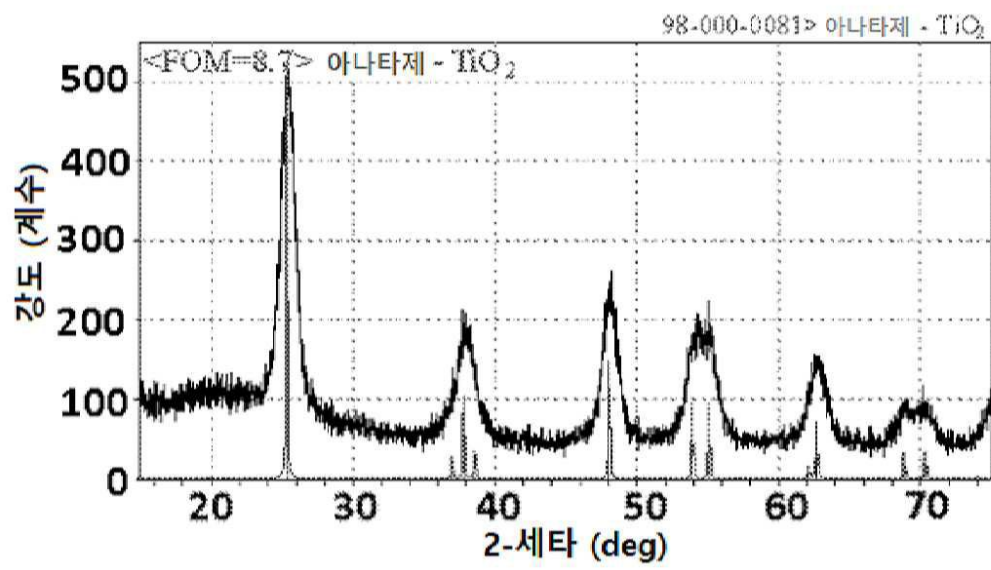
도면4b



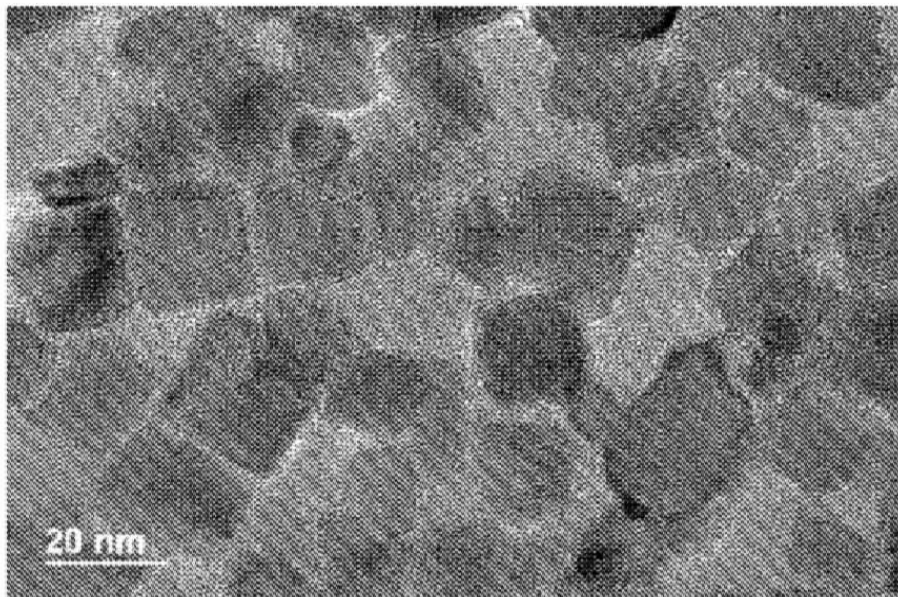
도면5



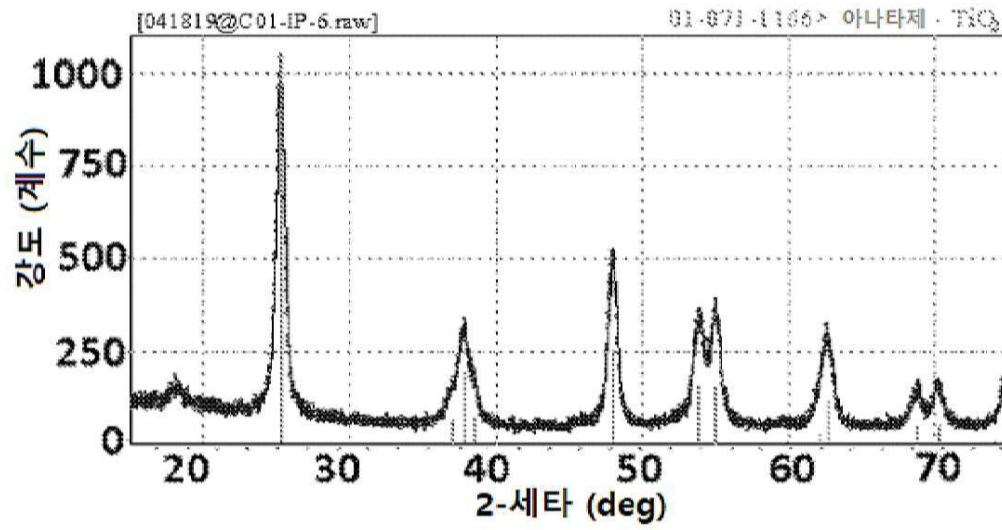
도면6



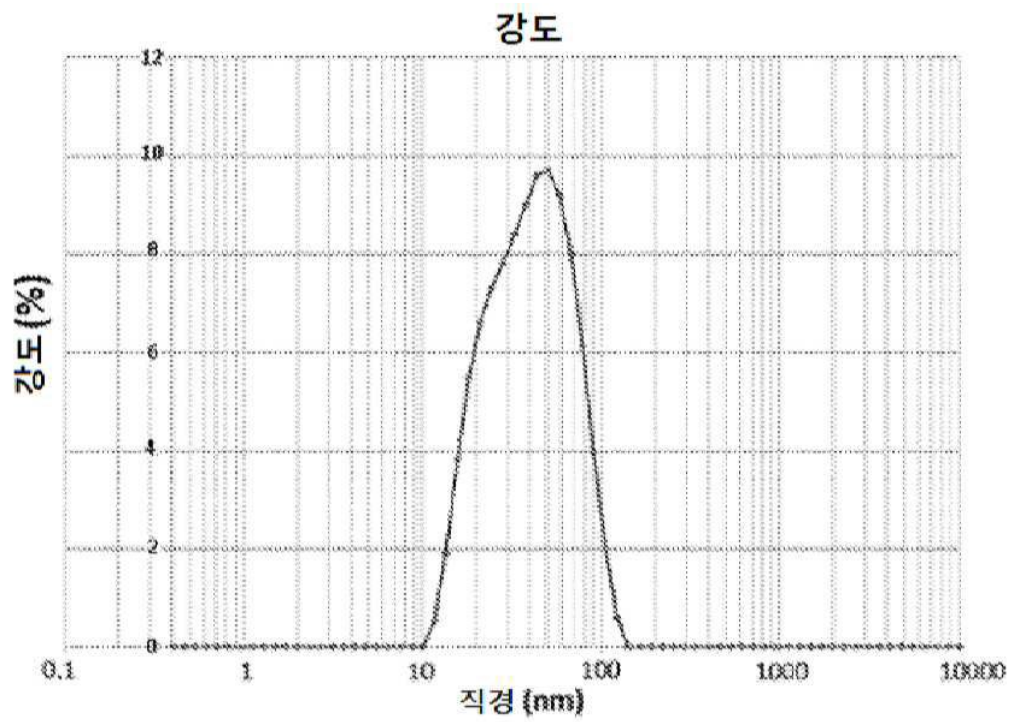
도면7



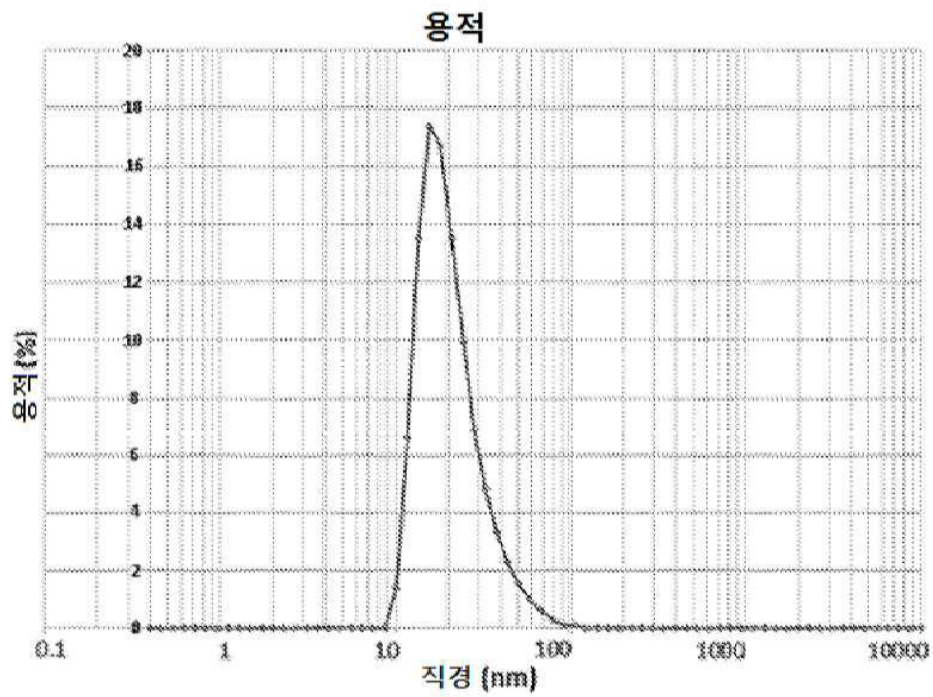
도면8



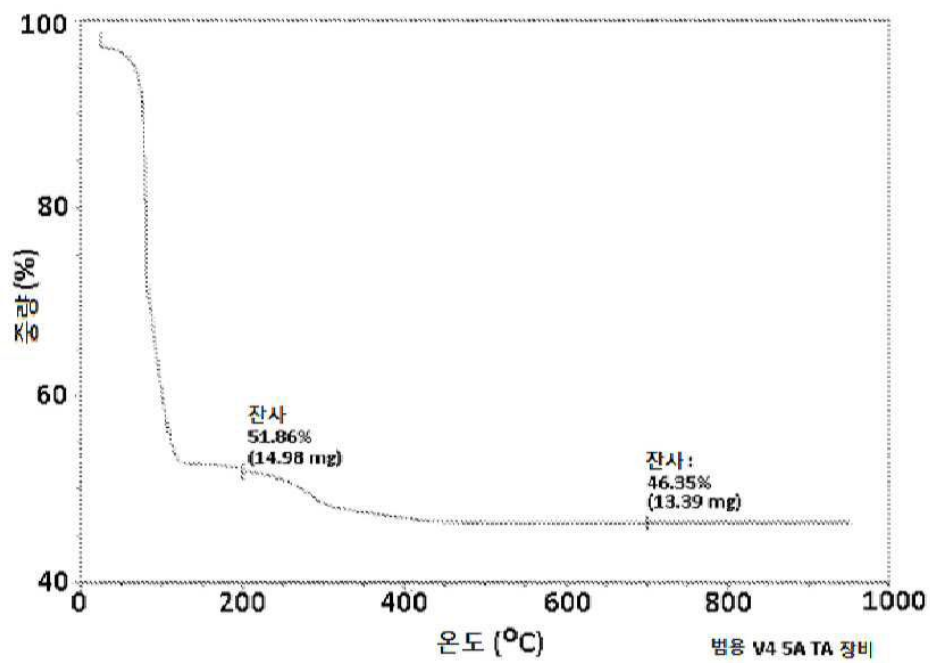
도면9



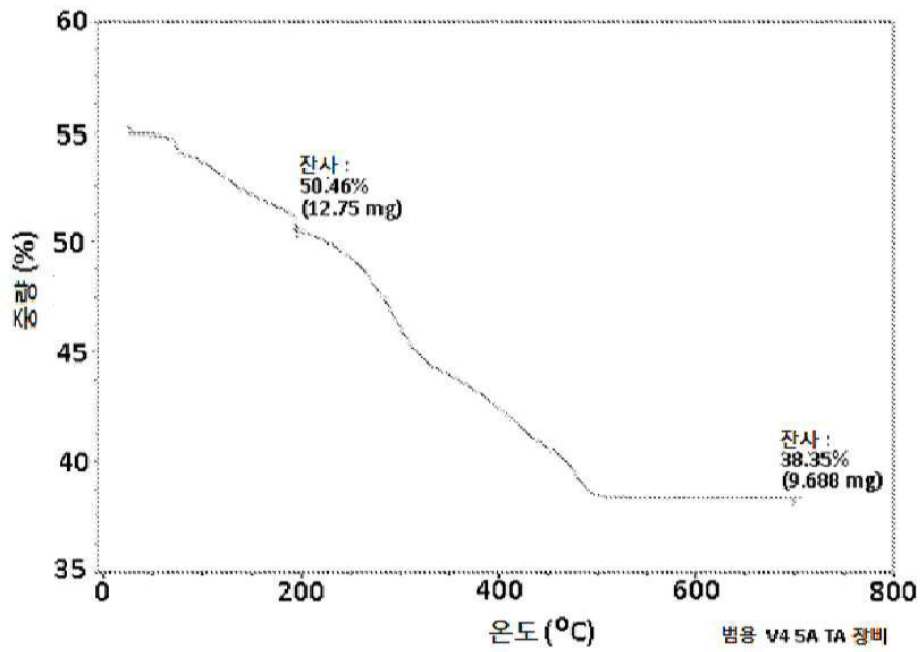
도면10



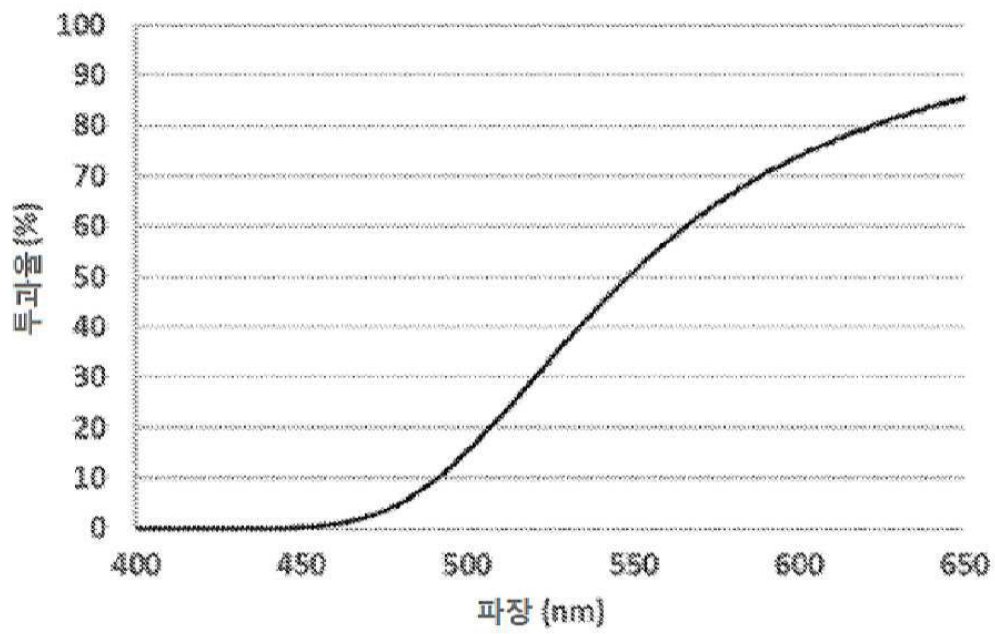
도면11



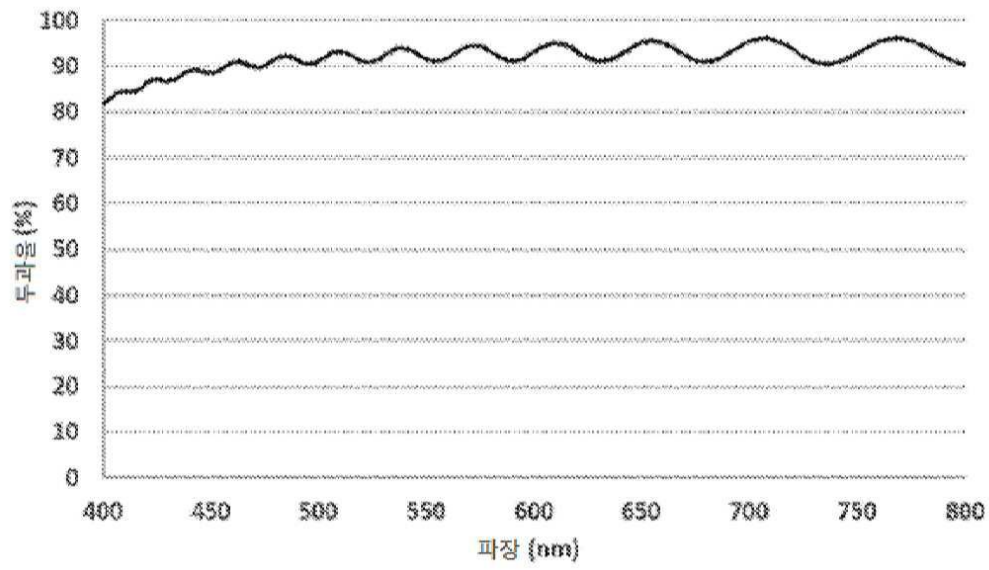
도면12



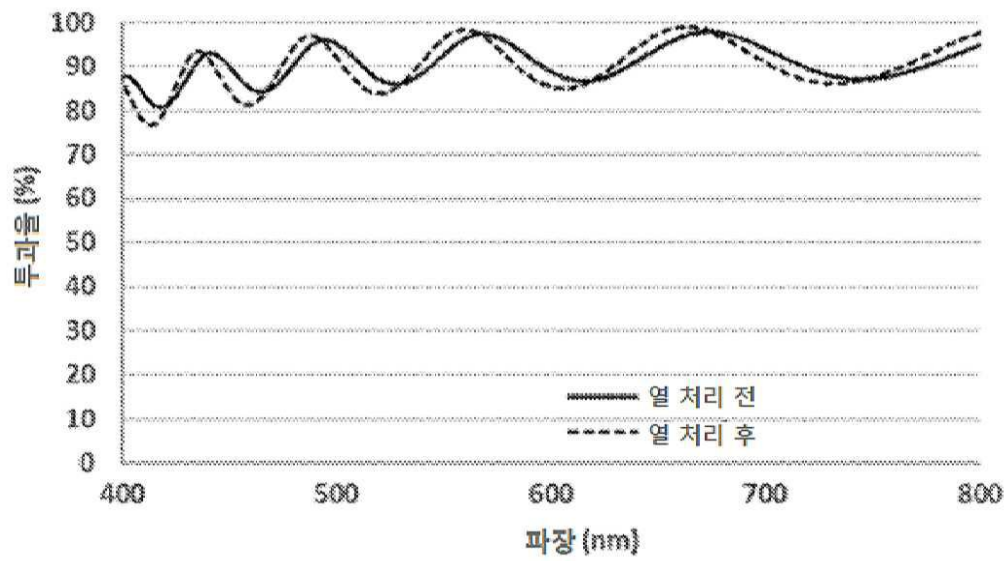
도면13



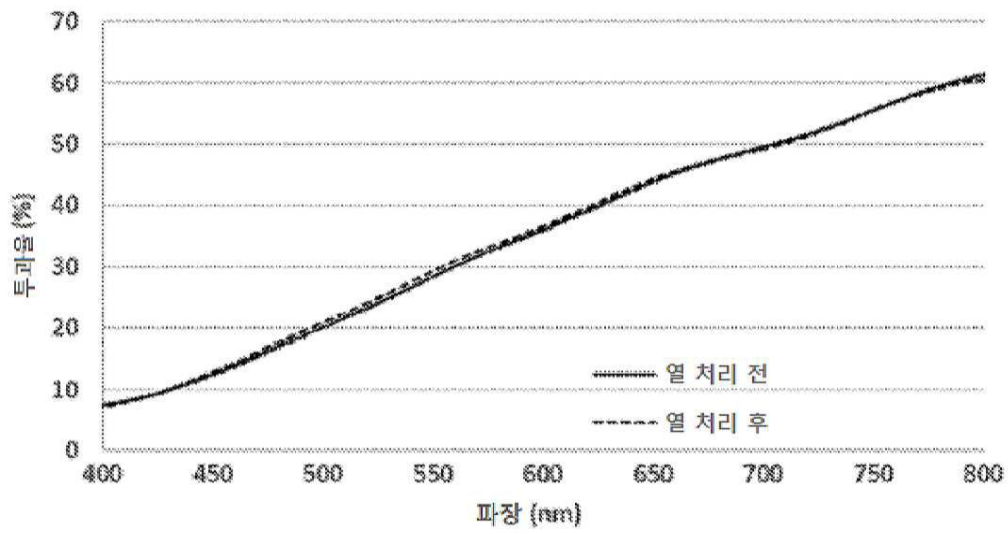
도면14



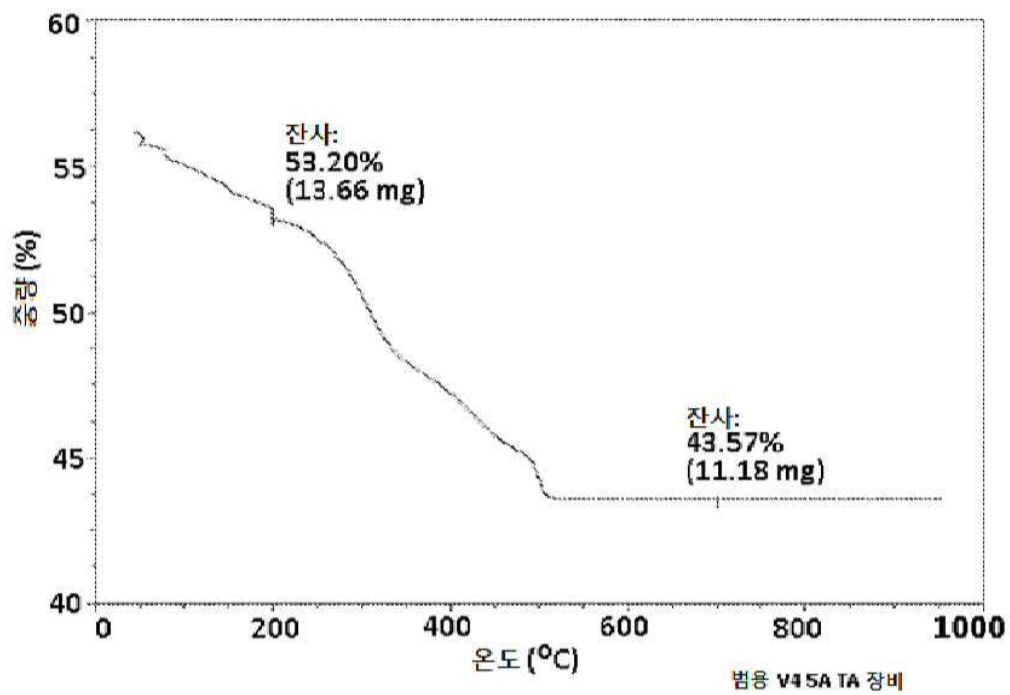
도면15



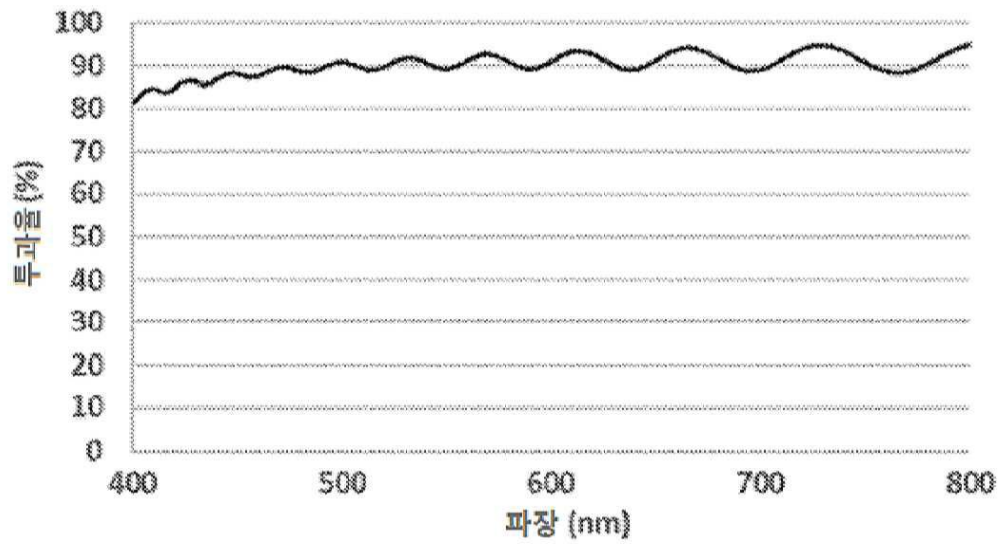
도면16



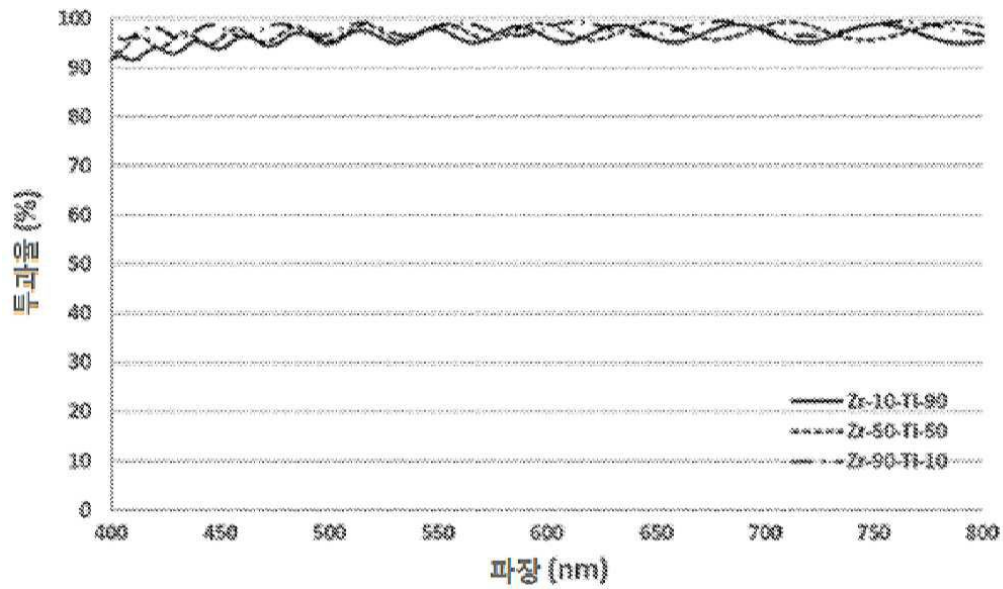
도면17



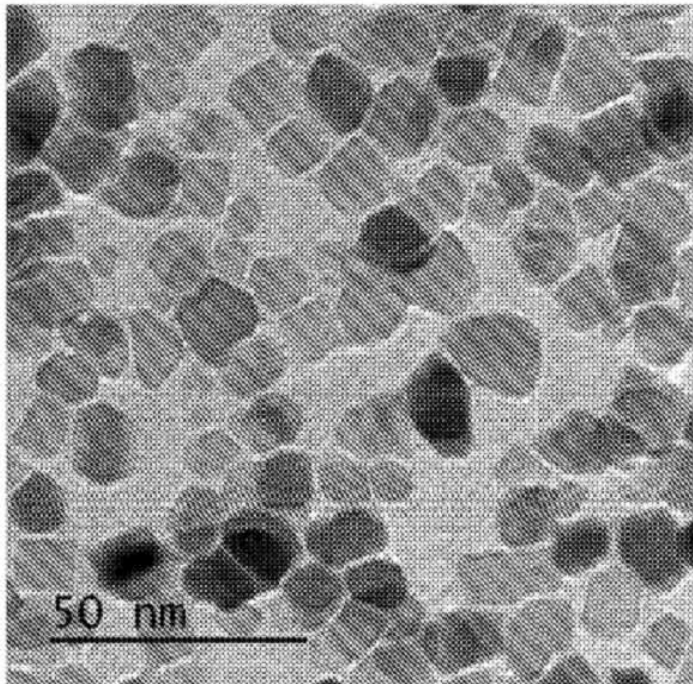
도면18



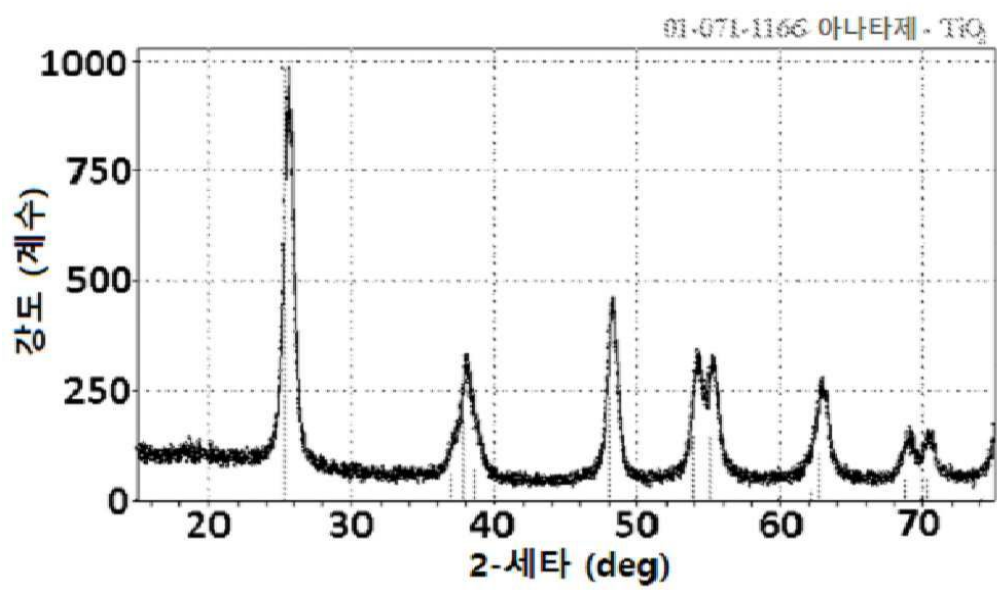
도면19



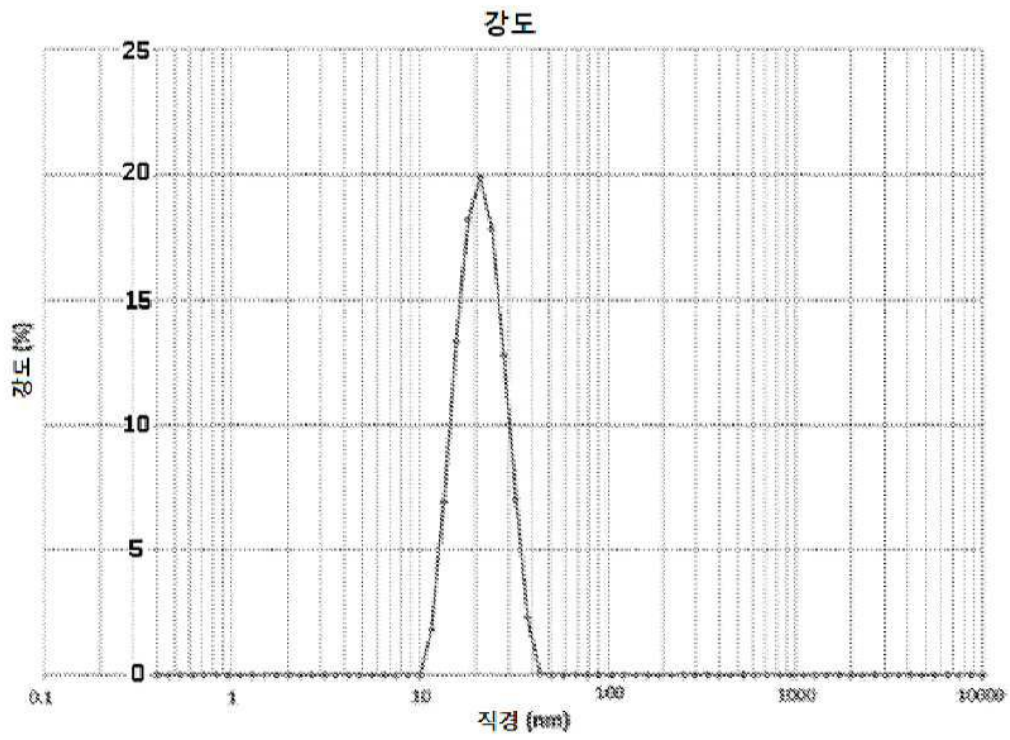
도면20



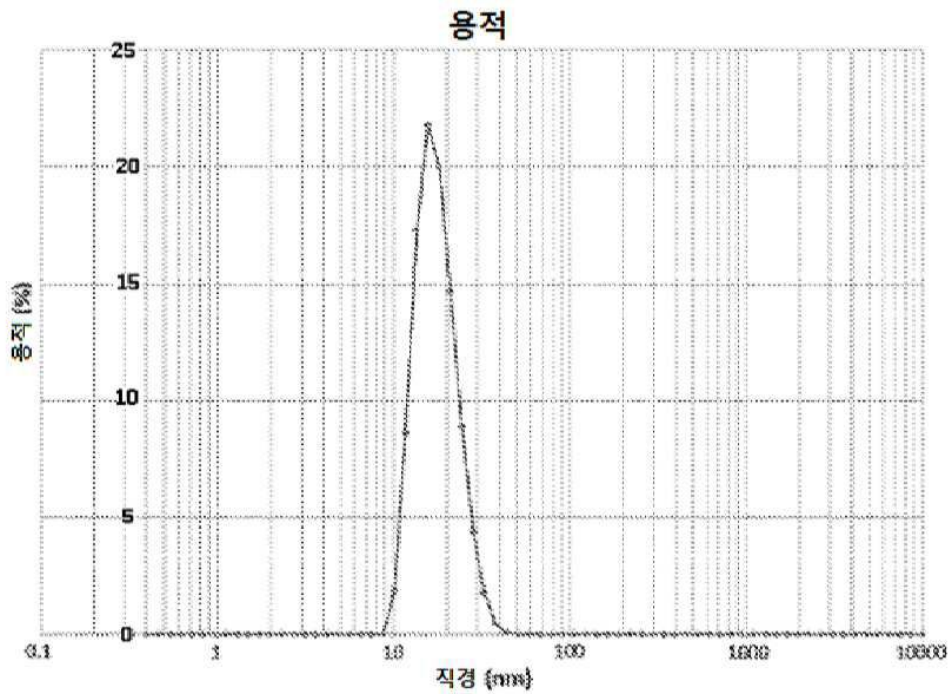
도면21



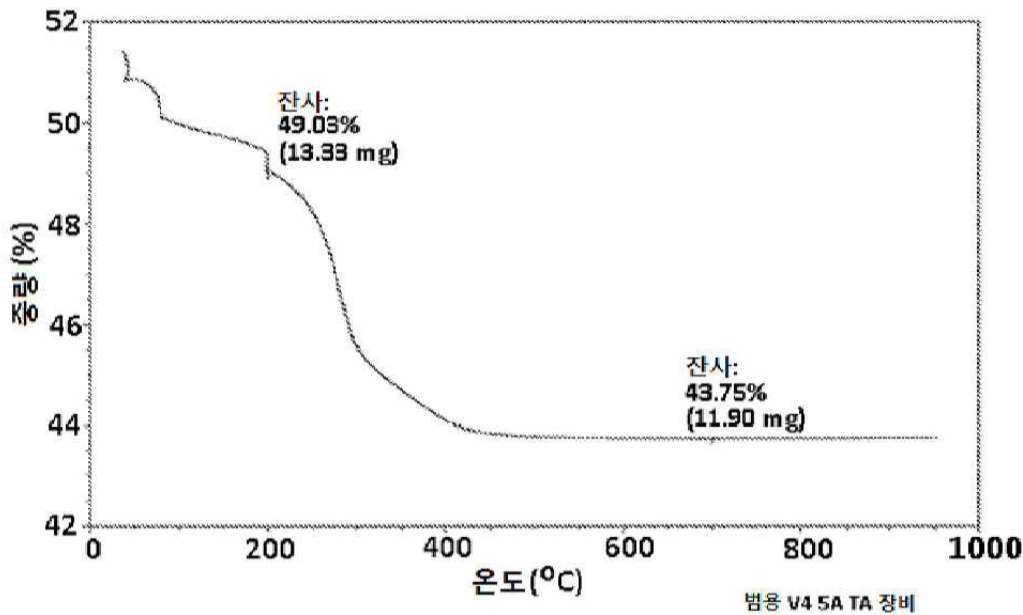
도면22



도면23



도면24



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

TEM에 의한 측정시 5 nm 내지 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는 단분산 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법으로, 상기 방법은 용매 중에 이산화티탄의 전구체를 TiO_2 나노결정으로 전환시키는 단계를 포함하고, 상기 주요 용매는 물이 아니고, 상기 전환 단계는 1) 상기 용매 중에 이산화티탄의 전구체와 물을 혼합하여 반응 혼합물을 수득하는 단계 - 여기서 물에 대한 이산화티탄의 전구체의 물 비는 1:0.3 내지 1:6임-, 및 2) 상기 반응 혼합물을 40 psi 내지 500 psi의 압력 하에서 180°C 내지 230°C의 반응 온도에서 10분 내지 5시간 동안 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 방법으로 제조된 TiO_2 나노결정은 아나타제 결정 구조를 갖고, 상기 방법으로 제조된 TiO_2 나노결정은 1) 5 미만의 $D_{90}:D_{10}$ 의 비; 2) 3 미만의 $D_{90}:D_{50}$ 의 비; 또는 3) 3 미만의 $D_{50}:D_{10}$ 의 비를 갖는, 방법.

【변경후】

TEM에 의한 측정시 5 nm 내지 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는 단분산 TiO_2 나노결정을 제조하는 방법으로, 상기 방법은 용매 중에 이산화티탄의 전구체를 TiO_2 나노결정으로 전환시키는 단계를 포함하고, 주요 용매는 물이 아니고, 상기 전환 단계는 1) 상기 용매 중에 이산화티탄의 전구체와 물을 혼합하여 반응 혼합물을 수득하는 단계 - 여기서 물에 대한 이산화티탄의 전구체의 물 비는 1:0.3 내지 1:6임-, 및 2) 상기 반응 혼합물을 40 psi 내지 500 psi의 압력 하에서 180°C 내지 230°C의 반응 온도에서 10분 내지 5시간 동안 가열하여 TiO_2 나노결정을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 방법으로 제조된 TiO_2 나노결정은 아나타제 결정 구조를 갖고, 상기 방법으로 제조된 TiO_2 나노결정은 1) 5 미만의 $D_{90}:D_{10}$ 의 비; 2) 3 미만의 $D_{90}:D_{50}$ 의 비; 또는 3) 3 미만의 $D_{50}:D_{10}$ 의 비를 갖는, 방법.