



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0130568

(43) 공개일자 2006년12월19일

(21) 출원번호 10-2006-7010135

(22) 출원일자 2006년05월24일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년05월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/033586

(87) 국제공개번호 WO 2005/056698

국제출원일자 2004년10월12일

국제공개일자 2005년06월23일

(30) 우선권주장 10/722,177 2003년11월25일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 바란, 지미, 알., 주니어  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰  
리엠 센터  
헌트, 윌리엄, 제이.  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰  
리엠 센터

(74) 대리인 장수길  
김영

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 표면 개질 나노입자 함유 용액

(57) 요약

본 발명은 표면 개질 나노입자, 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및 제1 액체와 혼합되며 VP1보다 낮은 증기압 VP2를 갖는 제2 액체를 포함하고, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액을 제공한다. 본 발명은 또한 이들 용액의 도포 및 건조 방법, 및 이들 용액으로 코팅된 기재를 포함하는 용품도 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 표면 개질 나노입자,

(b) 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및

(c) VP1보다 작은 증기압 VP2를 가지며 제1 액체와 혼화 가능한 제2 액체

를 포함하며, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 제2 액체가 경화 가능하며, 임의로는 제2 액체가 열, 화학선, 전자 빔 방사선, 습기 또는 이들의 조합에 의해 경화 가능한 코팅액.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 가교제를 더 포함하는 코팅액.

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 제2 액체가 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에폭시, 폴리에스테르, 폴리올, 이소시아네이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리우레탄 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 코팅액.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 제1 및(또는) 제2 액체가 물, 유기 용매, 무기 용매 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되며, 임의로 유기 용매는 알코올, 케톤, 방향족 탄화수소 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 코팅액.

## 청구항 6.

제1항에 있어서, 제2 액체가 1-메톡시-2-프로판올 아세테이트인 코팅액.

## 청구항 7.

제1항에 있어서, 염료, 안료, 충전제, 전기 전도성 입자, 열 전도성 입자, 섬유, 필름-형성 중합체, 촉매, 개시제 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 물질을 더 포함하는 코팅액.

## 청구항 8.

제7항에 있어서, 필름-형성 중합체가 폴리메틸메타크릴레이트인 코팅액.

## 청구항 9.

제1항에 있어서, 제2 액체가 아크릴레이트이며, 임의로 아크릴레이트는 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 코팅액.

## 청구항 10.

(a) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 코팅액을 기재의 표면에 도포하는 단계, 및

(b) 제1 액체의 적어도 일부를 제거하는 단계

를 포함하며, 임의로 제거 단계는 증발을 포함하고, 임의로 제1 액체의 적어도 일부를 제거하는 것은 제1 액체를 실질적으로 모두 제거하는 것을 포함하는, 코팅 균일성 향상 방법.

## 청구항 11.

제10항에 있어서, (c) 제2 액체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하며, 임의로 제거 단계는 증발을 포함하고, 임의로 제2 액체의 적어도 일부를 제거하는 것은 제2 액체를 실질적으로 모두 제거하는 것을 포함하는 방법.

## 청구항 12.

제10항 또는 제11항에 있어서, 제2 액체의 경화 및(또는) 가교를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 13.

제10항 내지 제12항 중 어느 한 방법에 따라 제조된 코팅된 기재.

## 청구항 14.

제13항에 있어서, 유리, 금속, 고분자, 목재, 세라믹, 종이, 직물 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 코팅된 기재.

## 명세서

### 배경기술

본 발명은 표면 개질 나노입자를 포함하는 코팅액에 관한 것이다.

용액을 기재 상에 코팅하여 각종 제품을 제조한다. 상기 용액은 코팅 조건에서 액상인 1종 이상의 물질, 및 임의로는 코팅 조건에서 고상인 1종 이상의 물질을 포함한다. 통상적인 액상 물질로는, 예를 들면 용매(예컨대, 물, 유기 용매 및 무기 용매) 및 시럽(예컨대, 단량체, 올리고머 및 중합체)을 들 수 있다. 통상적인 고상 물질로는, 예를 들어 수지(예컨대, 중합체) 및 충전제(예컨대, 입자 및 섬유)를 들 수 있다. 몇몇 용도에서는, 후속 건조 단계를 사용하여 1종 이상의 액상 물질의 적어도 일부를 증발시켜, 고상 물질이 기재의 코팅면에 필름을 형성하도록 한다. 부가적으로 또는 별법으로, 1종 이상의 액상 물질을, 예를 들어 경화 및(또는) 가교에 의해 고화시켜 필름의 형성을 도울 수 있다.

일반적으로는, 기재 전체에 걸쳐 균일한 필름, 예를 들어 편평하고 수평인 필름을 제조하는 것이 바람직하다. 필름 변동(예컨대, 필름 두께)을 최소화하기 위해, 결함을 최소화하는 것이 바람직하다. 결함은 코팅 및 건조 작업시 모두 발생할 수 있다. 도포 방법(예컨대, 롤 코팅, 나이프 코팅 및 분무 코팅), 건조 방법(예컨대, 강제 송풍 및 방사 에너지), 공정 조건(예컨대, 라인 속도, 온도 구배 및 코팅 두께), 코팅 조성물 및 코팅 특성(예컨대, 밀도, 표면 장력, 점도 및 고형분 함량)을 비롯한 각종 인자가 결함의 형성에 영향을 미친다.

결함을 감소시키기 위한 노력으로는 코팅액에 계면활성제의 첨가, 코팅액의 고형분 함량의 조절 및 덜 극심한 건조 조건의 사용을 들 수 있다. 상기 접근법 각각은 단점이 있다. 계면활성제의 첨가는 오버코팅 가능성이나 층간 접착성을 열화시킬 수 있고, 건조된 코팅층을 통해 이동할 수 있는 종을 도입시킬 수 있다. 고형분 함량의 변경은 코팅 공정에 대한 작업 윈도우를 한정할 수 있다 (즉, 건조시 발생하는 결함을 최소화하기 위한 최적의 고형분 함량은 원하는 코팅 작업을 위한 최적의 고형분 함량과 매우 상이할 수 있음). 덜 극심한 건조 조건은 일반적으로 라인 속도의 감소를 요하며, 이는 코팅 작업에 영향을 주며 제조 비용을 증가시킬 수 있다.

<발명의 개요>

개략적으로, 일 측면에서, 본 발명은 표면 개질 나노입자, 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및 VP1보다 작은 증기압 VP2를 가지며 제1 액체와 혼화 가능한 제2 액체를 포함하며, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액을 제공한다.

몇몇 실시양태에서는, 제2 액체를 예를 들어 열, 화학선, 전자 빔 방사선, 습기 또는 이들의 조합에 의해 경화시킬 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제2 액체는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에폭시, 폴리에스테르, 폴리올, 이소시아네이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 비닐 에테르, 폴리우레탄 및 이들의 조합으로 이루어지는 군 중에서 선택된다.

몇몇 실시양태에서, 제1 액체 및(또는) 제2 액체는 물, 유기 용매(예컨대, 알코올, 케톤, 톨루엔 및 이들의 조합물), 무기 용매 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택된다. 몇몇 실시양태에서, 제2 액체는 1-메톡시-2-프로판올 아세테이트이다.

몇몇 실시양태에서, 코팅액은 염료, 안료, 충전제, 전기 전도성 물질, 열 전도성 물질, 섬유, 필름-형성 중합체(예컨대, 폴리메틸메타크릴레이트), 점토, 실리카, 산화 방지제, 촉매, 개시제, 미소구(예컨대, 세라믹 또는 중합체 미소구) 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택된 물질을 추가로 포함한다.

다른 측면에서, 본 발명은 표면 개질 나노입자, 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및 VP1보다 작은 증기압 VP2를 가지며 제1 액체와 혼화 가능한 제2 액체를 포함하며, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액을 기재의 표면에 도포하는 단계; 및 제1 액체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는, 코팅 균일성 향상 방법을 제공한다.

몇몇 실시양태에서, 제1 액체는 증발로 제거된다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 표면 개질 나노입자, 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및 VP1보다 작은 증기압 VP2를 가지며 제1 액체와 혼화 가능한 제2 액체를 포함하며, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액을 기재의 표면에 도포하는 단계; 제1 액체의 적어도 일부를 제거하는 단계; 및 제2 액체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는, 코팅 균일성 향상 방법을 제공한다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 표면 개질 나노입자, 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및 VP1보다 작은 증기압 VP2를 가지며 제1 액체와 혼화 가능한 제2 액체를 포함하며, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액을 기재의 표면에 도포하는 단계; 제1 액체의 적어도 일부를 제거하는 단계; 및 제2 액체를 경화시키는 단계를 포함하는, 코팅 균일성 향상 방법을 제공한다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 표면을 가지며; 표면 개질 나노입자, 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및 VP1보다 작은 증기압 VP2를 가지며 제1 액체와 혼화 가능한 제2 액체를 포함하며, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액이 상기 표면에 도포되고, 제1 액체의 적어도 일부가 제거된 코팅된 기재를 제공한다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 표면을 가지며; 표면 개질 나노입자, 증기압 VP1을 갖는 제1 액체, 및 VP1보다 작은 증기압 VP2를 가지며 제1 액체와 혼화 가능한 제2 액체를 포함하며, 상기 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 큰 코팅액이 상기 표면에 도포되고, 제1 액체의 적어도 일부가 제거되고, 제2 액체가 경화된 코팅된 기재를 제공한다.

몇몇 실시양태에서, 코팅된 기재는 유리, 금속, 고분자, 세라믹, 종이, 목재, 직물 및 이들의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택된다.

몇몇 실시양태에서, 본 발명은 건조된 필름의 표면 지형을 더욱 잘 제어할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 본 발명은 더 가혹한 건조 조건을 사용할 수 있도록 하며, 증가된 라인 속도가 허용된다. 몇몇 실시양태에서, 본 발명은 반점 같은 건조 결함을 발생시키지 않으면서, 건조 작업 도중 보다 두꺼운 습윤 필름의 사용을 가능하게 한다.

본 발명의 하나 이상의 실시양태를 하기 상세한 설명에서 상세히 기술한다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백할 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명자들은 표면 개질 나노입자를 코팅액에 첨가하면 코팅 및 건조 공정에 악영향을 주지 않으면서 결함 형성을 방지할 수 있다는 것을 발견하였다. 나노입자는 유기 나노입자, 무기 나노입자 또는 이들의 조합물일 수 있다.

본 발명의 코팅액은 2종 이상의 액상 물질을 포함하며, 코팅액을 기재에 도포한 후에 적어도 1종의 액상 물질을, 예를 들어 증발에 의해 실질적으로 제거한다. 액상 물질은 나노입자를 분산시키며, 용액의 취급 및 도포(예컨대, 코팅)를 돕는다. 몇몇 실시양태에서는, 코팅액을 기재에 도포한 후에 1종 초과액의 액상 물질을, 예를 들어 증발에 의해 제거한다. 몇몇 실시양태에서는, 코팅액을 기재에 도포한 후에 적어도 1종의 액상 물질을 고화(예컨대, 경화 및(또는) 가교)한다.

코팅 후 제거되는 액상 물질은 일반적으로 건조 조건(예컨대, 온도, 압력 및 증기상 조성)에서 액체를 증발시키기에 충분한 증기압을 갖는다. 몇몇 실시양태에서, 액체의 약 80 중량% 이상(예컨대, 약 90% 이상 또는 약 95% 이상)이 건조 도중 제거된다. 몇몇 실시양태에서, 실질적으로 거의 모든 액체가 건조 도중 제거되며, 즉 액체의 약 98 중량% 이상(예컨대, 약 99% 이상)이 제거된다.

일반적으로, 건조 조건에서 증기압이 더 높은 액체가 증기압이 더 낮은 액체에 비해 우선적으로 제거될 것이다. 몇몇 실시양태에서는, 1종 초과액의 액체가 동시에 제거되지만, 증기압이 더 높은 액체가 증기압이 더 낮은 액체보다 더 높은 비율로 제거될 것이다. 몇몇 실시양태에서, 제2 액체의 일부는 제1 액체가 실질적으로 모두 제거된 후에도 코팅액에 잔존할 것이다. 가장 늦게 증발되는(즉, 최저 증기압) 액체를 "테일 용매(tail solvent)"라고 한다. 일반적으로, 제거되는 테일 용매의 적어도 일부는 다른 액체가 실질적으로 모두 제거된 후에도 코팅액 중에 잔류한다.

제거 가능한 적합한 액체로는, 예를 들어 유기 용매, 무기 용매 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 적합한 유기 용매로는, 예를 들어 지방족, 지환족 및 방향족 용매, 예를 들어 탄화수소(예컨대, 톨루엔), 알코올, 케톤, 알데히드, 아민, 아미드, 에스테르, 글리콜, 에테르, 할로카본, 알킬 및 아릴 니트로 화합물, 부분 또는 완전 플루오르화 화합물 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 적합한 무기 용매로는, 예를 들어 물, 이산화탄소, 이황화탄소 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

코팅 후 고화되는 액체로는, 예를 들어 단량체, 올리고머, 중합체 또는 이들의 조합물을 들 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 액체를 예를 들어 열, 화학선, 전자 빔, 습기 또는 이들의 조합에 의해 경화시킬 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 액체는 가교성일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 고화된 액체는 페인트, 예를 들어 래커일 수 있다.

적합한 유기 나노입자의 예로는 buckminsterfullerene(풀러렌), 덴드리머, 유기 중합체 나노구(nanosphere), 아미노산, 및 직쇄 또는 분지쇄 또는 초분지쇄 "별 모양" 중합체, 예컨대 각종 말단기를 가지며 4개, 6개 또는 8개의 가지가 달린 폴리산화에틸렌(예를 들어, 알드리치 케미컬 컴퍼니(Aldrich Chemical Company; 미국 위스콘신주 밀워키 소재) 또는 쉬어워터 코퍼레이션(Shearwater Corporation; 미국 알라바마주 헨즈빌 소재) 시판), 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 적합한 유기 나노입자의 다른 예로는 미국 특허 출원 제10/449,677호(출원일: 2003년 5월 30일)에 기재된 것을 들 수 있다. 적합한 유기 나노입자의 예로는 또한 중심 유기 코어를 둘러싼 물질의 혼합물 또는 그러한 물질의 층들과 같은 배합 물질을 들 수 있다.

풀러렌의 구체적인 예로는  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{82}$  및  $C_{84}$ 를 들 수 있다. 덴드리머의 구체적인 예로는, 예를 들어 알드리치 케미컬 컴퍼니(미국 위스콘신주 밀워키 소재)가 시판하는 생성법 2 내지 10(G2 내지 G10)의 폴리아미도아민(PAMAM) 덴드리머를 들 수 있다.

유용한 유기 중합체 나노구의 구체적인 예에는 분체 또는 분산물로서, 뱅스 레버러토리즈사(Bangs Laboratories, Inc.; 미국 인디애나주 피셔즈 소재)가 시판하는 폴리스티렌을 포함하는 나노구를 들 수 있다. 폴리스티렌 나노구의 평균 입도는 20 나노미터(nm) 이상 60 nm 이하의 범위이다. 현재 구입 가능한 것의 평균 입도로는 20, 30, 50 및 60 nm가 포함된다.

적합한 무기 나노입자의 예로는 인산칼슘(예컨대, 히드록시-인회석), 점토, 금속 산화물, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 알루미늄, 산화철, 바나디아, 산화안티몬, 산화주석, 알루미늄/실리카 및 이들의 임의의 조합물을 들 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다. 적합한 무기 나노입자의 다른 실시예로는 미국 특허 출원 제10/449,359호(2003년 5월 30일)에 기재된 것을 들 수 있다. 적합한 무기 나노입자의 예로는 또한 중심 무기 코어를 둘러싼 물질의 혼합물 또는 그러한 물질의 층들과 같은 배합 물질을 들 수 있다.

나노입자는 콜로이드 분산액의 형태일 수 있다. 구입 가능하며 유용한 개질되지 않은 실리카 출발 물질의 예로는 날코 케미컬사(Nalco Chemical Co.; 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)가 제품명 날코(NALCO) 1040, 1050, 1060, 2326, 2327 및 2329 콜로이드 실리카로 시판하는 나노급 콜로이드 실리카를 들 수 있다.

유용한 금속 산화물 콜로이드 분산액으로는 콜로이드 산화지르코늄(그의 적합한 예가 미국 특허 제5,037,579호에 기재되어 있음) 및 콜로이드 산화티타늄(그의 유용한 예가 1998년 7월 30일에 출원된 아니(Arney) 외의 PCT 공개번호 WO 00/06495호(제목: "Nanosize Metal Oxide Particles for Producing Transparent Metal Oxide Colloids and Ceramers")에 기재되어 있음)을 들 수 있다.

표면 개질 나노입자는 바람직하게는 용액에 고루 분산된 개별적이며 회합되지 않은(즉, 응집되지 않은) 나노입자이다. 표면 개질 나노입자는 기재에 용액을 도포하고 용액에 존재하는 임의의 액체가 제거되기 시작하기 전에는 서로 비가역적으로 회합하지 않는 것이 바람직하다. "~와 회합하다" 및 "~와 회합하는"이라는 표현은, 예를 들어 공유 결합, 수소 결합, 정전기적 인력, 런던힘(London force) 및 소수성 상호작용을 포함한다. 표면 개질 나노입자는 그것으로 형성된 용액이 원하는 용액 특성을 저해하는 정도의 입자 집합 또는 입자 응집을 갖지 않도록 선택된다.

표면 개질 나노입자는 나노입자의 "용해도" 또는 "습윤도" 특성을 조절하는 표면기를 갖는다. 몇몇 실시양태에서, 표면기는 용액 중 1종 이상의 액상 물질과 입자의 상용성을 더 높일 수 있도록 선택된다. 몇몇 실시양태에서, 표면기는 용액 중에서 1종 이상의 액상 물질과의 상용성을 더 낮출 수 있도록 선택된다.

표면 개질 나노입자와 액상 물질의 상용성을 평가하는 한 방법은 나노입자의 양(중량%)을 증가시키면서 나노입자와 액체의 혼합물의 점도를 측정하는 것이다. 각종 액체에 대해서 나노입자의 중량% 증가에 따른 점도의 증가를 비교한 도표를 제공할 수 있다. 점도 증가율이 더 낮은 액체가 점도 증가율이 더 높은 액체보다 나노입자와의 상용성이 더 크다. 표면 개질기를 변경함에 따라, 각종 액체와의 상대적인 상용성을 조절할 수 있다.

나노입자가 특정 액체와 비상용성이거나 그와의 상용성이 매우 낮다면, 나노입자는 그 액체로 충분히 습윤되지 않고, 응집하여 그 액체와 분리될 것이다. 이러한 경우, 일반적으로 의미있는 점도 증가 데이터를 얻을 수 없다. 예를 들어, 소수성으로 표면 개질된 나노입자는 극성 용매(예컨대, 물 및(또는) 알코올)와의 상용성이 매우 낮거나, 아예 없을 것으로 예상된다. 이러한 액체와 나노입자의 상용성은 점도 증가율이 가장 높은 액체와의 상용성보다 낮게 위치할 것이다.

표면 개질 나노입자의 양의 증가에 따른 여러 가지 가상 액체(A, B, C 및 D)의 상대 점도 증가를 나타내는 이상적인 도표가 도 1에 나타나 있다. 점도 증가가 낮을수록(즉, 경사가 완만할수록), 나노입자와 액체와의 상용성은 커진다. 따라서, 예를 들어 나노입자는 액체 A와의 상용성이 가장 크고, 액체 D와의 상용성이 가장 낮다. 톨루엔, 이소옥틸 아크릴레이트 및 PM 아세테이트 중 표면 개질 나노입자에 대한 점도 증가 데이터를 도 5에 나타낸다.

바람직한 나노입자는 그들이 용액으로부터 침강 분리되지 않고, 즉 나노입자가 유용한 시간대 동안 현탁되어 있을 수 있도록 선택된다. 유용한 시간대란 용도에 따라 분간, 시간, 일간, 주간 또는 연간일 수 있다.

일반적으로, 개질되지 않은 유기 또는 무기 나노입자는 액상 물질 중에 불용성인 것으로 선택되므로, 나노입자는 분산은 되지만 용해되지는 않을 것이다. 나노입자의 표면 개질은 나노입자가 액상 물질과 상용하여 완전히 분산될 수 있도록 할 것이다.

적합한 표면기는 그의 용해도 파라미터 및 코팅액 중 1종 이상의 액체의 용해도 파라미터에 기초하여 선택될 수 있다. 표면기 또는 이를 유도하는 작용제의 용해도 파라미터는 1종 이상의 액상 물질의 용해도 파라미터와 유사한 것이 바람직하다. 액체가 소수성인 경우(예를 들어 톨루엔, 케톤, 및 아크릴레이트, 예컨대 이소옥틸 아크릴레이트(IOA), 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA)), 당업자라면 소수성 액체와 상용성인 표면 개질 입자를 얻기 위해 여러 가지 소수성 표면기 중에서 선택할 수 있다. 유사하게, 액상 물질이 친수성인 경우(예를 들어 물, 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올, 및 이들의 조합물) 당업자라면 친수성 표면기 중에서 선택할 수 있고, 액상 물질이 히드로플루오로카본인

경우 당업자라면 여러 가지 상용성 표면기 중에서 선택할 수 있다. 나노입자는 또한 서로 배합되어 액체의 용해도 파라미터와 유사한 용해도 파라미터를 갖는 나노입자를 제공하는 2종 이상의 상이한 표면기를 포함할 수도 있다. 표면기는 통계적으로 평균된 랜덤한 표면개질 입자를 제공하도록 선택될 수 있다. 표면 개질 나노입자는 양친매성이 아니다.

표면기는 응집하지 않고 후속적으로 코팅액의 액상 물질(들)에 분산될 수 있는 표면 개질 나노입자를 제공하기에 충분한 양으로 입자의 표면에 존재한다. 몇몇 실시양태에서, 표면기는 나노입자의 표면에 단일층, 바람직하게는 연속 단일층을 형성하기에 충분한 양으로 존재한다. 몇몇 실시양태에서, 표면기는 단일층의 형성에 요구되는 것보다 적은 양으로 존재한다.

표면 개질기는 표면 개질제로부터 유도될 수 있다. 표면 개질제는 나노입자의 표면에 부착 가능한 기(들), 및 코팅액의 액상 물질과 반응하거나 반응하지 않을 수 있는 상용성 기(들)를 함유한다. 몇몇 실시양태에서, 상용성 기는 입자를 비교적 더 극성이거나, 비교적 덜 극성이거나, 비교적 비극성이 되도록 선택할 수 있다.

표면 개질제의 적합한 부류로는, 예를 들어 실란, 유기산, 유기 염기, 알코올 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

특히 유용한 표면 개질제로는 실란을 들 수 있다. 유용한 실란의 예로는, 예를 들어 알킬클로로실란, 알콕시실란, 예컨대 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, i-프로필트리메톡시실란, i-프로필트리에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 폴리트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, 비닐메틸디아세톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아소프로폭시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리페녹시실란, 비닐트리(t-부톡시)실란, 비닐트리스(이소부톡시)실란, 비닐트리스(이소프로페녹시)실란 및 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란을 비롯한 유기 실란; 트리알콕시아릴실란; 이소옥틸트리메톡시실란; N-(3-트리에톡시실릴프로필)메톡시에톡시에톡시에틸 카바메이트; N-(3-트리에톡시실릴프로필)메톡시에톡시에톡시에틸 카바메이트; 예를 들어 3-(메타크릴로일옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트리에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필메틸디메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸디메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필디메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)메틸트리에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)메틸트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필디메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로페닐트리메톡시실란 및 3-(메타크릴로일옥시)프로필트리메톡시실란을 비롯한 실란 관능성 (메트)아크릴레이트; 예를 들어 폴리디메틸실록산을 비롯한 폴리디알킬실록산, 예를 들어 치환 및 비치환된 아릴실란을 비롯한 아릴실란, 예를 들어 치환 및 비치환된 알킬 실란, 예컨대 메톡시 및 히드록시 치환된 알킬 실란을 비롯한 알킬실란, 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

실란 관능성 (메트)아크릴레이트를 사용하는 실리카의 표면 개질 방법은, 예를 들어 미국 특허 제4,491,508호, 동 제 4,455,205호, 동 제4,478,876호, 동 제4,486,504호 및 동 제5,258,225호에 기재되어 있다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 모두 포함한다.

유용한 유기 산 표면 개질제로는, 예를 들어 탄소의 옥시산(예컨대, 카르복실산), 황의 옥시산 및 인의 옥시산, 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

카르복실산 관능기를 갖는 극성 표면 개질제의 대표예로는  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (이하 MEEAA) 및 화학식  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$ 의 2-(2-메톡시에톡시)아세트산(이하 MEAA), 산 관능화 폴리에틸렌 글리콜, 예컨대 산 또는 염을 형성하는 모노(폴리에틸렌 글리콜)숙시네이트, 및 아세트산, 프로피온산 또는 부탄산으로 모노 치환된 폴리에틸렌 글리콜을 들 수 있다. 이러한 중합체 또는 그들의 유도체는, 예를 들어 미국 특허 제5,672,662호에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

카르복실산 관능기를 갖는 비극성 표면 개질제의 대표예로는 옥탄산, 도데칸산 및 올레산을 들 수 있다. 산을 함유하는 적합한 인의 예로는, 예를 들어 옥틸포스폰산, 라우릴포스폰산, 데실포스폰산, 도데실포스폰산, 옥타데실포스폰산을 비롯한 포스폰산, 산 또는 염 형태의 모노폴리에틸렌 글리콜 포스포네이트, 및 포스페이트 또는 포스폰산 치환된 폴리에틸렌 글리콜을 들 수 있다.

유용한 유기 염기 표면 개질제로는, 예를 들어 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 옥타데실아민을 비롯한 알킬아민, 및 아민 관능화 폴리에틸렌 글리콜을 들 수 있다.

다른 유용한 비-실란 표면 개질제의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 모노-2-(메타크릴로일옥시에틸)숙시네이트 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 극성 및 나노입자에 대한 반응성을 모두 부여하는 유용한 표면 개질제는 모노(메타크릴로일옥시폴리에틸렌 글리콜)숙시네이트이다.

적합한 표면 개질 알코올의 예로는, 예를 들어 옥타데실, 도데실, 라우릴 및 푸르푸릴 알코올을 비롯한 지방족 알코올; 예를 들어 시클로헥산올을 비롯한 지환족 알코올; 및 예를 들어 페놀 및 벤질 알코올을 비롯한 방향족 알코올, 폴리에틸렌 글리콜, 모노메틸 폴리에틸렌 글리콜, 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

코팅액이 방향족 고리를 함유하는 에폭시 수지를 포함하는 경우, 유용한 표면 개질기는 방향족 고리를 포함할 수 있다. 에폭시 수지 조성물에 특히 적합한 표면 개질기의 예가 미국 특허 제5,648,407호에 개시되어 있다.

추가로 표면 개질기가, 예를 들어 미국 특허 출원 제10/449,677호 및 동 제10/449,359호(이들은 모두 2003년 5월 30일에 출원되었음)에 기재되어 있다.

풀러렌 및 PAMAM 덴드리머에 유용한 표면 개질기로는, 예를 들어 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 들 수 있고, 그 범위는  $C_3$  이상 내지  $C_{30}$  이하에 이를 수 있으며,  $C_3$  내지  $C_{30}$  사이에서 임의의 크기 및 범위일 수 있다.

표면 개질된 유용한 지르코니아 나노입자로는 분자의 표면 상에 흡착된 올레산과 아크릴산의 조합물을 들 수 있다.

표면 개질된 유용한 실리카 나노입자로는, 예를 들어 아크릴로일옥시프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필 트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 이소옥틸트리메톡시실란 및 이들의 조합물을 비롯한 실란 표면 개질제로 표면 개질된 실리카 나노입자를 들 수 있다. 실리카 나노입자는, 예를 들어 알코올, 유기 실란(예컨대, 알킬트리클로로실란, 트리알콕시아릴실란, 트리알콕시(알킬)실란을 포함함), 및 이들의 조합물 및 이들의 유기 티타네이트 및 혼합물을 비롯한 다수의 표면 개질제로 처리할 수 있다.

나노입자의 표면을 개질하기 위해 여러 가지 방법, 예를 들어 나노입자에 표면 개질제를 (예컨대, 분체 또는 콜로이드 분산액의 형태로) 첨가하고, 표면 개질제를 나노입자와 반응시키는 방법을 이용할 수 있다. 당업자는 상용성 기를 갖는 나노입자를 얻기 위해 합성 순서를 다양하게 할 수 있으며, 이는 본 발명의 범위 내에서 예상된다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 반응기/링커가 나노입자와 반응한 다음 상용성 기와 반응할 수 있다. 별법으로, 반응기/링커가 상용성 기와 반응한 다음 나노입자와 반응할 수 있다. 다른 유용한 표면 개질 공정이 예를 들어, 미국 특허 제2,801,185호 및 동 제4,522,958호에 기재되어 있다.

몇몇 실시양태에서, 표면 개질 여부에 관계없이 나노입자의 평균 입경은 500 nm 미만(예컨대, 400 nm 미만 또는 200 nm 미만 또는 100 nm 미만)이며; 다른 실시양태에서, 나노입자의 평균 입경은 80, 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5 또는 1 nm 이하이다. 몇몇 실시양태에서, 나노입자의 평균 입경은 1 nm 내지 80 nm(예컨대, 1 nm 내지 50 nm, 또는 1 nm 내지 20 nm)이다. 나노입자가 응집하는 경우, 응집된 입자의 최대 단면적 치수는 응집하지 않은 나노입자의 평균 입경의 상기 정의된 한도에 좌우된다.

본원에 언급된 나노입자의 치수는 벌크 코팅액 중 나노입자 또는 나노입자의 응집물의 치수이다. 코팅액을 표면에 도포한 후 (예컨대, 용액을 기재 상에 코팅함으로써), 나노입자가 응집하여 보다 큰 구조물을 형성할 수 있다.

나노입자는 결합의 형성을 최소화하기에 유효한 양으로 본 발명의 용액 중에 사용된다. 몇몇 실시양태에서, 나노입자는 코팅물의 건조 중량을 기준으로 하여 0.005 중량% 초과(예컨대, 0.05 중량% 초과 또는 0.1 중량% 초과 또는 0.2 중량% 초과)의 양으로 존재한다. 나노입자의 사용량은 일반적으로 코팅 공정에의 영향을 최소화하도록 선택된다. 몇몇 실시양태에서, 나노입자는 80 중량% 미만(예컨대, 60 중량% 미만 또는 50 중량% 미만 또는 25 중량% 미만 또는 10 중량% 미만)의 양으로 존재한다. 몇몇 실시양태에서, 나노입자는 0.005 내지 10 중량%(예컨대, 0.05 내지 5 중량%) 내의 임의량 또는 임의 범위로 존재한다. 몇몇 실시양태에서, 나노입자는 30 내지 80 중량%(예컨대, 40 내지 75 중량%) 내의 임의량 또는 임의 범위로 존재한다. 당업자라면 요구되는 유효량은 용액 중 존재하는 액상 물질, 나노입자의 표면 관능기 및 입도, 및 코팅액 중에 존재하는 다른 성분(예컨대, 고상 물질)의 존재에 좌우될 것이라는 점을 이해할 것이다.



본 발명의 코팅액은 상대적인 상용성 및 증기압의 원하는 관계를 달성하도록 선택된다. 코팅액이 제거되는 제1 액체 및 고화되어 필름의 형성을 돕는 제2 액체를 포함한다면, 표면 개질 나노입자는 제2 액체보다 제1 액체와의 상용성이 더 커야 한다.

1종 초과액의 액체가 코팅된 용액으로부터 제거(예컨대, 증발)된다면, 나노입자와 테일 용매(즉, 최저 증기압의 액체)의 상용성은 나노입자와 더 높은 증기압의 액체(들)의 상용성보다 낮아야 한다. 예를 들어, 코팅액은 제1 액체, 제2 액체 및 고상 물질을 포함할 수 있으며, 제1 및 제2 액체는 증발되어 고상 물질로 형성된 필름을 빠져나간다. 이러한 코팅액에서, 제1 액체의 증기압(VP1)이 제2 액체의 증기압(VP2)보다 높다면, 나노입자와 제1 액체의 상용성은 나노입자와 제2 액체의 상용성보다 커야 한다.

여러 가지 액체에 대한 증기압 데이터는, 예를 들어 문헌[Handbook of Vapor Pressure, Yaws, Carl L., Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1994)] 및 문헌[Vapor Pressure of Organic Compounds, Jordan, T. Earl, Interscience Publishers, Inc., New York, New York (1954)]에서 쉽게 구할 수 있다. 증기압은 또한 ASTM E1194-01 "증기압 표준 시험법"(문헌[Vol. 11.05, ASTM Standards 2003, pages 450-456])을 사용하여 측정할 수도 있다.

하기 표 1은 도 1의 가상 액체에 대한 상대적인 상용성 및 상대 증기압을 보여준다. 표 1의 숫자가 작을수록 나노입자와의 상용성이 더 큰 액체임을 나타낸다. 표 1의 숫자가 작을수록 더 높은 증기압을 갖는 액체임을 나타낸다. 따라서, 표면 개질 나노입자는 액체 A와의 상용성이 가장 크고, 액체 D와의 상용성이 가장 작다. 유사하게, 액체 D가 증기압이 가장 높고, 액체 C가 증기압이 가장 낮다.

표 1을 참조하면, 액체 A와 B의 조합물은, 액체 A가 액체 B보다 나노입자와의 상용성이 크고, 액체 B보다 증기압도 더 높기 때문에 본 발명에 허용 가능할 것이다. 유사하게, 액체 A와 C의 조합물 및 액체 B와 C의 조합물을 사용할 수 있다. 액체 A와 D의 조합물은 허용 불가능할 것이다. 액체 A가 액체 D보다 나노입자와의 상용성은 크지만, 액체 A의 증기압이 액체 D의 증기압보다는 낮다. 유사하게, 액체 B와 액체 D의 조합물 및 액체 C와 액체 D의 조합물도 허용 불가능할 것이다.

3종 이상의 용매의 조합물도 사용 가능하다. 예를 들어, 액체 A, B 및 C의 조합물은, 최저 증기압의 액체(즉, 액체 C)가 또한 나노입자와의 상용성이 가장 작은 액체이므로 허용 가능할 것이다.

**[표 1]**

액체	상대 상용성	상대 증기압
A	1	2
B	2	3
C	3	4
D	4	1

일반적으로, 본 발명의 코팅액은 또한 코팅 조건에서 고상인 물질도 포함할 수 있다. 이러한 물질로는, 예를 들어 유기 및 무기 충전제(예컨대, 입자 및 섬유), 점토, 실리카, 산화 방지제, 미소구(예컨대, 유리 및 중합체 미소구), 염료, 안료, 열 전도성 및(또는) 전기 전도성 물질, 대전 방지제, 수지, 중합체 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 적합한 중합체 물질로는, 예를 들어 (메트)아크릴레이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 에폭시, 폴리에스테르, 폴리올, 이소시아네이트, 폴리스티렌, 폴리우레탄 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

몇몇 실시양태에서, 용액은 예를 들어 경화제, 개시제, 촉진제, 가교제, 표면활성화제 및 이들의 조합물을 비롯한 다른 첨가제를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 용액은 용액 중에서 표면활성화제를 그의 임계 미셀 농도보다 낮은 농도로 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 코팅액은 1 중량% 미만(예컨대, 0.5 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만)의 표면활성화제를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 코팅액은 예를 들어 0.05 중량% 미만(예컨대, 0.005 중량% 미만 또는 0.001 중량% 미만)의 표면활성화제를 함유하여 표면활성화제가 실질적으로 거의 없거나, 심지어 전혀 없다.

본 발명의 용액을 사용하여 코팅된 기재를 형성할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 예를 들어 2종 이상의 액체, 표면 개질 나노 입자 및 임의의 물질을 혼합하거나 블렌딩하여 용액을 제조할 수 있다. 임의의 공지된 혼합 및(또는) 블렌딩 장치 또는 기술, 예컨대 교반, 진탕, 고전단 및 저전단 혼합을 사용할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 코팅액은 혼합 후 균질상을 나타낸다.

몇몇 실시양태에서, 그 후에 당업계에 공지된 임의의 코팅 방법(예컨대, 롤 코팅, 커튼 코팅, 바아 코팅, 분무 등)을 사용하여 용액을 기재의 표면에 도포할 수 있다. 1종 이상의 액체를 코팅된 용액으로부터 제거하고, 필름이 기재의 표면 상에 형성된다. 몇몇 실시양태에서, 액체는 증발로 제거된다. 몇몇 실시양태에서, 잔류한 코팅 물질의 1종 이상을, 예를 들어 열, 화학산(예컨대, 적외선, 가시광선 또는 자외선 및 이들의 조합), 전자 빔, 습기 및 이들의 조합에 의해 경화시킬 수 있다.

기재는 코팅이 요구되는 임의의 기재, 예를 들어 유리, 금속, 세라믹, 고분자 기재(예컨대, 고분자 필름), 종이, 목재, 직물 등일 수 있다.

하기의 구체적이거나 비제한적인 실시예는 본 발명을 잘 예시할 것이다. 이들 실시예에서, 모든 백분율은 달리 지시하지 않는 한 중량부이다.

**실시예**

시험 방법

표면 지형-방법 I

시험할 샘플을 금/팔라듐(Au/Pd)으로 스퍼터링하여 콘트라스트를 향상시켰다. 2.0 밀리미터(mm) × 2.5 mm의 2개 이상의 영역을 위코(WYKO) NT-3300 광학 간섭계(위코사(Wyko; 미국 아리조나주 특송 소재)로부터 얻음)를 사용하여 측정하였다. 얻어진 화상을 필터링하여 틸트(tilt)를 제거하였다. 하기 표면 지형수는 얻어진

Ra(나노미터(nm))-평균 조도, 및

Rq(nm)-근평균 제곱 조도 데이터

로부터 산출하였다. 그 값이 작을수록 표면이 더 편평하고 더 균일하다는 지표이다.

표면 지형-방법 II

시험할 샘플을 금/팔라듐(Au/Pd)으로 스퍼터링하여 콘트라스트를 향상시켰다. 2.4 mm × 1.9 mm의 4개의 영역을 위코 NT-3300 광학 간섭계(위코사(미국 아리조나주 특송 소재)로부터 얻음)를 사용하여 VSI 모드로 측정하였다. 얻어진 화상을 필터링하여 틸트를 제거하였다. 하기 표면 지형수는 얻어진

Ra(nm)-평균 조도, 및

Rq(nm)-근평균 제곱 조도 데이터

로부터 산출하였다.

물질

**[표 2]**

성분	설명	공급처
IOTMS	이소옥틸트리메톡시실란	젤레스트사(Gelst; 미국 펜실베이니아주 털리타운 소재)
실케스트(SILQUEST) A174	3-(트리메톡시실릴프로필)메타크릴레이트	오시 스페셜티즈사(OSi Specialties Inc.; 미국 뉴욕주 엔디코트 소재)

	트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란	시그마-알드리치 케미컬사(Sigma-Aldrich Chemical Co.; 미국 위스콘신주 밀워키 소재)
	3-(트리에톡시실릴)프로필이소시아네이트	
IOA	이소옥틸아크릴레이트	
MOP	1-메톡시-2-프로판올	시그마-알드리치 케미컬사
톨루엔	톨루엔	시그마-알드리치 케미컬사
THF	테트라히드로푸란	
MEK	메틸 에틸 케톤	
PM 아세테이트	1-메톡시-2-프로판올 아세테이트	시그마-알드리치 케미컬사
디글림(DIGLYME)	디에틸렌 글리콜 메틸 에테르	
HDDA	1,6-헥산디올 디아크릴레이트	사르토머사(Sartomer; 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재)
프로스탭(PROSTAB) 5198	4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시(헌더드 아민 니트록시드)	시바 스페셜티 케미컬즈사(Ciba Specialty Chemicals; 미국 뉴욕주 테리타운 소재)
PMMA	폴리메틸메타크릴레이트 분자량: 대략 120,000	시그마-알드리치 케미컬사
다로쿠르(DAROCUR) 1173	2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판	시바 스페셜티 케미컬즈사
DBTDL	디부틸주석 디라우레이트	
날코 2326	5 나노미터(nm)의 암모늄 안정화 콜로이드 실리카, 고품분 15%	온데오 날코 케미컬사(Ondeo Nalco Chemical Co.; 미국 일리노이주 베드포드파크 소재)
날코 2327	20 나노미터(nm)의 암모늄 안정화 콜로이드 실리카, 고품분 40%	온데오 날코 케미컬사

실리카 나노입자의 표면 개질

트리알콕시실란 커플링제를 사용하여 입자 표면을 소수성으로 개질한 표면 개질된 실리카 나노입자를 하기와 같이 제조하였다.

<실리카-A>

기계적 교반기 및 환류 응축기가 장착된 500 밀리리터(mL)의 둥근 바닥 3구 플라스크에 날코 2326 250 그램(g)을 칭량해 넣었다. IOTMS 15.36 g 및 MOP 281.25 g의 용액을 비커에 따로 준비해 두었다.

날코 2326 줄을 교반하면서, 날코 2326이 들어있는 플라스크에 IOTMS/MOP 용액을 개구를 통해 첨가하였다. 이어서, 비커를 추가의 MOP 34.4 g으로 세정하고, 후속하여 교반된 혼합물에 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 플라스크의 개구를 마개로 막고, 플라스크를 오일조에 넣었다. 이어서, 오일조를 80 °C로 가열하고, 약 16시간 동안 반응을 진행시켰다. 얻어진 줄을 150 °C의 관통 흐름(flow-through) 오븐에서 건조시켜 표면 개질 나노입자(실리카-A)를 회수하였다.

<실리카-B>

기계적 교반기 및 환류 응축기가 장착된 500 mL의 둥근 바닥 3구 플라스크에 날코 2326 250 그램(g)을 칭량해 넣었다. IOTMS 21.76 g 및 MOP 281.25 g의 용액을 비커에 따로 준비해 두었다. 날코 2326 줄을 교반하면서, IOTMS/MOP 용액을 개구를 통해 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 비커를 추가의 MOP 45.5 g으로 세정하고, 후속하여 교반된 혼합물에 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 플라스크의 개구를 마개로 막고, 플라스크를 오일조에 넣었다. 이어서, 오일조를 80 °C로 가열하고, 약 16시간 동안 반응을 진행시켰다. 줄을 150 °C의 관통 흐름(flow-through) 오븐에서 건조시켜 표면 개질 입자(실리카-B)를 회수하였다.

<실리카-C>

N-(3-트리에톡시실릴프로필)메톡시에톡시에틸 카바메이트(PEG2TES)를 하기와 같이 제조하였다: 디글림 35 g 및 MEK 77 g을 자성 교반 바야가 장착된 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 회전 증발시켜 물을 제거하였다. 그 후, 3-(트

리에톡시실릴)프로필이소시아네이트 68.60 g을 플라스크에 첨가한 다음 약 3 밀리그램의 DBTDL을 첨가하고, 혼합물을 교반하였다. 반응은 약한 발열과 함께 진행되었다. 반응은 IR 분광기가 이소시아네이트가 존재하지 않음을 보여줄 때까지 약 16시간 동안 계속되었다. 남아 있는 용매를 90 °C에서 회전 증발로 제거하여 다소 점성이 있는 유체로서 PEG2TES 104.46 g을 수득하였다.

MOP 450.00 g, 실케스트 A174 15.64 g, PEG2TES 4.09 g 및 프로스택 5198 0.00782 g의 혼합물을 날코 2327 400.00 g이 들어있는 1 쿼트의 단지에 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 이 단지를 밀봉하고 16.5시간 동안 80 °C로 가열하였다. 투명하고 푸른 저점도의 개질된 실리카 용액(실리카-C)을 얻었다.

#### 코팅 가능한 용액의 제조

비커에 톨루엔 중 20 중량% PMMA 용액을 제조하여 스톡(STOCK) PMMA 용액을 제공하였다. 이 용액의 샘플에 개질된 입자(실리카-A 또는 실리카-B), 1-메톡시-2-프로판올 아세테이트(PM 아세테이트) 및 톨루엔을 하기 표에 나타낸 양으로 첨가하였다. PMMA 농도를 코팅 가능한 용액의 총 중량의 10 중량%로 유지하였다. 표에 열거된 PM 아세테이트 농도는 용매(즉 PM 아세테이트 + 톨루엔)의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다. 개질된 입자의 농도는 중합체(PMMA)의 총 건조 중량을 기준으로 한 중량%이다.

#### 코팅된 슬라이드의 제조

용액을 폭 2 인치(5.1 cm) × 길이 3 인치(7.6 cm)의 슬라이드 유리(코닝사(Corning, Inc.; 미국 뉴욕주 코닝 소재)로부터 얻음)에 코팅하였다. 마이크로피펫(에펜도르프사(Eppendorf))을 사용하여, 유체 75 마이크로리터를 슬라이드 상에 떨어 뜨리고, 중력에 의해 흘러 나가도록 하였다. 코팅된 슬라이드를 250 °F ± 2 °F(121 °C)로 설정된 핫 플레이트 상에 약 2.5 분 동안 직접 닿게 놓았다. 이어서, 건조된 샘플을 육안으로 평가하여 상기 방법 I 또는 방법 II에 따라 표면 지형을 시험하였다.

#### 실시에 1 내지 6 및 비교예 C1 내지 C4

PM 아세테이트 및 실리카-B의 양을 다르게 하여, 상기 <코팅 가능한 용액의 제조>에 따라 10개의 용액을 제조하였다. 또한, PM 아세테이트 또는 실리카-B를 함유하지 않는 비교예도 제조하였다. 용액을 상기 <코팅된 슬라이드의 제조>에 따라 슬라이드 유리에 코팅하였다. 건조된 샘플을 방법 I에 따라 표면 지형을 시험하였다. PM 아세테이트 및 실리카-B의 사용량, 및 표면 지형 시험 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

#### 실시에 7 내지 13 및 비교예 C5

PM 아세테이트 및 실리카-A의 양을 다르게 하여, 상기 <코팅 가능한 용액의 제조>에 따라 8개의 용액을 제조하였다. 또한, PM 아세테이트를 함유하지 않는 비교예도 제조하였다. 용액을 상기 <코팅된 슬라이드의 제조>에 따라 슬라이드 유리에 코팅하였다. 건조된 샘플을 방법 I에 따라 표면 지형을 평가하였다. PM 아세테이트 및 실리카-A의 사용량, 및 표면 지형 시험 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[표 3]

샘플 번호	PMMA 중량 %	톨루엔 중량 %	PM아세테이트 중량 %	나노 입자		Ra (nm)	Rq (nm)
				중류	중량 %		
1	10	70	30	실리카 -B	5	261	371
2	10	60	40	실리카 -B	1	660	753
3	10	60	40	실리카 -B	5	726	868
4	10	60	40	실리카 -B	10	455	620
5	10	52	48	실리카 -B	5	841	1070
6	10	50	50	실리카 -B	1	404	487
C1	10	100	0	무	0	1170	1470
C2	10	70	30	무	0	1226	1690
C3	10	60	40	무	0	612	741
C4	10	100	0	실리카 -B	5	424	602
7	10	80	20	실리카 -A	5	120	177
8	10	70	30	실리카 -A	0.05	380	470
9	10	70	30	실리카 -A	1	470	617
10	10	70	30	실리카 -A	2	90	119
11	10	70	30	실리카 -A	5	457	604
12	10	70	30	실리카 -A	10	140	189
13	10	60	40	실리카 -A	5	174	223
C5	10	100	0	실리카 -A	5	138	181

비교예 C1 내지 C4, 및 실시예 1, 3 및 5에 대한 Ra 및 Rq값을 도 2에 나타낸다. 비교예 C1 내지 C3 및 C5, 및 실시예 7, 11 및 13에 대한 Ra 및 Rq값을 도 3에 나타낸다. 비교예 C2 및 실시예 8 내지 12에 대한 Ra 및 Rq값을 도 4에 나타낸다.

실시예 14 및 비교예 C6

실리카-C 200 g 및 HDDA 56.7 g을 1 l의 둥근 바닥 넓은 목 플라스크에서 배합하였다. 회전 증발을 통해 용매를 제거하였다. 얻어진 물질은 실온에서 고점도의 겔이었다. 실리카-C/HDDA 겔은 약 40 중량%의 실리카-C를 함유했다.

상기 제조된 실리카-C/HDDA 겔 5 그램을 HDDA 33.5 g과 THF 61.5 g의 블렌드에 첨가하였다. 이 혼합물에 다로쿠르 1173 0.1 g을 첨가하였다. 또한, 실리카-C를 함유하지 않는 비교예도 제조하였다. 각각의 용액을, 유체 75 마이크로리터를 운반하도록 설정된 마이크로피펫(에펜도르프사)을 사용하여 폭 2 인치(5.1 cm) × 길이 3 인치(7.6 cm)의 슬라이드 유리(코닝사(미국 뉴욕주 코닝 소재)에서 구입 가능함)에 코팅하였다. 이어서, 코팅된 슬라이드를 실온에서 건조시켰다. 그 후에 건조된 샘플을, 평균 강도 1744 mW/cm<sup>2</sup> 및 총 평균 에너지 486 mJ/cm<sup>2</sup>을 갖는 중간압의 수은 UV 퓨전 램프(fusion lamp) (퓨전 유브이 시스템즈사(Fusion UV Systems; 미국 메릴랜드주 게이터스버그 소재)로부터 얻음) 하에서 경화시켰다. 경화된 샘플을 방법 II에 따라 표면 지형을 시험하였다. 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

실시예 번호	Ra (nm)	Rq (nm)
14	26	34
C6	103	129

실시예 15

다양한 양의 실리카-A 및 액체(IOA, 톨루엔 또는 PM 아세테이트)를 실온에서 성분들을 배합하여 20 g의 샘플을 얻음으로써 제조하였다. C25 쿠에트(Couette) 기하학을 사용하여 보린(BOHLIN) C-VOR 레오미터(보린 인스트루먼트사(Bohlin Instruments, Inc.; 미국 뉴저지주 이스트 브루스윅 소재)로부터 얻음)로 각 샘플의 용액 유변학적 특성을 측정하였다. 25 °C에서 1 × 10<sup>-3</sup> 내지 1 × 10<sup>+3</sup> 범위의 전단 응력으로 제어된 응력 스위핑(sweep)을 완료하였다. 펠티에(PELTIER) 장치를 사용하여 ±0.2 °C 내로 온도를 제어하였다. 뉴턴 모델이 측정 데이터 및 기록된 점도에 적합하였다. 용액의 조성 및 점도 결과를 하기 표 5에 나타내고, 도 5에 그래프로 나타낸다.

[표 5a]

실시에 번호	실리카-A 중량 %	용매	점도 mPa.s
15A	1	톨루엔	1
15B	1	IOA	2.4
15C	1	PM 아세테이트	1.8
15D	2	톨루엔	1
15E	2	IOA	2.5
15F	5	톨루엔	1.1
15G	5	IOA	2.6
15H	5	PM 아세테이트	2.1
15I	7	톨루엔	1.1
15J	7	IOA	2.8
15K	10	톨루엔	1.3
15L	10	IOA	3

[표 5b]

실시에 번호	실리카-A 중량 %	용매	점도 mPa.s
15M	17	톨루엔	1.6
15N	17	IOA	3.9
15O	17	PM 아세테이트	17.3
15P	25	톨루엔	2.4
15Q	25	IOA	6.4
15R	33	톨루엔	4.2
15S	33	IOA	14.4
15T	41	톨루엔	11.8
15U	41	IOA	58.9
15V	50	톨루엔	77.3
15W	50	IOA	611.7

실시에 16

IOA, 톨루엔 및 실리카-B의 여러 가지 양에 대한 점도 대 조성의 삼각도표를 만들었다. C25 쿼트 기하학을 사용하여 보린 C-VOR 레오미터(보린 인스트루먼트사(미국 뉴저지주 이스트 브룬스윅 소재)로부터 얻음)로 용액 유변학적 특성을 측정하였다. 25 °C에서  $1 \times 10^{-3}$  내지  $1 \times 10^{+3}$  범위의 전단 응력으로 제어된 응력 스위핑을 완료하였다. 펠티에 장치를 사용하여  $\pm 0.2$  °C 내로 온도를 제어하였다. 뉴턴 모델이 측정 데이터 및 기록된 점도에 적합하였다. 용액의 조성 및 점도 결과를 하기 표 6에 나타내고, 도 6에 그래프로 나타낸다.

[표 6a]

실시에 번호	IOA 중량 %	톨루엔 중량 %	실리카-B 중량 %	점도 mPa·s
16A	39	22	39	23
16B	45	10	45	125
16C	30	29	41	11
16D	10	45	45	9
16E	27	28	45	22

[표 6b]

실시에 번호	IOA 중량 %	톨루엔 중량 %	실리카-B 중량 %	점도 mPa·s
16F	25	25	50	64
16G	19	38	43	9
16H	38	19	43	30
16I	50	0	50	6587
16J	59	0	41	257
16K	0	50	50	15
16L	0	59	41	5

본 발명의 여러 가지 변형 및 변경은 본 발명의 범위 및 정신을 벗어나지 않으면서 당업자에게 명백할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 표면 개질 나노입자의 상대적인 상용성을 측정할 수 있는, 각종 액체 중에서의 나노입자의 점도 대 중량%의 이상적인 도표를 나타낸다.

도 2는 비교예 C1 내지 C4 및 실시예 1, 3 및 5의 Ra 및 Rq값에 대한 도표이다.

도 3은 비교예 C1 내지 C3 및 C5, 및 실시예 7, 11 및 13의 Ra 및 Rq값에 대한 도표이다.

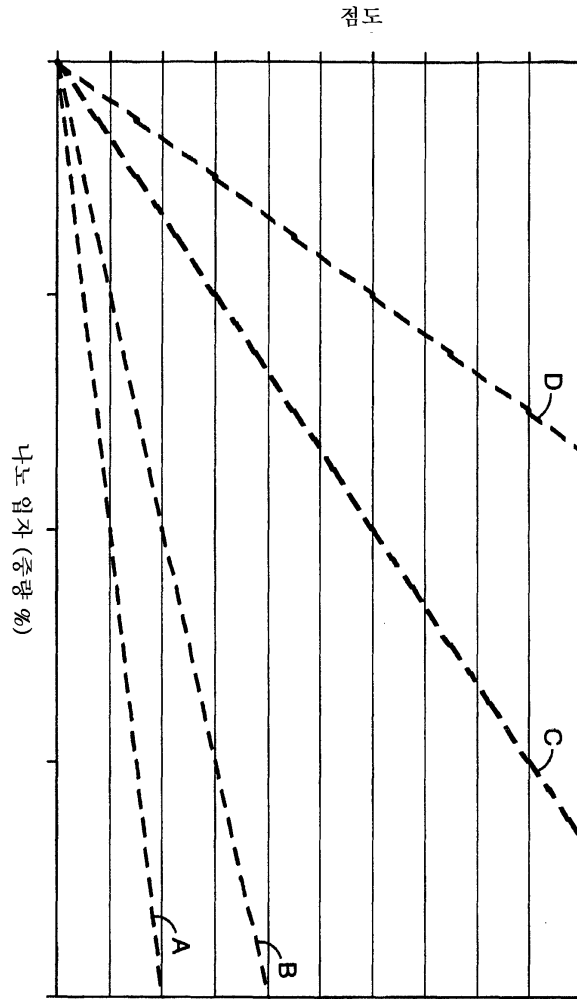
도 4는 비교예 C2 및 실시예 8 내지 12의 Ra 및 Rq값에 대한 도표이다.

도 5는 톨루엔, 이소옥틸 아크릴레이트(IOA) 및 1-메톡시-2-프로판올 아세테이트(PM 아세테이트)에 대한 나노입자의 용액 점도 대 중량%의 도표이다.

도 6은 나노입자, 톨루엔 및 IOA의 용액 점도 대 중량%의 삼각도표이다.

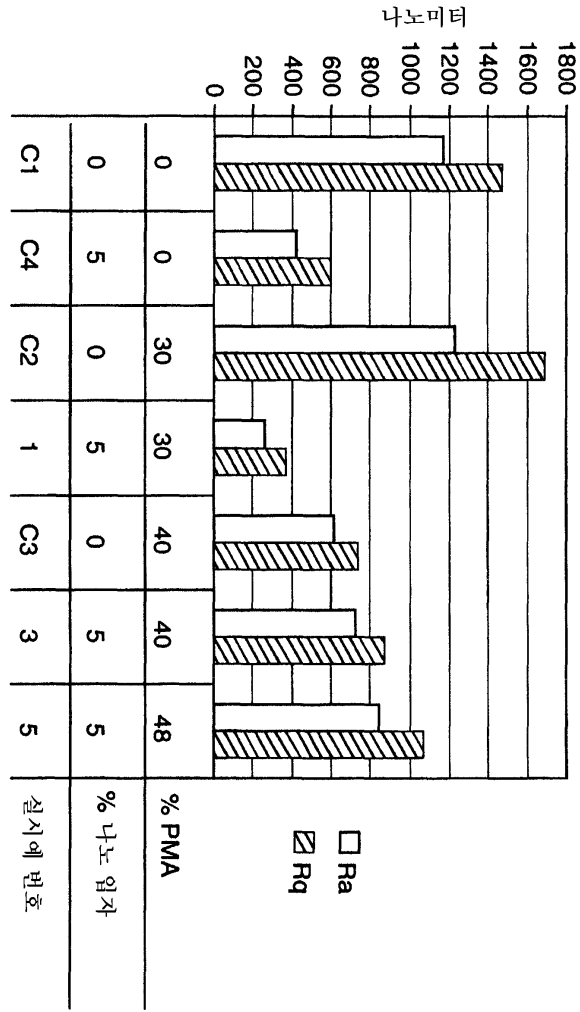
### 도면

도면1

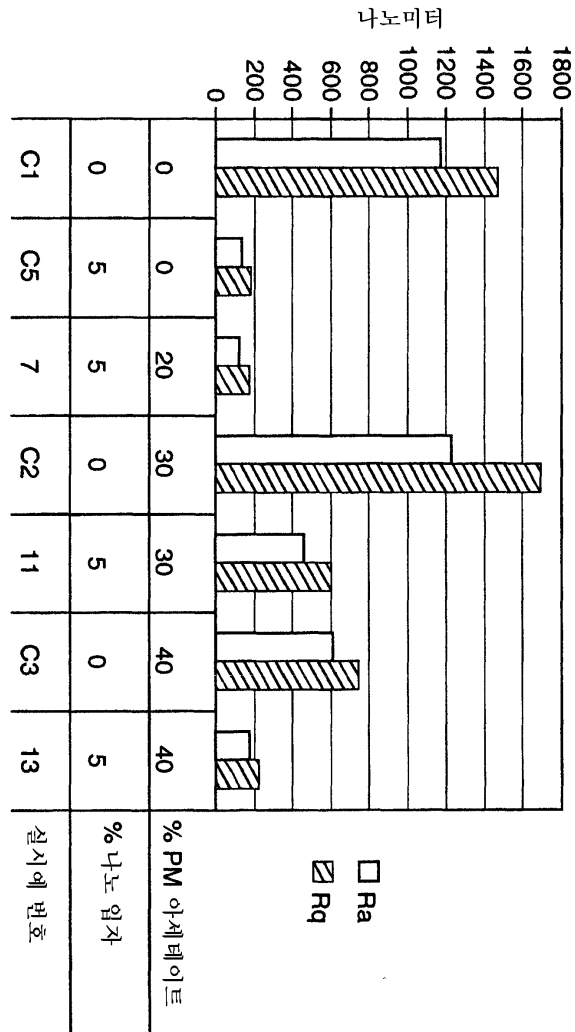




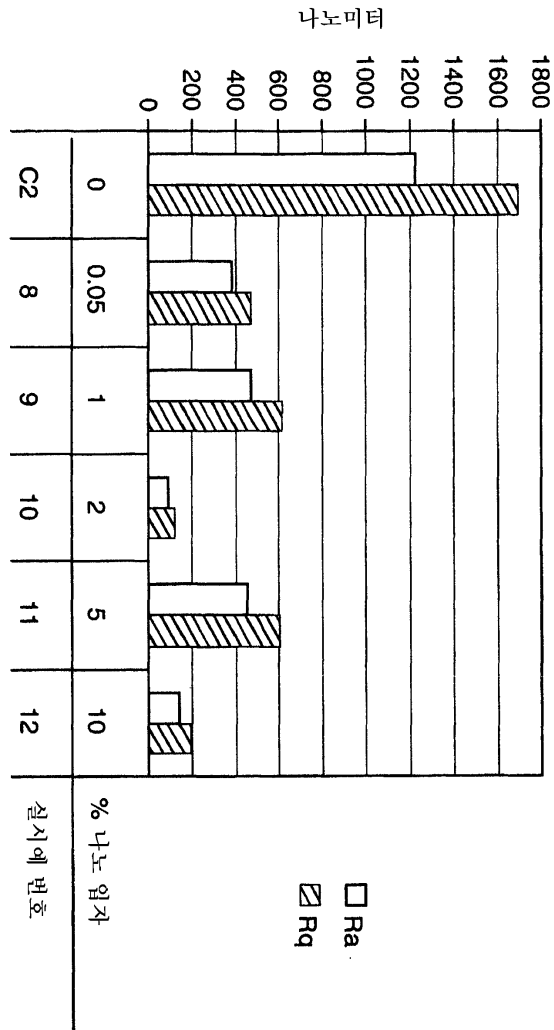
도면2



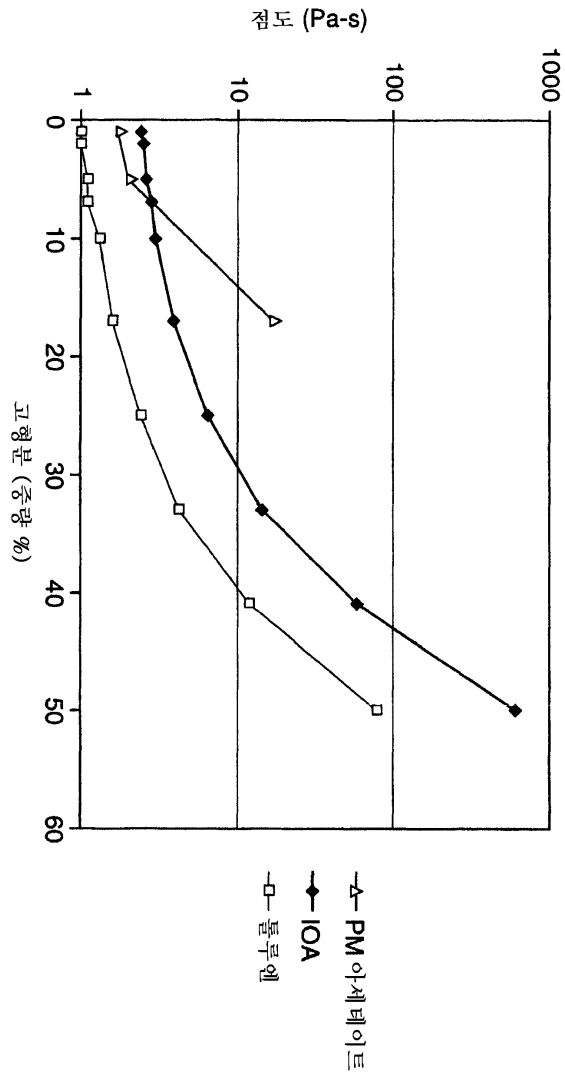
도면3



도면4



도면5



도면6

