



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월19일

(11) 등록번호 10-1586358

(24) 등록일자 2016년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 183/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
C08L 83/02 (2006.01) *B82Y 25/00* (2011.01)

(21) 출원번호 10-2010-7016408

(22) 출원일자(국제) 2008년12월19일

심사청구일자 2013년12월03일

(85) 번역문제출일자 2010년07월21일

(65) 공개번호 10-2010-0099741

(43) 공개일자 2010년09월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/087823

(87) 국제공개번호 WO 2009/086193

국제공개일자 2009년07월09일

(30) 우선권주장

11/963,380 2007년12월21일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006312730 A

JP2007532469 A

JP2006512463 A

(73) 특허권자

엔본트 엘엘씨

미국 플로리다 나플스 유닛 101 사우스 호르세슈
드라이브 3073 (우: 34104)

(72) 발명자

데루카, 제임스, 조셉

미국 44129 오하이오 파르마 벽킹햄 드라이브
6463

터커, 게리, 디., 2세

미국 34120 플로리다 네이플스 10 애브뉴 노쓰이
스트 210

(74) 대리인

특허법인 남엔드남

전체 청구항 수 : 총 35 항

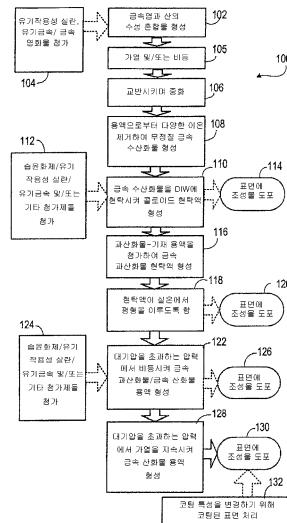
심사관 : 이홍재

(54) 발명의 명칭 하이브리드 비히클 시스템

(57) 요약

본 발명은 유기작용성 실란, 금속 염화물 및 산을 포함하는 수성 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 비등시킴에 의해 형성된 하이브리드 필름-형성 조성물에 관한 것이다. 수성 혼합물에 염기를 첨가시켜 혼합물을 실질적으로 중화시키고 금속의 수산화물을 형성한다. 금속 수산화물 및 실록시 화합물을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성한다. 과산화물-기재 용액을 혼탁액에 첨가하여 금속의 과산화물을 포함하는 혼탁액을 형성한다. 혼탁액이 실온에서 평형을 이루도록 한다. 혼탁액을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 실록시 화합물과 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 하이브리드 필름-형성 조성물을 형성한다. 하이브리드 필름-형성 조성물로부터 형성된 코팅은 소수성이거나 친수성일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(30) 우선권주장

12/167,863 2008년07월03일 미국(US)

12/202,076 2008년08월29일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) (i) 유기작용성(organofunctional) 실란;
(ii) 금속 염화물; 및
(iii) 산을 포함하는 수성 혼합물을 형성하는 단계;
(b) 상기 수성 혼합물을 비등시키는 단계;
(c) 염기를 상기 수성 혼합물에 첨가하여 혼합물을 실질적으로 중화시키고 금속의 수산화물을 형성하는 단계;
(d) 상기 금속 수산화물 및 실록시 화합물을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성하는 단계;
(e) 과산화물-기재 용액을 첨가하여 금속의 과산화물을 포함하는 혼탁액을 형성하는 단계;
(f) 상기 혼탁액이 실온에서 평형을 이루도록 하는 단계; 및
(g) 상기 혼탁액을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 실록시 화합물과 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 하이브리드 필름-형성 조성물을 형성하는 단계를 포함하여, 조성물을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 (a) 및 (b)의 수성 혼합물의 pH가 1 이하인 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단계 (a)에서 형성된 수성 혼합물이 유기작용성 실란을 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼탁액을 비등시킴에 의해 형성된 조성물이 하이브리드 금속 산화물을 포함하는 직경이 10 nm 이하인 결정질 입자를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 필름-형성 조성물이 실록시 화합물과 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 유기작용성 실란이 비스(트리에톡시실릴)메탄, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디에톡시디실록산, 및 옥토클로로트리실록산, 테트라에톡시실란, 또는 이들의 임의의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 금속 염화물이 규소, 티탄, 지르코늄, 주석, 바나듐, 갈륨, 게르마늄, 텔루르, 하프늄, 레늄, 이리듐, 또는 백금의 염화물, 또는 규소, 티탄, 지르코늄, 주석, 바나듐, 갈륨, 게르마늄, 텔루르, 하프늄, 레늄, 이리듐, 또는 백금의 둘 이상의 염화물의 임의의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 하이브리드 필름-형성 조성물을 기판에 도포하고 조성물을 건조시켜 기판 상에 코팅을 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 코팅이 친수성인 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 코팅 상의 물의 접촉각이 10° 이하인 방법.

청구항 11

제 1항 또는 제 2항의 방법에 따라 제조된 조성물.

청구항 12

제 1항 또는 제 2항의 방법에 따라 제조된 코팅된 기판.

청구항 13

(a) (i) 수성 담체; 및

(ii) 실록시 화합물과 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

(b) 상기 조성물을 기판의 표면에 도포하는 단계; 및

(c) 수성 담체를 제거하여 기판의 표면 상에 실록시-페옥시 하이브리드 금속 코팅을 포함하는 제품을 형성하는 단계로서, 이 때 코팅이 친수성 또는 소수성인 단계를 포함하여, 제품을 제조하는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 조성물이 금속 산화물 또는 하이브리드 금속 산화물을 포함하는 직경이 10 nm 이하인 결정질 입자를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 상기 코팅의 두께가 10 nm 이하인 방법.

청구항 16

제 8항에 있어서, 상기 코팅 상의 물의 접촉각이 10° 이하인 방법.

청구항 17

(a) 수성 담체; 및

(b) 규소 과산화물과 전이 금속 과산화물의 축합 생성물 또는 유기작용성 실란과 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물.

청구항 18

제 17항에 있어서, 전이 금속 산화물 또는 하이브리드 금속 산화물을 포함하는 직경이 10 nm 이하인 결정질 입자를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 19

제 17항 또는 제 18항에 있어서, 규소 산화물 및 전이 금속 산화물을 추가로 포함하고, 이 때 규소 산화물의 중량 비율이 총 금속 산화물에 기초하여 50 중량% 이상인 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 규소 산화물의 중량 비율이 총 금속 산화물에 기초하여 95 중량% 이상 또는 99 중량% 이상인 조성물.

청구항 21

제 17항 또는 제 18항에 있어서, 규소 산화물 및 전이 금속 산화물을 추가로 포함하고, 이 때 전이 금속 산화물의 중량 비율이 총 금속 산화물에 기초하여 95 중량% 이상인 조성물.

청구항 22

제 17항 또는 제 18항에 있어서, 상기 축합 생성물이 규소와 티탄, 규소와 지르코늄, 티탄과 지르코늄, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함하는 조성물.

청구항 23

제 17항 또는 제 18항에 있어서, 충전제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 24

- (a) (i) 규소 과산화물 또는 유기작용성 실란;
- (ii) 전이 금속 과산화물; 및
- (iii) 수성 담체를 포함하는 제1 혼합물을 제공하는 단계; 및
- (b) 상기 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜,
 - (i) 수성 담체; 및
 - (ii) 규소 과산화물과 전이 금속 과산화물의 축합 생성물 또는 규소 과산화물과 유기작용성 실란의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 형성하는 단계를 포함하여, 조성물을 제조하는 방법.

청구항 25

제 24항에 있어서, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시킴에 의해 형성된 조성물이 전이 금속 산화물 또는 하이브리드 금속 산화물을 포함하는 직경이 10 nm 이하인 결정질 입자를 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제 24항 또는 제 25항에 있어서, 상기 제1 혼합물이 콜로이드 혼탁액의 형태인 방법.

청구항 27

제 24항 또는 제 25항에 있어서, (a) 과산화물을 포함하는 수용액을 (b) 수성 담체에 무정질 금속 수산화물과 규소 수산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액과 조합시켜 전이 금속 과산화물 및 규소 과산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제 24항 또는 제 25항에 있어서,

- (a) 규소 염화물, 전이 금속 염화물 및 산을 수성 담체와 조합시켜 제2 혼합물을 형성하는 단계;
- (b) 상기 제2 혼합물을 실질적으로 중화시키는 단계;
- (c) 상기 제2 혼합물을 여과시켜 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 형성하는 단계; 및
- (d) 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 수성 담체에서 혼탁시켜 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 수성 담체에 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제 24항 또는 제 25항에 따라 제조된 조성물.

청구항 30

- (a) (i) 수성 담체; 및
- (ii) 규소 과산화물과 전이 금속 과산화물의 축합 생성물 또는 규소 과산화물과 유기작용성 실란의 축

합 생성물을 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

(b) 상기 조성물을 기판의 표면에 도포하는 단계; 및

(c) 수성 담체를 제거하여 기판의 표면 상에 하이브리드 금속 산화물 코팅을 포함하는 제품을 형성하는 단계를 포함하여, 제품을 제조하는 방법.

청구항 31

제 30항에 있어서, 상기 조성물이,

(a) (i) 규소 과산화물 또는 유기작용성 실란;

(ii) 전이 금속 과산화물; 및

(iii) 수성 담체를 포함하는 제1 혼합물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜,

(i) 수성 담체; 및

(ii) 규소 과산화물과 전이 금속 과산화물의 축합 생성물 또는 규소 과산화물과 유기작용성 실란의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되는 방법.

청구항 32

제 30항에 있어서, 상기 조성물이,

(a) (i) 규소 과산화물 또는 유기작용성 실란;

(ii) 전이 금속 과산화물; 및

(iii) 수성 담체를 포함하는 제1 혼합물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜,

(i) 수성 담체; 및

(ii) 규소 과산화물과 전이 금속 과산화물의 축합 생성물 또는 규소 과산화물과 유기작용성 실란의 축합 생성물; 및

(iii) 전이 금속 산화물을 포함하는 결정질 나노-크기 입자를 포함하는 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되는 방법.

청구항 33

제 30항 내지 제 32항 중의 어느 한 항에 있어서, 기판으로부터 코팅을 제거하여 분말 형태의 나노-크기 입자를 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 34

제 30항 내지 제 32항 중의 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 제품.

청구항 35

제 33항의 방법에 따라 제조된 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수성 하이브리드 금속 산화물 고분자 비하를 시스템에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광촉매적으로 활성인 자정 (self-cleaning) 수성 코팅 조성물 및 방법은 당 분야에 공지되어 있다. 초미니 미

립자 기판을 포함하는 기판 상에 투명한 무색의 점착성 코팅을 형성하기 위해 금속 과산화물을 함유하는 조성물이 이용되어 왔다. 나노입자를 갖는 코팅 조성물을 이용하여 기판에 나노입자를 결합시켰다.

발명의 내용

[0003]

개요

[0004] 일 측면에서, 조성물은 수성 담체와, 유기작용성(organofunctional) 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다. 특정 구체예에서, 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 나노-크기 입자의 적어도 일부는 직경이 약 10 nm 이하이다. 일부 구체예에서, 전이 금속 과산화물의 전이 금속은 전이 금속 산화물의 전이 금속과 동일하다. 전이 금속은 티탄, 아연, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0005] 일부 구체예에서, 조성물은 유기금속 화합물, 습윤화제, 유기 화합물, 금속, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 포함한다. 일부 경우에, 조성물은 충전제를 포함한다. 충전제는 실제로 비활성일 수 있다. 충전제는, 예를 들어 탄소 나노튜브를 포함할 수 있다. 충전제의 중량은 조성물 중 전이 금속의 중량을 초과할 수 있다.

[0006] 또 다른 측면에서, 조성물을 제조하는 방법은 제1 혼합물을 제공하고, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 제1 혼합물은 유기작용성 실란, 전이 금속 과산화물 및 수성 담체를 포함한다. 형성된 조성물은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다.

[0007] 일부 구체예에서, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시킴에 의해 형성된 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 추가로 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 나노-크기 입자의 적어도 일부는 직경이 약 10 nm 이하이다. 일부 경우에, 제1 혼합물은 유기금속 화합물, 습윤화제, 유기 화합물, 금속, 금속염, 충전제, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 제1 혼합물은 콜로이드 혼탁액의 형태일 수 있다. 유기작용성 실란은, 예를 들어 비스(트리에톡시실릴)메탄, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디에톡시디실록산, 옥토클로로-트리실록산, 테트라에톡시실란, 또는 이들의 임의의 조합물일 수 있다.

[0008] 특정 구체예에서, 본 방법은 과산화물을 포함하는 수용액을 수성 담체에 무정질 금속 수산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액과 조합시켜 콜로이드 혼탁액을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 콜로이드 혼탁액은 전이 금속 과산화물을 포함한다. 상기 방법은 또한 전이 금속염 및 산을 수성 담체와 조합시켜 제2 혼합물을 형성하고, 제2 혼합물을 실질적으로 중화시키고, 제2 혼합물을 여과시켜 무정질 금속 수산화물을 형성하고, 무정질 금속 수산화물을 수성 담체에 혼탁시켜 콜로이드 혼탁액을 형성하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0009] 다른 구체예는 상기-개시된 공정에 따라 제조된 조성물을 포함한다.

[0010] 또 다른 측면에서, 제품을 제조하는 방법은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 제공하고, 조성물을 기판의 표면에 도포하고, 수성 담체를 제거시켜 기판의 표면 상에 코팅을 지닌 제품을 형성하는 것을 포함한다. 일부 구체예에서, 코팅을 기판으로부터 제거하여 분말 형태의 나노-크기 입자를 형성한다.

[0011] 일부 구체예에서, 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 코팅의 두께는 약 10 nm 이하일 수 있다. 코팅은 기판의 표면에 공유적으로 결합된다. 일부 구체예에서, 기판은 다공성이다. 특정 구체예에서, 기판은 미립자이다.

[0012] 일 측면에서, 조성물은 수성 담체와, 규소 과산화물 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다. 또 다른 측면에서, 조성물을 제조하는 것은 제1 혼합물을 제공하고, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 제1 혼합물은 규소 과산화물, 전이 금속 과산화물 및 수성 담체를 포함한다. 형성된 조성물은 수성 담체와, 규소 과산화물 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다. 또 다른 측면에서, 제품을 제조하는 것은 수성 담체와, 규소 과산화물 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 제공하고, 조성물을 기판의 표면에 도포하고, 수성 담체를 제거시켜 기판의 표면 상에 하이브리드 금속 산화물 코팅을 포함하는 제품을 형성하는 것을 포함한다.

[0013] 특정 구체예에서, 조성물은 직경이 약 10 nm 이하인 결정질 입자를 포함한다. 입자는 하이브리드 금속 산화물, 전이 금속 산화물, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 조성물은 규소 산화물 및 전이 금속 산화물을 포함

할 수 있다. 규소 산화물의 중량 비율은 총 금속 산화물에 기초하여 적어도 약 50 중량%, 적어도 약 95 중량%, 또는 적어도 약 99 중량%일 수 있다. 전이 금속 산화물의 중량 비율은 총 금속 산화물에 기초하여 적어도 약 95 중량%일 수 있다. 일부 경우에, 축합 생성물은 규소, 티탄, 지르코늄, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함한다.

[0014] 일부 구체예에서, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시킴에 의해 형성된 조성물은 직경이 약 10 nm 이하인 결정질 입자를 포함한다. 결정질 입자는 하이브리드 금속 산화물, 전이 금속 산화물, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있다. 제1 혼합물은 콜로이드 혼탁액의 형태일 수 있다. 일부 경우에, 과산화물을 포함하는 수용액을 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물 수성 담체에 포함하는 콜로이드 혼탁액과 조합시켜 전이 금속 과산화물 및 규소 과산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성한다. 일부 구체예에서, 규소 염화물, 전이 금속 클로라이드, 및 산을 수성 담체와 조합시켜 혼합물을 형성한다. 혼합물을 중화시키고 여과시켜 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 형성할 수 있다. 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 수성 담체에 혼탁시켜 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성할 수 있다.

[0015] 일부 구체예에서, 조성물을 제조하는 것은 규소 과산화물, 전이 금속 과산화물, 및 수성 담체를 포함하는 혼합물을 제공하는 것을 포함한다. 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 수성 담체와, 규소 과산화물 및 전기 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 형성할 수 있다. 특정 구체예에서, 조성물은 전이 금속 산화물을 포함하는 결정질 나노-크기 입자를 포함한다.

[0016] 일부 측면에서, 조성물은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다. 특정 구체예에서, 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 나노-크기 입자의 적어도 일부는 직경이 약 10 nm 이하이다. 일부 구체예에서, 전이 금속 과산화물의 전이 금속은 전이 금속 산화물의 전이 금속과 동일하다. 전이 금속은 티탄, 아연, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 일부 구체예에서, 조성물은 유기금속 화합물, 습윤화제, 유기 화합물, 금속 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 포함한다. 일부 경우에, 조성물은 충전제를 포함한다. 충전제는 실제로 비활성일 수 있다. 충전제는, 예를 들어 탄소 나노튜브를 포함할 수 있다. 충전제의 중량은 조성물 중 전이 금속의 중량을 초과할 수 있다.

[0018] 또 다른 측면에서, 조성물을 제조하는 방법은 제1 혼합물을 제공하고, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 제1 혼합물은 유기작용성 실란, 전이 금속 과산화물 및 수성 담체를 포함한다. 형성된 조성물은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다.

[0019] 일부 구체예에서, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시킴에 의해 형성된 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 추가로 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 나노-크기 입자의 적어도 일부는 직경이 약 10 nm 이하이다. 일부 경우에, 제1 혼합물은 유기금속 화합물, 습윤화제, 유기 화합물, 금속, 금속염, 충전제, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 제1 혼합물은 콜로이드 혼탁액의 형태일 수 있다.

[0020] 특정 구체예에서, 본 방법은 과산화물을 포함하는 수용액을 수성 담체에 무정질 금속 수산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액과 조합시켜 콜로이드 혼탁액을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 콜로이드 혼탁액은 전이 금속 과산화물을 포함한다. 상기 방법은 또한 전이 금속염 및 산을 수성 담체와 조합시켜 제2 혼합물을 형성하고, 제2 혼합물을 실질적으로 중화시키고, 제2 혼합물을 여과시켜 무정질 금속 수산화물을 형성하고, 무정질 금속 수산화물을 수성 담체에 혼탁시켜 콜로이드 혼탁액을 형성하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0021] 또 다른 측면에서, 제품을 제조하는 방법은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 제공하고, 조성물을 기판의 표면에 도포하고, 수성 담체를 제거시켜 기판의 표면 상에 코팅을 지닌 제품을 형성하는 것을 포함한다. 일부 구체예에서, 코팅을 기판으로부터 제거하여 분말 형태의 나노-크기 입자를 형성한다.

[0022] 일부 구체예에서, 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 코팅의 두께는 약 10 nm 이하일 수 있다. 코팅은 기판의 표면에 공유적으로 결합된다. 일부 구체예에서, 기판은 다공성이다. 특정 구체예에서, 기판은 미립자이다. 일부 측면에서, 유기작용성 실란, 금속 염화물 및 산을 포함하는 수성 혼합물을 형성시킴에 의해 하이브리드 필름-형성 조성물을 제조한다. 염기를 수성 혼합물에

첨가하여 실질적으로 혼합물을 중화시키고 금속의 수산화물을 형성한다. 금속 수산화물 및 실록시 화합물을 포함하는 콜로이드 혼탁액이 형성된다. 과산화물-기재 용액을 혼탁액에 첨가하여 금속의 과산화물을 포함하는 혼탁액을 형성한다. 혼탁액이 실온에서 평형을 이루도록 한다. 혼탁액을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 실록시 화합물 및 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 하이브리드 필름-형성 조성물을 형성한다. 일부 구체예에서, 수성 혼합물을 가열하거나 비등시킨 후 염기를 혼합물을 첨가한다.

[0023] 일부 구체예에서, 중화 전 수성 혼합물의 pH는 1 이하일 수 있다. 금속 염화물은 규소, 티탄, 지르코늄, 주석, 바나듐, 갈륨, 게르마늄, 텔루르, 하프늄, 레늄, 이리듐, 백금의 클로라이드, 또는 규소, 티탄, 지르코늄, 주석, 바나듐, 갈륨, 게르마늄, 텔루르, 하프늄, 레늄, 이리듐 또는 백금의 둘 이상의 클로라이드의 임의의 조합물을 포함할 수 있다. 금속 염화물은 테트라클로라이드일 수 있다. 유기작용성 실란은, 예를 들어 비스(트리에톡시실릴)메탄, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디에톡시디실록산, 옥토클로로-트리실록산, 테트라에톡시실란, 또는 이들의 임의의 조합물일 수 있다.

[0024] 또 다른 측면에서, 제품을 제조하는 것은 수성 담체와, 실록시 화합물 및 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 제공하는 것을 포함한다. 조성물을 기판의 표면에 도포하고, 수성 담체를 제거시켜 기판의 표면상에 실록시-페옥시 하이브리드 금속 코팅을 갖는 제품을 형성한다.

[0025] 특정 구체예에서, 조성물은 직경이 약 10 nm 이하인 결정질 입자를 포함한다. 입자는 하이브리드 금속 산화물, 전이 금속 산화물, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 조성물은 규소 산화물 및 전이 금속 산화물을 포함할 수 있다. 규소 산화물의 중량 비율은 총 금속 산화물에 기초하여 적어도 약 50 중량%, 적어도 약 95 중량% 또는 적어도 약 99 중량%일 수 있다. 전이 금속 산화물의 중량 비율은 총 금속 산화물에 기초하여 적어도 약 95 중량%일 수 있다. 일부 경우에, 축합 생성물은 규소, 티탄, 지르코늄, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함한다.

[0026] 일부 구체예에서, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시킴에 의해 형성된 조성물은 직경이 약 10 nm 이하인 결정질 입자를 포함한다. 결정질 입자는 하이브리드 금속 산화물, 전이 금속 산화물, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있다. 제1 혼합물은 콜로이드 혼탁액의 형태일 수 있다. 일부 경우에, 과산화물을 포함하는 수용액을 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 수성 담체에 포함하는 콜로이드 혼탁액과 조합시켜 전이 금속 과산화물 및 규소 과산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성한다. 일부 구체예에서, 규소 염화물, 전이 금속 클로라이드, 및 산을 수성 담체와 조합시켜 혼합물을 형성한다. 혼합물을 중화시키고 여과시켜 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 형성할 수 있다. 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 수성 담체에 혼탁시켜 무정질 금속 수산화물 및 규소 수산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 형성할 수 있다.

[0027] 일부 구체예에서, 조성물을 제조하는 것은 규소 과산화물, 전이 금속 과산화물, 및 수성 담체를 포함하는 혼합물을 제공하는 것을 포함한다. 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 수성 담체와, 규소 과산화물 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함하는 조성물을 형성할 수 있다. 특정 구체예에서, 조성물은 전이 금속 산화물을 포함하는 결정질 나노-크기 입자를 포함한다.

[0028] 일 측면에서, 조성물은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다. 특정 구체예에서, 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 나노-크기 입자의 적어도 일부는 직경이 약 10 nm 이하이다. 일부 구체예에서, 전이 금속 과산화물의 전이 금속은 전이 금속 산화물의 전이 금속과 동일하다. 전이 금속은 티탄, 아연, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0029] 일부 구체예에서, 조성물은 유기금속 화합물, 습윤화제, 유기 화합물, 금속 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 포함한다. 일부 경우에, 조성물은 충전제를 포함한다. 충전제는 실제로 비활성일 수 있다. 충전제는, 예를 들어 탄소 나노튜브를 포함할 수 있다. 충전제의 중량은 조성물 중 전이 금속의 중량을 초과할 수 있다.

[0030] 또 다른 측면에서, 조성물을 제조하는 방법은 제1 혼합물을 제공하고, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켜 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 제1 혼합물은 유기작용성 실란, 전이 금속 과산화물 및 수성 담체를 포함한다. 형성된 조성물은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생성물을 포함한다.

[0031] 일부 구체예에서, 제1 혼합물을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시킴에 의해 형성된 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 추가로 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 나노-크기 입자의 적어도 일부

는 직경이 약 10 nm 이하이다. 일부 경우에, 제1 혼합물은 유기금속 화합물, 습윤화제, 유기 화합물, 금속, 금속염, 충전제, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 제1 혼합물은 콜로이드 혼탁액의 형태일 수 있다.

[0032] 특정 구체예에서, 본 방법은 과산화물을 포함하는 수용액을 수성 담체에 무정질 금속 수산화물을 포함하는 콜로이드 혼탁액과 조합시켜 콜로이드 혼탁액을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 콜로이드 혼탁액은 전이 금속 과산화물을 포함한다. 상기 방법은 또한 전이 금속염 및 산을 수성 담체와 조합시켜 제2 혼합물을 형성하고, 실질적으로 제2 혼합물을 중화시키고, 제2 혼합물을 여과시켜 무정질 금속 수산화물을 형성하고, 무정질 금속 수산화물을 수성 담체에 혼탁시켜 콜로이드 혼탁액을 형성하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0033] 또 다른 측면에서, 제품을 제조하는 방법은 수성 담체와, 유기작용성 실란 및 전이 금속 과산화물의 축합 생물을 포함하는 조성물을 제공하고, 조성물을 기판의 표면에 도포하고, 수성 담체를 제거시켜 기판의 표면 상에 코팅을 지닌 제품을 형성하는 것을 포함한다. 일부 구체예에서, 코팅을 기판으로부터 제거하여 분말 형태의 나노-크기 입자를 형성한다.

[0034] 일부 구체예에서, 조성물은 결정질 나노-크기 입자를 포함한다. 나노-크기 입자는 전이 금속 산화물을 포함한다. 코팅의 두께는 약 10 nm 이하일 수 있다. 코팅은 친수성이거나 소수성이거나 있다. 친수성 코팅 상에서 물의 접촉각은 약 20° 이하, 약 10° 이하, 또는 약 5° 이하일 수 있다. 코팅은 기판의 표면에 공유적으로 결합된다. 일부 구체예에서, 기판은 다공성이다. 특정 구체예에서, 기판은 미립자이다.

[0035] 구체예는 상기 개시된 방법에 따라 제조된 조성물 및 제품 뿐만 아니라 상기 특징의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0036] 기타 특징은 설명, 도면, 및 청구범위로부터 자명해질 것이다.

[0037] 도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 수성 고분자 분자 하이브리드 나노결정을 형성하기 위한 절차의 흐름도이다.

[0039] 도 2는 금속 알콕시드의 가수분해 반응을 묘사한다.

[0040] 도 3은 가교된 올리고머를 형성하기 위한 퍼옥시 금속 히드록시 실란의 축합을 묘사한다.

[0041] 도 4는 기판 상의 제1 코팅 및 제2 코팅을 묘사한다.

[0042] 도 5는 입자 상의 제1 코팅 및 제2 코팅을 묘사한다.

[0043] 도 6은 용액 중 규소 과산화물의 모델을 묘사한다.

[0044] 도 7은 용액 중 서브-메조포러스(mesoporous) 금속 과산화물 상호작용의 모델을 묘사한다.

[0045] 도 8은 하이브리드 금속 산화물 코팅에 의해 제공된 염색 조정(remediation)을 도시하는 그래프이다.

[0046] 여러 도면에서 유사한 참조 부호는 유사한 엘리먼트를 나타낸다.

[0047] 상세한 설명

[0048] 고분자 분자 하이브리드 나노결정의 용액 또는 수성 분산액은 선택된 반응물질 및 첨가제를 특정 반응 조건하에 조합시키는 연속 단계들에 따라서 제조될 수 있다. 고분자 분자 하이브리드 나노결정의 용액 또는 수성 분산액을 포함하는 조성물을 매크로 또는 초미니 표면(예컨대 마이크로입자 분말)에 도포하여 금속 산화물, 금속 및 다른 임의의 성분들을 갖는 보호성 및/또는 작용성 코팅을 형성할 수 있다. 코팅은 나노입자의 분산용 무기 비히를 시스템으로서도 사용될 수 있는 나노하이브리드 결정을 갖는 비히를 시스템으로부터 형성된 복합 필름 및 나노필름을 포함할 수 있다. 조성물은 코팅 이외에 나노분말 및 나노복합 분말뿐만 아니라 기화된 나노입자를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0049] 본원에서 사용된 "기판"은 일반적으로 임의의 크기의 고체 대상을 언급한다. 예를 들어, 기판은 윈도, 마이크로침, 또는 다수의 입자, 예컨대 나노입자 또는 미크론-크기 입자일 수 있다. 일부 경우에, 본원에 개시된 조성물을 기판의 표면에 도포시켜 기판의 벌크(bulk) 특성을 변경시키기보다는 또는 이에 추가하여 조성물을 기판과 혼합시킨다. 조성물을 기판과 혼합시키는 것은 조성물을 기판에 분산시켜 조성물이 기판 전체에 실제로 균질하게 분포되도록 하는 것을 포함한다. 예를 들어, 기판이 시멘트인 경우, 조성물 또는 조성물의 성분들을 건조 시멘트 또는 제조된(습윤) 시멘트로 혼합시킬 수 있다. 또 다른 예로서, 조성물을 유리를 형성할 용융된 물

질에 냉각 이전에 혼합시켜 조성물의 성분들이 유리 내에 분산되게 할 수 있다.

[0050] 고분자 분자 하이브리드 나노결정(PMHNC) 조성물은 전이 금속염, 유기작용성 실란, 유기금속 화합물, 습윤화제(비반응성 실란 포함), 기타 반응성 및/또는 비반응성 (또는 실질적으로 비활성) 유기 및/또는 무기 화합물, 및 이들의 임의의 조합물과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 수성 조성물은 적어도 약 90%, 적어도 약 95%, 또는 적어도 약 98%의 물을 포함한다. 수성 반응 혼합물의 온도, 압력 및 pH는 PMHNC 조성물의 제조 동안 선택적으로 제어된다.

[0051] 본원에 개시된 수성 무기 PMHNC의 성분들은 촉매적, 광촉매적, 항균, 항바이러스, 항진균, 방식(anti-corrosive), 방오(anti-fouling), 반도체, 도체, 절연, 전자기, 투명, 광학, 방사, 방염, 압전(piezoelectric), 및 기타 선택된 특성을 지니는 코팅을 형성하도록 선택될 수 있다. 본원에 개시된 조성물로부터 형성된 코팅은 전기 응용, 표면 연구, 광학, 증가된 굴절율 코팅, 전기-광학, 음향-광학, 레이저 광학 등에서의 용도와 함께, 공기/물 조정, 바이오-메디컬 응용, 열경화-열가소성 강화, 안료 분산, 수소 저장, 염료-민감 태양 전지, 및 슈퍼 커페시터 박막에 유효할 수 있다.

[0052] 도 1을 참조하면, 절차(100)는 수성 PMHNC 조성물의 제조를 묘사한다. 초기에, 무정질 금속 수산화물 혼합물을 제조한다. 단계 102에서, 하나 이상의 금속염 (예를 들어 금속 M¹ 포함)의 산성 수성 혼합물이 형성된다. 금속염은 규소, 티탄, 바나듐, 갈륨, 게르마늄, 지르코늄, 주석, 텔루르, 하프늄, 레늄, 이리듐 및 백금과 같은 하나 이상의 금속의 전이 금속 클로라이드 또는 할라이드 염일 수 있다. 일부 구체예에서, 금속염은 금속 테트라클로라이드이다.

[0053] 혼합물의 pH는 약 1 이하이다. 혼합물을 산성화하는데 이용된 산은 강산, 예컨대 염산, 플루오르화수소산, 질산, 및 황산, 또는 이들의 임의의 조합물일 수 있다. 사용될 수 있는 기타 산으로는 이로 제한되는 것은 아니나 아세트산, 아르기닌, 아젤라산, 베렌산, 벤젠설폰산, 봉산, 부티르산, 카프르산, 피마자 오일산, 크롬산, 도코산산, 도데실베네설폰산, 플루오헤드릭산, 플루오실리카텐, 포름산, 푸마르산, 글루타민, 글리신, 히드로시안산, 히드록시프롤린, 히드록시스테아르산, 이소프탈산, 라우르산, 리놀레산, 리신, 말론산, 메타트-프탈산, 메티오닌, 미리스트산, 올레산, 오르토-프탈산, 오르토인산, 옥살산, 팔미트산, 파라-프탈산, 파라-톨루엔설폰산, 페닐아날린, 인산, 아인산, 프탈산, 피멘산, 폴리인산, 프로피온산, 리시놀레산, 소듐 포르메이트, 스테아르산, 숙신산, 세파닐산, 세팔산, 타르타르산, 테레프탈산, 톨루엔설폰산, 및 기타 아미노산, 카르복실산, 카르복실산 클로라이드, 클로라이드 산, 디카르복실산, 지방산, 할라이드 산, 유기산, 유기 이산, 폴리카르복실산, 및 이들의 임의의 조합물이 있다.

[0054] 단계 104는 하나 이상의 추가의 금속염 (예를 들어, 전이 금속일 수 있는 금속 M² 포함), 유기금속 화합물 (예를 들어, 전이 금속일 수 있는 M³ 포함), 유기작용성 실란, 또는 이들의 조합물을 단계 102에서 형성된 혼합물에 임의로 첨가하는 것을 포함한다. M¹, M² 및 M³ 중 어느 것은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0055] 금속염은 PMHNC 조성물에 바람직한 특성을 부여하도록 선택된다. 예를 들어, ZnCl₂와 같은 아연염은 방식 특성을 부여하기 위해 첨가될 수 있다. 일부 경우에, 금속은 도 1에 도시된 공정에서 주어진 pH에서 요망되는 가용성을 위해 선택된다. 대안적으로, 공정 중 조성물의 pH는 선택된 금속염의 요망되는 가용성을 달성하기 위해 조정될 수 있다.

[0056] 일부 구체예에서, 제2 금속염은 금속 클로라이드이다. 금속 클로라이드는 테트라클로라이드염, 예를 들어 SiCl₄, TiCl₄, GeCl₄, VCl₄, GaCl₄, ZrCl₄, SnCl₄, TeCl₄, HfCl₄, ReCl₄, IrCl₄, PtCl₄, 또는 기타 클로라이드 염, 예를 들어 Na₂PtCl₆, CCl₃CO₂Na, Na₂PdCl₄, NaAuCl₄, NaAlCl₄, Cl₂NaO₃, MgCl₂, AlCl₃, POCl₃, PCl₅, PCl₃, KCl, MgKCl₃, LiCl · KCl, CaCl₂, FeCl₂, MnCl₂, Co(ClO₄)₂, NiCl₂, Cl₂Cu, ZnCl₂, GaCl₃, SrCl₂, YCl₃, MoCl₃, RuCl₃, RhCl₃, PdCl₂, AsCl₃, AgClO₄, CdCl₂, SbCl₅, BaCl₂, CsCl, LaCl₃, CeCl₃, PrCl₃, SmCl₃, GdCl₃, TbCl₃, HoCl₃, ErCl₃, TmCl₃, YbCl₃, LuCl₃, WCl₆, ReCl₅, ReCl₃, OsCl₃, IrCl₃, PtCl₂, AuCl, AuCl₃, Hg₂Cl₂, HgClO₄, Hg(ClO₄)₂, TlCl₃, PbCl₂, BiCl₃, GeCl₃, HfCl₂O, Al₂Cl₆, BiOCl, [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl₂ · 2H₂O, CoCl₂, DyCl₃ · 6H₂O, EuCl₂, EuCl₃ · 6H₂O, NH₄AuCl₄ · xH₂O, HAuCl₄ · xH₂O, KAuCl₄, NaAuCl₄ · xH₂O, InCl₃, (NH₄)₃IrCl₆, K₂IrCl₆, MgCl₂ · 6H₂O, NdCl₃, (NH₄)₂OsCl₆, (NH₄)₂PdCl₆, Pd(NH₃)₂Cl₂, [Pd(NH₃)₄]Cl₂ · H₂O, (NH₄)₂PtCl₆, Pt(NH₃)₂Cl₂, [Pt(NH₃)₄]Cl₂ · xH₂O, [Pt(NH₃)₄][PtCl₄], K₂PtCl₄, KClO₄, K₂ReCl₆, (NH₄)₃RhCl₆,

[RhCl(CO)((C₆H₅)₃P)₂], [RhCl(C₆H₅)₃P]₃], [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂, K₃RhCl₆, RbCl, RbClO₄, (NH₄)₂RuCl₆, [RuCl₂((C₆H₅)₃P)₃], {Ru(NH₃)₆}Cl₂, K₂RuCl₆, ScCl₃ · xH₂O, AgCl, NaCl, TiCl, SnCl₂, 및 이들의 추가적인 물 첨가생성물일 수 있다.

[0057] 일부 경우에, PMHNC 조성물은 다른 유기금속 화합물과 화학적으로 결합되어 (예를 들어, 단량체/올리고머/고분자 네트워크 또는 매트릭스에서), 유기금속 화합물의 포함을 허용하는 무기 비히를 시스템을 제공한다. 필름 또는 코팅의 요망되는 특성은, 선택된 유기금속 화합물을 첨가시켜 기계적 강도, 전기 전도성, 내부식성, 방오 특성 등을 부여하거나 개선시킴에 의해 향상된다.

[0058] 임의의 단계 104에 첨가된 유기금속 화합물은 하나 이상의 유기 치환기가 도 2에 도시된 대로 단계 102에서 산성 혼합물에서의 가수분해 절단을 경험하도록 선택될 수 있다. 임의의 단계 104에서 첨가된 유기금속 화합물은 예를 들어 아연, 텅스텐, 티탄, 탄탈, 주석, 몰리브덴, 마그네슘, 리튬, 란탄, 인듐, 하프늄, 갈륨, 철, 구리, 붕소, 비스무트, 안티몬, 바륨, 지르코늄, 아연, 이트륨, 바나듐, 주석, 은, 백금, 팔라듐, 사마륨, 프라세오디뮴, 니켈, 네오디뮴, 망간, 마그네슘, 리튬, 란탄, 인듐, 홀뮴, 하프늄, 갈륨, 가돌리늄, 철, 유로퓸, 에르븀, 디스프로이트, 구리, 코발트, 크롬, 세슘, 세륨, 알루미늄, 바륨, 베릴륨, 카드뮴, 칼슘, 이리듐, 비소, 게르마늄, 금, 루테튬, 니오븀, 칼륨, 레늄, 로듐, 루테늄, 스칸듐, 셀렌, 규소, 스트론튬, 텔루르, 테르븀, 틸륨, 토륨, 이터븀, 및 이트륨과 같은 금속의 금속 알콕시드, 예컨대 메톡시드, 에톡시드, 메톡시에톡시드, 부톡시드, 이소프로록시드, 웬톡시드 등뿐만 아니라 웬타디오네이트, 프로피오네이트, 아세테이트, 히드록사이드, 히드레이트, 스테아레이트, 옥살레이트, 살페이트, 카르보네이트, 및/또는 아세틸아세토네이트 등을 포함할 수 있다.

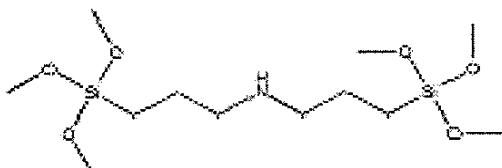
[0059] 단계 104에서 첨가된 유기작용성 실란은 유기 폴리머와 무기 기판 사이의 접착을 촉진시키고 결합제 시스템에 대한 가교제 및 경화제로서 작용한다. 기판 상에 형성된 필름 또는 코팅의 결합 강도 및 경도 (또는 내마멸성)는 조성물의 제조 동안 단계 104에서 유기작용성 실란을 첨가하여 폐온시 금속 히드록시 실란(PMHS) 단량체를 형성함에 의해 증가되고, 상기 단량체는 중합하여 무기 고분자 PMHNC 조성물을 형성한다. 본원에서 사용된 "PMHS 단량체"는 일반적으로 실리케이트 매트릭스 (-Si(OH)_y-O-M¹(OOH)_x-O-Si(OH)_y-)와 같은 구조를 형성하기 위해 금속 실란을 종에 공유적으로 결합된 금속 과산화물 종을 포함하는 단량체를 언급한다. 본원에서 사용된 "유기작용성 실란"은 일반적으로 하나 이상의 가수분해될 수 있는 치환기를 갖는 규소-함유 화합물을 언급한다. 유기작용성 실란은 통상적으로 가수분해될 수 있는 알콕시기 R을 갖는, 일부 경우에 Y-Si(OR)₃로서 묘사되는 이 작용성 분자이다. 물의 존재하에, 알콕시기 R은 가수분해되어 알코올 (R-OH)가 손실된, 도 2에 도시된 반응성 실란을 (Si-OH)기를 형성한다. 알콕시기의 선택은 가수분해 반응의 속도 및 정도에 영향을 준다.

[0060] 실란올기의 반응 및 Y의 특성은 실란이 조성물에게 어떻게 기능할지를 결정한다. Y는 유기 또는 무기, 소수성 또는 친수성, 이온성, 양이온성, 양쪽성 또는 비이온성일 수 있다. 일부 경우에, Y는 할로겐화된다 (예를 들어, 염소화 또는 불소화). Y는 입자 (예를 들어 안료), 콜로이드 (예를 들어 라텍스) 등과 같은 기판의 코팅에서 표면 변형제로서 작용할 수 있다.

[0061] Y가 알킬기와 같은 비반응성기인 경우, 유기작용성 실란은 일반적으로 비반응성 실란으로서 언급된다. Y가 알콕시기와 같은 반응성 유기기인 경우, 유기작용성 실란은 일반적으로 반응성 실란으로서 언급된다. 일부 경우에, Y는 폴리머의 반응성기에 결합되는 반응성 유기기이고, 유기작용성 실란은 종합반응에서 콩-단량체로서 거동한다.

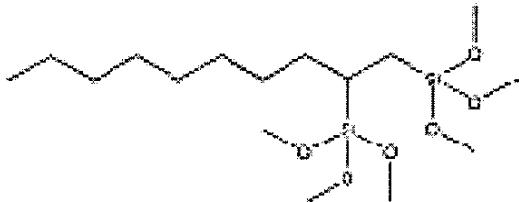
[0062] 무기 고분자 비히를 시스템을 형성하는 PMHNC 조성물에 적합한 유기작용성 실란으로는 이로 제한되는 것은 아니나 알콕시실란, 예컨대 테트라메톡시실란 및 테트라에톡시실란, 디포달(dipodal) 실란, 예컨대 비스(트리메톡시실릴프로필)아민, 비스(트리에톡시실릴)메탄, 실세스퀴옥산, 실록산, 디실록산, 폴리디메틸실록산, 디실릴메틸렌, 디실릴에틸렌, 실페닐렌, 금속 실라노레이트, 실라잔, (RO)₃Si-CH₂CH₂CH₂X (여기서 X는 -Cl, C≡N, -NH₂, -SH, 하이브리드 아세테이트-알켄, 에폭시드이다), 또는 이들의 임의의 조합물이 있다. 다른 적합한 실란은 알릴, 알카닐, 폐닐, 히드록실, 폐녹시, 및 아세톡시기, 시클릭 트리머, 테트라머 및 웬타머, 할로겐, 케톤, 아지드, 및 이소시아네이트와 같은 치환기를 포함하는 특정 작용기를 지닐 수 있다. 아미노-작용성 실란과 같은 몇몇 유기작용성 실란은 자체-촉매화되는 반면, 다른 유기작용성 실란은 가수분해를 개시하기 위해 소량의 산을 필요로 한다. 유기작용성 실란은 요망되는 반응 동력학과 같은 특성에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들어, 메톡시실란은 에톡시실란보다 신속하게 가수분해되는 것으로 공지되어 있다.

[0063] 하기 도시된 비스(트리메톡시실릴프로필)아민은 비극성 알킬 세그먼트를 지닌 유기작용성 실란(아민 이작용성 디포달 실란)의 예이다. 단계 110에서 비스(트리메톡시실릴프로필)아민과 극성 금속 수산화물 콜로이드 혼탁액의 축합은 수성 조성물에서 안료와 같은 첨가제의 분산을 개선시킬 수 있는, 비극성 세그먼트를 갖는 필름-형성 분자 하이브리드 무기 비히를 시스템을 제공한다.



[0064]

[0065] 하기 도시된 1,2-비스(트리메톡시실릴)데칸은 비극성 세그먼트를 지닌 반응성 유기작용성 실란의 또 다른 예이다. 단계 110 구성에서 1,2-비스(트리메톡시실릴)데칸과 극성 금속 수산화물 콜로이드 혼탁액의 축합이 또한 수성 조성물에서 안료와 같은 첨가제의 분산을 개선시킬 수 있는, 비극성 세그먼트를 갖는 필름-형성 분자 하이브리드 무기 비히를 시스템을 제공한다.



[0066]

[0067] 일부 구체예에서, 다양한 수지와 용매에서 분산성을 부여하는 비반응성 유기작용성 실란을 이용하여 PMHNC 조성물에 입체적 안정화 및 습윤 특성을 제공한다. 화학적으로 결합된 에틸렌 글리콜 작용기를 갖는 극성 비이온성 수용성 습윤화제(중성 pH)가 특히 적합하다. 이러한 에틸렌 글리콜 작용성 실란은 광범한 pH 범위 내에서 기판 표면에 대한 표면 에너지의 재단을 가능하게 한다. 이러한 에틸렌 글리콜 작용성 실란은 친수성이나 비반응성이기 때문에, 이들의 첨가는 심지어 조성물의 도포뿐만 아니라 수성 조성물에서 나노입자 복합물과 같은 입자들의 실제로 균질한 분산을 촉진시킨다. 대부분의 미네랄 충전제 및 안료의 친수성 표면은 소수성 유기 수지에 보다 적합해지도록 소수성이 될 수 있다. PMHNC 복합 알킬실란이 충전제 입자 표면에 결합할 때 발생하는 소수성화(hydrophobation)는 수지로의 충전제 입자의 개선된 분산 및 조성물의 개선된 기계적 강도를 허용한다. 에틸렌 글리콜 작용성 실란 및/또는 다른 비반응성 유기작용성 실란을 대기압을 초과하는 압력 및/또는 비등 하에 유기작용성 실란과 함께 PMHNC 조성물에 첨가하여 입자 분산성을 개선시키고 조성물의 기계적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0068]

유기작용성 실란은 기판이 히드록실 또는 옥사이드기와 같은 화학적으로 활성인 부위를 표면 상에 소유할 때 효과적인 점착 프로모터이다. PMHNC 비히를 시스템을 제형화하여, 이로 제한되는 것은 아니나 유리, 금속, 및 금속 합금을 포함하는 화학적으로 활성인 부위를 지니는 기판(미립자 기판 포함)에 대한 점착력을 추가로 개선시킬 수 있다.

[0069]

금속 기판은 알루미늄, 안티몬, 비소, 베릴륨, 비스무트, 카드뮴, 칼슘, 세륨, 크롬, 코발트, 구리, 디스프로슘, 에르븀, 유로퓸, 갈륨, 가돌리늄, 계르마늄, 금, 홀뮴, 인듐, 이리듐, 철, 란탄, 리튬, 루테늄, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 네오디뮴, 니켈, 니오븀, 팔라듐, 백금, 프라세오디뮴, 레늄, 로듐, 루테늄, 사마륨, 스칸듐, 셀렌, 규소, 탄탈, 텔루르, 테르븀, 토륨, 틀륨, 주석, 티탄, 텡스텐, 이터븀, 이트륨, 및 아연을 포함할 수 있다.

[0070]

금속 합금 기판은 스칸듐-알루미늄, 이트륨-알루미늄, 베릴륨-구리, 칼슘-마그네슘, 칼슘-알루미늄, 칼슘-규소, 크롬-규소, 사마륨-코발트, 스칸듐-알루미늄, 티탄-니켈, 알루미늄의 합금(리튬, 구리, 규소, 마그네슘, 팔라듐, 망간 등에서 하나 이상 포함), 비스무트의 합금(납, 주석, 카드뮴 등에서 하나 이상 포함), 코발트의 합금(크롬, 텡스텐, 탄소 등에서 하나 이상 포함), 구리의 합금(베릴륨, 은, 아연, 주석, 알루미늄, 니켈, 금, 은, 철, 아연, 주석, 망간, 납 등에서 하나 이상 포함), 금의 합금(구리, 은 등에서 하나 이상 포함), 갈린스탄을 포함하는 갈륨의 합금, 인듐의 합금(비스무트, 주석 등에서 하나 이상 포함), 철의 합금(예컨대 강철,

탄소강, 스테인리스 강, 외과용(surgical) 스테인리스 강 및/또는 탄소, 크롬, 니켈, 몰리브덴, 규소, 텅스텐, 망간, 코발트, 니켈, 코발트, 폐로보론, 폐로크롬, 폐로망간, 폐로몰리브덴, 폐로니켈, 폐로인, 폐로티탄, 폐로바나듐, 폐로규소, 폐로텅스텐 등에서 하나 이상 포함), 납, 구리, 주석 및 (임의로) 안티몬을 포함하는 합금, 마그네슘, 알루미늄 및 (임의로) 아연을 포함하는 합금, 수은-아말감의 합금, 니켈의 합금 (구리, 아연, 크롬, 몰리브덴, 철, 니켈, 망간, 규소, 마그네슘, 규소, 청동, 구리 등에서 하나 이상 포함), 티탄-형상 메모리 합금, 은의 합금 (구리, 금 등에서 하나 이상 포함), 주석의 합금 (구리, 안티몬, 납 등에서 하나 이상 포함), 지르칼로이와 같은 지르코늄의 합금, 및 우라늄의 합금 또는 티탄 또는 몰리브덴과 같은 다른 금속을 갖는 감손 우라늄을 포함하는, 금속의 임의의 조합물을 포함할 수 있다.

[0071] 고분자 기판은 열가소체, 예컨대 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 아세탈 또는 폴리옥시메틸렌 (POM, DELRIN®), 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 (ASA), 셀룰로직 폴리머, 시클릭 올레핀 코폴리머 (COC), 아크릴릭스, (폴리)아크릴릭스, 폴리메틸-메타크릴레이트 (PMMA), 폴리락트산 (PLA), 부틸 또는 폴리이소부틸렌 (폴리부텐), 에틸렌 코폴리머 (폴리에틸렌 아크릴레이트 산 (EAA), 폴리에틸렌 메틸 아크릴레이트 (EMAC), 폴리에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA), 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA), 폴리에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBAC), 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA 또는 EVAC), 폴리에틸렌 비닐 알코올 (EVAL 또는 EVOH), 폴리에틸렌 프로필렌 삼원공중합체 (EPM), 폴리에틸렌 (PE, 작용기화된 PE, 고밀도 PE (HDPE), 저밀도 PE (LDPE), 선형 저밀도 PE (LLDPE), 중간밀도 (MDPE), 플루오로폴리머, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 또는 폴리비닐리텐 플루오라이드 (PVDF), 이오노머, 액정 폴리머 (LCP), 캐톤, 폴리아릴에테르캐톤, 또는 폴리에테르에테르캐톤 (PEEK), 폴리캐톤, 폴리우레тан (PUR), 폴리에테르 설휘 (PES), 폴리에틸렌, 폴리아미드 (PA, PAII, P12, PA4,6, PA6, PA6,6, PA6-10, 반-방향족 PA), 폴리아미드이미드 (PAI), 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리에스테르 또는 터프탈레이트 (PET, PBT, PETG), 폴리에틸렌 (PEN, PTT), 열가소성 엘라스토머 (TPE, TPE-E, TPE-S), 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌 코폴리머 (MBS), 폴리에테르 블록 앤드 (PEBA), 코폴리에스테르 엘라스토머 (COPE), 열가소성 올레핀 (TPE-O) 스티렌-부타디엔-스티렌 (SBS), 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌 (SEBS), 열가소성 우레탄 (TPE-U), 열가소성 불카니트 (TPV), 폴리에테르이미드 (PEI), 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리페닐렌 옥사이드 (PPO), 폴리페닐렌 설파이드 (PPS), 폴리프로필렌 (PP), 폴리설휘, 폴리프탈아미드 (아라미드), 폴리비닐리텐 클로라이드 (PVDC), 스티렌 또는 폴리스티렌, 확장된 폴리스티렌 (EPS), 범용 결정 (GPPS), 고충격 폴리스티렌 (HIPS), 스티렌 아크릴로니트릴 코폴리머 (SAN, ASA, AES), 스티렌 부타디엔 고무 (SBR), 스티렌 말레산 무수물 (SMA), 비닐 또는 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리설휘 (PSU), 폴리락티드 (PLA), 및 에틸렌-비닐 아세테이트를 포함할 수 있다.

[0072] 다른 기판은 열경화성 수지, 예컨대 디알릴 프탈레이트(DAP), 에폭시, 플루오로폴리머, 푸란, 멜라민, 폐놀산, 폴리부타디엔, 폴리에스테르, 알카드, 비닐 에스테르, 폴리이미드, 폴리우레아, 폴리이소시아네이트, 폴리우레탄, 규소, 열경화성 엘라스토머 (이소프렌), 레조르시놀 또는 레조르신, 가황된 섬유, 및 특수한 수지, 예컨대 열경화체, 에폭시 수지 (EP), 멜라민 포름알데히드 수지 (MF), 폐놀산/폐놀 포름알데히드 수지 (P/PF), 우레아 포름알데히드 수지 (UF), 불포화된 폴리에스테르 (UPR), 및 (UV) 경화성 (메트-)아크릴레이트를 포함한다.

[0073] 여전히 다른 기판은 직물, 건축 재료, 예컨대 콘크리트, 세라믹, 안료 (유기 및 무기), 충전제, 섬유 재료, 전자공학, 탄소, 흑연, 무기 재료, 유기 재료, 나무, 종이, 쓰레기, 피부, 털, 및 특히 외과용 강, 스테인리스 강, 미처리된 강, 의학 장치, 유리섬유, 시멘트 및 섬유 광학과 같은 기판 및 표면을 포함한다.

[0074] 단계 106에서의 중화 이전에, 단계 104에서 유기작용성 실란의 첨가는 분자 수준에서 비히를 시스템으로 실록시 기의 혼입을 허용하여 실록시-퍼옥시 하이브리드 (혼합된 금속 산화물) 필름 형성기(former)를 초래한다. "실록시"는 -Si-R-을 포함하는 임의의 화합물을 언급하기 위해 본원에서 이용되며, 여기서 R은 산소, 질소, 황 등과 같은 헤テ로원자를 포함할 수 있는 지방족 또는 방향족 기이다. 일부 경우에, 단계 102 및 104에서 형성된 산 졸(sol)은 단계 106에서의 중화 이전에 단계 105에서 가열되거나 비등된다 (예컨대 환류됨). 혼합물의 pH는 1 이하이거나 실질적으로 1 이하이다. 이러한 추가의 가열 단계는 혼합물에 있는 성분들 (예컨대 유기금속, 금속 클로라이드, 실란)의 용해성을 증가시켜 보다 작은 입자를 갖는 더욱 균질한 용액을 생성하므로 보다 효과적이고 균질한 중화를 촉진시킨다. 생성된 하이브리드 실록시-퍼옥시 하이브리드 금속 산화물 필름 형성기 및 PMHNC는 예를 들어 증가된 광촉매 효능, 개선된 소수성, 보다 강한 방식 능력 등과 같은 요망되는 특성을 입증한다.

[0075] 도 1의 단계 106에서, 강염기, 예컨대 NH₄OH 또는 NaOH를 혼합물에 첨가하여 금속 수산화물 콜로이드 혼탁액을 형성한다. 염기는 실질적으로 수성 혼합물을 중화시킨다. 염기의 느린 첨가 및 혼합물의 교반은 혼합물의 성

분들이 중화 공정 동안 및 그 이후에 혼탁된 채로 유지되게 한다. 중화 후 pH는 7 이상 또는 8 이상일 수 있다. 상청액은 폐기될 수 있다.

[0076] 단계 108에서, 무정질 금속 수산화물을 혼합물을 세척하여 (예를 들어 따라내기 또는 여과의 다양한 형태에 의해) 클로라이드 및 기타 이온과 같은 이온을 혼합물로부터 제거한다. 세척은 혼합물에 중류수 또는 탈이온수(DIW)를 첨가하고, 혼합물을 교반하고, 혼합물이 정직되게 하고, 따라내는 것을 포함할 수 있다. 이온이 상청액에서 실질적으로 검출될 수 없을 때까지 세척을 반복한다. 클로라이드 이온에 대한 시험은, 예를 들어 질산은을 이용하여 상청액 중 클로라이드 이온의 수준을 측정하거나 클로라이드 이온 프로브(probe)를 이용하여 달성될 수 있다. 일부 구체예에서, 세척은 상청액에서 원치않는 이온의 농도가 약 50 ppm (parts per million) 이하이 될 때까지 반복될 수 있다. 일부 경우에, 혼합물을 원심성 탈수시킬 수 있다. 이온의 충분한 제거 후에, 무정질 금속 수산화물을 여과 또는 다른 적합한 수단을 통해 수집할 수 있다. 최종 상청액은 약간 내지 중간 정도로 염기성이다 (예를 들어, 약 8-10의 pH를 지님).

[0077] 단계 110에서, 무정질 금속 수산화물을 물에 분산시켜 콜로이드 혼탁액을 형성한다. 물은 탈이온화되거나 중류될 수 있다. 무정질 금속 수산화물 콜로이드 혼탁액은 약간 내지 중간 정도로 염기성일 수 있다 (예를 들어, 약 8-10의 pH를 지님). 단계 110에서 또는 하나 이상의 이후 단계에서, 첨가되는 물은 요망되는 밀도의 조성물을 형성하는데 필요한 양으로 첨가된다. 조성물의 밀도는 용액이 도포되어야 하는 표면 또는 기판에 따라 조정될 수 있다. 예를 들어, 다공성 또는 흡수성 표면이나 콘크리트와 같은 기판의 경우, 혼합물의 밀도는 비교적 높을 수 있고, 비다공성 또는 비흡수성 표면이나 유리와 같은 기판의 경우, 혼합물의 밀도는 비교적 낮을 수 있다. 적용되는 필름의 두께는 혼합물의 밀도에 따라 증가한다.

[0078] 임의의 단계 112에서, 하나 이상의 유기작용성 실란, 유기금속, 습윤화제 및/또는 반응성 또는 비활성 성분들을 수성 금속 수산화물 콜로이드 혼탁액에 첨가할 수 있다. 적합한 유기작용성 실란 및 유기금속은 단계 104에서 임의의 첨가로서 상기 개시되었다.

[0079] 임의의 단계 102에서 하나 이상의 습윤화제를 첨가하여 일부 기판에서 조성물의 소수성 또는 습윤성을 개선시킴으로써, 조성물의 더욱 얇은 필름이 기판에 적용될 수 있다. 더욱 얇은 필름은 유리하게는 감소된 황색 외형, 감소된 무아레(moire) 패턴, 및 감소된 경화 시간을 지닌다. 적합한 습윤화제는 이로 제한되는 것은 아니라 폴리에틸렌 옥사이드 실란, 이소프로필 알코올, 극성(친수성) 비이온성 에틸렌 글리콜 작용성 실란, 1,2-비스(트리메톡시실릴)데칸과 상기 개시된 극성 금속 수산화물의 축합으로부터 생성된 비극성(소수성) PMHNC 조성물 등을 포함한다.

[0080] 혼합물에 첨가되는 습윤화제의 양은 조성물에 있는 기타 첨가제, 조성물이 도포될 기판 또는 표면의 유형 등에 따라 조정될 수 있다. 일부 구체예에서, 콘크리트와 같은 높은 물 흡수성 기판 또는 표면용 조성물은 습윤화제의 첨가를 필요로 하지 않는다. 다른 구체예에서, 0.03 부피% 만큼의 습윤화제를 유리, 연마된 금속, 또는 특정 규소 웨이퍼와 같은 낮은 표면 장력 또는 높은 발수(water repellant) 기판 또는 표면용 조성물에 첨가할 수 있다.

[0081] 조성물에 선택된 물리적 및 화학적 특성을 부여하기 위해 임의의 단계 112에서 첨가될 수 있는 다른 성분으로는 반응성 및/또는 비활성 (실질적으로 비반응성)인 유기 및/또는 무기 화합물이 있다. 임의의 단계 112에서 첨가되는 무기 화합물은 예를 들어 금속 산화물, 예컨대 지르코늄, 아연, 이트륨, 텉스텐, 티탄, 텔루르, 탄탈, 주석, 은, 규소, 스칸듐, 사마륨, 프라세오디뮴, 니오븀, 니켈, 네오디뮴, 몰리브덴, 철, 망간, 마그네슘, 루테튬, 리튬, 란탄, 인듐, 홀뮴, 하프늄, 계르마늄, 갈륨, 가돌리늄, 유로퓸, 테르븀, 디스프로슘, 구리, 코발트, 크롬, 세슘, 세륨, 봉소, 알루미늄, 비스무트, 안티몬, 류테늄, 베릴륨, 카드뮴, 칼슘, 인듐 등의 옥사이드, 및 티타네이트, 예컨대 스트론튬, 납, 바륨 등의 티타네이트를 포함할 수 있다.

[0082] 임의의 단계 112에서 첨가되는 유기 화합물은 단량체, 예컨대 메틸메타크릴레이트, 펜타에리트리톨, TMP, TME, 이산, 카르복실산, 올레핀, 디엔, 아세틸렌, 스티렌, 아크릴산, 고리 단량체 (예컨대 시클릭 에테르, 락톤, 락탐, 시클릭 아민, 시클릭 설파이드, 시클릭 카르보네이트, 시클릭 산 무수물, 시클릭 이미노에테르, 아미노산 N-카르복시 무수물, 시클릭 이미드, 인 함유 시클릭 화합물, 규소 함유 화합물, 시클릭 올레핀), 및 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있다. 유기금속 화합물의 경우와 같이, 첨가제가 PMHS 종 (단량체, 올리고 등)에 결합하여 조성물에 분산된 올리고머를 형성할 수 있다. 부분적인 비반응성, 비극성 작용기 및 부분적인 반응성 실란 및 유기금속 작용기를 나타내도록 고안된 복합 PMHNC 나노분말을 소수성 단량체에 혼입시킬 수 있다. 예로서 단계 124에서 첨가된 반응성 실란, 예컨대 1,2-비스(트리메톡시실릴)데칸의 축합은 PMHS 종에 증가된 비극성 작용성을 제공할 수 있다. PMHS에 첨가되는 1,2-비스(트리메톡시실릴)데칸의 양을 증가시키는 것은 실제로

금속 과산화물을 고갈시킬 것이므로 PMHNC 전체에 걸쳐 소수성을 최적화한다. PMHNC 나노복합체를 상기 개시된 대로 털수시키고 비극성 단량체에 혼입시킬 수 있다.

[0083] 임의의 단계 112에서 첨가되는 다른 실질적으로 비반응성 또는 비활성인 첨가제로는 예를 들어 충전체, 안료, 금속, 탄소 나노튜브 (단일-벽 및/또는 다중-벽), 나노흑연 플레이틀릿(platelet), 실리카 에어로겔, 탄소 에어로겔, 유리 플레이크(flake), 양자 도트, 나노입자 등이 있다. 나노입자는 예를 들어 알루미늄, 알루미늄 질화물, 알루미늄 산화물, 안티몬, 안티몬 산화물, 안티몬 주석 산화물, 바륨 티타네이트, 베릴륨, 비스무트 산화물, 봉소 탄화물, 봉소 질화물, 탄산칼슘, 칼슘 염화물, 칼슘 산화물, 인산칼슘, 코발트, 코발트 산화물, 구리, 디스프로슘, 디스프로슘 산화물, 에르븀, 에르븀 산화물, 유로퓸, 유로퓸 산화물, 가돌리늄, 가돌리늄 산화물, 금, 하프늄 산화물, 홀뮴, 인듐, 인듐 산화물, 이리듐, 철 코발트, 철, 철 니켈, 철 산화물, 란탄, 란탄 산화물, 납 산화물, 산화 망간 리튬, 리튬, 리튬 티타네이트, 리튬 바나나이트, 루테튬, 마그네슘, 마그네슘 산화물, 몰리브덴, 몰리브덴 산화물, 네오디뮴, 네오디뮴 산화물, 니켈, 니켈 산화물, 니켈 티탄, 니오븀, 니오븀 산화물, 팔라듐, 백금, 프라세오디뮴, 프라세오디뮴 산화물, 레늄, 루테늄, 사마륨, 사마륨 산화물, 규소 탄화물, 규소 나노입자, 규소 나노튜브, 규소 질화물, 규소 산화물, 은, 탄산 스트론튬, 스트론튬 티타네이트, 탄탈, 탄탈 산화물, 테르븀, 테르븀 산화물, 틀륨, 주석, 주석 산화물, 티탄 탄화물, 티탄, 티탄 질화물, 티탄 산화물, 텅스텐 탄화물, 텅스텐, 텅스텐 산화물, 바나듐 산화물, 이터븀, 이트리아 안정화된 지르코니아, 이트륨, 아연 산화물, 지르코늄, 지르코늄 산화물, 및 이들의 임의의 조합물을 나노입자를 포함할 수 있다.

[0084] 크기가 나노미터 내지 미크론인 다른 입자, 예컨대 폴리결정질 단일 결정, 또는 성형 작약(shaped charge) 미세 입자 및/또는 나노입자를 임의의 단계 112에서 첨가하거나 PMHNC 조성물로 코팅할 수 있다. 이러한 입자로는 안티몬 셀레니드, 안티몬 텔루라이드, 비스무트 셀레니드, 비스무트 텔루라이드, 봉소 탄화물, 규소 탄화물, 텅스텐 탄화물, 갈륨 안티모니드, 갈륨 비화물, 갈륨 인듐 안티모니드, 갈륨 인듐 비화물, 갈륨 인화물, 갈륨(II) 텔루리드, 갈륨(III) 텔루리드, 게르마늄 텔루리드, 인듐 안티모니드, 인듐 비화물, 인듐 인화물, 인듐 인화물 비화물, 인듐 셀레니드, 인듐 황화물, 인듐 텔루리드, 규소 비화물, 규소 인화물, 주석 비화물, 주석 셀레니드, 주석 텔루리드, 아연 텔루리드 등이 있다.

[0085] 일부 구체예에서, 단계 110에서 형성된 무정질 금속 수산화물 콜로이드 혼탁 조성물을 표면에 직접 도포하여 단계 114에 묘사된 대로 표면 상에 코팅을 형성한다. 일부 구체예에서, 단계 110에서 형성된 무정질 금속 수산화물 콜로이드 혼탁 조성물을 털수시키고 (예를 들어 스프레이 건조됨) 나노분말 또는 나노복합 분말 형태로 이용되도록 분말로서 수집한다.

[0086] 단계 116에서, 조성물의 pH를 약 1 이하로 낮추면서, 과산화물-기재 용액을 무정질 금속 수산화물 콜로이드 혼탁액에 첨가한다. 과산화물-기재 용액은 예를 들어 과산화수소, 과산화벤조일, 3차-부틸 헤드로페온사이드, 3-클로로페온시벤조산 페온사이드, 디-3차-부틸 페온사이드, 디쿠밀 페온사이드, 메틸에틸 케톤 페온사이드, [디옥시비스(1-메틸프로필리덴)]비스히드로페온사이드, (1-메틸프로필리덴)비스히드로페온사이드, 퍼아세트산, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 혼합물을 냉각시키고 안정한 무정질(비-결정질) 금속 과산화물 콜로이드 혼탁액을 형성하는 기간 동안 반응되게 한다. 안정한 무정질 금속 과산화물 콜로이드 혼탁액은 $M(OOH)_x$, $M(OOH)_yOM$, $M(OOH)_yOSi$ 등과 같은 금속 과산화물을 포함할 수 있고, 여기서 M 은 조성물의 성분에 따라서 M^1 , M^2 , 또는 M^3 의 임의의 조합물, 및 상기 종과 다른 종들의 다양한 축합 생성물일 수 있고, x 및 y 는 M 의 산화 상태 및 다른 치환기의 수에 의해 결정된다.

[0087] 일부 구체예에서, 냉각은 용기의 압력을 대기압 이하로 낮춤에 의해 밀봉된 반응 용기에서 달성된다. 용기의 압력은 요망되는 온도를 획득하도록 조정될 수 있다. 일부 경우에, 혼합물은 시스템의 임의적인 외부의 열적 냉각과 함께 시스템 압력의 감소에 의해 냉각된다. 혼합물의 제형화는 요망되는 양에 의해 또는 요망되는 역치로 시스템의 온도를 감소시키는데 필요한 진공의 정도를 결정할 수 있다.

[0088] 조성물은 냉각 동안 교반될 수 있다. 교반 수준은 무정질 금속 과산화물 콜로이드 혼탁액이 입자의 응집 없이 형성되도록 하기 위해 이온의 분리를 달성하도록 선택된다. 예를 들어, 교반 정도는 혼합물의 부피에 따라 약 500 내지 약 10,000 rpm (rotations per minute)일 수 있다. 일부 구체예에서, 교반 수준은 약 2500 내지 약 7000 rpm이다. 예를 들어 단계 112에서 습윤화제를 첨가하는 경우, 진탕 또는 교반에 대한 요구가 감소되거나 제거된다. 습윤화제의 존재는 코팅 또는 필름의 두께를 감소시키고 필름-형성 특성을 개선시킬 수 있다.

[0089] 단계 116에서의 반응이 실제로 완료되었을 때, 생성된 무정질 금속 과산화물 콜로이드 혼탁액이 단계 118에 묘

사된 대로, 실온 및 압력에서 평형화되게 한다. 무정질 금속 수산화물 $M^1(OH)_4$ 와 금속 과산화물 $M^1(OOH)_4$ 및 $M^1(Si-OH)$ 과 같은 다른 종 및 상기 종들과 다른 종들의 몇몇 축합 생성물을 포함하는 혼탁액은 안정하며, 이후의 사용 동안 실온에서 저장될 수 있고, 건조되어 분말을 형성하거나, 기화되어 증기를 형성하거나, 단계 120에 묘사된 대로 표면에 도포될 수 있다.

[0090] 단계 120에서 형성된 코팅을 이후에 요망에 따라 처리하여 코팅의 화학 또는 작용성을 변화시킬 수 있다. 예를 들어 단계 120에서 형성된 코팅을 이후 처리하여 촉매적, 광촉매적, 항균, 항바이러스, 항진균, 방식, 방오, 반도체, 도체, 절연, 전자기, 투명, 광학, 방사, 방염, 압전 특성 등 또는 이들의 임의의 조합을 개선시키거나 이러한 특성을 코팅에 부여할 수 있다. 처리는, 예를 들어 첨가제 (예컨대 나노입자)를 PMHNC 조성물에 혼입시키는 것, 추가의 PMHNC 복합 코팅을 적용시키는 것, 화학적 증기 증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)으로 추가의 층을 증착시키는 것, 소프트 식각 기술을 적용하는 것 등을 포함할 수 있다.

[0091] 단계 122에서, 무정질 금속 과산화물 콜로이드 혼탁액을 적합한 기간 동안 대기압을 초과하는 압력에서 가열 비동시킨다. 조성물은 가열 동안 교반될 수 있다. 혼탁액이 가열되는 온도는 혼합물에 존재하는 성분, 반응 용기내 압력, 및 제조와 관련된 제약을 포함하는 여러 인자에 좌우될 수 있다. 예에서, 약 2 리터의 부피를 갖는 무정질 금속 과산화물 콜로이드 혼탁액은 10 내지 100 psi(pounds per square inch)의 압력에서 약 1½ 내지 2 시간 동안 약 45°C 내지 약 250°C로 가열될 수 있다. 예를 들어, 제조시에 사용되는 바와 같은 보다 큰 부피의 혼합물에 대해서는, 상기 압력은 예를 들어, 2500psi 이하로, 적합하게 더 높을 수 있다. 가열 및 가압 단계 동안, 혼합물의 특성 (예를 들어 온도, pH 등)을 모니터링하여 실제로 균질한 용액이 형성되는지를 보장할 수 있다.

[0092] 단계 122에서 형성된 무정질 금속 과산화물/금속 산화물 조성물은 약 7의 pH를 지닐 수 있다. 용액의 광 투과율은 약 92~98%이므로; 사람 눈으로는 이것이 투명하게 보인다. 더욱이, 용액의 밀도 (즉, 용액에 분산된 고체의 양)는 조성물의 의도된 용도에 따라 약 0.125% 내지 약 2.0% 또는 그 초과일 수 있다.

[0093] 상기 임의의 단계 112에 개시된 바와 같은, 유기작용성 실란, 유기금속 화합물, 습윤화제, 및/또는 나노입자, 복합 PMHNC 분말 및 증기 등을 포함하는 반응성 또는 비활성 첨가제는 단계 122에서 혼탁액을 가열하기 전에 또는 동안에, 임의의 단계 124에서 요망되는 대로 첨가될 수 있다. 임의의 단계 104, 112 및/또는 124로부터 존재하는, 유기작용성 실란, 유기금속 화합물, 습윤화제, 및/또는 반응성 또는 비활성 첨가제는 가수분해와, 조성물에 존재하는 금속 수산화물과의 후속 축합을 겪을 수 있어서, $M(Si-OH)$ 및 M^1 , M^2 및 M^3 의 옥사이드와 함께, 예를 들어 $M(OOH)_xOM$ 및 $M(OOH)_xOM$ (여기서 M은 M^1 , M^2 및 M^3 , 또는 이들의 임의의 조합물일 수 있다)을 포함하는 공유적으로 결합된 구조체를 형성하는 한편, 실질적으로 과산화물-기재 용액과의 반응 이전에 존재하는 금속 수산화물을 고갈시킨다. 일부 경우에, 유사한 공유적으로 결합된 구조체는 금속 M^1 , M^2 및/또는 M^3 과 함께 또는 그 대신에 반응성 첨가제를 포함한다. 이렇게 공유적으로 결합된 구조체는 비다공성 코팅의 생성을 위한 무기 결합제로서 기능한다. 특히, 조성물이 가열됨에 따라, 금속 과산화물이 실란과 반응하여, 결합제의 가교성, 경도, 및 내마모성이 개선된다.

[0094] 실란 단독에 공유적으로 결합할 수 없거나 (예컨대 폴리올레핀 및 폴리에테르) 실란 단독과 단지 약한 상호작용을 나타내는 (예컨대 $CaSO_4$, $BaSO_4$, 무기 안료, 카본 블랙, 탄산칼슘, 및 흑연) 기질 (또는 충전제)는 실란-함유 PMHNC 비히를 시스템에 의해 결합될 수 있다. 예를 들어, 단계 122에서 PMHNC 하이브리드 비히를 시스템은 가수분해 및 축합을 진행할 수 있는 첨가제와 반응하는데 이용될 수 있는 비반응된 페옥시기를 노출시켰다. 단계 124에서 메타크릴옥시 실란 (예컨대 N-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란)의 첨가는 $M(OOH)_2(OR)_2$ (여기서 R은 메타크릴옥시 실란이며, 가수분해된 다음 PMHS 단량체 상으로 축합됨)와 같은 이중 작용기를 지니는 금속 과산화물 메타크릴레이트 복합 비히를 시스템을 생성하므로, 물에 분산된 콜로이드 올리고머를 형성한다. 하이브리드 콜로이드 올리고머가 약 98%와 같이 물에 높은 비율로 분산되므로, 올리고머 상의 유리 페옥시기는 입체의 안정성을 유지한다.

[0095] 복합 비히를 시스템을 표면에 적용하고 물을 증발시킬 때, 페옥시기는 촉매로서 작용하여 중합반응을 촉진한다. PMHS 올리고머 형성의 경우에, 과산화물은 PMHS의 완전한 무기 치환체이다. 따라서, 과산화물은 또한 도 3에 도시된 가수분해 및 축합을 통해 최종 중합반응에 관여한다. 중합반응 동안, 메타크릴 작용기의 이중 결합의 한쪽 다리가 끊어져 또 다른 메틸 메타크릴레이트 분자의 중간 탄소 원자에 결합하여 사슬을 시작하고, 이는 최

종 하이브리드 폴리머가 형성될 때까지 반복된다. 이러한 유형의 코팅은 실란과 약한 상호작용을 나타내는 기판 상의 커플링 부위를 개선시키므로, 결과적으로 실란 처리 단독에 비해 장력 및 굽힘성을 50% 이하만큼 개선 시킨다. 유사하게, PMHNC 비히클 시스템은 놀랍게도 고 중량 비율로 탄소 나노튜브, 카본 블랙, 흑연, 탄산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 무기 안료 등과 같이 약한 (또는 실제로 전혀 없는) 실란 상호작용을 갖는 다른 첨가제에 결합하여 이를 안정하게 분산시킬 수 있다.

[0096] 유기작용성 실란이 임의의 단계 112 및/또는 단계 124에서 첨가되었을 때, 실란을기는 수용액에서 금속 과산화물과 축합 반응을 진행하여 PMHS 단량체를 형성하고, 이 때 규소는 금속 과산화물의 금속 원자에 직접 또는 간접적으로 (산소와 같은 하나 이상의 개재 원자를 이용하여) 결합된다.

[0097] 아연을 포함하는 것들과 같은 유기금속 화합물의 경우, 티탄 과산화물 혼합물에서 예를 들어 $Ti(OOH)_4 + Zn(OOH)_4$ 의 반응은 PMHNC 조성물에서 아나타제(anatase) 티탄 산화물 결정을 형성시키며, $Ti-O-Zn-O-Ti-O-Ti-O-Zn-O$ 의 매트릭스와 같은 복합체를 형성한다. 일부 경우에, 유기금속 화합물 및 유기작용성 실란의 특성에 따라, 실란은 복합 나노입자 분산액과 같은 분산액의 증가된 입체 안정성을 제공하며, PMHS 조성물에서 유기금속 화합물의 분산을 개선시킨다.

[0098] 일부 구체예에서, 금속 알콕시드 및 유기작용성 실란은 부분적으로 가수분해되어 반응성 단량체를 형성하고, 이 것은 다중축합을 수행하여 콜로이드-유사 올리고머를 형성한다. 도 1의 단계 104에서 하나 이상의 유기작용성 실란의 첨가는 실록시-페옥시 하이브리드 필름 형성기를 생성한다. 실록시-페옥시 하이브리드 필름 형성기의 가수분해 및 축합은 도 3에 묘사되어 있고, 여기서 M^1 , M^2 및 M^3 는 전이 금속이고 R은 지방족 또는 방향족기이다. 일부 구체예에서, R은 산소, 질소, 황 등과 같은 혜테로원자를 포함한다. 도 3에 도시된 중합 반응 및 가교는 하이브리드 3차원 매트릭스를 초래하고, 건조는 필름 형성 동안 추가의 가교를 촉진시켜 실록시-페옥시 하이브리드 필름을 형성한다.

[0099] 단계 122로부터의 조성물을 단계 126에 묘사된 대로 표면에 도포시켜 표면 상에 보호 코팅을 형성하거나 표면을 밀봉시킬 수 있다. 필름 형성 동안, PMHS 단량체에 있는 반응성 실란을기는 기판의 표면에 있는 원자와 직접 또는 간접적으로 (산소와 같은 하나 이상의 개재 원자를 이용하여) 결합하며, 기판의 표면에 있는 히드록실기와 축합 반응을 진행한다. 일부 경우에, 조성물에 혼입된 유기금속 화합물의 금속 원자는 PMHS 단량체에 직접 또는 간접적으로 결합되며, 기판의 표면에 직접 또는 간접적으로 추가로 결합되어 기판에 대한 코팅의 접착력을 강화시킨다. 따라서, 본원에 개시된 조성물은 서로 및 기판에 결합하는 랜덤 단량체/올리고머 네트워크를 포함하여 금속과 기판간 (직접 또는 하나 이상의 개재 원자를 이용하여 간접적으로), 규소와 기판간 (직접 또는 하나 이상의 개재 원자를 이용하여 간접적으로) 및 금속과 규소간 (직접 또는 하나 이상의 개재 원자를 이용하여 간접적으로) 공유 결합을 통해 기판에 부착되는 무기 고분자 코팅, 층, 또는 필름을 형성한다.

[0100] 단계 122에서 형성된 무기 비히클 시스템은 금속, 나무, 플라스틱, 유리, 직물 등을 포함하는 기관용 밀봉제를 포함하는, 다양한 적용을 위해 제형화된 PMHNC를 포함할 수 있다. 단계 126에서 적용된 코팅을 단독의 밀봉제로서 이용하여 기관을 환경으로부터, 또는 일부 경우에 밀봉제의 상부에 적용된 제2 코팅의 화학적 특성으로부터 보호할 수 있다. 단계 126에서 적용된 코팅은 후속 처리되어 (예를 들어 전자기 방사, 열, 압력 등) 코팅의 화학적 및/또는 물리적 특성을 변화시킬 수 있다.

[0101] 단계 128은 가압 하에 단계 122에서 형성된 조성물의 지속적인 비등을 묘사한다. 대기압 초과의 압력 하에 이렇게 지속된 가열은 금속 과산화물을 분해시키고, 도 3에 도시된 대로 금속 산화물 입자의 결정 성장뿐만 아니라 추가의 올리고머 형성 및 가교를 촉진한다. 따라서, 용액 중 금속 과산화물에 대한 금속 산화물의 비율이 증가한다. 존재하는 금속 산화물과 조성물 중의 다른 성분에 따라서, 단계 128에서 형성된 조성물의 특정 바람직한 특성이 단계 122에서 형성된 조성물의 동일한 특성에 비해 향상된다.

[0102] 단계 122 및 128에서 대기압을 초과하는 압력에서의 비등은 단계 116에서 형성된 혼탁액 및 단계 122에서 형성된 금속 과산화물/금속 산화물 조성물로부터 금속 산화물 결정을 형성하기 위해 필요한 시간의 양을 대기압에서 요구되는 시간의 양에 비해 효과적으로 감소시킨다. 게다가, 생성된 PMHNC 조성물은 보다 빈틈없는 입자 크기 분포를 지니고 대기압에서의 비등에 의해 형성된 PMHNC 조성물 보다 더욱 투명한 코팅을 나타낸다.

[0103] 단계 128에서 반응 용기 내부의 온도 및 압력은 용액의 양 및 용액의 성분들에 따라서 조정될 수 있다. 예에서, 1-5 리터의 무정질 티탄 과산화물/티탄 산화물 조성물을, 과산화물이 실제로 고갈되고 금속 산화물 나노결정이 지배적인 금속 종이 될 때까지 약 3시간 동안 10-100 psi의 압력하에 약 45°C 내지 약 250°C로 가열시킬 수 있다. 투명한 금속 산화물 조성물은 예를 들어 코팅, 분무, 건조, ALD, 소프트 식각 (미세접촉 프린팅

(μ CP), 복제 폴딩(REM), 미소전이 폴딩(μ TM), 미세관 마이크로폴딩 (MIMIC), 용매 보조 마이크로폴딩 (SAMIM), 자가 조립 단분자막 (SAM) 포함), 또는 다른 방법에 의해 임의의 적합한 표면에 도포될 수 있다.

[0104] 약 1.2~1.5 중량%의 금속 산화물의 밀도의 경우, 단계 128에서 형성된 조성물은 약 87~93%의 광 투과율을 지닐 수 있어서, 용액이 사람 눈에는 투명하게 보인다. 일부 구체예에서, 금속 산화물 용액의 밀도 (즉, 용액에 분산된 고체의 양)는 조성물의 요망되는 용도에 따라 어디서든지 0.5 내지 약 2.0 중량%일 수 있다. 조성물은 실란, 유기금속 화합물, 및 단계 104, 112 및/또는 124에서 첨가된 다른 성분들에 의해 결정된 개선된 필름-형성 및/또는 표면 처리 능력을 지니는, 직경이 약 10 nm 이하이거나 약 5 nm 이하인 (예를 들어 직경이 약 0.3 nm 내지 약 7 nm, 또는 직경이 약 2 nm 내지 약 5 nm) 안정화된 금속 산화물 나노입자의 균질한 분산액이다.

[0105] 도 1에 묘사된 공정 동안 하나 이상의 유기작용성 실란을 또한 단계 112 및/또는 단계 124에서 첨가할 수 있다. 일부 구체예에서, 단계 112에서 제1 유기작용성 실란을 수성 무정질 금속 수산화물과 혼합한다. 생성된 금속 과산화물 콜로이드 혼탁액의 안정화 후에, 무정질 금속 과산화물 혼합물을 증가된 압력 하에 비동시시키기 전 또는 그 동안에 제2 유기작용성 실란을 단계 124에서 첨가한다. 제2 유기작용성 실란은 제1 유기작용성 실란과 동일하거나 상이할 수 있다.

[0106] 도 1에 묘사된 조성물의 제타(zeta) 포텐셜은 이러한 조성물의 안정성의 지표를 제공한다. 양성 또는 음성 어느 쪽의 동일한 전하 표시의 높은 제타 포텐셜을 갖는 입자는 서로 반발할 것이다. 통상적으로, 높은 제타 포텐셜은 ≤ -30 mV 또는 $\geq +30$ mV인 것으로 고려된다. 혼탁액에 남아 있기에 충분히 작고 충분히 낮은 밀도의 분자 및 입자의 경우, 높은 제타 포텐셜은 안정성을 나타내며, 즉 용액 또는 분산액은 응집하려는 경향이 없다. 본원에 개시된 조성물의 평균 제타 포텐셜은 약 -25 mV 내지 약 -50 mV의 범위, 예를 들어 약 -30 mV 또는 약 -40 mV이다.

[0107] 단계 122 및 128에서 형성된 조성물은 상기 개시된 대로 임의의 적합한 표면에 도포되어 주위 조건하에 또는 가열하에 건조되어 단계 126 및 130에 묘사된 대로 표면 상에 코팅을 형성할 수 있다. 코팅은 예를 들어 나노미터의 차수로 단층 두께일 수 있다. 일부 구체예에서, 코팅의 두께는 약 2~10 nm, 약 3~8 nm 또는 약 4~6 nm이다. 다른 적용에서, 코팅은 약 10 nm 내지 약 1 μ m의 두께를 지닌다. 예를 들어, 코팅은 약 10 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 500 nm의 두께를 지닐 수 있다. 이러한 코팅은 연속적이며, 공유적으로 결합되고, 가교되고, 경화된 고분자 필름이며, 덩어리진 비연속 입자는 가시적으로 존재하지 않는다. 일부 구체예에서, 단계 122 및 128에서 형성된 조성물의 점도는 보다 두꺼운 층 또는 예를 들어 미크론 또는 보다 두꺼운 차수의 코팅을 형성하도록 조정된다. 하나 이상의 조성물의 반복된 적용은 요망되는 두께의 코팅을 초래할 수 있고 동일하거나 상이한 작용성을 갖는 요망되는 수의 층들을 지닌다.

[0108] 조성물은 단계 126 및/또는 130에서 기화되어 ALD, CVD 등과 같은 증기 증착을 허용함으로써 요망되는 두께의 코팅 또는 박막을 형성한다. 동일하거나 상이한 PMHNC 제형의 전구체들의 일련의 증착 및 ALD에서의 필름의 처리는 필름 성장의 원자 층 제어를 허용함으로써, 두께가 일부 경우에 약 1 nm 내지 약 500 nm인, 기판에 화학적으로 결합된 등각(conformal) 무-결함 단층을 초래한다. ALD는 패턴화되거나 패턴화되지 않은 다공성 또는 비다공성 기판 상에 도체, 절연체 등을 포함하는 다양한 박막을 형성하기에 적합하다. 코팅의 조성 및 두께는 유전 상수, 전도성, 굴절율, 투명도, 반응성 등과 같은 특성에 적합한 값을 달성하도록 선택될 수 있다. 특히, 탄소(유기) 오염 또는 이산화규소 오염이 본질적으로 없는 순수한 높은 유전 상수 코팅이 본원에 개시된 조성물로 달성될 수 있다. 단계 128에서 제조된 조성물의 작은 입자 크기는 이들 조성물이 증기 증착 공정에 특히 적합하도록 한다.

[0109] 일부 구체예에서, 물에 분산된 0.005% 내지 10%의 안정화된 고체의 PMHNC 조성물을 이용하여 직경이 약 100 nm 이하인 나노복합 분말 미립자를 형성할 수 있다. 이러한 나노분말 또는 나노복합 분말을 PMHNC 조성물 (예를 들어, 단계 112 및/또는 124에서) 또는 다른 분산액에 첨가하여 예를 들어 열경화성, 열가소성 압출물, 유기 안료 분산액 등의 기계적, 물리적 및/또는 화학적 특성을 개선시킬 수 있다. PMHNC 복합 분말은 PMHNC 비히를 시스템에 용이하게 분산되지 않는 미립자 기판, 또는 예를 들어 열경화성 또는 열가소성 시스템에 용이하게 분산되지 않는 입자에 결합할 수 있다.

[0110] 일부 구체예에서, 도 4에 묘사된 대로, 하나를 초과하는 코팅을 기판에 적용시킨다. 제1 조성물을 기판(400)에 도포하여 건조되게 함으로써 기판 상에 제1 코팅(402)을 형성할 수 있다. 이후 제2 조성물을 제1 코팅(402)에 도포하여 건조되게 함으로써 제1 코팅(402)에 점착된 제2 코팅(404)을 형성할 수 있다. 제2 조성물은 제1 조성물과 동일하거나 상이할 수 있다. 제1 코팅(402)의 두께는 제2 코팅(404)의 두께와 대략 동일하거나 또는 이와 상이할 수 있다.

[0111] 유사하게, 도 5에 묘사된 대로, 제1 조성물을 입자(500) 또는 다수의 입자에 도포하여 견조되게 함으로써 입자상에 제1 코팅(502)을 형성할 수 있다. 입자는 예를 들어 미세입자일 수 있다. 이후 제2 조성물을 제1 코팅(502)에 도포하고 견조되게 함으로써 제1 코팅(502)에 접착된 제2 코팅(504)을 형성할 수 있다. 제2 조성물은 제1 조성물과 동일하거나 상이할 수 있다. 제1 코팅(502)의 두께는 제2 코팅(504)의 두께와 대략 동일하거나 또는 이와 상이할 수 있다.

[0112] 일부 구체예에서, 코팅된 기판을 추가로 처리하여 코팅의 특성을 변경시킨다. 기판의 특성을 변경시키기 위한 코팅된 기판의 처리는 도 1의 단계 132에 묘사되어 있다. 일부 구체예에서, 단계 114, 120 및/또는 126에서 형성된 코팅은 단계 132에서 형성된 코팅된 기판의 처리에 추가하여 또는 이와 독립적으로 코팅의 형성 후에 처리될 수 있다.

[0113] 단계 104, 112 및/또는 124에서 첨가된 유기금속은 PMHNC 조성물에 특이적이고 요망되는 특성을 부여한다. 일부 비제한적인 예가 하기에 개시되어 있다.

[0114] 지르코늄 2,4-펜탄디오네이트는 하프늄 산화물을 포함하는, 4족 금속을 함유하는 금속 산화물의 고 유전 상수 층의 형성에 유용하다 (예를 들어 ALD에 의해). PMHNC 조성물에서 지르코늄 2,4-펜탄디오네이트의 혼입으로부터 초래된 지르코늄 산화물은 PMHNC 코팅에 경도 및 스크래치 내성을 부여한다.

[0115] TiO_2 PMHNC 조성물에서 혼입될 때, 아연 2,4-펜탄디오네이트 히드레이트 및 아연 메톡시옥사이드는 Ti 필름의 광촉매 특성에 비해 개선된 광촉매 특성을 지니는 Ti/Zn 복합 필름을 형성한다. 이러한 화합물은 투명한 전도성 $ZnO-In_2O_3$ 필름의 형성에 이용되고, 납 지르코네이트 티타네이트 필름의 줄-겔 생성, 복합체에서 알루미나 분말의 줄-겔 코팅, 및 투명한 획일적인(monolithic) 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 세라머의 제조에 적용된다. 이러한 화합물은 또한 동시에 일어나는 중합반응 및 에스테르화를 위한 촉매로서, 그리고 고 굴절율, 내마모성 및 방식 코팅의 성분으로서 이용될 수 있다. 생성된 아연 산화물은 내화성 물질이다.

[0116] 이트륨 2,4-펜탄디오네이트를 PMHNC 비히를 시스템에 첨가하여 다른 산화물 성분들과 혼합된 이트륨 산화물을 포함하는 나노복합 박막의 제조를 촉진할 수 있다. 일부 경우에, 이트륨 산화물은 이트륨을 포함하는 조성물로부터 형성된 코팅에 초전도체-유사 특성을 투여한다.

[0117] 텅스텐(V) 에톡시드 및/또는 텅스텐(VI) 에톡시드를 PMHNC 조성물에 첨가하여 전자 및 발광 분야에 유용한 텅스텐 나노입자 및 복합체를 형성할 수 있다. 텅스텐 나노입자 및 복합체는 규소 및 전자공학에 사용되는 다른 금속을 포함하는 조성물과 유사한 열팽창 계수의 달성을 도움이 될 수 있다. 텅스텐을 포함하는 나노소재 잉크 및 페이스트는 개선된 DRAM 칩, 기타 실리콘 디바이스, 및 액정 디스플레이 제품을 제조하는데 유용할 수 있다.

[0118] 광촉매 특성을 개선시키기 위해 티탄 에톡시드를 PMHNC 조성물에 혼입시킬 수 있고, 이것은 SiO_2 교체를 위한 고-k 유전성 게이트 물질로서 기능한다. 티탄 에톡시드는 도 1에 묘사된 공정의 단계 112에서 첨가될 때, 필름 형성 동안 결정 격자 안으로의 TiO_2 의 농도를 증가시킨다.

[0119] 이산화티탄은 페인트와 같은 다양한 코팅 조성물의 내구성에 있어서 복잡한 역할을 담당한다. TiO_2 는 자외선을 흡수하는 광촉매이므로, 자외선으로의 노출하에 파괴되는 코팅 조성물의 기타 성분들을 보호한다. 바람직한 코팅 조성물은 결합제 보호를 향상시키고 광촉매 활성을 감소시킨다. 티탄을 갖는 PMHNC 조성물은 수인성 분산액에서 특히 프탈로시아닌 블루와 같은 유기 안료의 경우에 안료 분산 로딩을 개선시킬 수 있다. 구리 프탈로시아닌은 아민 작용기를 갖는 공명 구조를 나타내는 다른 유기 안료 (예컨대 폐릴렌, 퀴나크리돈 등)와 같이 비극성이 있다. 값비싼 유기 안료 분산액을 안정화시킴에 의해, 상당히 적은 비용으로 색도의 개선 (색 리치니스 (richness) 또는 강도)과 함께 보다 낮은 로딩을 달성할 수 있다.

[0120] 게이트 물질로서 하프늄 산화물을 포함하는, 4족 금속을 함유하는 금속 산화물의 고-k 유전성 층의 ALD 형성에 사용되는 PMHNC 조성물에 탄탈(V) 에톡시드를 첨가할 수 있다.

[0121] 주석(II) 메톡시드는 나노-미립자 주석-함유 PMHNC 조성물의 제조에 유용하다. 생성된 코팅 중 주석 산화물은 방염성 및 촉매 특성을 제공하고, 또한 이온 교환 시스템 및 전기전도성 분말 및 필름에서 유용하다.

[0122] 도 1에 묘사된 공정의 단계 112 및/또는 124에서 첨가된 은(I)-2,4-펜탄디오네이트는 방부 특성을 제공하며 PMHNC 비히를 시스템으로 형성된 코팅의 광촉매 특성을 개선시킨다. 은(I)-2,4-펜탄디오네이트 성분으로 형성된 필름은 투명하고, 일부 경우에 전도성이다. 유사하게, 금, 백금, 및 팔라듐 유기물을 또한 혼입시켜 예를 들어 박막 전극, 촉매 지지체 등의 경우에 요구에 따라 전도성을 제공할 수 있다. 백금 2,4-펜탄디오네이트를

예를 들어 염료-민감 태양 전지에 사용되는 투명한 전극용 조성물에 혼입시킬 수 있다. 백금 2,4-펜탄디오네이트를 또한 첨가하여 촉매 컨버터용 메조포러스 나노코팅으로서 비스 실란을 갖는 복합 Ti/Si를 형성할 수 있다.

[0123] 사마륨 2,4-펜탄디오네이트를 PMHNC 조성물에 이용하여 사마륨 산화물을 포함하는 박막을 형성할 수 있다. 사마륨 산화물은 에탄올의 탈수 및 탈수소를 촉진시킨다. 미세다공성 유리 필터 상에 혼입된, 사마륨 산화물을 지니는 나노-층 PMHNC 코팅은 에탄올이 필터를 통해 통과함에 따라 반응을 위한 증가된 표면적을 제공한다.

[0124] 프라세오디뮴 2,4-펜탄디오네이트를 PMHNC 조성물에 혼입시켜, DRAM (dynamic random access memory)과 같은 메모리 디바이스에서의 메모리 셀 또는 고주파 적용에서 수동 소자로서 사용되는 금속-절연체-금속 또는 금속-절연체-반도체의 계층을 지니는, 전자 디바이스용 티타네이트 나노필름 복합체를 형성할 수 있다.

[0125] 니켈(II) 2,4-펜탄디오네이트를 PMHNC 조성물에 첨가하여 예를 들어 부식 억제 및 촉매 활성과 같은 특성을 제공할 수 있다. 생성된 필름은 애논으로 알카닐 알루미늄의 컨쥬케이트 첨가, 바이아릴을 형성하기 위한 그리니야르 시약의 커플링, 알켄을 형성하기 위해 실릴 애놀 에테르에 그리니야르 첨가, 및 디알킬아연과 알킬 요오다이드의 커플링을 위한 촉매로서 작용할 수 있다. 생성된 필름은 또한 비-배위(coordinating) 용매에서 열변색 효과를 제공할 수 있고 폴리페닐렌 황화물용 UV 안정화제로서 작용할 수 있다.

[0126] PMHNC 조성물에 네오디뮴(III) 2,4-펜탄디오네이트를 첨가하여 PMHNC 필름에 강유전성 티타네이트를 형성한다. 몰리브덴(V) 에톡시드는 PMHNC 조성물에 첨가될 때 생성되는 필름에 몰리브덴 산화물을 생성하고, 이것은 전기화학적 디바이스 및 디스플레이에 유용하다.

[0127] 정연한 다공성 망간-기재 팔면체 분자체 (OMS)의 구조가 MnO₆ 팔면체의 응집 (예를 들어, 코너-쉐어링(corner-sharing), 에지-쉐어링(edge-sharing), 또는 페이스-쉐어링(face-sharing))의 유형에 의해 결정된다. 다중 산화 상태를 채용하는 망간의 능력과 상이한 정렬에서 응집되는 MnO₆ 팔면체의 능력은 매우 다양한 OMS 구조의 형성을 가능하게 한다. PMHNC 조성물에 망간(II) 2,4-펜탄디오네이트를 첨가하는 것은 주위 조건하에 기판에 결합되는 필름으로의 망간 산화물 및 MnO₆ 팔면체의 혼입을 촉진시킬 수 있다. 일부 경우에, 망간 산화물을 함유하는 PMHNC 필름을 리튬 이온 배터리에서 이온 개재(intercalation) 호스트로서 이용할 수 있다.

[0128] PMHNC 조성물에 마그네슘 2,4-펜탄디오네이트를 첨가하여 촉매 특성을 갖는 필름을 생성한다. 마그네슘 산화물을 지니는 PMHNC 필름은 올레핀의 중합반응 및/또는 폴리에스테르의 중점 반응을 위한 촉매로서 이용될 수 있다.

[0129] 도 1에 묘사된 공정의 단계 104, 112 및/또는 124로 마그네슘 에톡시드를 혼입시켜 고 내화성 박막 도가니 라이닝 및 가스 투과성 무기 막에 이용될 수 있는 스피넬(spinel)을 생성하기 위한 TiO₂를 지니는 복합체를 형성한다.

[0130] PMHNC 조성물로 마그네슘 메톡시드의 첨가는 마그네슘 산화물 (마그네시아)을 함유하는 필름을 형성한다. 마그네시아는, 이 산화물이 필적하는 열적 팽창 계수를 갖는 무기 막용 지지체로서 사용되는 다공성 구조에 특히 적합해지도록 하는 높은 열적 팽창 계수를 갖는다. 마그네시아는 높은 열적 팽창 계수를 갖는 실제로 순수한 상내화성 세라믹이므로, PMHNC 코팅에 독특한 특성을 부여한다. 마그네슘 산화물을 갖는 PMHNC 코팅은 예를 들어 마그네틱 코어 와인딩 및 플루오로폴리고파이트의 제조를 포함하는 다른 적용들 및 마그네슘 산화물의 유전 상수 및 그로부터 유래된 줄-겔의 광학 특성이 요망되는 적용들에서 이용될 수 있다. 일부 경우에, 마그네슘 산화물을 갖는 PMHNC 코팅은 종이에서 산을 제거하는데 이용될 수 있다.

[0131] 도 1에 묘사된 공정에서 리튬 2,4-펜탄디오네이트의 첨가는 나노 리튬 복합 필름 및 분말을 생성한다. 생성된 소입자 크기 및 좁은 입자 분포가 리튬 이온 배터리용 전극으로서의 사용에 바람직하며, 이는 배터리가 높은 충전 및 방전 속도에서 이들의 충전 용량을 유지하게 한다.

[0132] 도 1에 묘사된 공정이 란탄 2,4-펜탄디오네이트를 포함할 때, 생성된 PMHNC 필름은 란탄 산화물을 포함하며 이는 고-k 유전성 게이트 물질로서 적합하다. 이러한 필름들은 강유전체 및 줄-겔 유래된 초전도체에 대한 중간 체일 수 있다.

[0133] 선택된 이트륨 화합물의 존재하에, 란탄 메톡시에톡시드는 PMHNC 필름에서 LaY_{0.3}를 형성한다. LaY_{0.3}를 배기(exhaust) 촉매로서 이용하거나, 다른 성분들과 함께 내산화성 코팅의 형성에 이용할 수 있다.

[0134] PMHNC 조성물에 란탄 이소프로포시드를 첨가하여 저 누출 유전체 필름을 생성한다. 란탄 산화물을 유전층으로

서 포함하는 코팅은 비교적 높은 유전 상수, 비교적 높은 전도 밴드 오프셋, 및 높은 결정화 온도를 갖는다.

[0135] 도 1에 묘사된 공정에서 인듐 2,4-펜탄디오네이트 및/또는 인듐 에톡시에톡시드의 첨가는 전계 효과 트랜지스터에 이용될 수 있는 투명한 전기 전도성 필름을 형성한다.

[0136] 하프늄 2,4-펜탄디오네이트 및/또는 하프늄 에톡시드를 포함하는 PMHNC 조성물은 내화성 코팅 및 하프늄 산화물을 포함하는 고-k 유전층을 갖는 필름을 생성한다.

[0137] 갈륨(III) 2,4-펜탄디오네이트 및 갈륨(III) 에톡시드는 PMHNC 조성물에 첨가될 때, 갈륨 산화물 나노결정을 포함하는 필름을 생성한다. 갈륨 산화물 나노결정을 갖는 필름은 광전자 디바이스와 기체-감지 및 촉매 적용에 유용하다. PMHNC 비히를 시스템에서 텔루르 알콕시드를 이용한 갈륨(III) 에톡시드의 공가수분해는 히트-모드(heat-mode) 삭제가능 광학 메모리에 유용한 필름을 생성한다.

[0138] 가돌리늄 2,4-펜탄디오네이트 트리히드레이트로 제조된 PMHNC 조성물은 방사성 오염 부위에 중성자 흡수 물질을 제공함에 의해 방사성 오염을 제어하거나 이를 함유하는데 적합한 필름을 생성한다.

[0139] 철(III) 2,4-펜탄디오네이트 및 철(III) 에톡시드는 도 1에 묘사된 공정에 첨가될 때 폐라이트의 줄-겔 형성을 위한 중간체로서 작용한다. 생성된 철 산화물을 지니는 코팅은 촉매 코팅 및 자기 특성을 갖는 코팅을 생성한다. 철(III) 에톡시드를 다른 성분들과 반응시켜 철 산화물 및 다른 생성물을 형성한다. 예를 들어, 철(III) 에톡시드를 백금과 반응시켜 FePt 나노입자를 생성한다. 일부 경우에, 철 산화물을 포함하는 필름은 리튬 이온 배터리에서 개재 호스트로서 유용하다.

[0140] 일부 구체예에서, PMHNC 조성물에 유로퓸 2,4-펜탄디오네이트를 첨가하여 형광 특성을 갖는 코팅을 생성한다.

[0141] 에르븀 산화물은 에르븀 2,4-펜탄디오네이트를 첨가시켜 제조된 비히를 시스템으로부터 생성된 필름에 분홍색을 제공한다.

[0142] 디스프로슘 2,4-펜탄디오네이트로부터 유래된 디스프로슘 산화물을 지니는 PMHNC 조성물은 ALD에 적합하다.

[0143] PMHNC 조성물에 대한 구리(II) 2,4-펜坦데오네이트 및 구리(II) 에톡시드의 첨가는 전기화학적 및 초전도성 적용에 유용한 필름을 생성한다.

[0144] 코발트(III) 2,4-펜탄디오네이트는 PMHNC 조성물에 혼입될 때, 필름 형성을 촉진하는 중합반응의 범위에서 촉매로서 작용한다. 이러한 유기금속 화합물은 또한 감광 재료(light-sensitive photographic material)의 제조에서 용도를 지닌다.

[0145] PMHNC 조성물에 크롬(III) 2,4-펜탄디오네이트를 첨가시켜 유래된 나노입자는 필름 형성 동안 결정질 매트릭스에 혼입된다. 일부 경우에, 크롬 산화물을 지니는 필름은 촉매 특성을 나타낸다.

[0146] 세슘 2,4-펜탄디오네이트는 전계 방출 디스플레이에 유용한 필름을 생성하는 PMHNC 조성물의 제조에 사용될 수 있다. 세슘 산화물을 지니는 생성된 필름은 전자 디바이스용 전극을 형성하는데 있어서 전도성 층으로서 유용하다.

[0147] 세륨 2,4-펜탄디오네이트는 PMHNC 조성물에 첨가될 때 세륨 산화물을 지니는 코팅을 생성한다. 세륨 산화물을 지니는 코팅은 UV 방사선을 흡수하고 또한 고-k 유전성 게이트 물질로서 이용될 수 있다.

[0148] 붕소 에톡시드(boron ethoxide)는 나노필름 및 나노분말용 붕소 산화물 나노복합체의 형성에 유용하다. 붕소를 지니는 PMHNC 조성물은 마이크로전자공학에서 붕소-변형된 SiO₂용 CVD 전구물질로서 이용될 수 있다.

[0149] 비스무트(III) t-펜톡시드를 PMHNC 조성물에 첨가하여 비스무트 산화물을 지니는 필름을 생성할 수 있다. 비스무트 산화물을 지니는 필름은 x-선 불투명도 및 고주파 불투명도를 특징으로 한다. 비스무트 산화물을 지니는 필름을 또한 배리스터(varistor)의 제조 및 압출용 미세입자 플라스틱의 코팅에 이용할 수 있다.

[0150] 알루미늄(III) 2,4-펜탄디오네이트는 ALD에 의한 고-k 유전체의 형성에 이용될 수 있다.

[0151] 일부 구체예에서, 바륨 2,4-펜탄디오네이트에서 유래된 바륨 산화물을 지니는 PMHNC 필름은 줄-겔 유래된 초전도체에 대한 중간체로서 유용하다.

[0152] PMHNC 조성물에 베릴륨 2,4-펜탄디오네이트를 첨가하는 것은 일부 경우에 높은 열 전도성 세라믹 코팅을 생성한다.

[0153] 카드뮴 2,4-펜탄디오네이트의 첨가로부터 유래된 카드뮴 산화물을 지니는 PMHNC 필름은 적외선 방사에 대해 투

명하며, 발광 및 전도성을 나타낸다.

[0154] PMHNC 조성물에 칼슘 2,4-펜탄디오네이트를 첨가하는 것은 박막으로 유리 미세입자의 코팅을 촉진시켜 요망되는 용융 효과를 달성한다.

[0155] 이리듐(III) 2,4-펜탄디오네이트의 첨가를 통한 PMHNC 코팅으로의 이리듐 산화물의 혼입은 촉매 및/또는 광감소 특성을 갖는 필름을 생성한다.

[0156] PMHNC 조성물에 첨가되는 다른 적합한 유기금속으로는 이로 제한되는 것은 아니라 리튬 에톡시드, 바나듐(III) 펜탄디오네이트, 주석(II) 2,4-펜탄디오네이트, 팔라듐 2,4-펜탄디오네이트, 홀뮴 2,4-펜탄디오네이트, 안티몬(III) 에톡시드 및 바륨(II) 메톡시프로포시드가 있다.

[0157] 도 1에 묘사된 공정에서 형성된 금속 산화물에 추가하여, 다양한 금속 산화물, 황화물, 인화물, 비화물 등이 단계 104, 112 및/또는 124에서 첨가되어 PMHNC 조성물의 선택된 특성을 개선시킬 수 있다. 산화물, 황화물, 인화물, 비화물 등으로서 적합하게 함유하는 금속으로는 예를 들어 티탄, 지르코늄, 아연, 스트론튬, 카드뮴, 칼슘, 인듐, 바륨, 칼륨, 철, 탄탈, 텅스텐, 사마륨, 비스무트, 니켈, 구리, 규소, 몰리브덴, 루테늄, 세륨, 이트륨, 바나듐, 텔루르, 탄탈, 주석, 은, 스칸듐, 프라세오디뮴, 니오븀, 네오디뮴, 망간, 마그네슘, 루테튬, 리튬, 란탄, 홀뮴, 히프늄, 게르마늄, 갈륨, 가돌리늄, 유로퓸, 에르븀, 디스프로슘, 코발트, 크롬, 세슘, 붕소, 알루미늄, 안티몬, 납, 바륨, 베릴륨, 이리듐 등 또는 이들의 임의의 조합물이 있다.

[0158] 상기 화합물은 도 1의 단계에서 PMHNC 조성물에 첨가될 수 있거나 도 1에 묘사된 공정 동안 형성될 수 있다. PMHNC 조성물로부터 형성된 코팅 및 나노분말에서 다양한 산화물 및 기타 화합물들의 이점, 특성 및 용도가 하기 개시된다. 이러한 화합물들의 현미경 특성은 이들이 PMHNC 코팅이나 나노분말에 결합될 때 분자 수준에서 입증된 특징들을 나타낸다.

[0159] 지르코늄 산화물 및 이트륨 안정화된 지르코늄 산화물은 안료, 내화성 물질 및 세라믹에서 유용한 경질의 백색 무정질 분말이다. 아연 산화물도 내화성 물질에 유용하며 알루미나, 마그네시아 및 지르코니아 보다 적은 열팽창을 나타낸다. 이러한 산화물은 PMHNC 코팅에 내마모성 또는 내부식성을 제공한다.

[0160] PMHNC 필름에서, 이트륨 산화물은 촉매, 착색제, 플럭스(flux), 및 염료로서 유용하고 방염 특성을 지닌다.

[0161] 텅스텐 산화물은 안료, 불투명화제 및/또는 촉매로서 PMHNC 조성물에 첨가될 수 있다. 이것은 광학 코팅, 용접봉 플럭스, 세라믹 마감 코트, 플라스틱, 엘라스토머, 코팅된 페브릭, 인쇄 잉크, 지붕 자재(roofing granules), 유리 및 유약에서 바람직하다.

[0162] PMHNC 필름에서, 티탄 산화물, 이산화티탄, 및 오산화탄탈은 근자외선 내지 적외선 영역에서 코팅에 이용될 수 있는 고 굴절, 저 흡수 물질을 제공한다. 조밀한 층들 또는 다층을 이용할 수 있다. 티탄 산화물/이산화물 및 오산화탄탈을 이산화규소와 함께 이용하여 경질의 스크래치-내성 부착성 코팅을 형성할 수 있다. 티탄 산화물/이산화물을 지니는 필름을 또한 필름 커패시터에서 유전체로서 및 저 누출 전압 특성을 요구하는 LSI 회로에서 게이트 절연체로서 이용할 수 있다. 오산화탄탈은 또한 강유전성(ferroelectric)을 나타낸다. 탄탈 산화물은 PMHNC 조성물에서 불투명화제 및 안료로서 유용하며 세라믹, 커패시터 및 전도성 코팅을 포함하는 용도에 이용된다.

[0163] 규소 일산화물 분말은 PMHNC 조성물에 첨가될 때 항-반사 및/또는 간섭 특성을 제공할 수 있다. 일부 경우에, 규소 일산화물 분말은 ZnS 및 다른 물질과 함께 사용되어 반사 코팅을 형성한다. SiO를 지니는 필름은, 필름 두께에 의해 결정되는 다양한 절연 및 유전 특성을 지니며, 박막 커패시터, 하이브리드 회로, 및 반도체 구성요소와 같은 전자공학 분야에 이용될 수 있다. SiO는 PMHNC 필름에 혼입될 때 내식성 및 내마모성을 부여하며, 다양한 적용에서 충전제로서 사용될 수 있다. 이산화규소, 합성 이산화규소, 실리케이트 분말, 규사, 모래 및 분말, 무정질 실리카, 및 실리카 에어로겔을 또한 PMHNC 조성물에 첨가하여 (예를 들어 $ZrSiO_2/TiO_2$ 를 포함하는 조성물) 고-k 필름을 형성하고 열 및 열적 쇼크 내성을 형성할 수 있다. 이러한 필름들은 또한 전자공학 세라믹에 유용하다.

[0164] 스칸듐 산화물이 또한 PMHNC 조성물에 첨가되어 황색화를 제공하고 자기 특성을 개선시킬 수 있다.

[0165] PMHNC 조성물에서, 니켈 산화물은 부식 억제제 및/또는 산소 공여체로서 작용하며, 몰리브덴 화합물과 반응하여 니켈 몰리브레이트를 형성할 수 있다. 니켈 산화물을 포함하는 필름은 서미스터(thermistor), 배리스터, 서멘트(cermets), 내열 엘리먼트, 세라믹 유약, 애나멜 및 안료에 유용하다.

- [0166] 나오봄 산화물은 PMHNC 조성물에 첨가될 때 세라믹 커패시터, 유약 및 착색된 유리에서의 사용과 관련된 특성을 개선시킨다.
- [0167] PMHNC 조성물에 운모상 철 산화물을 첨가시키는 것은 자외선을 반사시키는 항구적 내식성을 지니는 코팅을 생성한다. 운모상 철 산화물을 지니는 PMHNC 나노분말은 페인트, 프라이머 또는 다른 코팅 조성물에 분산되어 증가된 내식성 및 내후성을 부가할 수 있다. 판상(운모상) 입자의 수평 레이어링 및 오버래핑은 코팅 조성물을 강화시키며 부식성 엘리먼트 및 자외선의 투과에 대한 장벽으로서 기능한다.
- [0168] 일부 구체예에서, 막간 산화물 분말 (MnO_2)을 PMHNC 조성물에 착색제 또는 탈색제로서 첨가한다. MnO 는 PMHNC 코팅에 센자성 및 촉매 특성을 제공한다.
- [0169] 마그네타이트/블랙 철 산화물 분말은 자연상태 철 산화물 자철이다. PMHNC 조성물에 첨가되는 경우, 생성된 코팅은 내화성 물질, 흡수성 코팅, 촉매 코팅, 및 촉매 지지체로서 유용하다. 철 산화물을 지니는 PMHNC 나노분말은 시멘트, 비료, 가스-스크러빙 적용 등에서 이용될 수 있다.
- [0170] 거울 헤마타이트(Fe_2O_3)는 PMHNC 조성물에 첨가될 때 녹 및 산화를 포함하는 부식에 견디는데 도움이 되므로, 착색(staining) 또는 클로깅(clogging) 없이 계량 밸브를 통해 조성물이 흐르게 한다. 더욱이, Fe_2O_3 는 PMHNC 필름에 비-흡습성을 부가할 것이며, 강철 제조에서나 고무, 접착제, 플라스틱, 콘크리트 및 철용 착색제 및/또는 코팅으로서 유용하다.
- [0171] 루테튬 산화물 분말 및/또는 란탄 산화물 분말을 지니는 PMHNC 조성물은 요망되는 광학 특성을 나타낸다. 적용으로는 X-선 영상 증강 스크린, 인, 유전체 세라믹, 전도성 세라믹, 바륨 티타네이트 커패시터가 있다.
- [0172] 인듐 주석 산화물 분말은 디스플레이 디바이스, 광기전력 디바이스 및 열 반사경에서 다양한 용도를 갖는 투명한 전도성 물질이다. 인듐 주석 산화물을 지니는 PMHNC 조성물은 평판 디스플레이 적용, 유리 제조 기술, 전기 발광 디스플레이 적용, 플라즈마 디스플레이 패널 적용, 전기변색 디스플레이 적용, 전계 방사 디스플레이 적용, 및 투명한 코팅에 이용될 수 있다. 인듐 산화물을 지니는 PMHNC 조성물은 집적 회로, 스퍼터 표적, 및 전도성 잉크에서 저항 엘리먼트를 개선시킨다.
- [0173] PMHNC 조성물에서, 하프늄 산화물 분말은 내화성 물질 및 게이트 산화물에 요망되는 특성들을 부가한다.
- [0174] 일부 구체예에서, PMHNC 조성물에 게르마늄 산화물 분말을 첨가하는 것은 광학 유리용 코팅을 생성한다.
- [0175] 갈륨 옥사이드 분말은, 압전성 공명기 및 변환기와 같이, 반도체 전자공학에 이용되는 조성물 및 코팅용 증진제로서 또는 화학적 중간체로서 PMHNC 코팅에 이용될 수 있다.
- [0176] 가돌리늄 산화물 분말을 다양한 형광성 화합물, 원자 반응에서의 흡수 물질, 자기 버블 물질, 스크린-민감성 증가 물질을 위한 원료로서 이용할 뿐만 아니라 화학적, 유리 및 전자공학 산업에서 수많은 다른 용도로 이용한다. 유사한 이익이 PMHNC 코팅 및 나노분말에 가돌리늄 산화물 분말을 혼입시킬 때 자명하다.
- [0177] 구리 산화물 분말을 PMHNC 조성물에 첨가시켜 PMHNC 필름 및 나노분말에 적색 안료를 제공하고, 방오 특성을 부여한다.
- [0178] 이산화크롬 분말을 지니는 PMHNC는 벽돌, 안료 및 모르타르의 수명을 증가시키기 위해 이러한 물질에 대한 첨가제로서 사용될 수 있다.
- [0179] 붕소 산화물(boric oxide) 분말은 PMHNC 코팅 및 나노분말에 존재할 때 방염제 및 부식 억제제로서 작용한다. 붕소 산화물(boron oxide) 분말은 상이한 붕소 화합물의 제조에서 산 촉매 또는 화학적 중간체로서 작용한다.
- [0180] 보에마이트 알루미나 분말 ($Al_2(OH)_5$) 및 알루미나 분말 (Al_2O_3)이 내화물, 연마제, 시멘트, 슬래그(slag) 조정기, 세라믹, 알루미늄 화학물질, 방염제, 충전제, 용접 플러스, 흡착제, 접착제, 코팅, 및 세척 제올라이트에 이용된다. PMHNC 조성물에 보에마이트 알루미나 분말을 첨가하는 것은 PMHNC 코팅 및 유사한 용도를 위한 나노분말에 나노 스케일 상의 요망되는 특성들을 부여한다.
- [0181] 유사하게, 비스무트 산화물 분말을 광학 유리, 플러스, 배리스터 제형, 세라믹 커패시터 제형에서, 그리고 사기(본 차이나 등)에서 납 산화물에 대한 대체물로서 이용한다. 비스무트 산화물 분말을 PMHNC 조성물에 첨가하는 것은 PMHNC 코팅 및 유사한 용도를 위한 나노분말에 나노 스케일 상의 요망되는 특성들을 부여한다.
- [0182] 안티몬 주석 산화물은 PMHNC 조성물에 첨가될 때, 정전기방지 특성, 적외선 흡수도, 투명도, 및 전도도로 인해

광학 및 전자공학, 특히 디스플레이 패널에 사용하기에 유리한 특성들을 부가한다.

[0183] 안티몬 산화물 분말은 PMHNC 조성물에 방염 특성을 부여한다.

[0184] 융합된 알루미늄 산화물 분말을 포함하는 PMHNC 조성물로부터의 코팅은 증가된 내마모성을 나타낸다. 이러한 조성물은 또한 내화성 코팅으로서 유용하다.

[0185] PMHNC 조성물에 유용한 다른 산화물로는 이로 제한되는 것은 아니나 루테늄 산화물, 베릴륨 산화물, 카드뮴 산화물, 칼슘 산화물, 바나듐 산화물, 사마륨 산화물, 네오디뮴 산화물, 몰리브덴 산화물, 프라세오디뮴 산화물, 제2 철 수산화물, 리튬 산화물, 홀뮴 산화물, 유로퓸 산화물, 세륨 산화물, 및 알루미늄 산화물이 있다.

[0186] 다양한 티타네이트를 PMHNC 조성물에 첨가하여 조성물로부터 형성된 코팅 및 나노분말에 요망되는 특성을 부여 할 수 있다. 예를 들어, 결정질 스트론튬 티타네이트는 SiO_2 교체를 위한 유전성 게이트 물질로서 사용되기 위해 PMHNC 필름에 혼입될 수 있는 높은 유전 상수 물질이다. 납 지르코네이트 티타네이트를 지니는 PMHNC 조성물은 확성기 및 마이크로폰 둘 모두를 위해, 변환기 분야에서 유용할 수 있다. 바륨 티타네이트는 PMHNC 조성물에 첨가될 때 강유전성 세라믹, 단결정, 저장 디바이스, 및 유전성 증폭기에 사용되는 코팅을 개선시킨다.

[0187] 하기 비제한적인 예는 PMHNC 조성물 제조의 다양한 단계들을 기술한다.

[0188] 규소를 포함하는 하이브리드 금속 산화물은 또한 다른 구체예에서도 하나 이상의 추가의 금속염으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 규소 할라이드 및 하나 이상의 추가의 금속염을 단계 102, 또는 단계 102와 단계 104에서 첨가할 때, 생성된 비히클 시스템은 규소 및 M^1 , M^2 , 또는 이들의 임의의 조합물 중 어느 것의 하이브리드 금속 산화물을 포함한다. 예시적인 하이브리드 금속 산화물은 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$, $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$, $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z]$, $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$, $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$, 및 $[\text{TiO}_y : \text{ZrO}_z : \text{SiO}_x]$ 를 포함한다. 본원에서 사용된 대로, 하이브리드 금속 산화물은 기판에 도포되는 조성을 중 금속 산화물의 총 중량을 100 중량%라고 할 때, 내림 순서로 중량% 비로서 표시된다. 따라서, 19 중량%의 지르코늄 산화물, 1 중량%의 티탄 산화물, 및 80 중량%의 규소 산화물을 포함하는 비히클 시스템은 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 하이브리드로서 표시되고, 98 중량%의 티탄 산화물 및 2 중량%의 규소 산화물을 포함하는 시스템은 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 하이브리드로서 표시된다. SiO_x , TiO_y , 및 ZrO_z 는 본원에서 "금속 산화물"로서 언급되며, 산소에 대한 금속의 다양한 몰 비를 나타낼 수 있다. 일부 구체예에서, 산화물은 이 산화물일 수 있다.

[0189] 이러한 비히클 시스템의 특성은 하이브리드 금속 산화물 코팅이 실온에서 기판의 광범한 어레이에 도포되어 기판 상에 무기 고분자 박막을 형성하도록 한다. 비히클 시스템의 조성에 따라서, 하이브리드 금속 산화물 코팅은 필름 형성 이후에 추가의 처리 없이 친수성 또는 소수성일 수 있다. 즉, 코팅이 일단 건조되면, 요망되는 소수성/친수성 특성을 달성하기 위해, 예를 들어 UV광으로 조사하는 것과 같은 추가의 처리가 불필요하다. 본원에서 사용된 "친수성" 표면은 약 20° 이하, 약 10° 이하, 또는 약 5° 이하의 물과의 접촉각을 지닌다. 본원에서 사용된 "소수성" 표면은 약 90° 이상의 물과의 접촉각을 지닌다.

[0190] 실시예에서, 50 중량% 이상의 티탄 산화물을 갖는 수성 하이브리드 금속 산화물 조성물 (본원에서 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$, $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x : \text{Mo}_z]$, $[\text{TiO}_y : \text{Mo}_z : \text{SiO}_x]$ 등으로서 표시됨)은 물을 흡수하고 톨루엔과 같은 비극성 용매에 반발하는 친수성 코팅을 형성한다. 50 중량% 이상의 규소 산화물을 포함하는 수성 하이브리드 금속 산화물 조성물의 경우 (본원에서 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$, $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y : \text{Mo}_z]$, $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y : \text{Mo}_z]$ 등으로서 표시됨), 비히클 시스템은 물과 같은 친수성 극성 용매에 반발할 소수성 코팅을 형성한다.

[0191] 소수성 코팅은, 코팅이 물을 흡수하게 하기보다 물에 반발하여 코팅의 표면에서 구슬 모양이 되는 물방울을 야기하면서, 기판에 방식 특성을 부여한다. 따라서, 소수성 코팅은 금속 기판에 방식 코팅을 형성할 수 있는 한편, 친수성 코팅은 물이 기판에 접촉하여 전기화학적 부식의 원인이 되게 한다.

[0192] 규소-티탄 하이브리드 금속 산화물 비히클 시스템으로부터 형성된 소수성 코팅은 예를 들어 50 중량% 이상의 규소 산화물 및 50 중량% 이하의 티탄 산화물을 포함할 수 있다. 예로는, 약 80 : 20, 약 95 : 5, 약 98 : 2, 약 99 : 1, 및 약 99.99 : 0.01의 $\text{SiO}_x : \text{TiO}_y$ 가 있다. 규소, 티탄 및 지르코늄을 포함하는 하이브리드 금속 산화물 비히클 시스템으로부터 형성된 소수성 코팅은 티탄과 지르코늄 산화물의 합이 50 중량% 이하면서, 50 중량% 이상의 규소 산화물을 포함할 수 있다. 예로서, $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 의 비는 비-광촉매 코팅의 경우 약 80

: 19 : 1일 수 있다. 일부 경우에, 티탄이 부재하며 $[SiO_x : ZrO_z]$ 비히를 시스템을 초래한다.

[0193] 티탄-규소 하이브리드 금속 산화물 비히를 시스템으로부터 형성된 친수성 코팅은 예를 들어 50 중량% 이상의 티탄 산화물 및 50 중량% 이하의 규소 산화물을 포함할 수 있다. 예로는, 약 80 : 20, 약 95 : 5, 약 98 : 2, 약 99 : 1, 및 약 99.99 : 0.01의 $TiO_y : SiO_x$ 가 있다. 티탄, 규소 및 지르코늄을 포함하는 하이브리드 금속 산화물 비히를 시스템으로부터 형성된 친수성 코팅은 규소 산화물과 지르코늄 산화물의 합이 50 중량% 이하면서, 50 중량% 이상의 티탄 산화물을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 규소가 부재하며 $[TiO_y : ZrO_z]$ 비히를 시스템을 초래한다.

[0194] 비히를 시스템의 최적의 고체 함량 및 필름 형성, 결합 및 안정성 특성은, 도 1을 참조하여 상기 개시된, 클로라이드 및 암모늄 이온 농도, 첨가된 과산화물의 양, 다양한 단계에서의 pH, 가열 동안의 가압 및 가열 및 냉각 온도와 같은 인자들에 신중하게 주의를 기울여 탈성된다. 생성된 비히를 시스템은 용액에서 안정화된 하이브리드 금속 산화물 나노입자에 대해 결합제 및 필름 형성기로서 작용한다. 나노입자는 유리하게는 매우 작은 입자 크기를 지니도록 형성되며 높은 제타 포텐셜을 나타낸다.

[0195] 특히, 암모늄 이온 농도는 공정 동안 형성된 혼합물의 pH와 관련된다. 효과적인 암모늄 이온 농도와 함께, 약 2 ppm 이하 또는 약 1 ppm 이하로의 클로라이드 이온 제거는 안정한 비히를 시스템의 형성을 촉진한다. 클로라이드 이온 제거 이후 콜로이드 혼탁액의 고형물에 첨가된 과산화물의 중량비는 약 30 ± 20%, 예를 들어 약 28-33%일 수 있다. pH 값은 도 1의 단계 102에서의 1 이하로부터 단계 108에서 클로라이드 이온 제거 전에 9 또는 11.5까지, 그리고 단계 116에서 과산화물 첨가 이후에 4까지 또는 그 미만으로 공정을 통털어 다양하다. 단계 118에서, 혼합물은 약 5 내지 7의 pH를 지니며 다소 산성이다. 단계 128로부터 생성된 비히를 시스템은 단계 106에서 중화된 pH에 따라서, 약 7.0 내지 약 7.5 또는 약 7.0 내지 약 10의 범위로 거의 중성이다. 티탄 산화물의 중량비가 규소 산화물과 다른 금속 산화물의 중량비의 합을 초과하는 $[TiO_y : SiO_x : MO_z]$ 비히를 시스템에 대하여 도 1이 하기에 상세하게 개시된다. MO_z (예컨대 ZrO_z)는 존재하거나 부재할 수 있다. 단순하기 하기 위해, MO_z 는 이러한 예시적인 설명에 존재하지 않는 것으로 고려된다. $[TiO_y : SiO_x]$ 비히를 시스템에 대한 pH, 방출된 열 등과 같은 측정된 지표는 유사한 가공 단계를 통해 생성된 반응에 기초하여 $[SiO_x : TiO_y]$ 비히를 시스템에 대한 지표와 상이하다.

[0196] 사염화티탄 및 사염화규소의 산성 수성 혼합물이 단계 102에서 형성된다. 혼합물의 pH는 용액에 존재하는 티탄과 규소의 몰 비에 따라서, 1보다 낮게 시작하여 약 7.5 내지 약 11.5의 중성 pH를 향해 꾸준히 증가한다. 단계 106에서 암모늄 수산화물로의 중화 동안, 티탄 및 규소의 수산화물은 콜로이드 혼탁액으로부터 부유하고 즉시 부드러운 교반으로 혼탁액에 다시 분산된다. 플레이크는 중화 공정의 전체에 걸쳐서 드물게 나타난다. 중화 반응에서 방출된 열은 반응이 진행됨에 따라 꾸준히 방출된다. 중화 후, 금속 수산화물 혼합물은 바다유리 그리니쉬 색조를 띠는 불투명한 백색이다.

[0197] 일단 중화되면, 혼합물은 약 24시간 또는 그 보다 짧은 시간 내에 안정화된다 (예컨대 약 12시간 또는 그 미만, 약 8시간 또는 그 미만, 또는 약 4시간 또는 그 미만). 혼탁된 입자는 반 테르 밸스 힘으로 함께 유지되는 것으로 여겨지는 연하고 폭신한 덩어리를 형성한다. 솜처럼 뭉쳐진 입자들은 빠르게 가라앉아 느슨하게 붙은 덩어리를 형성한다. 공정의 이 시점에, 콜로이드 혼탁액을 컨테이너에 패키징하여 운반할 수 있다. 입자들은 운반 동안 가라앉을 수 있고 부드러운 교반으로 재현탁될 수 있다.

[0198] 단계 108-116이 하기 개시된 대로 후속될 수 있다. 단계 108에서의 마지막 여과/따라내기 이후에, 다양한 이온 교환 수지 중 하나 이상을 혼탁액에 첨가하여 콜로라이드 이온의 제거를 촉진시킬 수 있다. 콜로라이드 이온의 암모늄 이온(예컨대 이온 교환 수지로부터의 일부 포함)을 효과적으로 대체하며, pH를 증가시키고, 단계 116에서 과산화물의 첨가를 위해 단계 110에서 콜로이드 혼탁액을 제조한다. 혼탁액을 과산화물 첨가 이전에 약 10 °C 아래의 온도로 냉각시킨다. 과산화물 첨가 동안, 냉각을 이용하여 금속 수산화물과 과산화물의 발열 반응 속도를 제어하고 안정화시켜 금속 과산화물을 형성한다. 콜로이드 고형물에 기초하여, 약 30±20 중량%, 예를 들어 약 25-35 중량% 또는 약 30-33 중량%의 과산화물의 첨가는 혼합물의 pH를 약 2 또는 그 미만으로 감소시킨다. 입체적으로 안정한 $[TiO_y : SiO_x]$ 비히를 시스템을 형성하기 위해 단계 118-128이 후속될 수 있다.

[0199] 입체적으로 안정화된 $[TiO_y : SiO_x]$ 비히를 시스템을 시판에 적용시키고 주위 온도에서 건조되게 할 수 있다. 건조 동안 가수분해 및 축합 반응이 일어나 기판 상에 하이브리드 금속 산화물 코팅 또는 필름을 형성시킨다.

축합 반응은, 예를 들어 물을 제거하며 표면 허드록실기에 과산화물의 결합, 하나의 과산화물이 또 다른 과산화물에 결합하는 것 등이다. 하이브리드 금속 산화물 코팅은 중합에 의한 친수성이며, 아나타제 이산화티탄과 같은 광촉매 종의 존재에 따라서 광촉매적일 수 있다.

[0200]

규소 산화물 (SiO_x)의 중량 비율이 기판에 도포되는 조성물 중 TiO_y 의 중량 퍼센트를 초과하는 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y : \text{MO}_z]$ 비히를 시스템에 대하여 도 1이 하기에 상세하게 개시된다. MO_z (예컨대 ZrO_z)는 존재하거나 부재할 수 있다. 단순화시키기 위해, MO_z 는 본 실시예에 존재하지 않는 것으로 고려된다.

[0201]

사염화티탄 및 사염화규소의 산성 수성 혼합물이 단계 102에서 형성된다. 혼합물의 pH는 약 1 이하이다. 중화에 필요에 염기의 양 및 적정 곡선의 형태는 티탄 산화물에 대한 규소 산화물의 중량 비에 의존적이다 (즉, $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$). 소수성 코팅을 야기하는 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 비히를 시스템은 더 적은 염기를 필요로 하며 (예컨대, 약 1/3 더 적음), 중화될 때 $[\text{TiO}_x : \text{SiO}_y]$ 비히를 시스템보다 더 높은 pH를 초래하는데, 이는 친수성 코팅을 야기한다. 단계 106에서 암모늄 수산화물로 중화시키는 동안, 티탄 및 규소의 수산화물을 콜로이드 혼탁액으로부터 부유하며 즉시 부드러운 교반으로 혼탁액에 다시 분산된다. 플레이크는 중화 공정의 전체에 걸쳐서 드물게 나타난다. 열은 중화 동안 비-선형적으로 방출되며, pH가 7에 가까워짐에 따라 $[\text{TiO}_x : \text{SiO}_y]$ 비히를 시스템에서 관찰된 것보다 더 많은 열이 방출된다. 혼합물의 pH가 약 7.0 내지 8.0 (예컨대 약 7.5 또는 약 7.65) 또는 약 7.0 내지 11.5가 될 때까지 염기를 첨가한다. 규소 수산화물은 보다 높은 pH에서 더욱 가용성이다. 따라서, 높은 비율의 규소를 지니는 시스템에는 더 높은 pH가 바람직할 수 있다. 중화 이후, 규소의 몰 비가 티탄의 몰 비보다 높은 금속 수산화물 혼탁액은 불투명하며 반투명 아쿠아 초록빛을 띠는 백색인데, 이는 티탄의 몰 비가 규소의 몰 비보다 높은 그리니쉬 금속 수산화물 혼합물보다 작은 콜로이드 평균 입자 크기 분포를 나타낸다.

[0202]

실온에서 약 12시간 동안 정치시킬 때, 혼합물의 pH는 약 7.0 내지 8.5 (예컨대, 약 7.6 또는 약 8.2) 또는 약 7.0 내지 11.5이고, 용기의 바닥으로부터 혼합물을 함유하는 용기의 상부까지 다양할 수 있다. 균질한 혼탁액을 형성하기 위한 충분한 교반 이후에 단일 pH 값이 수득될 수 있다. 혼탁된 입자는 반 데르 발스 힘으로 함께 유지되는 것으로 여겨지는 연하고 푸신한 덩어리를 형성한다. 솜처럼 뭉쳐진 입자들은 빠르게 가라앉아 느슨하게 붙은 덩어리를 형성한다. 입자들은 부드러운 교반으로 재현탁될 수 있다.

[0203]

효과적인 클로라이드 이온 제거는 여과 또는 따라내기 동안 달성되며, 그 이후 단계 108에서 재구성 또는 재현탁된다. 누체(Nutsche) 필터를 이용하는 것과 같은 여과는 정량적인 분리뿐만 아니라 젤라틴성 클레이와 반응하기 위해 고체, 액체 또는 가스상으로 실란, 유기금속, 단량체, 나노입자 등과 같은 첨가제의 혼입을 가능하게 할 수 있고, 반면 따라내기는 신속한 것이 유리하다. 따라내기의 이점은 소수성 금속 수산화물 클레이의 여과에 있어서 친수성 금속 수산화물 클레이의 여과에 비해 덜 명백할 수 있는데, 그 이유는 소수성 클레이가 물을 덜 흡수하므로 보다 빠르게 여과될 수 있기 때문이다.

[0204]

무정질 수산화물 클레이가 연속적인 재구성으로 점점 더욱 조밀하게 됨에 따라, 클로라이드 이온의 충분한 제거를 위해 한층 높은 교반이 요구될 수 있다. 혼합물에 존재하는 암모늄 이온은 클로라이드 이온에 강한 친화성을 지녀서 금속 염화물로부터 염화물의 제거를 촉진함으로써 금속 수산화물이 형성되게 한다. 혼탁된 입자가 예를 들어 습윤 및 교반을 통해 충분한 크기로 감소되지 않는 경우, 클로라이드 이온은 충분하게 제거될 수 없을 것이다. 일부 경우에, 수성 암모늄 이온 및 본원에 개시된 하나 이상의 첨가제, 충전제 등을 혼탁액에 도입하는 방식으로 재구성 동안 (예컨대 재구성 물에) 첨가한다. 이온 교환 수지로부터의 암모늄 이온이 또한 혼탁액으로 들어갈 수 있다.

[0205]

첫 번째 여과 이후에, 대부분의 무정질 금속 수산화물은 필터 (예컨대, 다층 필터)로부터 클레이에 보유된다. 클레이에는 약간의 초록빛을 띠는 반투명한 유리질 유백광 젤이며, 클로라이드 및 암모늄 이온을 포함하는 여액은 투명하다. 필터는 예를 들어 0.75 미크론 (GF/F) 또는 1 미크론이거나 20 미크론 와트만(Whatman) 그레이드 GF/B 글라스 마이크로파이버 필터 (Whatman plc, UK)이다. 규소 수산화물은 젤라틴성 클레이로 유지된다.

[0206]

세 번째 여과 또는 따라내기 이후에, 클로라이드 이온 농도는 약 100 내지 200 ppm이고, pH는 약 8.0 내지 8.5, 약 8.0 내지 11.5, 또는 11.5를 초과한다. 젤라틴성 클레이 및 여액을 시작적으로 조사하여 클로라이드 이온 제거를 평가한다. 투명한 여액은 바람직하지 않게 높은 양의 클로라이드의 존재를 나타내는 한편, 탁함은 클로라이드 이온이 적절하게 제거된 것을 나타낸다.

[0207]

최종 여과 또는 따라내기일 수 있는 네 번째 여과 또는 따라내기 이후에, 재구성 후 클로라이드 이온 농도는 약

10 내지 약 100 ppm 또는 약 10 내지 약 20 ppm까지 낮아지고, 용액의 pH는 약 8.5 내지 약 9.5 (예컨대 약 8.8), 또는 약 8.5 내지 약 11.5이다. 일부 경우에, 클로라이드 이온 농도를 허용되는 수준으로 낮추기 위해 1 회 이상의 추가의 여과 또는 따라내기가 필요할 수 있다. 다양한 이온 교환 수지 중 하나 이상을 최종 여과로부터 재구성된 클레이 고형물에 기초하여 중량시키며 약 30-40분 내지 20시간의 기간에 걸쳐 첨가함으로써 약 2 ppm 또는 그 미만의 클로라이드 이온 농도와 약 7.0 내지 약 8.0, 또는 약 7.0 내지 약 11.5의 pH를 달성할 수 있다. 클로라이드 이온이 제거됨에 따라, 친수성 비히클 시스템과 대조적으로, 암모늄 이온은 콜로이드 혼탁액에 들어가는 것이 억제된다. 이온 교환 수지로부터의 설폰산은 혼탁액에 들어가서 pH를 낮출 수 있다. 클로라이드 이온 농도와 같은 인자를 이용하여, 클로라이드 이온의 실질적으로 완전한 제거를 초래하기 위해 얼마나 많은 이온 교환 수지와 얼마나 긴 시간이 필요한지를 결정할 수 있다. 클로라이드 이온이, 예를 들어 불충분한 여과 및/또는 오염원으로부터의 분자 간섭으로 인해 여과 및 이온 교환 공정 이후에 남아 있는 경우, 안정한 비히클 시스템을 달성하는데 요구되는 입체 안정성이 달성될 수 없을 것이다. 소수성, 필름 형성, 결합제 용량, 가요성, 안정성, 및 내구성과 같은 요망되는 화학적 및 물리적 특성들은 클로라이드 이온 농도가 약 2 ppm 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 약 1 ppm 또는 그 미만으로 감소되고, 혼탁액의 pH가 약 8.3 내지 약 9.3 (예컨대 약 8.8 내지 약 9.2) 또는 약 8.3 내지 약 11.5의 범위일 때 실현될 수 있다.

[0208] 클로라이드 이온 제거는 과산화물을 금속 수산화물 재구성된 콜로이드 혼탁액에 첨가하기 전에 요망되는 pH를 수득하면서 실제로 구현되어야 한다. 과산화물을 10°C 이하로 콜로이드 혼합물을 냉각시키며 첨가한다. 콜로이드 고형물에 기초하여, 약 30±20% (예컨대, 약 25-35 중량% 또는 약 30-33 중량%)의 과산화물을 냉각된 콜로이드 클레이 혼탁액에 첨가하여, 혼합물의 pH를 약 4 또는 그 미만 또는 약 2 또는 그 미만으로 감소시킨다. 이러한 금속 수산화물을, 발열 반응의 속도를 효과적으로 제어하면서, 감소된 온도에서 과산화물과 반응시킨다. 혼탁액이 충분히 냉각되지 않으면, 입자가 용액으로부터 분리될 수 있다. 일부 경우에, 과산화물의 균일 분해가 일어난다. 과량의 과산화물은 필름에 과도한 황색 외형을 초래할 수 있다. 임의의 불안정성은 용액 밖으로 침전 및 침강하는 경향을 증가시킬 것이다. 불충분한 과산화물은 클레이의 금속 (예컨대, 규소, 티탄, 지르코늄) 상에 미-비반응된 히드록실기를 남기고, 콜로이드 혼탁액에 재분산된 채로 남아 있어서, 감소된 필름 및 결합 용량을 초래하므로 불안정성의 원인이 된다. 불안정성은 또한 콜로이드 혼탁액의 침전을 초래하는 조성물의 불리한 변화에 의해서 야기될 수 있다.

[0209] 금속 수산화물과 과산화물의 반응은 하기 도시된 대로 구현될 수 있다:



[0210] 도 6은 과산화물 기에 가까운 암모늄 이온을 지니는, 본 반응에서 형성되고 용액 중에 안정화된 규소 과산화물의 모델을 묘사한다. 수용액에서 물과의 수소 결합이 규소 과산화물 및 암모늄 이온의 정렬을 안정화시키는 것으로 여겨진다. 과산화물의 첨가 및 냉각 (예컨대 약 24시간 동안) 이후, 약 5 내지 약 6 (예컨대 약 5.6)의 pH를 갖는 혼합물이 실온으로 돌아온다. pH가 상승하고 약 6.5 내지 약 7.5 (예컨대, 약 7.0 내지 약 7.3) 또는 약 6.5 내지 약 11.5 사이에서 안정화된다. 혼합물을 GF/B (1 미크론 필터)를 통해 플라스크로 여과할 수 있다. 혼합물의 약 50-80%를 여과한 후, 실란성(silaceous) 메조포러스 나노겔라틴성 막이 필터의 상부에 형성된다. 페옥소기가 암모늄 이온에 의해 금속 위에서 안정화됨에 따라 2차 반응이 여액에서 일어나며, 이는 여액으로부터 가스 버블(예컨대 수소 및 산소 가스)의 방출에 의해 입증된다.

[0211] [0212] 메조포러스 젤라틴성 막은 서브-나노미터- 내지 나노미터-크기 입자가 겔을 통과하게 하며, 서브-나노미터- 및 나노미터-크기 입자의 안정한 혼탁액이 약 7.3 내지 약 7.6, 또는 약 7.3 내지 약 11.5의 pH 범위에서 형성된다. 이러한 나노입자들은 입체적으로 안정하며 거의 중성인 수성상 용액에서 이온성 염의 유형으로서 고려될 수 있다. 이러한 이온은 수소 결합 상호작용에 의해 추가로 안정화된다. 금속 과산화물은 높은 제타 포텐셜을 특징으로 한다. 여액(filtrand)에서의 부반응으로서 형성된 규산의 나노겔라틴성 막은 금속 과산화물의 나노입자가 수성 상에서 안정화되게 하는 메조포러시티(mesoporosity) 속성을 나타낸다 (약 2 nm 내지 약 50 nm 또는 약 2 nm 내지 약 300 nm의 포어 크기). 이렇게 안정화된 나노입자를 기판 상에 도포하면, 가수분해 및 축합 반응이 고분자 필름 형성을 초래한다. 하이브리드 금속 산화물의 나노복합체인 겔은 재구성될 수 있고, 재여과되어 더 많은 비히클 시스템을 생성하거나 이종 촉매 지지체와 같은 다양한 다른 용도에 사용된다.

[0213] 투명한 금속 과산화물 용액 (빛 투과 약 99.9% 이하)에서 나노입자의 금속 과산화물 응집체는 약 10 nm 또는 그 미만 내지 약 15 nm 범위의 응집체의 크기 분포를 지니는 것으로 보인다. 용액의 고형물 함량은 약 0.1% 내지 1%이다. 도 7 (일정한 비례 아님)은 용액 중 금속 과산화물 응집체, 및 존재할 것으로 여겨지는 서브메조포러스 상호작용을 묘사한다. 암모늄-안정화된 금속 과산화물 (700)은 나노미터의 수십분의 1의 차수인 것으로 여

겨진다. 이렇게 안정화된 금속 수산화물은 응집하여 나노미터 차수의 입자들을 형성한다. 입자들은 쓰와스(swath)(702)에서 응집할 수 있고, 이것은 용액 중 입자의 다른 쓰와스와 상호작용할 수 있다. 쓰와스는 나노미터의 수십 배의 길이일 수 있다. 용액을 기판에 도포할 때, 가수분해 및 축합 반응은 기판의 표면에 결합된 유리질의 고분자 필름을 생성한다. 이러한 필름의 두께는 1 nm 이하 내지 약 5 nm이거나, 일부 경우에 약 1 nm 내지 약 10 nm이며, 이는 금속 산화물을 응집체가 느슨하게 결합한 것을 나타낸다.

[0214] 단계 102 또는 104에서 첨가되는 금속염을 선택하여 비히를 시스템을 형성하는 공정을 개선시키거나, 생성된 비히를 시스템을 개선시키거나, 둘 모두를 개선시킬 수 있다. 예를 들어, $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 비히를 시스템은 약 80 중량%의 SiO_x , 약 15 중량%의 ZrO_z , 및 약 5 중량%의 TiO_y 를 포함할 수 있다. 단계 102 동안, $ZrCl_4$ 는 농축된 HCl 과 반응하여 $ZrOCl_4$ 를 형성한다. 이러한 발열 반응은 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 제형에서의 SiO_x 의 용해성을 $[SiO_x : TiO_y]$ 제형에서의 SiO_x 의 용해성에 비해 증가시킨다. 추가로, $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 비히를 시스템에 의해 형성된 고분자 필름에서의 지르코늄 산화물은 더 경질이고 더욱 크랙-내성인 필름을 생성한다.

[0215] $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 제형은 세기, 유착성, 화학적 및 물리적 (예컨대 열적) 내구성이 요구되는 촉매 지지체와 같은 다양한 용도로 이용될 수 있는 스크래치 내성인 투명한 광학 코팅이다. 촉매 지지체로서, 비히를 시스템은, 그렇지 않으면 광촉매적 $[TiO_y : SiO_x]$ 조성물에 의해 손상될 유기 기판에 보호층으로서 도포될 수 있다. 일부 구체예에서, 광촉매적 코팅은 보호성 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 코팅 위에 적용된다. $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 코팅은 또한 광촉매적 코팅의 유착 세기를 개선시킬 수 있다. 일부 경우에, $[TiO_y : SiO_x]$ 제형은 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 제형에 분산되어 금속 산화물의 요구되는 분포를 달성한다. 다른 경우에, 보호성 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 코팅은 광촉매적 $[TiO_y : SiO_x]$ 위에 적용된다.

[0216] 일부 구체예에서, $[SiO_x : TiO_y]$ 또는 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 의 조성물을 이용한 실란성 나노겔라틴성 막을 재구성하여 고형물 함량이 총 시스템의 약 0.1 내지 0.25 중량% 또는 약 0.1 내지 1 중량%인 비히를 시스템을 형성할 수 있다. 비히를 시스템은 이종 메조포리스 실리카 안료로서 분무 조건을 수 있다. 분산된 나노입자의 표면적은 그램 당 수백 제곱미터인 것으로 여겨진다. 도포된 조성물은 $[SiO_x : TiO_y]$ "유리"의 얇은 내구성 필름을 형성한다. 폼 브러쉬(foam brush)를 이용하여, 고형물 함량이 여과 후에 약 0.25%인 조성물의 25 미크론 습윤 필름 적용은 약 63 ± 6 nm의 필름 골격을 생성한다. 유사하게, 폼 브러쉬를 이용하여, 고형물 함량이 여과 후에 약 0.1%인 조성물의 25 미크론 습윤 필름 적용은 약 25 nm의 필름 골격을 생성한다.

[0217] $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 비히를 시스템을 이용하여 반도체 칩에 사용되는 고 κ 유전체를 형성할 수 있다. 일부 구체예에서, 산업에서 목표로 하는 약 4-6 nm의 필름 두께, 또는 심지어 앞으로의 진행을 위해 1 nm 또는 그 미만의 필름 두께를 달성하면서 요구되는 유전 상수를 수득하도록 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 의 중량 비로 제형화한다. 비히를 시스템의 백분율 조성을 재단하고, 선택된 양의 규소 (이산화규소의 유전 상수 = 2 내지 3.8), 지르코늄 (지르코늄 산화물의 유전 상수 = 12.5), 티탄 (티탄 산화물의 유전 상수 = 110), 또는 이들의 임의의 조합물을 첨가하여 의해 고 κ 유전체를 획득할 수 있다. 따라서, 본원에 개시된 하이브리드 금속 산화물은 순수한 이산화규소 보다 조정가능하게 더 높은 유전 상수를 지니는 적합하게 얇은 필름을 용이하게 제공할 수 있다. 더욱 이, 이러한 층들은 순수하게 무기인 수성 필름 형성기의 단순한 (예컨대, 분무 또는 브러쉬) 적용에 의해 형성될 수 있고, 필름은 유기금속 및 휘발성의 위험한 공기 오염물질 용매를 요구하지 않으며 주위 온도에서 건조에 의해 형성될 수 있다. 추가로, 탄소 매연 및 전기적으로 하전된 게이트 누출과 관련된 문제가 없다.

[0218] 본원에 개시된 비히를 시스템의 높은 물 함량 (적어도 약 98 중량%) 및 낮은 고형물 함량 (약 2% 이하, 또는 약 0.1% 내지 1%)으로 인해 이들은 투명한 기판을 코팅하는데 적합하다. 아나타제 티탄 산화물의 효과적인 비율과 더불어, $[SiO_x : TiO_y]$ 시스템은 점점 광촉매적으로 될 수 있다. 이러한 시스템은 유리와 같은 투명한 기판 및 표면 상에 수산화기를 지니는 다른 기판에 결합될 수 있다. 규소 산화물이 티탄 산화물보다 낮은 굴절율을 지니므로, 규소 산화물의 더 높은 비율은 빛이 필름에 더 길게 남아 있도록 하여 코팅의 개선된 광촉매 효능을 초래한다. 따라서, $[SiO_x : TiO_y]$ 시스템은 높은 표면적으로부터 이득을 얻는 다양한 촉매적 반응용 촉매 지지체 매트릭스를 형성할 수 있다. 일부 구체예에서, $[SiO_x : TiO_y]$ 제형을 엘라스토머, 열경화성 또는 열가소성 기판 위에 도포하고 광촉매 코팅으로 괴복시켜 유기 고분자 기판을 광촉매 분해로부터 보호한다.

[0219]

금속 기판 상에 도포되는 내식성 필름의 경우, $[SiO_x : TiO_y]$ 조성물은 $SiO_x : TiO_y$ 를 약 9:1 내지 약 9.99:0.01의 중량 비로 포함할 수 있다. 일부 경우에, 비히를 시스템은 100 중량%의 SiO_x 를 포함한다. 하이브리드 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 제형이 또한 내식성 코팅에 적합하며 기판을 경질의 실제로 불투과성인 스크래치-내성 필름으로 보호할 수 있다. 외부 노출을 통한 유리 라디칼 분해는 코팅과 금속간 계면에서 억제된다. 이러한 무기 고분자 코팅은 양극 및 음극 전기화학적 수송으로부터 다양한 금속 기판을 보호할 수 있어서, 전기화학적 회로가 부식되는 것을 억제하며, 이 때 부식은 갈바니 부식, 농도차 전지 부식, 산소 농도차 전지 부식, 내사상 부식, 금속 이온 농도차 전지 부식, 능동/수동 부식 전지, 입계 부식, 박리 부식, 및 금속 수은 부식을 포함한다.

[0220]

본원에 개시된 비히를 시스템의 소형 입자는 나노미터 내지 메조포러스 및 매크로 필름 골격 수준에서 노출된 표면을 밀봉시키는데 이용될 수 있는 얇은 가요성 유리 코팅을 생성하므로, 기판 상의 모든 노출된 면적을 실제로 덮는다. 일부 경우에, 유기 단량체는 가수분해 및 축합 반응을 통해 중합되어 박막의 후속하는 적용시에 폴리머를 형성할 수 있다. 예를 들어, 실란과 함께 우레탄 또는 폴리에스테르 작용기의 혼입은 가요성을 제공할 수 있다. 동일하거나 상이한 조성 및 두께의 하나를 초과하는 코팅이 요망되는 결과를 달성하기 위해 표면에 적용될 수 있다.

[0221]

일부 구체예에서, 광축매적 아나타제 입자의 낮은 비율이 $[SiO_x : TiO_y]$ 비히를 시스템에 의해 형성된 무기 유리 필름 또는 매트릭스에서 본질적으로 고정될 수 있다. 이러한 비히를 시스템은 예를 들어 약 90 중량% 이상 또는 약 99.9 중량% 이상의 SiO_x 를 포함한다. 일 구체예에서, 약 98 중량%의 SiO_x 및 약 2 중량%의 TiO_y 를 지니는 비히를 시스템은 두께가 약 1 nm 내지 약 5 nm인 유리 필름을 생성한다. 이러한 소수성 구체예에서, 낮은 수준의 아나타제 입자는 코팅을 분해하지 않으며 UV 흡수제로서 효과적으로 기능할 수 있다.

[0222]

특정 구체예에서, $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 비히를 시스템은 이로 제한되는 것은 아니나 비스(트리메톡시실릴)메탄 또는 비스(트리에톡시실릴) 에탄 실란과 같은 디포달 실란의 첨가를 포함한다. 실란의 친화성은 우세하게 TiO_y 인 비히를 시스템보다 우세하게 SiO_x 인 비히를 시스템의 경우에 더 크다. 따라서, 비스(트리메톡시실릴)메탄 또는 비스(트리에톡시실릴) 에탄을 $[SiO_x : ZrO_z : TiO_y]$ 비히를 시스템에 혼입시키는 것은 동일한 첨가제를 지니는 $[TiO_y : SiO_x]$ 비히를 시스템으로부터 형성된 코팅보다 양호한 경도, 점착력, 및 스크래치 내성을 갖는 코팅을 초래한다.

[0223]

실시예 1. $SiCl_4$ 를 산과 또 다른 금속 염화물을 포함하는 티탄-기재 용액의 수성 혼합물에 혼입시켰다. 산성 혼합물을 암모니아-기재 용액으로 중화시키는 것을 포함하여, 금속 유기물을 도 1에 묘사된 공정을 통해 비히를 시스템에 혼입하였고, 그 후 용액은 물-유리 또는 액상 실리카의 외형을 지녔다. 여과, 금속 수산화물의 재구성, 및 과산화물-기재 용액의 첨가 이후에, 비스(트리에톡시실릴)에탄을 무정질 금속 과산화물 용액에 첨가하였다. 비스(트리에톡시실릴)에탄은 기판에 6개 결합을 형성하는 능력을 지니는 디포달 실란이다. 일단 이러한 결합들이 형성되면, 가수분해에 대한 내성을 기판에 단 3개의 결합을 형성하는 능력을 지니는 통상적인 커플링 제보다 약 100,000배 더 크거나, 기판에 4개의 결합을 형성할 수 있는 실란(예컨대 테트라에톡시실란)보다 약 75,000배 더 큰 것으로 추정된다.

[0224]

용액을 대기압을 초과하는 압력에서 비등시켰다. 나노결정질 금속 산화물의 비를 증가시키는 압력 하에 지속적인 비등은 미처리된 강철 기판에 결합될 때 부식 억제를 제공하는 것으로 여겨지는 점착성의 투명한 광축매 필름을 생성하였다. 생성된 PMHNC 코팅은 규소, 아나타제, 및 아연 산화물의 하이브리드 결정이라고 생각되며, $Si-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Zn-O$ 와 같은 선형 종들을 포함할 것으로 여겨진다.

[0225]

실시예 2. 비다공성 세라믹 타일을 도 1의 공정과 관련하여 본원에 개시된 대로 제조된 조성물 A로 코팅하였고, 상대적인 $Si : Ti : Zr : Sn$ 산화물 비율은 하이브리드 금속 산화물에서 0.63 : 90.68 : 3.31 : 4.48이다.

[0226]

2개의 타일을 조성물 A로 코팅하였고 경쟁적인 제품으로 코팅된 2개의 타일이 주위 온도에서 24시간 동안 경화되게 하였다. 5방울의 탈이온수:메틸렌 블루 용액 (물:메틸렌 블루 비는 1000:1이다)을 조성물 A 코팅을 갖는 하나의 타일과 경쟁적인 제품 코팅을 갖는 하나의 타일 상에 3 mL 피펫으로 침착시켰다. 방울이 2 cm 직경의 원으로 펴지게 하였다. 메틸렌 블루가 없는 타일 (조성물 A로부터 형성된 코팅을 갖는 하나의 타일 및 경쟁적인 제품으로부터 형성된 코팅을 갖는 하나의 타일)을 암실에서 유지하였다 (암 조절 타일).

[0227]

메틸렌 블루 방울을 갖는 타일을 낮 동안 남플로리다의 태양에 노출시켰다. 밤새, 타일을 UV 램프로부터 33 cm

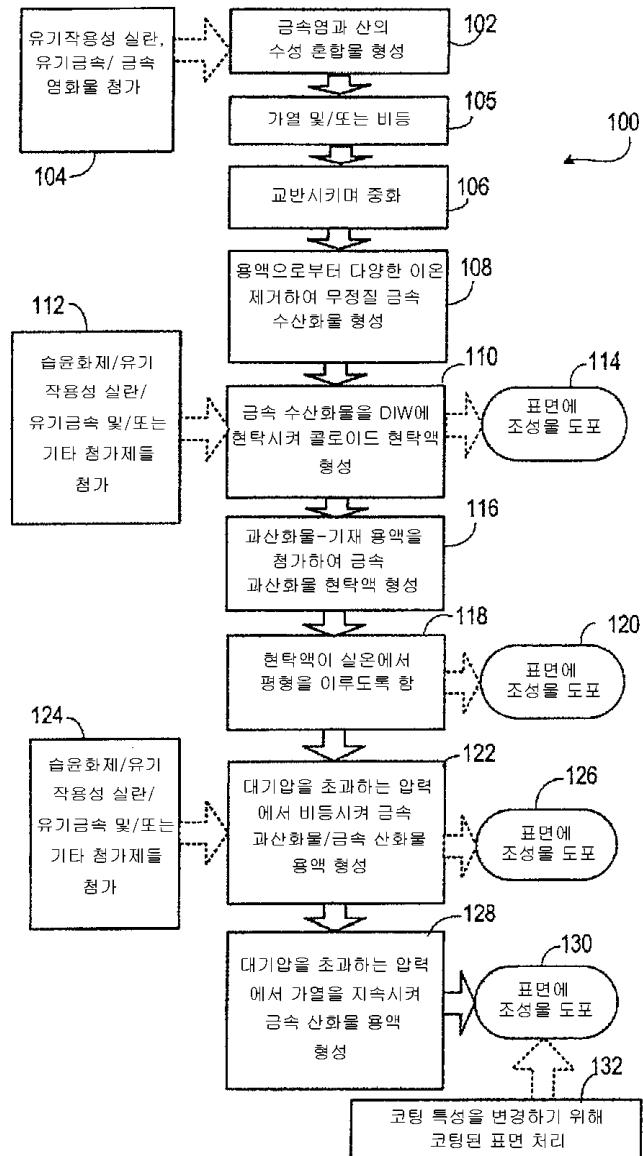
떨어진 곳에 두었다 (F15T8BL 15W T8 18" BLACK LIGHT LITE F15W/BL emitting 365 nm manufactured by General Electric). 4개의 각 타일 상에서 메틸렌 블루 스포트의 색 관도를 8시간 간격으로 X-Rite 918 트리스티 르러스 리플렉션 컬러리미터 0° /45° 을 이용하여 수득하였다. 암 조절 타일 및 광-노출된 타일 상에서 메틸렌 블루 스포트의 델타 E를 기록하였다. 2개의 광-노출 처리된 타일 상의 착색을 조정하였기 때문에, 염색된 면적은 전체 색에서 보다 연해졌으므로 암 조절 타일의 색에 더욱 가까워졌다.

[0228] 도 8은 조성물 A 및 경쟁적인 제품으로 코팅된 암 조절 (염색 없음) 및 광-노출된 타일의 염색 조정%를 도시한다. 조성물 A로 코팅된 광-노출된 타일 (플롯 800)은 경쟁적인 제품으로 코팅된 광-노출된 타일 (플롯 802)에 비해 극적이고 놀라운 광촉매 효능의 증가를 나타내었다. 암 조절은 구별될 수 없었다 (플롯 806). 대략 100 시간 노출 후에, 조성물 A로 코팅된 타일은 경쟁적인 제품으로 코팅된 타일보다 48% 더 효과적인 광촉매 효능을 지니는 메틸렌 블루를 전달하였다.

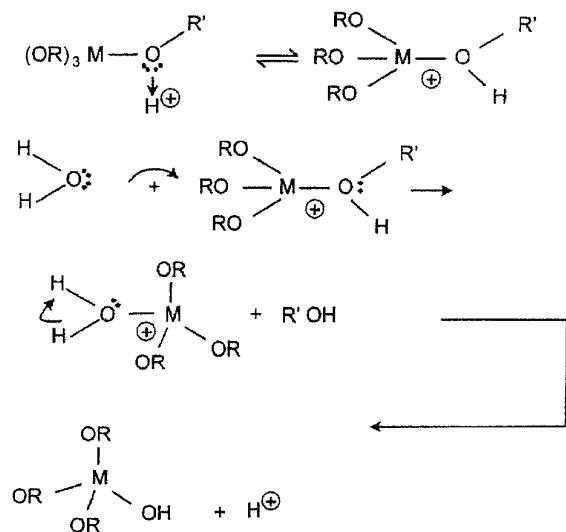
[0229] 본 발명의 다수의 구체예가 기술되었다. 그러나, 다양한 변형이 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으며 구현될 수 있음이 이해될 것이다. 따라서, 기타 구체예가 하기 청구범위의 범위 내에 있다.

도면

도면1

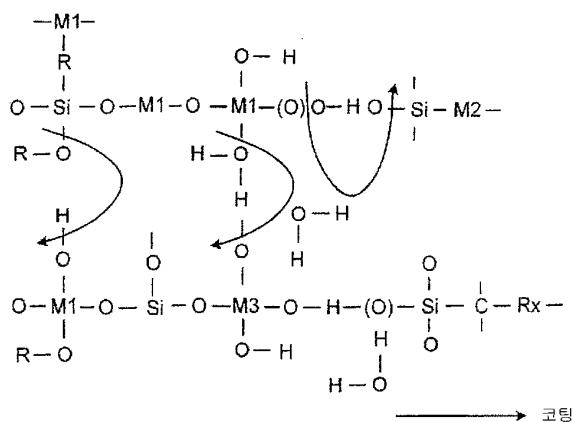


도면2

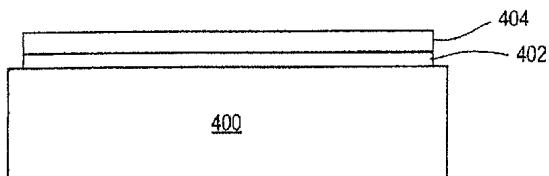


(총리 기술)

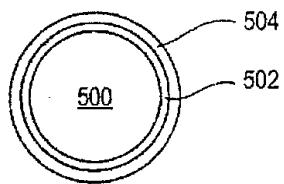
도면3



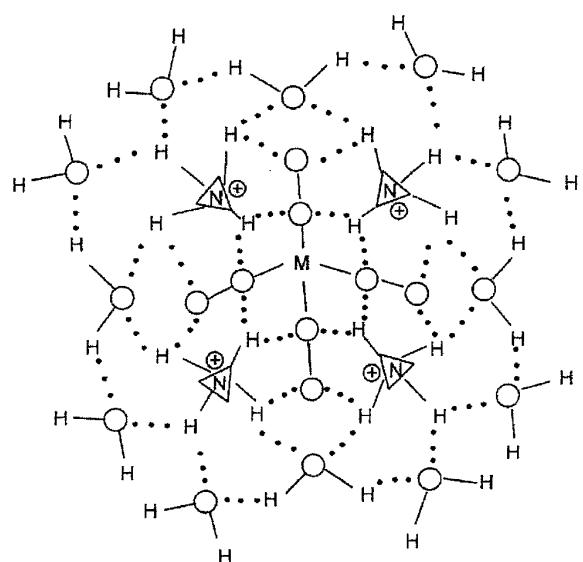
도면4



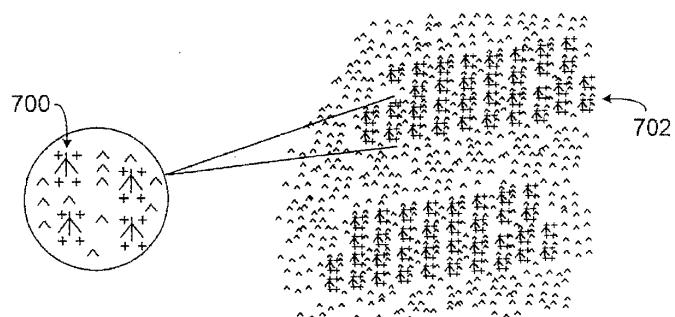
도면5



도면6



도면7



↑ = Si(OO)₄⁻ 또는 Zr(OO)₄⁻ 또는 Ti(OO)₄⁻
+ = NH₄⁺
^ = H₂O

도면8

