



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월20일
(11) 등록번호 10-1245897
(24) 등록일자 2013년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 4/02 (2006.01) C09D 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2007-7017348
(22) 출원일자(국제) 2005년12월21일
 심사청구일자 2010년11월03일
(85) 번역문제출일자 2007년07월27일
(65) 공개번호 10-2007-0097084
(43) 공개일자 2007년10월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/046526
(87) 국제공개번호 WO 2006/073856
 국제공개일자 2006년07월13일
(30) 우선권주장
 11/026,702 2004년12월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2004511612 A
KR1020010043777 A
US6416838 B1
US20040058614 A1

전체 청구항 수 : 총 3 항

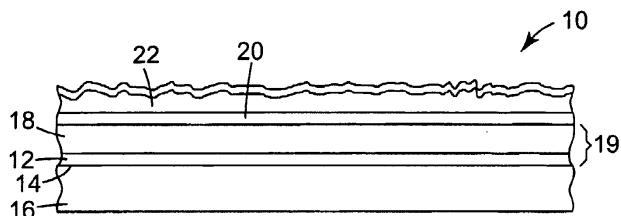
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 A R 코팅물용으로서 내구성을 지닌 고굴절율의 나노복합체

(57) 요 약

본 발명은 바람직하게, 중합가능한 단량체/올리고머 수지 혼합물중 반응성이거나 공중합가능한 표면 개질을 갖는 분리형의 결정질 지르코니아 나노입자를 포함하는, 신규한 자외선 경화성 조성물을 포함한다. 공중합가능한 표면 개질은 관능화된 입자가 제제중의 반응성 단량체, 올리고머, 및 가교결합제와 공-중합화할 수 있도록 하는 관능기를 제공하는 것으로 여겨진다. 나노입자의 표면 개질과 관련하여, 아크릴레이트 관능기가 메타크릴레이트 관능기보다 바람직하다. 한편, 메타크릴레이트 관능기는 비반응성, 또는 비 공중합가능한 표면 개질은 관능화된 입자가 제제중의 반응성 단량체, 올리고머, 및 가교결합제와 공-중합화할 수 있도록 하는 관능기를 제공하는 것으로 여겨진다. 관능기보다 바람직하다. 나노복합체가 경화됨에 따라, 생성된 네트워크는 견고한 아크릴레이트 관능기를 갖는 원료를 선택함으로써 고도로(heavily) 가교결합하게 된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

고엔너, 에밀리, 에스.

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

존스, 비비안, 더블유.

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

왕, 샤론

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

노얄라, 조안, 웨.

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

특허청구의 범위

청구항 1

단량체, 올리고머, 및 그 혼합물을 포함하는 중합가능한 혼합물; 및
전체 나노입자의 50 중량% 이상인 10 내지 30 나노미터의 평균 횡단 직경을 갖는 지르코니아 나노입자 및 전체
나노입자의 10 중량% 내지 33 중량%인 80 내지 150 나노미터의 평균 횡단 직경을 갖는 무기 금속 산화물 나노입
자를 포함하는 표면 개질된 무기 금속 산화물 나노입자
를 포함하고,
적어도 1.6의 굴절률을 갖는 UV 경화성 광학 코팅물.

청구항 2

제1항의 코팅물을 포함하는 디스플레이 장치.

청구항 3

제1항의 코팅물을 포함하는 반사 방지 코팅물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

명세서

배경기술

[0001]

CRT 스크린과 같은 디스플레이 장치용 보호 필름으로서의 필름 또는 코팅물에 대한 개발은 본 분야에 잘 문서화되어 있다. 이들은 반사 방지 코팅물, 하드코트, 광학 코팅물 등을 포함한다. 그럼에도 불구하고, 광학적으로 적용시키기 위해 종합가능한 고굴절율 부재 개발에 대해서는 추가적인 개선이 계속적으로 요구되고 있다. 예를 들면, 반사 방지 코팅물 및 하드코트로 적용된다. 다수의 종합가능한 필름들의 굴절율은 1.5 이하이다. 그러나, 광학적으로 유익하기 때문에, 굴절율을 1.6 이상까지 증가시키는 것이 반사 방지 적용에 있어 고 광학층을 위해 요구시되는 초박형 (약 85 nm) 코팅물의 개발에 있어서 바람직한 개선안이 될 것이다. 또한, 상대적으로 낮은 굴절율, 즉, 1% 미만의 굴절율을 나타내면서, 내구성을 갖고, 저렴하며, 추가로는 품질이 우수한 반사 방지 코팅물도 요구되고 있다.

[0002] 수지, 단량체, 올리고머, 및 광개시제의 혼합물로 구성된 다수의 제제들은 유용한 기판에 적용된 후, UV 경화 단계 이전에 혼합물 용액이 용매로부터 건조될 때 탈습윤(dewet)(또는 비드 업(bead up))된다는 것이 또다른 관심사이다. 그 결과, 기판중 일부는 고굴절율층에 필요한 두께로 커버되지 못하고, 기판중 나머지 일부는 원하는 두께보다 두껍게 된다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

[0004] 바람직하게, 종합가능한 단량체/올리고머 수지 혼합물중 반응성이거나 공중합가능한 표면 개질을 갖는 개별(discrete) 결정질 지르코니아 나노입자를 포함하는, 신규한 자외선 경화성 조성물의 개발에 의해 상기-언급한 관심사는 해결되었다. 공중합가능한 표면 개질은 관능화된 입자가 제제중의 반응성 단량체, 올리고머, 및 가교결합제와 공-중합화할 수 있도록 하는 관능기를 제공하는 것으로 여겨진다.

[0005] 나노입자의 표면 개질과 관련하여, 아크릴레이트 관능기가 메타크릴레이트 관능기보다 바람직하다. 한편, 메타크릴레이트 관능기는 비반응성, 또는 비 공중합가능한 표면 개질은 관능화된 입자가 제제중의 반응성 단량체, 올리고머, 및 가교결합제와 공-중합화할 수 있도록 하는 관능기를 제공하는 것으로 여겨진다. 관능기보다 바람직하다. 나노복합체가 경화됨에 따라, 생성된 네트워크는 실질적인 아크릴레이트 관능기를 갖는 원료를 선택함으로써 고도로(heavily) 가교결합하게 된다.

[0006] 크기가 다른 나노입자들의 혼합물을 본 발명에 유익한 것으로 밝혀졌다. 특히, 크기 범위가 약 80-150 nm인 소수의 나노입자와 함께, 크기 범위가 10-30 nm인 대다수의 나노입자를 함유하는 혼합물을 통해 고투과성 및 내구성의 조성물을 수득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명에 따른 광학 코팅물을 포함하는 코팅 구조물을 도시한다.

[0009] 도 2는 본 발명에 따른 전형적인 디스플레이 장치를 도시한다.

상세한 설명

[0010] 본 발명은 종합가능한 단량체/올리고머 수지 혼합물을 함유하는 조성물을 포함한다. 수지 혼합물은 전체 조성물의 약 30 내지 70 중량%로 제공된다. 다관능기를 갖는 수지가 바람직하다. 아크릴레이트 관능기가 메타크릴레이트 관능기보다 바람직하다. 메타크릴레이트 관능기는 비반응성 관능기보다 바람직하다. 본 발명의 수지는 모노 아크릴레이트, 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트, 및 다관능성 (>3) 아크릴레이트, 예로서, 테트라아크릴레이트, 및 웨나타아크릴레이트 관능기를 갖는 수지를 비롯한 군으로부터 선택될 수 있다. 다른 수지는 굴절율을 상승시키는 방향족 및 할로겐 관능기 (특히 브롬이 바람직하다)를 포함하는 수지를 비롯한 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 특정 수지는 웨나타에리트리톨 트리 및 테트라아크릴레이트 혼합물, 디웨나타에리트리톨 웨나타아크릴레이트, 에폭시화된 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 에폭시화된 브롬화 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 및 폐녹시에틸 아크릴레이트를 포함한다.

[0012] 유용한 가교제로는, 예를 들면, (a) 예로서, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 알콕실화된 지방족 디아크릴레이트, 알콕실화된 사이클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트, 알콕실화된 헥산디올 디아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 카프로락톤 개질 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 디아크릴레이트, 카프로락톤 개질 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 디아크릴레이트, 사이클로헥산디메탄올 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실화된 (10) 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡실화된 (3) 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡실화된 (30) 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡실화된 (4) 비스페놀 A 디아크릴레이트, 하이드록시피발알데히드 개질 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디아크릴레이트, 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트와 같은 화합물을 포함하는 디(메타)아크릴; (b) 예로서, 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 트리아크릴레이트 (예로서, 에톡실화된 (3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 (6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 (9) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 (20) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트), 웨나타에리트

리톨 트리아크릴레이트, 프로폭실화된 트리아크릴레이트 (예로서, 프로폭실화된 (3) 글리세릴 트리아크릴레이트, 프로폭실화된 (5.5) 글리세릴 트리아크릴레이트, 프로폭실화된 (3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실화된 (6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트와 같은 화합물을 포함하는 트리(메타)아크릴; (c) 예로서, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 에톡실화된 (4) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 카프로락톤 개질 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트와 같은 화합물을 포함하는 고관능기 (메타)아크릴; (d) 예를 들면, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트와 같은 올리고머 (메타)아크릴 화합물; 상기의 폴리아크릴아미드 유사체; 및 그의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 폴리 (메타)아크릴 단량체를 포함한다. 상기 화합물은 예를 들면, 펜실바니아주 엑스톤에 소재하는 사토머 컴퍼니(Sartomer Company); 조지아주 서머나에 소재하는 UCB 케미칼스 코포레이션(UCB Chemicals Corporation); 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미컬 컴퍼니 (Aldrich Chemical Company)와 같은 판매업체로부터 광범위하게 구입가능하다. 추가의 유용한 (메트)아크릴레이트 부재는 예를 들면, U.S. 4,262,072 (웬들링 등(Wendling) et al.)에 기재되어 있는 것과 같은 히단토인 부위-포함 폴리(메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0013]

바람직한 가교제는 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 관능기를 포함한다. 바람직한 상업적으로 구입가능한 가교제는 펜실바니아주 엑스톤에 소재하는 사토머 컴퍼니로부터 구입가능한 것, 예로서, 상표명 "SR351"하에 구입가능한 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 예로서, 상표명 "SR444" 또는 "SR295"하에 구입가능한 펜타에리트리톨 트리/테트라아크릴레이트 (PETA) 및 상표명 "SR399"하에 구입가능한 디펜트라에리트리톨 펜타아크릴레이트를 포함한다. 추가로, 다관능성 및 저관능성 아크릴레이트의 혼합물, 예로서, PETA 및 페녹시에틸 아크릴레이트 (PEA)의 혼합물 또한 사용될 수 있다.

[0014]

표면 개질된 콜로이드 나노입자는 코팅물의 내마모성 및/또는 굴절율을 증진시키기에 유효한 양으로 중합화된 구조물내 존재한다. 본원에서 기술되는 표면 개질된 콜로이드 나노입자는 예를 들면: 나노입자가 수지 시스템 내에서 안정적인 분산을 형성할 수 있도록 하는 나노입자의 수지 시스템과의 혼화성(compatibility); 표면 개질을 통해 나노입자는 수지 시스템과 반응함으로써 복합체는 보다 높은 내마모성을 갖는 것; 및 수지 시스템에 첨가될 경우, 비경화된 조성물의 점성 안정성에 대해서는 적은 영향력을 갖는 것을 비롯한, 다양하게 바람직한 특징들을 가질 수 있다. 표면 개질 조합물을 사용하여 조성물의 비경화 및 경화적 성질을 조작할 수 있다. 적절하게 표면 개질된 나노입자는 조성물의 광학적 및 물리적 성질을 개선시킬 수 있으며, 예를 들면, 수지의 기계적 강도를 증진시킬 수 있고, 수지 시스템내 고체 적재량을 증가시키는 동안 점성 변화는 최소화할 수 있으며, 수지 시스템내 고체 적재량을 증가시키는 동안 광학적 투명도는 유지시킬 수 있다.

[0015]

표면 개질된 콜로이드 나노입자는 입자 크기 또는 결합된 입자 크기가 1 nm 초과 내지 200 nm 미만인 산화물 입자일 수 있다. 측정은 투과 전자 현미경법 (TEM)에 기초할 수 있다. 나노입자는 금속 산화물, 예를 들면, 알루미나, 산화주석, 산화안티몬, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 그의 혼합물, 또는 그의 혼합된 산화물을 포함할 수 있다. 표면 개질된 콜로이드 나노입자는 실질상 전체적으로 축합될 수 있다.

[0016]

실리카 나노입자의 입자 크기는 5 내지 150일 수 있다. 실리카 나노입자는 내구성 제품 또는 광학 요소에 10 내지 60 중량%, 또는 10 내지 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 본 발명의 부재로 사용하기 위한 실리카는 제품명 날코 콜로이달 실리카스(NALCO COLLOIDAL SILICAS)하에 날코 케미칼 코포레이션(Nalco Chemical Co.) (일리노이주 내이피빌 소재)으로부터 상업적으로 구입가능하다. 예를 들면, 실리카는 날코 제품 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329를 포함한다.

[0017]

지르코니아 나노입자는 전형적으로 5-150 nm, 또는 5 내지 75 nm, 또는 5 내지 25 nm, 또는 5-15 nm의 입자 크기를 나타낼 것이다. 지르코니아 나노입자는 10 내지 70 중량%, 또는 30 내지 50 중량%의 양으로 코팅물에 존재할 수 있다. 본 발명의 부재로 사용하기 위한 지르코니아는 제품명 NALCO 00SS008하에 날코 케미칼 코포레이션 (일리노이주 내이피빌 소재)으로부터, 제품명 WO 또는 WOS하에 뷔лер(Buhler)(스위스 우즈빌 소재)로부터 상업적으로 구입가능하다. 3M 컴퍼니는 2004년 12월 30일 출원된 동시계속출원중인 미국 특허 출원 시리얼 번호 제11/027426호에 기술되어 있는 바와 같이 내부적으로 지르코니아를 생산한다.

[0018]

티타니아, 산화안티몬, 알루미나, 산화주석, 및/또는 혼합된 금속 산화물 나노입자의 입자 크기 또는 결합된 입자 크기는 5 내지 50 nm, 또는 5 내지 15 nm, 또는 10 nm일 수 있다. 티타니아, 산화안티몬, 알루미나, 산화주석, 및/또는 혼합된 금속 산화물 나노입자는 내구성 물품 또는 광학 요소중 10 내지 70 중량%, 또는 30 내지 50 중량%의 양으로 존재하며, 이는 유용할 것으로 기대된다. 본 발명의 부재로 사용하기 위한 혼합된 금속 산화물

은 제품명 옵톨레이크(Optolake) 3하에 카탈리스츠 앤드 케미칼 인더스트리스 코퍼레이션(Catalysts & Chemical Industries Corp.)(일본 가와사끼 소재)으로부터 상업적으로 구입가능하다.

미국 특허 제6,800,378호는 추가로 나노입자로서 유용한 다른 무기 산화물 입자, 및 본 발명의 나노입자의 표면을 개질시킬 때 사용될 수 있는 수성의, 유기, 및 혼합 콜을 기술한다. 하나 이상의 무기 원자 종류를 함유하는 혼합 산화물은 또한 미국 특허 출원 번호 US2003/0165680에 기술된 바와 같이 사용된다. 따라서, 몇몇 실험에서, Ti/Sb 혼합 산화물 나노입자는 상이한 요소의 조성 (예로서, 실리카, 지르코니아, 알루미나, 티타늄, 오산화안티몬(antimony pentoxide))을 갖는 추가의 나노입자와 배합될 수 있다. 바람직하게, 존재하는 경우, 그러한 추가의 나노입자의 평균 입자 크기는 Ti/Sb 혼합 산화물 나노입자의 것과 유사한다. 그러한 나노입자는 예를 들면, 날코 케미칼 코포레이션 (일리노이주 내이퍼빌 소재) 또는 나이아콜 나노테크놀로지스, 인코포레이티드(Nyacol Nanotechnologies, Inc.) (메사추세츠주 애쉬랜드 소재)로부터 상업적으로 구입가능하다. 예시적인 추가의 나노입자는 또한 미국 특허 제5,037,579호; 및 제6,261,700호에 기재되어 있다.

나노-크기 입자의 표면 처리는 중합성 수지중의 안정한 분산을 제공할 수 있다. 바람직하게는, 표면 처리는 나노입자를 안정화시켜 입자가 중합가능한 수지 중에 잘 분산되게 하여 실질적으로 균질한 조성물을 생성한다. 또한, 나노입자는 이의 표면의 적어도 일부가 표면 처리제로 개질되어 안정화된 입자가 경화 동안에 중합가능한 수지와 공중합 또는 반응되게 할 수 있다.

본 발명의 나노입자는 바람직하게는 표면 처리제로 처리된다. 일반적으로, 표면 처리제는 입자 표면에 (공유 결합, 이온 결합 또는 강한 물리흡착을 통해) 결합된 제1 단부, 및 입자와 수지의 혼화성을 부여하고/하거나 경화 동안에 수지와 반응하는 제2 단부를 갖는다. 표면 처리제의 예로서 알코올, 아민, 카르복실산, 셀YLON산, 포스폰산, 실란 및 티타네이트를 포함한다. 처리제의 바람직한 종류는 부분적으로는 금속 산화물 표면의 화학적 성질에 의해 결정된다. 실란은 실리카 및 다른 실리카성 충전제에서 바람직하다. 실란 및 카르복실산은 지르코니아와 같은 금속 산화물에서 바람직하다. 표면 개질은 단량체와의 혼합에 이어서, 또는 혼합 후에 수행될 수 있다. 실란을 사용할 경우, 수지로 혼입하기 전에 실란을 입자 또는 나노입자 표면과 반응시키는 것이 바람직하다. 표면 개질제의 요구량은 입자 크기, 입자 종류, 개질제 분자량 및 개질제 종류 등의 여러 요인에 의존한다. 일반적으로는, 대략적으로 단층 개질제가 입자의 표면에 부착되는 것이 바람직하다. 요구되는 결합 방법 또는 반응 조건은 사용되는 표면 개질제에 의존한다. 실란의 경우, 승온에서 산성 또는 염기성 조건하에 대략 1 내지 24시간 동안 표면 처리하는 것이 바람직하다. 표면 처리제, 예로서, 카르복실산은 보통 승온 또는 장시간을 요구하지 않을 수 있다.

내구성 조성물에 대해 적합한 표면 처리제의 대표적인 실시태양으로는 예를 들면, 이소옥틸 트리메톡시-실란, N-(3-트리에톡시실릴프로필)메톡시에톡시에톡시에틸 카바메이트 (PEG3TES), 실퀘스트(Silquest) A1230, N-(3-트리에톡시실릴프로필)메톡시에톡시에톡시에틸 카바메이트 (PEG2TES), 3-(메타크릴로일옥시)프로필트리메톡시 실란, 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트리에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필메틸디메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸디메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필디메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필디메틸에톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 비닐메틸디아세톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리이소프로록시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리페녹시실란, 비닐트리-t-부톡시실란, 비닐트리스-이소부톡시실란, 비닐트리이소프로페녹시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 스티릴에틸트리메톡시실란, 머캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아르산, 도데칸산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세트산 (MEEAA), 베타-카르복시에틸아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산 및 그의 혼합물을 포함한다.

콜로이드 분산액 중 입자의 표면 개질은 여러 방법에 의해 달성될 수 있다. 이 방법에는 무기 분산액과 표면 개질제의 혼합물이 포함된다. 임의로, 이 시점에서 공용매가 첨가될 수 있으며, 이들은 예를 들면, 1-메톡시-2-프로판올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, N,N-디메틸아세트아미드 및 1-메틸-2-페롤리디논이다. 공용매는 표면 개질제 및 표면 개질된 입자의 용해도를 증가시킬 수 있다. 무기 졸 및 표면 개질제를 포함하는 혼합물을 실온 또는 승온에서 혼합하에 또는 혼합없이 후속 반응시킨다. 바람직한 방법에서, 혼합물을 약 85°C에서 약 24시간 동안 반응시켜 표면 개질된 졸을 얻을 수 있다. 바람직한 방법에서, 금속 산화물이 표면 개질될 때, 금속 산화물의 표면 처리는 바람직하게는 산성 분자가 입자 표면에 흡착하는 것을 포함할 수 있다. 금속 산화물의 표면 개질은 실온에서 발생할 수 있다.

- [0024] 실란을 사용한 ZrO₂의 표면 개질은 산성 또는 염기성 조건하에 달성될 수 있다. 바람직한 하나의 실시태양에서, 실란은 바람직하게는 산성 조건하에 적합한 시간 동안 가열된다. 이때, 분산액이 암모니아수 (또는 다른 염기)와 배합된다. 상기 방법은 ZrO₂ 표면으로부터 산 반대 이온을 제거할 뿐 아니라, 실란과도 반응시킨다. 바람직한 방법에서, 입자는 분산액으로부터 침전되고, 액상으로부터 분리되고, 용매중에 재분산된다.
- [0025] 이어서, 표면 개질된 입자는 다양한 방법으로 경화성 수지에 혼입된다. 바람직한 일면에서, 수지가 표면 개질된 층로 첨가된 후, 물 및 공용매 (사용되는 경우)가 중발을 통해 제거되어, 중합가능한 수지 중에 분산된 입자가 남겨지는, 용매 교환 방법이 이용된다. 중발 단계는, 예를 들면 종류, 회전 중발 또는 오븐 건조를 통해 달성될 수 있다.
- [0026] 또 다른 일면에서, 표면 개질된 입자는 필요에 따라, 물과는 비혼합성인 용매로 추출된 후, 용매 교환될 수 있다.
- [0027] 별법으로, 표면 개질된 나노입자를 중합가능한 수지중에 혼입시키는 다른 방법은 개질된 입자를 분말 상태로 건조시키고, 이후 입자가 분산된 수지 부재를 첨가하는 것이 포함된다. 상기 방법에서 건조 단계는 계(system)에 있어 적합한 통상적인 방법, 예로서, 오븐 건조 또는 분무 건조에 의해 달성될 수 있다.
- [0028] 적어도 하나의 시약이 경화성 수지와 공중합가능한 관능기를 갖는, 조합된 표면 개질제가 유용할 수 있다. 예를 들면, 중합화기는 에틸렌계 불포화될 수 있거나, 또는 개환 중합화되는 사이클릭 관능기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합화기는, 예를 들면, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 비닐기일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 조성물은 또한 나노복합체(nanocomposite)로서 특징화될 수 있다. 나노복합체는 잘-분산된 나노입자를 함유하는 중합체 매트릭스로서 정의된다. 나노입자는 200 nm더 작은, 그리고 대개는, 100 nm더 작은 입자로서 정의된다. 미국 특허번호 제5,385,776호는 폴리아미드들내 혼입되어 있는 나노복합체에 대한 현 이해상태를 예시하고 있고, 이는 본원에서는 참고문헌으로서 인용된다. 나노입자는 일반적으로 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 또는 금속 염화물과 같은 무기 입자이다. 본 발명에 따라, 고굴절율의 나노입자를 사용하는 것이 동일물을 혼입하고 있는 조성물의 굴절율을 증가시킬 수 있다. 지르코니아, 실리카, 티타니아, 안티몬, 금속 산화물의 혼합물, 및 혼합 금속 산화물, 및 그의 혼합물과 같은, 고굴절율의 다른 나노입자도 허용될 수 있지만, 바람직한 나노입자로서 결정질 지르코니아를 포함한다. 결정질 지르코니아를 함유하는 조성물의 굴절율이 더욱 높기 때문에 결정질 지르코니아가 무정형 지르코니아보다 바람직하다. 지르코니아는 임의로 산화물 총량과 관련하여 약 0.1 내지 8.0%의 양으로 이트륨을 함유할 수 있다. 마무리처리된 코팅물의 보강 및 내마모성을 증가시키기 위하여 관능화된 실리카 나노입자를 지르코니아 기재 조성물에 첨가할 수 있다. 유용한 실리카 입자의 일례는 일리노이주 내이퍼빌 소재하는 날코 케미칼 코포레이션으로부터 구입가능한 것이다. 유용한 지르코니아의 일례는 미국 특허번호 제6,376,590호에 기재되어 있는 것이고, 티타니아의 일례는 미국 특허번호 제6,432,526호에 기재되어 있다. 지르코니아 입자는 예를 들면, 날코, 3M 컴퍼니 및 벨러에 의해 공급받을 수 있다. 지르코니아는 전형적으로 약 30-70 중량%으로 사용되고, 약 50-70 중량%으로 제공될 때 고굴절율 및 내구성이 함께 관찰된다. 바람직한 범위 (50-70 중량%)보다 소량의 지르코니아를 사용할 경우에는 실험실 분석에서 측정된 바와 같이 보다 우수한 내구성이 관찰되었다. 따라서, 50 중량%의 지르코니아가 가장 바람직하다. 실리카 나노입자는 약 0 내지 20 중량%로 제공될 수 있고, 10 중량%가 바람직하다. 모든 중량%는 전체 조성물 중량에 비례하여 주어진다. 본 발명에서, 수지는 30-70 중량%로 존재하고, 나노입자는 30-70 중량%로 존재한다. 순수(neat) 제법에서는 오직 최대 50 중량%의 입자를 사용하는 제법만을 허용하는 반면, 희석식 혼합 방법(dilute mixing method)에서는 입자의 %를 제한하지 않는 제법이 허용된다. 따라서, 예를 들면, >50 중량% 나노입자가 사용되는 경우에는, 희석식 혼합 방법을 사용한다.
- [0030] 또한 본 발명에 따라, 크기가 상대적으로는 더 크지만, 여전히 그 크기가 1 마이크로미터 미만인 입자들이 상대적으로 적은 퍼센트로 본 조성물내 포함될 수 있다. 퍼센트가 낮기 때문에, 굴절율이 상대적으로 높거나 낮은, 더 큰 입자를 사용하는 것이 포함된다.
- [0031] 본 발명은 무광택 입자와는 구별될 수 있다. 광학 필름으로서의 무광택 코팅물의 용도는 디스플레이 산업에 있어 잘 공지되어 있다. 무광택 외관은 "난반사"를 제공하는, 상대적으로 더욱 큰, 1-10 마이크로미터의 입자의 사용을 통해 섬광(glare)를 감소시킴으로써 판독자에게 향상된 출사를 제공한다. 이러한 종류의 산물은 어떤 AR 기능 없이도 제조될 수 있다. 그러나, 후지(Fuji)에 의해 미국 특허번호 제6,693,746호에 기재된 바와 같은 고굴절율층 또는 하드코트층내 큰 (1-10 마이크로미터) 입자를 혼입시킴으로써 반사 방지(AR) 구조물에 상기의 더욱 큰 입자에 의해 제공되는 섬광 방지(antiglare) (AG) 특징을 가할 수 있다.

[0032]

나노입자의 표면을 개질시키는 것은 입자 표면상의 특정 분자의 반응과 관련되고, 이는 중합체 매트릭스내에서의 우수한 분산 또는 용해도를 달성하는데, 코팅물 투명도를 개선시키는데, 및 코팅물 내구성을 개선시키는데 유용하다. 따라서, 바람직하게 나노입자를 표면 개질제, 예로서, 카복실산, 실란 및/또는 분산제로 처리함으로써 그들을 중합체 매트릭스와 혼화시키는데 도움을 줄 수 있다. 미국 특허번호 제6,329,058호는 전형적인 표면 개질제를 예시한다. 본질적으로, 표면 개질을 통해 입자의 응집을 저지시킴으로써, 단량체 및 수지내에서 입자의 분산을 촉진시킬 수 있고, 이에 의해 코팅 제제의 투명도를 증진시킬 수 있다고 여겨지고 있다. 추가로, 본 발명의 혼합물이 고굴절율의 나노입자를 함유함에 따라 필름 및 코팅물은 용매로부터의 건조시 쉽게 탈습윤되지 않고, 이로써, 초박층의, 그러나 균일한 코팅물을 형성할 수 있고, 이어서, UV에 의해 경화됨으로써 균일한 고굴절율층을 형성할 수 있다. 표면 개질은 또한 투명성을 위해서도 필요하고, 단량체, 용매, 및 수지내에 입자가 용이하게 분산할 수 있도록 돋는데도 필요하다. 표면 개질제 분자는 입자 표면에 공유결합하거나 그에 흡착될 수 있는 관능기를 나타낸다. 예를 들면, 카복실산 또는 실란 관능기는 입자 표면에 공유결합하거나, 그에 흡착될 수 있고, 이러한 개질제의 예로는 메톡시에톡시에톡시아세트산 (MEEAA) 및 실퀘스트 A1230을 포함한다. 고굴절율의 표면 개질제를 사용하는 것 또한 바람직하고, 나프틸 아세트산 및 트리메톡시 폐닐 실란을 포함한다.

[0033]

본 발명의 나노입자는 또한 반응성 또는 공중합가능한 표면 개질제에 의해서도 표면이 개질될 수 있다. 반응성 표면 개질이란 입자 표면에 흡착되거나 그와 공유 결합할 수 있는 관능기외에도, 중합화를 촉진시키는 관능기를 포함하는 표면 개질제가 사용되는 것을 의미한다.

[0034]

본 발명의 코팅물이 중합화될 때 (또는 경화될 때), 입자가 중합체 매트릭스와 공유결합함으로써 경화된 코팅물의 내구성이 증진된 나노복합체가 형성된다. 상기 개질제의 일례는 라디칼 중합가능한 기를 갖는 아크릴산, 메타크릴산, 및 실란이고, 예를 들어 트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트가 있고, 아크릴레이트 실란 및 실리카가 바람직하다. 나노입자의 혼합물을 사용할 경우, 잇점들이 복합적으로 실현될 수 있다. 예를 들면, 표면 개질된 지르코니아를 첨가하면 굴절율은 상승할 수 있는 반면, 표면 개질된 실리카를 첨가하면 추가로 내구성이 증진될 수 있다.

[0035]

본 발명의 조성물은 추가로 임의의 잘 공지된 I형 및 II형 UV 광개시제, 예로서, 치환된 아세토페논, 벤조인, 포스핀 산화물, 벤조페논/아민 배합물, 및 본 분야의 기술자에게 잘 공지되어 있는 다른 광개시제를 함유할 수 있다. 예시적인 광개시제는 예를 들면, 뉴욕주 태리타운에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)에 의해 공급되는 이르가큐어(Irgacure)TM 819, 다로큐어(Darocure)TM 1173, 또는 TPO, 및 예를 들면, BASF에 의해 공급되는 TPO-L을 포함한다. 라디칼 광개시제는 자외선의 존재하에서 분리시켜 라디칼을 형성하고, 이 라디칼이 제제중 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 관능기의 중합화를 개시시킴으로써 가교결합된 나노복합체가 형성된다고 여겨진다. 영국 런던 SW18184JQ 브룸힐 로드 가드너 하우스에 소재하는 SITA 테크놀로지리미티드(SITA Technology Ltd.)에 의해 발행된 ["Chemistry and Technology of UV & EB Formulation For Coatings, Inks, & Paints" of Volume 3 of Photoinitiator for Free Radical Cationic Polymerization]에 기재된 바와 같이, 종류 및 부류가 공지되어 있는 라디칼 광개시제를 사용할 수 있다.

[0036]

본 발명의 조성물에서 유용한 특정 광개시제는 미국 특허 제5,545,676호에 기재되어 있는 바와 같은 오늄 염을 포함한다. 오늄 염은 유리 라디칼 중합가능한 시스템의 고속 가시광선 경화에서 공개시제로서 유용하다고 밝혀졌다. 광개시제는 전형적으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%, 및 더욱 바람직하게, 약 1 내지 4 중량%로 사용된다.

[0037]

복합체의 굴절율은 ZrO₂ 적재량/loading과 수지 굴절율의 함수이다. 입자 또는 수지의 공지된 밀도, 굴절율, 및 부피 평균법을 사용한 중량비를 사용함으로써 굴절율을 산출할 수 있다. 예를 들면, 2개의 성분 시스템에 대하여, 중량%를 부피%로 전환시키고, 순(net) 굴절율은 (부피분율 1 x 굴절율 1) + (부피분율 2 x 굴절율 2)의 합이다.

[0038]

내구성은 입자 적재량, 입자 크기, 입자 크기 분포, 표면 처리, 필름 표면 조도(roughness), 수지 시스템 가교결합, 및 경화 수지 매트릭스와의 표면 처리 반응성의 함수이다. 매트릭스에 대해 반응하는 부재를 사용하는 표면 개질이 비반응성인 표면 처리에서보다 더욱 우수한 내구성을 제공한다고 나타났다. 바람직한 표면 처리제는 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시 실란이다.

[0039]

고굴절율층을 제공하기 위해 필요한 조성물은 초박형(약 110 nm 미만)이고 바람직하게는 내구성이다. 이들은 유체 코팅 기술에 의해 처리될 수 있고, 중합체 필름 기판, 예로서, PET를 훼손시키지 않을 만큼 충분히 낫은

온도에서 신속하게 경화될 수 있는 것 또한 바람직하다. 조성물은 이러한 요건들을 충족시킨다고 밝혀졌다. 조성물은 중합성 필름상에서 효과적으로 용매 코팅되고 경화되었다. 두께가 100 nm 미만인 재현가능한 코팅물이 수득되었다.

[0040] 극소규모의 표면 조도는 광학 품질에는 영향을 미치지 않으면서 내구성을 증가시킨다고 밝혀졌다. 이러한 조도는 조성물내로 더 큰 입자를 소량 혼입시킴으로써 수득할 수 있다. 이는 입자 크기 분포가 광범위한 ZrO₂를 사용하거나, 의도적으로 더 큰 입자를 소량 도입시킴으로써 달성될 수 있다. 표면 조도는 또한 특정 건조 또는 경화 조건에 기인하여 발생할 수 있다. 표면 토포그라피(topography)는 원자력 현미경(AFM)에 의해 측정될 수 있다. AFM 측정은 상이한 조성물에 대하여 다양한 양의 조도를 나타낸다. AFM은 몇몇 샘플에서 120 nm만큼 표면밖으로 높게 치솟아 있는 "피크"를 나타내었다. 이를 피크는 경화된 표면에 마모의 원인이 되는 것이 땅지 않도록 하는 역할을 할 수 있다. 본 발명의 UV 경화된 필름의 표면을 AFM(원자력 현미경)에 의해 연구하였다. "10pt 평균값"은 필름 표면상의 10μm x 10μm 정사각형에서 관찰되는 최고점 10개의 평균값이다. 필름의 10pt 평균값이 클수록 거칠며, 이는 무명 직물 마모 시험에서 더 잘 실시된다(나노 입자의 표면 개질이 바람직하다).

[0041] 본 분석을 위해 사용되는 기계는 디지털 인스트루먼츠 디멘션(Digital Instruments Dimension) 5000 SPM이었다. 사용된 프로브는 힘 상수가 ~40N/M인 올림푸스 OTESPA(Olympus OTESPA) 단일 결정질 실리콘 층이었다. 작동 모드는 텁抨-모드™이고, 스캔 크기는 한쪽당 10 μm이며 (영상 면적 10 μm x 10 μm), 스캔 속도는 1.02Hz이고, 영상 설정값의 비는 공간에서의 원(original) 진폭 신호 (A_0)의 75% ($A_{sp}/A_0=1.5/2.0$)였다. 샘플 틸트로 보정하기 위하여 데이터를 평면에 피팅시켰다. Rz (10개 지점의 평균값)를 10 μm의 데이터세트상에서 측정하였다(여기에서, Rz는 샘플위 10개의 최고 피크-대-계곡(peak-to-valley) 분리점의 평균값이다);

$$\frac{1}{n} [(H_1 + H_2 + \dots + H_n) - (L_1 + L_2 + \dots + L_n)]$$

[0042] [0043] (여기에서, H_n 은 데이터세트에서 10개의 최고점이고, L_n 은 10개의 최저점이다).

[0044] 10 마이크로미터 x 10 마이크로미터 정사각형은 AFM으로 측정하고, 이어서, 10개의 최고 피크점의 평균값을 기록하였다. 보다 더 거친 필름일수록 전적으로 더 큰 입자를 사용하는데, 이는 분포가 보다 광범위한 지르코니아(지르코니아 졸 1 및 지르코니아 졸 2)의 형태로 이루어지거나, 주로는 더 작은 지르코니아와, 더 큰 실리카를 포함하는 2-모드 분포의 형태로 이루어지되, 이는 본원에서 특징화된 크기 및 중량%로 이루어진다. "10개 지점의 피크 평균값"과 관련하여, 바람직한 내구성 또는 적합한 조도를 위해서는 30 nm 이상이되 1000 nm 이하인 것이 바람직하다. 조도만이 우수한 성능 또는 최적의 내구성에 도움이 되는 유일한 요소가 아니라고 밝혀졌다. 본 발명에서는 아크릴레이트 실란 및 메타크릴레이트 실란 양자 모두 사용될 수 있지만, 메타크릴레이트 실란보다는 아크릴레이트 실란으로 미립자를 처리하는 것이 바람직하다. 또한, 70 중량% 이상의 지르코니아(또는 전체 무기 입자)를 함유하는 조성물이 상대적으로 감소된 내구성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0045] 전형적인 10 μm x 10 μm 면적상에서 원자력 현미경을 사용하여 조사한 바에 따르면, 본 발명에 따라 제조된 코팅물에서의 10개 지점의 평균 조도값은 30 nm 이상이고 120 nm 정도로 높게 나타난다. 바람직하게, 조도값은 60-120 nm이다.

[0046] 조면(rough surface)을 얻기 위한 한가지 방법은 제제내로 더 큰 입자를 소량 혼입시키는 것이다. 이는 입자 크기 분포가 보다 광범위한 나노입자를 사용함으로써 수행될 수 있다. 다르게, 더 작은 입자를 포함하는 제제내로 더 큰 입자를 소량 의도적으로 가함으로써 조면을 얻을 수 있다.

[0047] 입자 크기 및 입자 크기 분포는 광자 상관 분광법(Photon Correlation Spectroscopy)(PCS)에 의해 측정하였다. 부피-평균 입자 크기를 맬버른(Malvern) 시리즈 4700 입자 크기 분석기(미국 메사추세츠주 사우스보로우 소재하는 맬버른 인스트루먼츠 인코레이티드(Malvern Instruments Inc))를 사용하여 광자 상관 분광법(PCS)에 의해 측정하였다. 묽은 지르코니아 졸 샘플을 이후 커버되는 유리 큐벳에 실린지를 통해 압력을 가하여 0.2 μm 필터를 통해 여과하였다. 데이터 수집을 시작하기 전에, 샘플 챔버의 온도를 25°C으로 평형화시켰다. 공급받은 소프트웨어를 사용하여 90° 각에서 콘틴(CONTIN) 분석을 수행하였다. 콘틴은 일반적인 역전 변형 문제를 분석하기 위해 널리 사용되는 수학적 방법이며, 추가로 [S.W. Provencher, Comput. Phys. Commun., 27, 229 (1982)]에 기재되어 있다. 분석을 24 데이터 빈(bin)을 사용하여 수행하였다. 하기 값을 계산에 사용하였다: 물의 굴절률은 1.333이고, 물의 점도는 0.890 센티포이즈이고; 지르코니아 입자의 굴절률은 1.9였다.

- [0048] PCS 데이터를 기초로 2개의 입자 크기 측정치를 계산하였다. 나노미터로 기록된 강도-평균 입자 크기는 산란광 분포의 평균값에 상응하는 입자 크기와 동일하였다. 산란광 강도는 입자 직경의 6제곱에 비례하였다. 또한, 나노미터로 기록된 부피-평균 입자 크기는 지르코니아 입자의 굴절률 및 분산 매질(즉, 물)의 굴절률 양자 모두를 고려하여 산란광 강도 분포로부터 계산된 부피 분포로부터 유도되었다. 부피-평균 입자 크기는 부피 분포의 평균값에 상응하는 입자 크기와 동일하였다. 강도-평균 입자 크기를 부피-평균 입자 크기로 나누면 입자 크기 분포의 지표가 되는 비율이 제공된다.
- [0049] 크기 분포와 관련하여, 지르코니아 입자를 분쇄할 경우, 그 안에 분산되어 있는, 상대적으로 더 큰 입자의 양은 감소하면서, 광범위한 범위로 상대적으로 더 작은 입자가 생산된다고 여겨진다.
- [0050] 크기 및 크기 분포는 광자 상관 분광법에 의해 측정될 수 있다. 상기에서 용어 다분산도는 크기가 상이한 입자들의 분포 측정치이다. 다분산도 값이 보다 작아질수록, 실제 분포는 모든 입자 크기가 동일한(즉, 단분산성) 이상적인 경우에 근접하게 된다. 본 발명에 따라, 상대적으로 더 큰 입자와 더 작은 입자의 분포를 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 보다 우수한 내구성을 제공할 것으로 여겨지는 더 큰 입자의 돌출부를 제공하기 위해서는 0.4 내지 0.8이고, 더욱 바람직하게는, 약 0.6 내지 0.7 범위의 다분산도 값이 바람직하다. 부피 평균 및 Z 평균값은 기계에 의한 예측치로서, 이는 광산란 데이터와 일치할 것이다. 입자 크기 분석에서, Z 평균은 실질적으로 분포의 최고 말단상에 있는 그러한 입자를 강조하는 것이다. 따라서, Z 평균값은 약 20 내지 80, 및 더욱 바람직하게 약 60 내지 65 범위인 것이 바람직하다. 한편, 부피 평균은 전형적으로 약 3.5 내지 약 20으로 측정된다. 가장 중요한 것은, 본 발명의 조성물이 더 작은 입자와 함께 혼합되어 있는 더 큰 입자를 함유한다는 것이다. 강도(I) 평균값은 빛을 편향시키는 입자 크기의 산출된 평균값이다. 큰 입자가 작은 입자보다 빛을 받을 가능성을 훨씬 더 많기 때문에, Z 평균값과 같은 강도 평균값은 매우 큰 입자를 강조하는 것이다. 멜버른 PCS 측정치와 관련된 표에 나타낸 바와 같이, 약 25 내지 150, 및 더욱 바람직하게 90 내지 105의 강도 평균값은 더 큰 입자에 관하여 유용한 나노입자 배취를 반영하는 것이다. 본 특허 출원에서는 큰 입자가 필름의 표면으로부터 돌출되는 것이라고 여겨진다. 이에, 매우 큰 입자의 정확한 양은 평가되지 못하고, 이러한 접단의 존재는 다분산도, Z 평균값, I 평균, 및 부피 평균에 대한 I 평균의 비로 기재된다. 부피 평균에 대한 I 평균의 비는 전형적으로 약 1.5 내지 약 18 범위고, 여기에서, 바람직한 값은 약 14.28이다.
- [0051] **2-모드(bimodal) 입자 분포**
- [0052] 2-모드의 입자 분포를 제공하는 실리카와 ZrO₂의 혼합물에서, 큰 입자의 분율은 (큰 입자의 중량%)/(전체 입자의 중량%)이다. 큰 입자의 분율은 바람직하게 5% 이상, 더욱 바람직하게는 10% 이상이다. 큰 입자의 분율은 전형적으로 40 중량% 미만이며, 바람직하게 그 범위는 35% 이하이다. 다른 상대적으로 더 큰 입자로서 예를 들면, 지르코니아를 포함할 수 있다.
- [0053] 대다수의 나노입자는 10-30 나노미터의 부피 평균값을 갖는 것으로 크기 분류된다. "대다수"란 나노입자의 50 중량% 초파인 것, 및 더욱 바람직하게, 약 67 내지 90 중량%인 것으로 정의된다. 소수의 나노입자는 횡단면의 평균 직경이 약 80-150인 것으로 크기 분류된다. "소수"란 나노입자의 50 중량% 미만인 것, 및 더욱 바람직하게, 약 33 내지 10 중량%인 것으로 정의된다. 설명하기 위해, 실시예 51은 전체 조성물의 중량에 대한 중량%로 40 중량%의 ZrO₂ 및 20 중량%의 실리카를 갖는다. 따라서, 전체 입자의 %에 대한 큰 입자의 %는 20/60 또는 약 33.3%이다. 이에, 본 발명의 추가의 일면에서, 상기 기술된, 그리고 추가로 바로 앞에서 기술된 바와 같은 입자 분포를 포함하는 조성물이 1.60 초파의 굴절율을 유지함과 동시에 우수한 내구성을 제공할 것으로 여겨진다.
- [0054] 다른 접착제가 본 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들면, UV 감광제, 산소 제거제, 및 유리 라디칼 경화에 유용한 다른 성분들이 본 분야에 공지되어 있는 바와 같이 사용될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따라 제조된 필름은 본 발명에 따라 층을 이루거나(layer), 적층되거나, 다르게는 다른 필름 또는 디스플레이 장치에 결합될 수 있다. 미국 특허 제6,800,378호에는 필름 층들을 함께 결합시키는 방법, 및 예를 들면, 디스플레이 장치상에 반사 방지 필름을 결합시키는 방법이 기재되어 있다. 동일 방법을 본 발명에 사용할 수 있다. 스판 코팅, 나이프 코팅 등을 포함하는 다중층 필름을 제조하는 공지 기술을 사용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 일면에서, 상기 기술한 광학 필름은 반사 방지 필름 구조물내 포함된다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 반사 방지 코팅물(10)은 기판(12)(예로서, PET 또는 폴리카보네이트로부터 형성됨), 또는 반사 방지 필름에서 기판으로서의 유용성이 인정된 임의의 다른 부재를 포함한다. 접착제(14)를 기판(12) 양면에 제공함으로써, 기판(12)가 디스플레이 장치(16), 및 기판(12)로부터 바깥쪽으로 배향된 병치층(juxtaposed layer)과도 결합하도록 할 수 있다. 본 발명에 따라, 하드코트층(18)은 기판(12)와 결합하고, 그 위에 적층되어 기판(12)

와 물리적으로 접촉하고 있는, 바깥쪽으로 배향된 층을 형성하게 된다. 상기 기술된 바와 같이 형성된, 1.6 이상의 상대적으로 높은 굴절율을 갖는 광학층(20)은 이어서, 하드코트층(18)과 결합하고, 그 위에 적층된다. 원하는 경우, 구조물(10)은, 예로서, 상대적으로 굴절율이 낮은 층(22), 또는 본 분야에 공지되어 있는 방오층(anti-smudge layer) (나타내지 않음)과 같이 반사 방지 필름에 전형적으로 사용되는 다른 층들을 포함할 수 있다.

[0057] 기판(12)는 통상 다양한 광학 장치에서 사용되는, 광범위하게 다양한 비중합성 부재, 예로서, 유리, 또는 다양한 열가소성 및 가교결합된 중합성 부재, 예로서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), (예로서, 비스페놀 A) 폴리카보네이트, 셀룰로스 아세테이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리올레핀, 예로서, 2축 방향으로 배향된 폴리프로필렌중 임의의 것을 포함하거나, 그로 구성될 수 있다. 기판은 또한 폴리아미드, 폴리아미드, 폐놀수지, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 에폭시 등을 포함하거나, 그로 구성될 수 있다. 추가로, 기판(16)은 유기 및 무기 성분, 양자 모두를 갖는 혼성물(hybrid material)을 포함할 수 있다. 전형적으로, 기판은 사용 목적에 따라 원하는 광학적 및 기계적 성질에 대하여 부분적으로 의존하여 선택될 것이다. 상기의 기계적 성질은 전형적으로 가요성, 치수 안정성 및 내충격성을 포함할 것이다. 기판의 두께 또한 전형적으로 사용 목적에 따라 달라질 것이다. 대부분 적용되기 위해서는 기판의 두께가 약 0.5mm인 것이 바람직하고, 약 0.02 내지 약 0.2mm인 것이 더욱 바람직하다. 자립형(self-supporting) 중합성 필름이 바람직하다. 중합성 부재는 압출과 같은 통상의 필름 제작 기술을 사용하여 필름으로 형성될 수 있고, 임의의 1축 또는 2축 배향된 압출된 필름으로 형성될 수 있다. 예로서, 화학적 처리, 대기 또는 질소 코로나와 같은 코로나 처리, 플라즈마, 화염, 또는 활성 방사선과 같이 기판을 처리하여 기판과 하드코트층 사이의 부착성을 개선시킬 수 있다. 원하는 경우, 임의의 연결층(tie layer) 또는 프라이머를 기판 및/또는 하드코트층에 적용시켜 층간 부착성을 증가시킬 수 있다.

[0058] 제한하는 것은 아니지만, 다층 광학 필름, 미세구조 필름, 예로서, 역반사 시팅 및 휘도 향상 필름, (예로서, 반사 또는 흡착) 편광 필름, 확산 필름 뿐만 아니라 (예로서, 2축) 지연 필름(retarder film) 및 보상 필름, 예로서, 2004년 1월 29일 출원된 미국 특허출원 공개번호 제2004-0184150호에 기재된 것을 비롯한 다양한 투광성 광학 필름이 공지되어 있다.

[0059] 미국 특허출원 제2003/0217806호에는 다층 광학 필름, 즉, 적어도 부분적으로 굴절율이 상이한 미세층을 배열하여 바람직한 투과 및/또는 반사 성질을 제공하는 필름이 기재되어 있다. 일부의 빛이 인접한 미세층 사이의 경계면에서 반사될 수 있도록 하기 위하여 미세층은 굴절율이 상이한 특징을 갖는다. 미세층들은 다수개의 계면에서 반사된 빛이 필름에 바람직한 반사 또는 투과 성질을 제공하도록 구성적 또는 파괴적 간섭을 행할 수 있도록 충분히 얇다. 자외선, 가시광선 또는 근적외선 과장에서 빛을 반사하도록 디자인된 광학 필름의 경우, 각 미세층은 일반적으로 약 $1 \mu\text{m}$ 미만의 광학 두께 (즉, 물리적 두께에 굴절율을 곱한 것)를 갖는다. 그러나, 필름의 외부 표면에서의 스키층 또는 미세층들의 패킷(packet)을 분리시키는 필름내에 배치된 보호 경계 층들과 같은 보다 두꺼운 층들도 또한 포함될 수 있다. 다층 광학 필름 본체는 또한 라미네이트내에서 다층 광학 필름의 2개 이상의 시트들을 결합시키기 위하여 하나 이상의 두꺼운 접착제 층들을 포함할 수도 있다.

[0060] 다층 광학 필름 본체의 반사 및 투과 특성은 각각의 미세층들의 굴절율의 함수이다. 각 미세층은 적어도 필름내 국소화 위치에서 필름의 평면내 굴절율 n_x , n_y , 및 두께 축과 관련된 굴절율 n_z 에 의해 특징화될 수 있다. 이를 굴절율은 각각 상호 직교하는 x -, y - 및 z -축을 따라 편광된 빛에 대한 실험 재료의 굴절율을 나타낸다. 실제로, 굴절율은 적절한 부재 선택 및 가공처리 조건에 의해 조절된다. 필름은 전형적으로는 2개의 교대되는 중합체 A, B의 수십 또는 수백개의 층들의 동시압출에 의해, 이어서, 임의적으로 다층 압출물을 1개 이상의 증식 다이를 통과시키거나 또는 다르게는 압출물을 배향시켜 최종 필름을 형성함으로써 제조될 수 있다. 생성된 필름은 전형적으로는 두께 및 굴절율이 스펙트럼의 바람직한 영역(들)에, 예를 들면, 가시광선 또는 근적외선에 하나 이상의 반사 밴드들을 제공하도록 맞춰진 수십 또는 수백개의 개별 미세층들로 구성된다. 합리적인 수의 층들로 높은 반사능을 달성하기 위하여, 인접하는 미세층들은 바람직하게는 x -축을 따라 편광된 빛에 대해 0.05 이상의 굴절율 차이(δn_x)를 나타낸다. 2개의 직교하는 편광에 대해 높은 반사능이 바람직하다면, 인접하는 미세층들은 또한 바람직하게는 y -축을 따라 편광된 빛에 대해 0.05 이상의 굴절율 차이(δn_y)를 나타낸다. 다르게는, 굴절율 차이는 한 편광 상태의 입사광을 수직으로 반사시키고 직교하는 편광 상태를 갖는 수직으로 입사되는 빛을 투과시키는 다층 적층물(stack)을 제조하기 위해 0.05 미만, 바람직하게는 약 0일 수 있다. 경우에 따라, z -축을 따라 편광된 빛에 대한 인접하는 미세층들 사이의 굴절율 차이(δn_z)도 또한 비스듬히 입사되는 빛의 p-편광 성분에 대해 바람직한 반사능을 달성할 수 있도록 맞춰질 수 있다.

[0061]

중합성 다층 광학 필름의 제조에 사용될 수 있는 예시적인 부재는 PCT 공개 WO99/36248 (니어빈(Neavin) 등)에서 발견할 수 있다. 바람직하게는, 부재중 적어도 하나가 응력 광학 계수가 큰 절대치를 갖는 중합체이다. 달리 말하면, 중합체는 바람직하게는 연신되었을 때 큰 복굴절 (약 0.05 이상, 더욱 바람직하게는, 약 0.1 이상 또는 심지어는 0.2)을 나타낸다. 다층 필름의 용도에 따라, 복굴절은 필름의 평면내 2개의 직교하는 방향들 사이에, 하나 이상의 평면내 방향과 필름 평면에 수직인 방향 사이에, 또는 이들의 조합으로 나타날 수 있다. 연신되지 않은 중합체 층들 사이의 등방성 회절율이 광범위하게 떨어져 있는 특수 경우, 비록 복굴절이 여전히 종종 바람직하지만, 적어도 하나의 중합체들에서의 큰 복굴절에 대한 선호가 완화될 수 있다. 상기 특수 경우는 2개의 직교하는 평면내 방향으로 필름을 연신시키는, 2축 방법을 사용하여 형성된 편광기 필름에 대한 및 거울 필름에 대한 중합체의 선택에서 일어날 수 있다. 추가로, 중합체는 바람직하게는 바람직한 광학 특성이 마무리 처리된 필름에 부여될 수 있도록, 스트레칭 후에 복굴절을 유지할 수 있다. 마무리 처리된 필름 내에서 제2 중합체의 적어도 한 방향에서의 굴절율이 동일 방향의 제1 중합체의 굴절율과 상당히 상이하도록 다층 필름의 다른 층들에 대해 제2 중합체가 선택될 수 있다. 편의상, 필름은 단지 2개의 다른 중합체 부재들을 사용하고 압출 공정 동안 이들 부재를 사이에 끼워 교대되는 층들 A, B, A, B 등을 생성시켜 제조될 수 있다. 그러나, 단지 2개의 다른 중합체 부재들을 사이에 끼우는 것이 요구되지는 않는다. 대신에, 다층 광학 필름의 각 층이 필름내 다른 곳에서는 발견되지 않는 독특한 부재 또는 혼화물로 구성될 수 있다. 바람직하게 동시압출된 중합체는 동일하거나 또는 유사한 용접 온도를 갖는다.

[0062]

적절한 굴절율 차이 및 적절한 층간 접착성을 모두 제공하는 예시적인 2개의 중합체 조합은 하기를 포함한다: (1) 주로 1축 스트레칭을 갖는 방법을 사용하여 제조한 다층 광학 필름을 편광시키기 위해서는, PEN/coPEN, PET/coPET, PEN/sPS, PET/sPS, PEN/EastarTM, 및 PET/EastarTM (여기에서, "PEN"은 폴리에틸렌 나프탈레이트를 말하고, "coPEN"은 나프탈렌 디카르복실산에 기초한 공중합체 또는 혼화물을 말하고, "PET"는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 말하고, "coPET"는 테레프탈산에 기초한 공중합체 또는 혼화물을 말하고, "sPS"는 신디오텍틱 폴리스티렌 및 그의 유도체를 말하고, EastarTM은 이스트맨 케미칼 코포레이션(Eastman Chemical Co.)으로부터 상업적으로 구입가능한 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 (시클로헥산디메틸렌 디올 유니트 및 테레프탈레이트 유니트를 포함하는 것으로 여겨짐)이다; (2) 2축 스트레칭 방법의 가공처리 조건을 조작하여 제조한 다층 광학 필름을 편광시키기 위해서는, PEN/coPEN, PEN/PEN, PEN/PBT, PEN/PETG 및 PEN/PETcoPBT (여기에서, "PBT"는 폴리부 틸렌 테레프탈레이트를 말하고, "PETG"는 제2 글리콜 (보통 시클로헥산디메탄올)을 사용하는 PET의 공중합체를 말하고, 및 "PETcoPBT"는 테레프탈산의 코폴리에스테르 또는 그의 에틸렌 글리콜 및 1,4-부탄디올의 혼합물과의 에스테르를 말한다); (3) 거울 필름 (착색된 거울 필름 포함)의 경우, PEN/PMMA, coPEN/PMMA, PET/PMMA, PEN/EcdelTM, PET/EcdelTM, PEN/sPS, PET/sPS, PEN/coPET, PEN/PETG, 및 PEN/THVTM (여기에서, "PMMA"는 폴리메틸 메타크릴레이트를 말하고, EcdelTM은 이스트맨 케미칼 코포레이션으로부터 상업적으로 구입 가능한 열가소성 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 (시클로헥산디카르복실레이트 유니트, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 유니트 및 시클로헥산디메탄올 유니트를 포함하는 것으로 여겨짐)이고, 및 THVTM은 3M 컴퍼니(3M Company)로부터 상업적으로 구입가능한 플루오로중합체이다).

[0063]

적합한 다층 광학 필름 및 관련된 구조물들에 대한 추가의 상세한 설명은 미국 특허 제 5,882,774호 (존자(Jonza) 등), 및 PCT 공개번호 WO 95/17303 (아우더커크(Ouderkirk) 등) 및 WO 99/39224 (아우더커크 등)에서 찾아볼 수 있다. 중합성 다층 광학 필름 및 필름 본체는 그들의 광학적, 기계적, 및/또는 화학적 특성을 위해 선택된 추가의 층 및 코팅을 포함할 수 있다. 미국 특허 제6,368,699호 (길버트(Gilbert) 등) 참조. 중합성 필름 및 필름 본체는 또한 금속 또는 금속 산화물 코팅 또는 층과 같은 무기 층을 포함할 수 있다.

[0064]

용어 "저굴절율" 층은 전형적으로 약 1.5 미만, 및 더욱 바람직하게, 약 1.45 미만, 및 가장 바람직하게, 약 1.42 미만의 굴절율을 갖는다. 저굴절율층의 최소 굴절율은 전형적으로 약 1.35 이상이다. 본 발명의 목적을 위한 용어 "고굴절율"은 일반적으로 층으로서 기판에 적용될 때 약 1.6 초과의 굴절율을 갖는 코팅층을 형성하는 부재를 의미하여야 한다. 고굴절율층의 최대 굴절율은 전형적으로 약 1.75 이하이다. 고굴절율층과 저굴절율층 사이의 굴절율 차는 전형적으로 0.15 이상이고, 더욱 바람직하게, 전형적으로 0.2 이상이다.

[0065]

저굴절율층(22)는 본 분야에 공지되어 있는 바와 같이 형성될 수 있다. 그로써 제한하는 것은 아니지만, 미국 특허 제6,723,423호는 저굴절율층을 형성하는 공지된 지식에 대하여 예시하고 있다. 예시적인 저굴절율층은 저굴절율의 플루오로중합체 조성물로부터 형성될 수 있고, 예로서, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)와 같은 다관능성 아크릴레이트 (즉, 아크릴레이트 상), 및 임의로 자외선광에 의해 또는 가열 수단에 의해 코팅되고 경화될 수 있는 추가의 불소화된 일관능성 아크릴레이트 또는 불소화된 다관능성 아크릴레이트와 혼화된, 반응성 플루오로플라스틱(fluoroplastic) 및/또는 플루오로엘라스토머(fluoroelastomer) (즉, 관능성 플루오로중

합체 상)를 포함하는 상호침투형 중합체 네트워크(Interpenetrating polymer network) 또는 반-상호침투형 중합체 네트워크로부터 유도될 수 있다. 아크릴레이트 가교제의 존재를 통해 조성물은 저굴절율을 갖게 되고, 동시에 고굴절율의 중합체 기판, 예로서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 ("PET") 또는 하드 코팅된 PET 필름에 대하여 향상된 부착성을 갖게 된다. 저굴절율의 코팅 혼합물은 바람직하게, 단량체 다관능성 아크릴레이트 사이의 가교결합 반응에 참여할 수 있는, 반응성 고분자 플루오로중합체(들)을 기술한다. 이는 성형 폴리아크릴레이트 상에 대한 플루오로중합체 상의 가교결합력을 증진시키고, 고굴절율층과 저굴절율층 사이의 계면 접촉성이 향상된, 공-가교결합된 상호침투형 또는 반-상호침투형 중합체 네트워크를 형성함으로써 내구성 및 저굴절율을 향상시킨다.

[0066] 다양한 임의의 영구식 및 제거식 등급의 접착제 조성물(14)를 기판(12)의 반대쪽 (즉, 하드코트(18)의 반대쪽) 상에 코팅시켜 물품(10)이 디스플레이 표면상에 용이하게 탑재될 수 있도록 할 수 있다. 전형적으로, 접착제(14), 기판(12), 및 하드 코팅층(18)은, 접착제(14)에 부착되는 이형층 (나타내지 않음)을 갖는 필름(19)로서 미리 포장된다. 이어서, 이형층이 제거되고, 접착제층(14)은 디스플레이(16)의 하우징 또는 기타 영역과 결합하여 광학 디스플레이(16)을 형성한다.

[0067] 적합한 임의의 접착제 조성물(14)은 (예로서, 수소화된) 블록 공중합체, 예로서, "크라톤(Kraton) G-1657"하에 텍사스주 웨스트할로우에 소재하는 크라톤 폴리머스(Kraton Polymers)로부터 상업적으로 구입가능한 것 뿐만 아니라, 기타 (예로서, 유사한) 열가소성 고무를 포함한다. 접착제의 다른 일례로는 아크릴-기재, 우레탄-기재, 실리콘-기재, 및 에폭시-기재 접착제를 포함한다. 바람직한 접착제는 광학적 품질 및 광안정성은 충분하기 때문에 광학 디스플레이의 출사 품질을 떨어뜨리는 악천에 노출되거나, 시간이 경과함에도 접착제는 황색으로 변색되지 않는다. 접착제는 전사 코팅(transfer coating), 나이프 코팅(knife coating), 스펀 코팅(스핀 코팅), 다이 코팅 등과 같이 공지되어 있는 다양한 코팅 기술을 사용하여 적용시킬 수 있다. 예시적인 접착제들은 미국 특허출원 공개번호 제2003/0012936호에 기재되어 있다. 상기와 같은 수개의 접착제들은 상표명 8141, 8142, 및 8161하에 미네소타주 세인트 포울에 소재하는 3M 컴퍼니로부터 상업적으로 구입가능하다. 기판층(12)는 통상 다양한 광학 장치에서 사용되는, 광범위하게 다양한 비중합성 부재, 예로서, 유리, 또는 중합성 부재, 예로서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 비스페놀 A 폴리카보네이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 및 2축 방향으로 배향된 폴리프로필렌중 임의의 것으로 구성될 수 있다.

[0068] 반사 방지재는 특히 광학 디스플레이 ("디스플레이")에 유용하다. 반사 방지재는 내구성 및 투명도를 향상시키는 동시에, 섬광(glare)을 감소시키고 투과 손실을 감소시키는 작용을 한다.

[0069] 그러한 디스플레이는 다중-문자(multi-character) 디스플레이를 포함하고, 특히, 예로서, 액정 디스플레이 ("LCDs"), 플라즈마 디스플레이, 전면 및 후면 프로젝션 디스플레이, 음극선관 ("CRTs"), 신호계와 같은 다중-문자 디스플레이 뿐만 아니라, 예로서, 발광관 ("LEDs"), 신호등 및 스위치와 같은 단문자(single-character) 또는 2진(binary) 디스플레이를 포함한다. 그러한 디스플레이 패널의 광투과 (즉, 노출면) 기판은 "렌즈"로서 언급될 수 있다. 본 발명은 특히 손상에 대하여 민감한 출사면(viewing surface)을 갖는 디스플레이에 유용하다.

[0070] 본 발명의 코팅 조성물, 및 그의 반응성 제품 뿐만 아니라 보호 물품은 다양한 휴대용 및 비휴대용 정보 디스플레이 물품에 사용될 수 있다. 이를 물품으로는 제한하는 것은 아니지만, PDAs, LCD-TV's ((직발광식(direct lit) 및 에지 발광식(edge lit)) 양자 모두), 휴대폰 (PDA/휴대폰 복합물 포함), 접촉 감지 스크린, 순목 시계, 자동차 내비게이션 시스템, 전세계 측위 시스템, 깊이 측정기, 계산기, 전자책, CD 및 DVD 플레이어, 프로젝션 텔레비전 스크린, 컴퓨터 모니터, 노트북 컴퓨터 디스플레이, 기계 계기, 기계 계기판 커버, 그래프 디스플레이와 같은 신호계 등을 포함한다. 이를 장치는 평면 출사면, 또는 비평면 출사면, 예로서, 약간의 약간의 곡선을 그리는 곡면을 가질 수 있다.

[0071] 코팅 조성물 또는 코팅된 필름은 다양한 다른 제품, 예로서, 카메라 렌즈, 안경 렌즈, 쌍안경 렌즈, 거울, 역반사 시팅, 자동차 창, 건물의 창, 기차의 창, 보트의 창, 항공기의 창, 차량의 전조등 및 미등, 디스플레이 케이스, 안경, 도로 포장 마커 (예로서, 양가(raised)) 및 포장 마킹 테이프, 오버헤드 프로젝터, 스테레오 캐비넷 식 문, 스테레오 커버, 시계 커버 뿐만 아니라 광학 및 고압 자석-광학 기록용 등에도 사용될 수 있다.

[0072] 본 발명은 하기 제공되는 실시예를 통해 추가 설명되지만, 이로써 제한하는 것은 아니다.

원료 및 공급처

[0074] 하기 주어진 표에는 본원에서 언급된 다양한 상품명, 및 각 상품명에 대한 각각의 화학물 및 각각의 공급처를

열거한다.

[0075]

부재	화학물 명칭	판매업체 또는 공급처
SR295	펜타에리트리톨 트리 및 테트라아크릴레이트의 혼합물	사토미
CN120Z	아크릴레이트 비스페놀 A	사토미
SR339	페녹시에틸 아크릴레이트	사토미
SR399	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트	
MEEAA	메톡시에톡시에톡시아세트산	시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich)
Asi	3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시 실란	겔리스트(Gelest)
A1230	비이온성 실란	OSI 스페셜티즈 (OSI Specialties), 크롬프톤 코포레이션 (Crompton Corp.)
AA	아크릴산	시그마-알드리치
다우아놀 ^{PM} (Dowanol) ^{PM}	1-메톡시-2-프로판올	시그마-알드리치
A174	(3-(메타크릴옥시프로필))트리메톡시실란	OSI 스페셜티즈, 크롬프톤 코포레이션
다로큐어 1173	2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온	시바 스페셜티 케미칼스
이르가큐어 819		시바 스페셜티 케미칼스
루시린 (Lucirin) TPO-L		BASF
ZrO ₂ 졸 1	밸러 ZrO ₂ 졸 W0 로트 1	스위스 우즈빌에 소재하는 밸러
ZrO ₂ 졸 2	밸러 ZrO ₂ 졸 W0 로트 2	스위스 우즈빌에 소재하는 밸러
ZrO ₂ 졸 3	밸러 ZrO ₂ 졸 W0 (로트 3)	스위스 우즈빌에 소재하는 밸러
ZrO ₂ 졸 4	밸러 ZrO ₂ 졸	날코 케미칼 컴퍼니
ZrO ₂ 졸 5	모두 2004년 12월 30일 출원된 동시계속출원증인 시리얼 번호 제11/027426호에 따라 유사하게 제조된, 수개의 배취가 본 출원에서 사용되었다	3M
실리카 졸 1	날코 SiO ₂ 졸 (110 nm) XC3A0265AO	날코 케미칼 컴퍼니
프로스탑 (Prostab) 5198	저해제	시바 스페셜티 케미칼스
RDX51027	브롬화 비스페놀 A의 디아크릴레이트	조지아주 서머나에 소재하는 서피스 스페셜티즈 (Surface Specialties)

[0076]

입자 크기 측정

[0077]

ZrO₂ 졸 1, 졸 2, 졸 3, 및 졸 5에 대한 입자 크기 및 입자 크기 분포를 광자 상관 분광법에 의해 측정하였다.

멜버른 PCS 오토사이저 4700(Malvern PCS Autosizer 4700) (미국 메사추세츠주 사우스보로우 소재하는 멜버른 인스트루먼츠 인코레이티드로부터 입수)을 사용하고, 488 nm의 레이저 광장에서, 25°C의 온도하에, 전전지 종류는 ZET5110을 사용하여, 검출기 각도는 90°로 하여 적절한 로트의 나노입자들을 조사하였다. ZrO₂ 분산액의 경우, 적절량을 물에 희석시키고, 분산제의 R.I.은 1.33으로, 샘플의 R.I.은 1.90으로 설정하고 측정하였다. 각 졸마다 5개의 샘플을 사용하여 측정하였고, 각 샘플은 20회에 걸쳐 측정하였으며, 평균값은 각각의 졸에 대

해 기록하였다.

[0078] 큐몰런츠(CUMULANTS) 분석법에 의한 데이터 분석의 경우, 1-모드 (또는 정규(Gaussian)) 분포가 추정된다. Z 평균값 (또는 강도 평균 크기)이 산출되고 (d^6 에 비례한다 (여기에서, d는 입자 직경이다)), 다분산도는 분포 폭의 측정치이다. 다분산도가 클수록 더 넓은 분포, 따라서, 일부의 더 큰 입자를 의미한다.

[0079] 다중-모두 방법인 콘틴에 의한 데이터 분석의 경우, 입자는 1-모드가 아닌 것으로 추정되며, 강도 평균(I-ave) 평균값 및 부피 평균(V-ave)이 산출된다. 강도 평균은 d^6 에 비례하는 반면, 부피 평균은 d^3 에 비례하고, 강도 평균은 더 큰 입자에 대한 더 높은 중량치를 제시한다. 따라서, I-ave/V-ave의 비가 클수록, 분포는 더 커진다. 하기 표에 큐몰런츠 및 콘틴 분석, 양자 모두로부터 얻은 분석 결과를 제시한다.

[0080] SiO₂ 줄 1의 입자 크기는 측정되지 않았다. 제조사는 좁은 크기 분포로 110 nm의 크기를 기록한다.

밸버른 PCS 측정						
ZrO ₂	분산제의 RI=1.33	샘플의 RI=1.90				
샘플	Z ave 평균값 (nm)	다분산도	강도 평균값(nm)	부피 평균값(nm)	분석 모드	I ave/V ave
ZrO ₂ 줄 3	35.7	0.442	57.4	13.3	콘틴	4.31
ZrO ₂ 줄 2	54.0	0.645	118.0	8.5	콘틴	13.8
ZrO ₂ 줄 4	70.5	0.655	144.3	10.1	콘틴	14.28
ZrO ₂ 줄 5	27.4	0.223	34.4	17.3	콘틴	1.98
ZrO ₂ 줄 5에 데이터값이 사용한 배취들중 하나로부터 얻은 대표 데이터값이다.						

실시예

[0082] 실시예 1:

[0083] 일반적인 제제 제조 접근법

[0084] 순수 제조: 예로서, 모노 아크릴레이트, 디아크릴레이트, 테트라아크릴레이트, 및 펜타아크릴레이트 관능기와 같은 다양한 수준의 관능기를 갖는 하나 이상의 상업적으로 구입가능한 수지를 황색 단지(amber jar)에서 혼합하였다. 몇몇 수지는 굴절율을 상승시키는 방향족 및 할로겐 관능기 (특히 브롬이 바람직하다)를 가졌다. 표면 개질된 나노입자 (따로따로 제조됨)를 광개시제와 함께 용매에 첨가한 후, 회전식 증발에 의해 용매를 제거하였다. 본 공정을 통해 수지중 입자들의 혼합물을 수득하였는데, 이는 순수한 것으로서 점성이었다. 이어서, 이러한 물질을 코팅 용매, 광개시제, 및 다른 애주번트와 배합할 수 있었다.

[0085] 용액 혼합: 나노입자를 표면 개질화하고 용기내로 옮겼다. 분리형 용기내에서 수지를 용매와 함께 혼합하였다. 이어서, 수지 용액 및 나노입자 용액을 원하는 비율로 혼합하였다. 본 공정에 점성이 방해가 되지는 않았다. 전형적인 용매로서 메틸 에틸 케톤(MEK), 아세톤, 틀루엔, 및 에틸 아세테이트를 포함한다. 입자, 개질제, 수지, 단량체, 광개시제를 비롯한, 용매내의 모든 고체의 적재량은 약 2 내지 20 중량%이고, 나머지 중량만큼 용매를 포함하였다. 용액 혼합 접근법을 사용할 경우, 점성에 대한 제약이 없는 바, 나노입자는 고체의 0-100% 사이로 첨가할 수 있고, 수지는 고체의 0-100% 사이로 첨가할 수 있었다. 본 발명의 전반적인 목적을 위해, 나노입자의 유용한 적재량은 고체의 30-70 중량%이고, 수지의 유용한 적재량은 고체의 30-70 중량%이다.

[0086] 실시예 2:

[0087] 지르코니아 나노입자의 표면 개질:

1. 실란-개질된 지르코니아 나노입자 분산액의 제조

[0089] 400.0g의 ZrO₂ 졸 4 및 26.57g의 MEEAA를 1L의 둥근 바닥 플라스크에 충진시켰다. 80°C에서 회전식 증발에 의해 물 및 아세트산을 제거하였다. 그렇게 수득한 분말을 398g의 탈이온수 (D.I. 워터(D.I. water))에 재분산시켰다. 물에 분산시킨 416.56g의 입자를 2L 비이커에 충진시켰다. 입자 분산액을 교반시키면서, 800g의 1-메톡시-2-프로판올, 45.0g의 실란 A-174™, 및 29.21g의 실퀘스트 A-1230™을 비이커에 서서히 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 2개의 퀼트-크기의 단지에 붓고, 밀봉하고, 3시간동안 90°C으로 가열하였다. 단지의 내용물을 제거하고, 회전식 증발에 의해 40.43 중량%의 지르코니아로 농축시켰다. 1268.0g의 탈이온수 및 42.0g의 진한 수성 암모니아 (29% 암모니아)를 4L 비이커에 충진시켰다.

[0090] 교반시키면서, 농축된 분산액을 비이커에 서서히 첨가하였다. 그렇게 수득한 백색 침전물을 진공 여과에 의해 분리하고, 추가의 탈이온수로 세척하였다. 습식 고체를 메틸에틸케톤 (MEK)에 분산시켰다. 생성된 실란 개질된 지르코니아 분산액은 14.89%의 지르코니아를 함유하였고, 이는 실시예 29, 30, 및 34에서 기술된 제제를 제조할 때 사용하였다.

2. 실란-개질된 지르코니아 나노입자 분산액 제조

[0092] 400.0g의 ZrO₂ 졸 4 및 26.57g의 MEEAA를 1L의 둥근 바닥 플라스크에 충진시켰다. 회전식 증발에 의해 물 및 아세트산을 제거하였다. 그렇게 수득한 분말을 302.82g의 탈이온수에 재분산시키고, 2L의 비이커에 충진시키고, 교반시키면서, 800g의 1-메톡시-2-프로판올, 41.19g의 (트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트, 29.34g의 실퀘스트™ A-1230 및 0.5g의 2% 프로스탑™M198 수용액을 상기에 첨가하였다. 이 혼합물을 30분동안 실온에서 교반한 후, 1L (퀼트) 단지내 붓고, 밀봉하고, 3시간동안 90°C으로 가열하였다. 단지의 내용물을 제거하고, 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 1242g의 탈이온수 및 42g의 진한 수성 암모니아 (29% 암모니아)를 4L 비이커에 충진시켰다. 교반시키면서, 농축된 분산액을 비이커에 서서히 첨가하였다. 그렇게 수득한 백색 침전물을 진공 여과에 의해 분리하고, 추가의 탈이온수로 세척하였다. 습식 고체를 아세톤에 분산시켰다. 생성된 실란 개질된 지르코니아 분산액은 16.2%의 지르코니아를 함유하였다. 지르코니아 분산액 모두를 1 마이크로미터 미만으로 여과시켰다. 이 물질은 실시예 33에서의 희석식 용액 방법에 의해 제조하였다.

3. ZrO₂ 졸 5 75/25 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시 실란/A1230

[0094] 투석: ZrO₂ 졸 5 (1,085g의 44.53 중량% 고체)를 5개의 투석용 백 (스펙트라/포르 몰레큘라포러스 맴브레인 (Spectra/Por Molecularporous Membrane) 배관 MWCO 12-14,000)에 충진시키고 8L의 탈이온수중에서 투석시켰다. 30분 후 및 12시간 후에 물을 보충하였다. 졸을 분리하고(1291.2g, 35.64% 고체), 실란 처리에 사용하였다.

[0095] 투석된 ZrO₂ 졸 (320.19g, 35.63% 고체, 32.25% ZrO₂)을 하나의 1 퀼트 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 탈이온수 (150g)를 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (443g), 3-(아크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (26.92g) 및 A1230 (18.23g)을 1L의 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 4시간 40분동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 혼합물을 회전식 증발에 의해 405g으로 농축시켰다. 탈이온수 (1290g) 및 진한 NH₃ (29.5g, 29 중량%)을 4L 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것이 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (360g)를 메톡시프로판올 (1400g)에 분산시켰다. 혼합물을 약 48시간동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (265.29g). 메톡시프로판올 (248g)을 가하고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (273.29g). 메톡시프로판올 (221g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 최종 산물 282.29g은 45.24% 고체로 분리되었다. 혼합물을 1 마이크로미터 필터를 통해 여과시켰다. 이 물질을 실시예 48-52에서 사용하였다.

4. ZrO₂ 졸 3 75/25 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시 실란/A1230

[0097] ZrO₂ 졸 3 (400.7g, 23.03% ZrO₂)을 1 퀼트 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (400g), 3-(아크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (18.82g) 및 A1230 (12.66g)을 1L 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 5.5시간동안 90°C으로 가열하였다. 가

열 후, 혼합물 (759g)을 회전식 증발에 의해 230.7g으로 탈거(strip)시켰다.

[0098] 탈이온수 (700g) 및 진한 NH₃ (17.15g, 29 중량%)을 4L 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (215g)를 메톡시프로판올 (853g)에 분산시켰다. 이어서, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (226g). 메톡시프로판올 (200g)을 가하고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (188.78g). 메톡시프로판올 (195g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (251.2g). 메톡시프로판올 (130g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 최종 산물 244.28g은 39.9% 고체로 분리되었다. 혼합물을 1 마이크로미터 필터를 통해 여과시켰다. 이 물질을 실시예 44-47에서 사용하였다.

5. ZrO₂ 졸 5 75/25 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시 실란/A1230

[0100] ZrO₂ 졸 5 (280.12g, 40.05 중량% 고체, 36.02% ZrO₂)을 1 큐트 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 탈이온수 (150g)를 충진시켰다. 메톡시프로판올 (456g), 3-(아크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (26.26g) 및 A1230 (17.75)을 1L에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 4시간동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 혼합물을 회전식 증발에 의해 359.4g으로 탈거시켰다. 탈이온수 (1287g) 및 진한 NH₃ (28.34g, 29 중량%)을 4L 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (336g)를 메톡시프로판올 (800g)에 분산시켰다. 이어서, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (296.9g). 메톡시프로판올 (200g)을 가하고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (280.7g). 메톡시프로판올 (200g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 최종 산물 258.6g은 49.56% 고체로 분리되었다. 혼합물을 1um 필터를 통해 여과시켰다. 이 물질을 실시예 40에서 사용하였다.

6. ZrO₂ 졸 5 3-(메타크릴옥시프로필)트리메톡시실란

[0102] 투석 ZrO₂ 졸 5 (207.4g)를 투석용 백에 충진시키고, 6시간동안 3500g의 탈이온수중에서 투석시켰다. 시그마 진단용 배관 MWCO > 1200을 사용하였다. 졸을 분리하고 (34.03% 고체), 실란 처리를 위해 사용하였다.

[0103] 투석된 ZrO₂ 졸 (80g, 34.03 중량% 고체, 30.8% ZrO₂)을 16oz 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 탈이온수 (80g)를 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (160g), 3-(메타크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (8.59 g)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 3시간 15분동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 혼합물을 회전식 증발에 의해 170g으로 탈거시키고, 백색 슬러리를 수득하였다. 탈이온수 (258g) 및 진한 NH₃ (5.7g, 29 중량%)을 1L 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (82g)를 메톡시프로판올 (200g)에 분산시켰다. 이어서, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (97g). 메톡시프로판올 (204g)을 가하고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (85.5g). 메톡시프로판올 (205g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 최종 산물 91.46g은 27.4% 고체로 분리되었다. 혼합물을 1um 필터를 통해 여과시켰다. 이 물질을 실시예 32에서 사용하였다.

7. ZrO₂ 졸 5 75/25 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시 실란

[0105] ZrO₂ 졸 5 (71.77g, 42.14% 고체, 37.92% ZrO₂)을 16oz 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 탈이온수 (61.47g)를 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (135.2g), 3-(아크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (7.87g) 및 A1230 (5.3g)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 3시간 30분동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 혼합물을 회전식 증발에 의해 97g으로 탈거시키고, 백색 슬러리를 수득하였다. 탈이온수 (386g) 및 진한 NH₃ (8.5g, 29 중량%)을 1L 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (85.7g)를 메톡시프로판올 (~150g)에 분산시켰다. 이어서, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (110g). 메톡시프로판올 (100g)을 가하고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (106.8g). 메톡시프로판올 (100g)을 가하고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (109.46g). 메톡시프로판올 (100g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다.

최종 산물 91.02g은 39.2% 고체로 분리되었다. 혼합물을 1um 필터를 통해 여과시켰다. 이 물질을 실시예 41에서 사용하였다.

[0106] 8. SiO₂ 졸 1 75/25 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시 실란/A1230

[0107] 실리카 졸 1 (110 nm) (327g, 39.63% 실리카)을 1 큐트 단지에 충진시켰다. 메톡시프로판올 (351g), 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시실란 (2.65g), 및 A1230 (1.7g)을 1L 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 실리카에 충진시켰다. 혼합물을 16.5시간동안 90°C으로 가열하였다. 혼합물 (299.53g)을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (153g). 메톡시프로판올 (194g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다 (161.9g). 메톡시프로판올 (190g)을 충진시키고, 혼합물을 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 최종 산물 157.5g은 37.65% 고체로 분리되었다.

[0108] 9. ZrO₂ 졸 1 75/25 3-(아크릴옥시프로필)트리메톡시실란/A1230

[0109] ZrO₂ 졸 1 (100.24 g, 18.01% ZrO₂)을 16oz 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (101g), 3-(아크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (3.65g) 및 A1230 (2.47g)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 4시간동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 혼합물을 회전식 증발에 의해 52g으로 탈거시켰다.

[0110] 탈이온수 (175g) 및 진한 NH₃ (3.4g, 29 중량%)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (43g)를 아세톤 (57g)에 분산시켰다. MgSO₄를 혼합물에 가하고, 약 30분동안 방치시켰다. 이어서, 흄이 있는(fluted) 필터지에 이어서, 1 마이크로미터 필터를 사용하여 혼합물을 여과하였다. 최종 산물은 15.8% 고체로 분리되었다. 이 물질을 실시예 36 및 37에서 사용하였다.

[0111] 10. ZrO₂ 졸 1 75/25 (3-(메타크릴옥시프로필))트리메톡시실란/A1230

[0112] ZrO₂ 졸 1 (100g, 29.46% ZrO₂)을 16oz 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (100g), 3-(메타크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (6.14) 및 A1230 (4.26)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 5시간동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 혼합물을 회전식 증발에 의해 52g으로 탈거시켰다. 탈이온수 (179g) 및 진한 NH₃ (5.5g, 29 중량%)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (83.5g)를 아세톤 (66.5g)에 분산시켰다. MgSO₄를 혼합물에 가하고, 약 20분동안 방치시켰다. 이어서, 흄이 있는 필터지에 이어서, 1 마이크로미터 필터를 사용하여 혼합물을 여과하였다. 최종 산물은 12.9 중량% 고체로 분리되었다. 이 물질을 실시예 31 및 35에서 사용하였다.

[0113] 11. ZrO₂ 졸 5 75/25 (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란/A1230

[0114] ZrO₂ 졸 5 (100g, 21.47% ZrO₂)을 16oz 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (100g), 3-(아크릴옥시프로필) 트리메톡시 실란 (5.59g) 및 A1230 (3.75g)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판올 혼합물을 ZrO₂ 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 3시간동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 혼합물을 회전식 증발에 의해 130.62g로 탈거시켰다. 탈이온수 (143g) 및 진한 NH₃ (4.5g, 29 중량%)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (65.65g)를 아세톤 (79g)에 분산시켰다. MgSO₄를 혼합물에 가하고, 약 20분동안 방치시켰다. 이어서, 흄이 있는 필터지에 이어서, 1 마이크로미터 필터를 사용하여 혼합물을 여과하였다. 최종 산물은 16.9% 고체로 분리되었다. 이 물질을 실시예 38에서 사용하였다.

[0115] 12. ZrO₂ 졸 2 75/25 (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란/A1230)

[0116] ZrO₂ 졸 2 (300.2g, 27.12% ZrO₂)을 16oz 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판올 (300.57g), (3-

크릴옥시프로필 트리메톡시 실란 (16.55g) 및 A1230 (11.22g)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판을 혼합물을 ZrO_2 졸에 충진시켰다. ZrO_2 졸 2 (400.1g, 27.12% ZrO_2)을 16oz 단지에 충진시켰다. 교반시키면서, 메톡시프로판을 (401g), (3-아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란 (21.91g) 및 A1230 (14.98g)을 500ml 비이커에 충진시켰다. 이어서, 교반시키면서, 메톡시프로판을 혼합물을 ZrO_2 졸에 충진시켰다. 단지를 밀봉하고, 4시간동안 90°C으로 가열하였다. 가열 후, 단지 2개로부터의 혼합물을 배합하고, 회전식 증발에 의해 507.77g으로 농축시켰다. 탈이온수 (1400g) 및 진한 NH_3 (34g, 29 중량%)을 2000ml 비이커에 충진시켰다. 최소 한도로 교반시키면서, 이것에 상기의 농축된 졸을 첨가하였다. 백색 침전물을 수득하였다. 진공 여과에 의해 습식 필터 케이크로서 침전물을 분리시켰다. 습식 고체 (515g)를 아세톤 (300g)에 분산시켰다. 이를 밤새도록 교반하였다. $MgSO_4$ (226g)를 혼합물에 가하고, 열음 배쓰에서 냉각시키면서, 약 30분동안 방치시켰다. 이어서, 흄이 있는 필터지에 이어서, 1 마이크로미터 필터를 사용하여 혼합물을 여과하고, 아세톤 (175g)을 가하였다. 최종 산률은 25 중량% 고체로 분리되었다. 이 물질을 실시예 39, 42 및 43에서 사용하였다.

묽은 제제의 제조

용매에 표면 개질된 나노입자 콜을 제공하고, 추가의 단량체/수지, 추가의 용매, 및 광개시제를 가하여 바로 밑의 표에 기재하는 조성물을 수득함으로써 막은 제제를 제조하였다.

코팅된 필름의 제조:

기판은 앞서 하드코트로 코팅된 폴리에스테르 필름이었다. 하드코트는 관능화된 실리카 입자 및 다관능성 아크릴레이트 단량체, 단량체, 및 광개시제를 포함하였다. 이 경우, 하드코트는 본질상 미국 특허 제6,299,799호의 실시예 3에 기재된 바와 같이 형성되었다.

EIT 파워퍽(EIT POWERPUCK)™에 의해 측정되는 바와 같은, 경화 조건을 위한 코팅 공정/작업 속도(line speed) 하기와 같았다:

고체의 % = 5 중량% 고체 / 95 중량% 용매

작업 속도 = 10fpm, 작업시 용매 건조됨

별브(bulb)=D는 퓨전 시스템(Fusion Systems) "D" 또는 "H" 별브에 의해 제공되고, UV 조사를 제공한다.

불활성 질소를 사용하였다.

자외선 스펙트럼 중 UVA, UVB, UVC, 및 UVV 영역에 대한 UV 에너지 및 파워는 EIT, 인코포레이티드(EIT, Inc.) (버지니아주에 소재하는 스텔링(Sterling))로부터 입수한 EIT 파워퍽™을 사용하여 측정하고, 하기에 기록하였다.

본 정보는 코팅 용액이 UV 중합화될 때 얻게 되는(experienced) 에너지 (J/cm^2) 및 파워(W/cm^2)를 제공한다. 본 실시예에서는 모두 동일한 속도로 경화되었고, 따라서, 이를 값이 본 출원 전체에 적용된다. 본질적으로 이는 본 발명의 코팅물이 상기 속도로, 그리고 동시에 상기 종류의 빛을 사용하고, 상기의 조건들 (N_2 불활성, 주변 온도)을 사용하는 경우에는 언제나 코팅물이 재현가능하게 경화됨으로써 본 발명자가 보고한 내구성 결과를 제시하여야 한다는 것을 의미한다. 사용하는 UV가 보다 더 세다면 (더 많은 램프 사용 또는 보다 강력한 램프 사용), 사용되는 작업 속도는 더욱 빨라질 수 있다는 것을 이해할 것이다.

에너지 - J/cm^2 파워 - W/cm^2

	A	B	C	V	A	B	C	V
	J/cm ³	J/cm ³	J/cm ³	J/cm ³	W/cm ³	W/cm ³	W/cm ³	W/cm ³
H 별브	1.186	0.973	0.127	0.685	2.04	1.585	0.21	1.16
D 별브	2.139	0.617	0.06	0.994	3.968	1.086	0.102	1.778

하기 주어지는 표는 코팅되고 경화되는 샘플 제제, 사용되는 광개시제, 액상 코팅물의 굴절율 (또는 산출된 값), 경화된 것의 굴절율의 값 (몇몇 경우에서), 사용된 용매 및 농도, UV 원 (퓨전 H 또는 D 별브), 하드코트

상에서의 샘플의 UVVIS 최대값 ($\frac{1}{4}$ 파장에 대한 최대 반사값으로서 표적은 550 nm이고, 550 더 작은 값은 보다 얇은 코팅을 의미하고, 그보다 높은 값은 보다 두꺼운 코팅을 의미한다), 및 지금까지의 내마모성 결과를 예시 한다.

[0131] 중량이 2.2kg (스타일러스(stylus)의 중량 포함)인 24층의 무명 직물(cheesecloth)로 감겨있는 6mm의 "스타일러스"로 샘플을 문지르고, 손상이 관찰되지 않을 때까지의 통과 횟수 또는 "문직경 횟수(rub)"를 기록하고, 손상이 관찰되었을 때의 통과 횟수 또는 "문직경 횟수"를 기록함으로써, 경화된 샘플의 내구성에 대하여 평가하였다. 결과는 X/Y 포맷으로 표시하되, 여기에서, 숫자 X는, 육안상 샘플이 마모되지 않은 상태로 존재할 때의 통과 횟수를 나타낸다. 숫자 Y는 손상이 관찰되는 시점을 나타낸다. 허용될 수 없는 내마모성은, 문직경 횟수가 25회 미만인 불량도로서 정의된다. 내마모성을 통과했다는 것은 문직경 횟수가 50-100회 사이인 불량도로서 표시된다. 내마모성이 매우 우수하다는 것은 문직경 횟수가 200회를 초과하는 불량도로서 표시된다.

[0132] 순수 액상 제제의 굴절율은 차이스(Zeiss) 굴절계상에서 측정하였다.

[0133] 실리카 웨이퍼상에서 스펀 코팅하고, 타원계측법(ellipsometry)에 의해 측정하여 경화된 필름의 굴절율을 측정하였다. 스펀 코팅을 사용하여 코팅 용액을 실리카 웨이퍼에 적용시킨 후, UV 경화시켰다. 스펀 코팅 속도는 1000RPM이었다. UV 공정 조건은 500w, D 벌브, N₂, 25ft/분, 2회 통과였다. 굴절율은 타원계측법을 사용하여 측정하였다.

[0134] 굴절 타원계측 데이터는 $\Theta = 55^\circ, 65^\circ, 75^\circ$, $\lambda = 350\text{-}1000 \text{ nm}$ 에서 수집하였다. 굴절율 n 은 550 nm에서의 2개의 측정치의 평균값이다. $n_1 = 1.6227$, $n_2 = 1.615$. $n_{\text{평균}} = 1.6189$.

[0135] 굴절율은 각각 성분들의 RI의 부피 평균값에 기초하여 산출하였다. 입자 또는 수지의 공지된 밀도, 굴절율, 및 부피 평균법을 사용한 중량비를 사용함으로써 굴절율을 산출하였다. 중량%를 부피%로 전환시키고, 순 굴절율은 (부피분율 1 x 굴절율 1) + (부피분율 2 x 굴절율 2) 등의 합이다. 액체의 굴절율은 차이스 굴절계를 사용하여 측정하는 반면, 경화되고, 가교결합된 고체의 굴절율은 메트리콘(Metricron) (텍스트 전반에 기재되어 있음)을 사용하여 측정하였다. 경화되는 동안 코팅물은 줄어들고, 이로써, 굴절율은 증가된다는 것이 본 분야에 잘 공지되어 있다.

[0136] 시마즈(Shimadzu) 분광 광도계상에서 UVVIS를 측정하였다. 먼저, 표준 시험 방법인 (*First Surface Total and CP Reflection Measurement Using the Shimadzu Spectrophotometer*)을 사용하여 표면 반사 측정치를 수득하였다. 하드코팅된 PET상의 굴절율이 높은 단일 광학층의 두께는 하기 관계식으로부터 산출할 수 있다:

$$t = \lambda / 4n$$

[0138] (여기에서:

[0139] t 는 두께 (nm)이고

[0140] λ 는 파장 (nm)이고

[0141] n 은 굴절율이다).

[0142] 이상적으로, 샘플은 550 nm에서 최대로 굴절할 것이다. 굴절율이 1.62인 조성물의 경우, 최대 굴절율에서의 파장이 550 nm이 되도록 하기 위해서는 경화된 코팅의 두께는 85 nm인 것이 적절하다.

표 1a

실시예	ZrO ₂ 중량% 제조법	표면 개질제	표면 개질제 중량%	수지 중 량%	수지	전체 고체상의 이 르가큐어™819 중 량%
29	50 제조법 1 졸 4	3:1 A174:A1230	18.5	30.5	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트	1%
30	50 제조법 1 졸 4	3:1 A174:A1230	18.5	31	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트	0.5%

31	50 제조법 10 졸 1	3:1 A174:A1230	9.03	39.97	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트	1%
32	50 제조법 6 졸 5	A174	8.82	40.18	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트	1%

표 1b

[0144]

실시예	RI 산출값	용매중 고체 중량%	UVVIS 최대값(nm)	UV 램프	2kg의 80 nm 샘플/무명 직물을 시험 한 내구성
29	1.60	MEK중 5%	500	D	<50, <100, <100, 100/200, <50 <50, <50
30	1.60	MEK중 5%	500	D	<50, <50, <50, <25, <25
31	1.61	아세톤중 10%	550	D	25/50, 25/50 50/100, 50/100, 25/50, <25
32	1.61	메톡시프로판올중 7.5%	0	D	<25, <25, <25

[0145]

표 1의 실시예는 적절한 광학적 두께로, 별로 크지 않은 정도(modest)의 내구성부터 적정한 정도(fair)의 내구성을 제공함과 동시에, 초고굴절율을 제공한다.

표 2a

[0146]

실시예	ZrO ₂ 중량%	표면 개질제	표면 개질제 중량%	수지 중량%	수지 및 비
33	38.12 제조법 2 졸 4	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	13.19	47.7	48% 펜타에리트리톨 트리 및 테트라아크릴레이트의 혼합물; 35% 비스페놀 A의 디아크릴레이트; 17% 폐녹시에틸 아크릴레이트
34	30 제조법 4 졸 4	3:1 A174:A1230	11.1	57.9	50:50 비스페놀 A의 디아크릴레이트: 펜타에리트리톨 트리 및 테트라아크릴레이트 혼합물
35	38.5 제조법 10 졸 1	3:1 A174:A1230	6.94	53.57	실시예 33과 동일한 수지
36	38.5 제조법 9 졸 1	3:1 아크릴레이트:A1230	6.8	53.7	실시예 33과 동일한 수지
37	50 제조법 9 졸 1	3:1 아크릴레이트:A1230	8.83	40.17	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트
38	50 제조법 11 졸 5	3:1 아크릴레이트:A1230	8.82	40.17	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트

39	50 제조법 12 졸 2	3:1 아크릴레이트:A1230	8.83	40.17	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트
40	50 제조법 5 졸 5	3:1 아크릴레이트:A1230	8.83	40.17	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트
41	50 제조법 7 졸 5 및 6 SiO_2 중량% 졸 1 제조법 8	3:1 아크릴레이트:A1230	9.02	33.98	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트
42	60 제조법 12 졸 2	3:1 아크릴레이트:A1230	10.81	28.19	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트
43	70 제조법 12 졸 2	3:1 아크릴레이트:A1230	12.61	16.39	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트

[0147] 실시예 33-43에서 각각은 1.0 중량%의 이르가큐어 819 광개시제를 포함하였다.

표 2b

[0148]

실시예	RI 산출값	용매중 고체 중량%	UVVIS 최대값 (nm)	UV 램프	2kg의 80 nm 샘플/무명 직물을 시험한 내구성
33	1.58	아세톤중 4%	430		250/300 <50 200
34	1.58	MEK중 5%	580	D	50/100 150/200 50 100 150 50
35	1.59	아세톤중 5%	525	D	25/50, 150/200, 25/50
36	1.59	아세톤중 5%	500	D	150/200, 150/200, 150/200
37	비경화시 1.61 경화시 1.62	아세톤중 5%	500	D	300/350, 450/500, 450/500
38	1.61	아세톤중 10%		D	50/100, 100/150, 50/100, 25/50, 25/50, 50/100, 100/150, 100/150 100/150, 50/100
39	1.61	아세톤중 10%	560	D	200/250, 150/200, 100/150, 150/200, 250/300, 200/250
40	1.61	메톡시프로판올중 10%	501		100/150 100/150
41	1.61	메톡시프로판올중 10%	567		100/150, 50/100
42	1.65	89.4:10.6의 아세톤:다우아놀중 6.76%의 고체	0	D	50/100, 25/50, 100/150, 150/200 100/150, 50/100, 300/400, 400/500
43	1.71	89.4:10.6의 아세톤:다우아놀중 6.76%의 고체	527	D	<25, <25, <25

[0149]

표 2는 초내구성이고, 초고굴절율인 제제를 다수 나타낸다. 실시예 38 및 40에서는 내구성이 우수하고 초고굴절율인 제제를 생성하기 위해서 지르코니아 졸 5에 대해 표면 개질제로서 3:1 아크릴레이트 실란:A1230을 사용

하였다는 것에 주목하여야 한다. 실시예 37 및 39에서, 아크릴레이트 실란:A1230 표면 개질과 함께 지르코니아 콜 (1 및 2)을 사용할 경우에는 등가의 고굴절율 (1.62)을 갖되 내구성은 보다 더 높은 것을 예시한다.

[0150] 60 중량% 지르코니아 콜 2를 사용하고, 아크릴레이트 실란/A1230로 관능화된 실시예 42에서 굴절율이 가장 높고, 내구성을 지닌 제제가 개발되었으며, 상기 제제의 굴절율은 1.65이고, 내구성은 통과 횟수가 평균 100회 였다. 70 중량% 적재량 (실시예 43)에서 내구성은 낮아졌다. ZrO₂ 콜 5 및 실리카 콜 1의 혼합물을 사용한 추가의 제제 또는 ZrO₂ 콜 3을 사용한 추가의 실시예를 하기 표에 기재한다.

표 3a

실시예	나노입자	ZrO ₂ /SiO ₂ 중량%	표면 개질제	표면 개질제 중량%	수지 및 비
44	제조법 4 콜 3	50.0	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	9	실시예 33과 동일한 수지
45	제조법 4 콜 3	50	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	9	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트
48	제조법 3 콜 5 및 실리카 콜 1 제 조법 8	50 ZrO ₂ 5 SiO ₂	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	9	실시예 33과 동일한 수지
49	실시예 48과 동일	50 ZrO ₂ 10 SiO ₂	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	9.17	실시예 33과 동일한 수지
50	실시예 48과 동일	40 ZrO ₂ 10 SiO ₂	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	7.4	실시예 33과 동일한 수지
51	실시예 48과 동일	40 ZrO ₂ 20 SiO ₂	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	7.74	실시예 33과 동일한 수지
52	실시예 48과 동일	50 ZrO ₂ 10 SiO ₂	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	9.17	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트
53	실시예 48과 동일	50 ZrO ₂ 15 SiO ₂	3:1 아크릴레이트 실란:A1230	9.32	디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트

[0152] 실시예 44-33에서 각각은 1.0 중량%의 이르가큐어 819 광개시제를 포함하였다.

표 3b

실시예	수지 중량%	RI 산출값	용매중 고체 중량%
44	40.00	1.62	10:1의 아세톤:메톡시프로판율 중 7.5%
45	40.00	1.60	10:1의 아세톤:메톡시프로판율 중 10%
48	35.00	1.62	90:10의 MEK:다우아놀중 7.5%
49	29.83	1.63	90:10의 MEK:다우아놀중 7.5%
50	41.60	1.59	90:10의 MEK:다우아놀중 7.5%
51	31.26	1.59	90:10의 MEK:다우아놀중 7.5%
52	29.83	1.61	90:10의 MEK:다우아놀중 7.5%
53	24.68		90:10의 MEK:다우아놀중 7.5%

표 3c

[0154]	실시예	UV-VIS 최대값 (nm)	UV 램프	2kg의 80 nm 샘플/무명 직물을 시험한 내구성
44	580	D	25/50 25/50 100/150 50/100 50/100 50/100	
45	520-540	D	100/200 300/400 100/150 150/200 200/250 300/400	
46		D	50/100 50/100 100/150	
47		D	100/150 100/150 100/150 50/100	
48	598	D	50/100 50/100 50/100	
49	517	D	150/200 150/200 50/100	
50	584	D	400/500	
51	573 565	D	200/250 200/250 200/250	
52	581	D	150/200 300/350 400/500	
53	512	D	400/500	

아크릴레이트 실란의 용도

[0155] 표면 개질제의 선택만이 유일한 차이점인 실시예 37 및 39와 실시예 31에서의 비교를 통해 메타크릴레이트 실란 보다 아크릴레이트 실란 관능기 (여기에서, 아크릴레이트 실란은 젤리스트로부터 입수한 3-(아크릴옥시프로필) 트리메톡시실란이었다)가 유익하는 것이 강력하게 입증되었다. 실시예 36과 실시예 35를 비교할 때 유사한 개선점이 관찰되었다. 실시예 32에서는 모두 A174로 관능화된 표면인 반면, 실시예 38 및 40에서는 3:1 아크릴레이트 실란:A1230이었다. 실시예 38 및 40에서는 보다 우수한 내구성이 관찰되었다. 표 3C에 나타낸 바와 같이, 특히, 10-20 중량%의 더 큰 입자를 사용할 때의 내구성과 관련하여, 얇은 코팅물에 대한 2-모드 접근법이 예시되었다.

[0156] 메타크릴레이트 실란 처리된 입자가 내마모성 하드코트 코팅물을 제공한다고 공지되어 있지만, 그러한 코팅물의 고온 저밀도는 1.60 미만이다. 지르코니아 적재량이 더 많을수록, 박층 (<100 nm)의 코팅물 중 아크릴레이트 실란으로 관능화된 입자를 통해 고도한 내구성도 함께 지닌 고온 저밀도 (>1.60)의 코팅물이 수득되었다.

광범위한 입자 크기 분포

[0157] [0158] 지르코니아 콜 샘플 (로트 1 및 2)을 실시예 31, 35, 36, 37, 39, 42, 및 43에서 사용하였다. ZrO₂ 콜 로트 3은 실시예 44-47에서 사용하였다. 이유는 알 수 없지만, 48:35:17 SR295:CN120Z:SR339 수지 시스템과는 대조적으로 수지가 SR399 수지일 때, 더 큰 입자의 돌출부는 더 커졌다. 표적 코팅 두께가 85 nm인 것과 비교되는 지르코니아 콜 로트 1 및 2의 경계를 고려해 볼 때, 지르코니아 콜 로트 1 및 2가 돌출부를 제공할 것이라는 것은 상기의 입자 크기 측정치로 보면 합당하지만, (비록 그보다는 작지만) 지르코니아 콜 로트 3도 제공한다는 것은 놀라운 일이다.

토포그래피 측정

[0159] [0160] 실시예 37 및 39에서 주어진 바와 같은, 초고내구성의 50 중량% 지르코니아 (콜 1 및 2) 경화 제제가 표면 토포그래피의 결과일 수 있다고 여겨진다. 이는 원자력 현미경 (AFM)에 의해 입증된다. 작은 나노입자를 사용하는 제제 (예로서, 실시예 38에서 주어진 것)에서 발견되는, 상대적으로 평평한 표면과는 대조적으로, 실시예 37 및 39에서 예시되는 바와 같이, AFM은 120 nm만큼 표면밖으로 높게 치솟아 있는 "피크"를 나타내었다. 이들 피크는 마모의 원인이 되는 것이 닿지 않도록 하는 역할을 할 수 있다. 이러한 피크의 원인은 지르코니아 콜 1 및 2에 존재하는 더 큰 입자에 있다고 여겨진다.

[0161] [0162] 본 발명의 각각의 UV 경화된 필름들의 각 표면을 AFM (원자력 현미경)으로 연구하였다. "10pt 평균값"은 필름 표면상의 10μm x 10μm 정사각형에서 관찰되는 최고점 10개의 평균값이다. 필름의 10pt 평균값이 클수록 거칠며, 이는 무명 직물 마모 시험에서 더 잘 실시된다 (나노 입자의 표면 개질이 바람직하다).

표 4

[0163]

특허 실시예 번호	10 pt 퍼크 평균값(nm)
44	23.8
45	40.2
46	12.8
39	64.9
31	61.5
38	25.2
35	92
36	123
37	121
40	9
41	56
41	87
42	94
42	104

[0164]

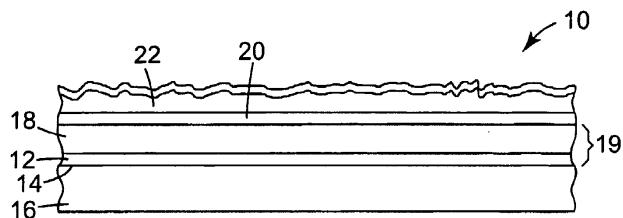
표 4에는 원자력 현미경 (AFM), 및 무명 직물 내구성 데이터에 의해 측정된 "10개 지점의 평균 조도값" (nm)을 열거한다. 전형적인 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 면적상에서 원자력 현미경을 사용하여 조사된 바에 따르면, 본 발명에 따라 제조된 코팅물의 10개 지점의 평균 조도값은 30 nm 이상을 나타내었고, 바람직하게는 약 120 nm를 나타내었다. 실시예에서는 표면 조도 및 내구성에 대한 수지 시스템 2개의 효과, 반응성 표면 개질제의 효과 (아크릴레이트 대 메타크릴레이트), 및 크기가 상이한 지르코니아 콜의 효과를 비교하였다. 가장 우수한 성능의 고굴절율 샘플은 광범위한 분산성을 갖는 ZrO_2 콜, 아크릴레이트 관능기, 및 바람직하게, 고도의 다관능성 아크릴레이트 수지를 사용하였다. 추가로, 표 4는 2개의 2-모드 실시예의 내구성 및 조도를 입증하는데, 여기에서, 낮은 퍼센트의, 분산성이 낮은 큰 입자 (110 nm)와 함께, 높은 퍼센트의, 분산성이 낮은 작은 입자가 잘 실행한다.

[0165]

본 발명은 예를 들면, 반사 방지 필름과 같은 광학 코팅물 및 필름에서의 주된 적용성을 확인하는데 주시하고 있다. 그러나, 그로써 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시태양에 대한 상기의 기재는 단지 설명하기 위한 목적이라는 것을 이해할 것이다. 그 자체로서, 본원에 개시된 다양한 구조상의 그리고 조작상의 특성은 본 분야의 당업자의 능력에 적합하게 다수 변형될 수 있지만, 이중 어떤 것도 첨부된 청구 범위에서 정의되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어나지는 못한다.

도면

도면1



도면2

