

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 69/00

(11) 공개번호 특2002-0051862
(43) 공개일자 2002년 06월 29일

(21) 출원번호	10-2001-0082396
(22) 출원일자	2001년 12월 21일
(30) 우선권주장	09/747,706 2000년 12월 22일 미국(US)
(71) 출원인	이스트먼 코닥 캠퍼니 로버트 디. 크루그 미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343
(72) 발명자	보더존 미국뉴욕주 14568 월워쓰커트러프로드 860 맥가번마이클알 미국뉴욕주 14624 로체스터윈드밀트레일 151
(74) 대리인	김창세, 장성구

심사청구 : 없음

(54) 폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품 및 그의제조방법

요약

본 발명은 호스트 플라스틱 물질에 분산된 나노입자 충전제를 함유하는 광학 나노복합재료(optical nanocomposite material)에 관한 것으로, 나노복합재료의 제조방법에 따라, 플라스틱 호스트 물질 및 나노입자 충전제의 굴절률과 같은 예비결정된 온도 민감성 광학 벡터는 방향이 서로 반대여서 온도에 대한 굴절률 안정성이 상당히 개선된 나노복합재료를 생성시킨다.

도표도

도 1a

도 1b

도면의 간단한 설명

도 1은 온도 변화 및 이에 따른 굴절률 변화에 의한 초점 길이의 변화 범위를 나타내는 플라스틱 렌즈를 도시한 것이다.

도 2a는 온도에 대한 굴절률 안정성이 개선되고 온도 변화에 따른 관련 초점 길이의 변화 범위가 감소된 나노복합재료로 제조된 렌즈를 도시한 것이다.

도 2b는 광학 제품으로 성형하기 전의 나노복합재료를 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은 굴절률 안정성이 개선된 광학 플라스틱 제품 제조공정의 블록선도이다.

도 4는 복합(compounding)시키는 것을 기본으로 하는 나노복합재료의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

도 5는 용매 분산을 기본으로 하는 나노복합재료의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

<도면 부호>

1: 종래기술의 렌즈

3: 입사광선

5: 렌즈의 초점

7: 온도 변화에 따른 플라스틱 렌즈의 초점 길이의 변화 범위

10: 나노복합체 렌즈

12: 온도 변화에 따른 나노복합체 렌즈의 초점 길이의 감소된 변화 범위

14: 분산된 나노입자

15: 호스트 플라스틱 물질에 분산된 나노입자를 나타냄

- 16: 플라스틱 호스트 물질
- 20: 감소된 dn/dT 제품을 제조하는 방법의 공정도
- 22: 호스트 물질을 선택하는 단계
- 24: 나노입자 물질을 선택하는 단계
- 26: 분산 단계
- 28: 광학 제품을 성형하는 단계
- 32: 복합공정
- 34: 호스트 물질을 선택하는 단계
- 36: 나노입자 물질을 선택하는 단계
- 38: 나노입자를 표면처리하는 단계
- 40: 나노입자를 복합하는 단계
- 42: 펠릿화와 같이 나노복합체를 사용가능한 형태로 성형하는 단계
- 44: 용매계 분산공정
- 46: 호스트 물질을 선택하는 단계
- 48: 나노입자를 선택하는 단계
- 50: 호스트 물질을 용매중에 용해시키는 단계
- 52: 나노입자를 표면처리하는 단계
- 54: 나노입자를 용매중에 분산시키는 단계
- 56: 단계 50 및 54의 생성물을 함께 혼합하는 단계
- 58: 용매를 제거하는 단계
- 60: 사용가능한 제품을 성형하는 단계

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로 중합체성 광학 제품 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 광범위한 온도 범위에 걸쳐 안정한 성능 특성을 유지하는 플라스틱 렌즈와 같은 중합체성 광학 물질 및 제품에 관한 것이다.

플라스틱 렌즈 및 유리 렌즈는 종종 카메라, 현미경, 망원경 및 안구용 렌즈와 같은 광학 시스템에서 동일한 기능을 수행한다. 플라스틱 렌즈와 유리 렌즈를 구별하는 두가지 주요 특성은 비용과 광학 안정성이다. 플라스틱 렌즈의 가격은 전형적으로 유사한 유리 렌즈의 1/100로 저렴하다. 반면에, 온도 및 습도에 대한 유리 렌즈의 굴절률의 안정성은 전형적으로 플라스틱 렌즈의 100배 이상이다.

비용의 차이는 주로 이들 두 물질에 요구되는 제조공정 및 이들 물질이 형성되는 상대적인 온도의 차이에 기인한다. 플라스틱 렌즈는 전형적으로 주로 연마(grinding) 및 폴리싱 또는 625°C에서의 압축성형에 의해 제조되는 유리 렌즈에 비해 10배 빠른 순환 시간에서 사출성형법을 이용하여 230°C에서 제조된다. 연마 및 폴리싱은 강도높은 노동이면서, 유리가 형성되는 고온은 고가의 성형 물질과 고가의 유지비용을 필요로 한다.

반면에, 플라스틱과 유리 사이의 광학 안정성의 차이는 그들의 기본적인 물질 특성의 차이에 기인한다. 이러한 광학 안정성의 차이는 유리 대신에 플라스틱 렌즈를 사용한 경우 카메라와 같은 제품의 초점 및 영상 품질에 실질적으로 더 많은 변화를 유발시킨다. 당해분야에서 목적하여 연구하고자 하는 것은 플라스틱과 유사하게 가공하면서 유리의 광학 안정성을 갖는 물질이다. 환상 올레핀과 같은 광학 플라스틱 물질은 습도에 대한 굴절률 안정성을 크게 개선시키지만, 여전히 온도에 대한 굴절률 안정성을 개선시켜야 하는 과제를 안고 있다. 유리의 dn/dT 의 부호 및 크기를 결정하는 경쟁적인 기초 물질 특성에 대한 연구는, 예를 들면 루시엔 프로드호메(Lucien Prod'homme)의 문헌['A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses', Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 1, No. 4, Aug.]에서 입수할 수 있다. 유리의 dn/dT 를 결정하는 두가지 경쟁적인 효과는 음(-)의 dn/dT 를 생성시키는 밀도 변화와 양(+) dn/dT 를 생성시키는 전자 편광성이다. 유리 물질의 순(net) dn/dT 는 효과가 우세한 것에 좌우된다. 그러나, 광학 플라스틱에 있어서, 모든 비충전된 물질들이 음(-)의 dn/dT 값을 가질 정도의 전자 편광성은 존재하지 않는다. 그럼에도 불구하고, 상기 프로드호메의 문헌에서는 양(+) dn/dT 값을 갖는 유리-유사 충전제를 사용하여 충전된 플라스틱 복합재료의 dn/dT 값을 실질적으로 변화시키는 가능성이 확인되었다.

나노입자 충전제는 광학 플라스틱의 굴절률을 개선시키는데 사용되어 왔다. 가시광선의 파장(400-700

nm)보다 훨씬 하위의 충분히 작은 충전제를 사용하면, 충전제는 광을 산란시키지 않고, 충전된 플라스틱은 그의 투명성을 유지할 수 있을 것이다. 국제 특허 제 W097/10527 호에는 안구 적용을 위해 플라스틱의 굴절률을 증가시키기 위한 나노입자의 용도가 기술되어 있다. 또한, 나노입자를 첨가하여 플라스틱의 굴절률을 증가시키는 방법이 기술되어 있는 다른 기술 참고문헌의 예로는 다음과 같은 것들이 있다: [C. Becker, P. Mueller, H. Schmidt; 'Optical and Thermomechanical Investigations on Thermoplastic Nanocomposites with Surface-Modified Silica Nanoparticles', SPIE Proceedings Vol. 3469, pp. 88-98, July 1998] 및 [B. Braune, P. Mueller, H. Schmidt; 'Tantalum Oxide Nanomers for Optical Applications', SPIE Proceedings Vol. 3469, pp. 124-132, July 1998]. 이러한 참고문헌에는 광학 플라스틱의 굴절률을 개선시키기 위한 나노입자의 용도가 개시되어 있지만, 나노입자에서 다른 셋트의 특성을 필요로 하는 온도에 대한 굴절률 안정성 문제에 대해서는 논의되어 있지 않다.

엠. 보크(M. Bock) 등에게 허여된 미국 특허 제 6,020,419 호에는 스크래치 저항성(scratch resistance)을 개선시키기 위한 수지계 코팅물에서 나노입자 충전제의 용도가 개시되어 있다. 엠. 미칼지크(M. Michalczyk) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,726,247 호에는 플루오로중합체에 무기 나노입자를 혼입시킨 보호성 코팅물이 기술되어 있다. 플라스틱 광학에서는 스크래치 저항성이 중요하지만, 스크래치 저항에 적합한 나노입자는 온도에 대한 굴절률 안정성을 개선시키는데 필요한 특정한 특성을 갖는 나노입자와 매우 다르다.

제이. 에이치. 라이트(J. H. Wright)에게 허여된 미국 특허 제 3,915,924 호에는 공극을 충전시키기 위한 나노입자 충전된 투명한 물질이 기술되어 있다. 에이치. 슈미트(H. Schmidt) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,910,522 호에는 승온에서 열팽창을 감소시키고 구조적 특성을 개선시키는 나노등급의 무기 입자를 포함하는 광학 소자용 접착제가 기술되어 있다. 이들 특허 문헌에 기술되어 있는 발명이 당해분야에서 약간 진보된 발명을 나타내기는 하지만, 특히 온도 민감성과 관련한 특성인 개질된 플라스틱 물질의 특정 광학특성에 대해서는 전혀 기술되어 있지 않다.

국제 특허 제 W099/61383 호에는 기판과 다른 굴절률을 갖는 층을 형성시켜 간섭 필터 또는 반사방지층을 생성시키기 위해 나노입자 충전제를 함유하는 하나 이상의 층을 사용하는 다층 광학 시스템을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 분명하게, 상기 특허는 다른 형태의 굴절률 개질법에 관한 것으로, 이는 온도에 대한 굴절률 안정성과는 무관하다.

당해분야의 숙련자들은 광범위한 종류의 물질을 가시광선 파장보다 훨씬 하위의 나노미터 입자 크기로 이용할 수 있음을 인지할 것이다. 나노페이즈 테크놀로지스 코포레이션(Nanophase Technologies Corporation) 및 나노머티리얼스 리서치 코포레이션(Nanomaterials Research Corporation)과 같은 회사로부터 대표적인 물질을 입수할 수 있다. 굴절률 이외의 다른 특성에 기초하여 나노입자 물질을 선택함으로써, 플라스틱의 다른 광학특성을 개질시킬 수 있다는 것을 경험을 통해 알고 있다.

나노입자를 사용하여 플라스틱의 특성을 개질시키려는 여러 가지 시도가 있었지만, 중요한 가공 특성을 유지하면서 온도에 안정한 광학특성을 갖는 광학 플라스틱 제품을 제조하는데에는 성공하지 못하였다.

따라서, 온도에 안정한 광학특성을 갖는 렌즈와 같은 광학 플라스틱 제품 및 이들을 제조하는 방법이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 감소된 온도 민감성을 갖는 광학 나노복합재료를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 광범위한 온도범위에 걸쳐 안정성을 유지하는 플라스틱 렌즈와 같은 광학 제품을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 감소된 온도 민감성을 갖는 광학 제품을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 광학 제품은 나노입자 충전제의 온도 민감성 광학 벡터와 반대 방향인 온도 민감성 광학 벡터를 갖는 플라스틱 호스트 물질에 선택된 나노입자를 분산시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 이러한 목적, 다른 목적, 특징 및 이점들을 달성하기 위하여, 본 발명의 하나의 양태에서는, 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 폴리카보네이트 호스트 물질; 및 상기 폴리카보네이트 호스트 물질에 분산되어 있고, 상기 온도 민감성 광학 벡터(x)와 반대 방향인 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 나노입자를 포함하는 폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품이 제공된다.

본 발명의 다른 양태에서는, (a) 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 폴리카보네이트 호스트 물질 및 상기 온도 민감성 광학 벡터(x)와 반대 방향인 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 나노입자를 제공하는 단계; (b) 상기 나노입자를 폴리카보네이트 호스트 물질에 분산시켜 폴리카보네이트 나노복합재료를 형성하는 단계; 및 (c) 상기 폴리카보네이트 나노복합재료를 폴리카보네이트 광학 플라스틱 제품으로 성형하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 제조방법이 제공된다.

따라서, 본 발명은 종래기술에 비해 다음과 같은 많은 유리한 효과를 갖는다: (1) 생성되는 나노복합체는 상당히 낮은 dn/dT(온도에 대한 굴절률의 변화)를 갖고; (2) 나노복합체로 제조한 렌즈는 주어진 온도범위에 걸쳐 보다 안정한 초점 길이를 갖고; (3) 나노입자의 함량이 감소된 나노복합체에서 낮은 수준의 dn/dT가 달성될 수 있고; (4) 나노복합체재료의 점도는 기재 플라스틱보다 크게 높지 않으므로 통상의 플라스틱 가공 기법이 사용될 수 있으며; (5) 나노복합체재료는 개선된 차단 특성을 가지므로 습도에 대한 굴절률의 변화가 기재 플라스틱에 비해 감소될 것이다.

본 발명의 이러한 목적, 다른 목적, 특징 및 이점들은 아래의 상세한 설명 및 도면을 참조하면 보다 자명해질 것이며, 여기서 동일한 참조번호는 가능하다면 각 도면에서 공통적인 동일한 특징부를 나타내는데 사용된다.

도 1을 참조하면, 전형적인 종래 기술의 렌즈(1)에서, 초점 길이가 온도(T)의 변화에 따라 크게 변한다는 것은 잘 알려져 있다. 초점 길이와 굴절률 사이의 관계는 하기 수학식 1과 같다:

$$f = R/(n-1)$$

상기 식에서,

f는 입사광선(3)이 렌즈(1)를 통과하여 초점(5)에 집중될 때 생성된 렌즈(1)의 초점 길이이고,

R은 렌즈 표면의 반경이고,

n은 렌즈 물질의 굴절률이다.

카메라 렌즈(도시되지 않음)의 경우, 열대의 섬을 촬영하는데 사용한 후 눈 덮인 산을 촬영하는데 사용하는 경우의 작동 온도범위는 50°C일 수 있다. 일례로서, 반경이 10mm이고, 예를 들면 폴리메틸메타크릴레이트로 제조한 렌즈(1)는 실온에서의 굴절률(n)이 1.492이고 초점 길이(수학식 1로부터 계산)는 20.325mm이다.

하기의 표 1로부터 선택된 플라스틱 물질을 포함하는 전형적인 종래의 렌즈(1)에 있어서, 작동 온도범위에 걸친 굴절률의 변화(dn)는 0.0055이며, 수학식 1로부터 구한 렌즈의 초점 길이의 변화(Δf)로서 나타낸 초점(5)의 변화율(Δf/f)은 0.225 또는 1%이다. 당해분야의 숙련자들은 렌즈(1)를 사용하여 만들어진 영상의 영상 품질이 초점 품질의 변화로 인하여 전체 작동 온도범위에 걸쳐 동일하지 않음을 잘 알 것이다.

도 2a를 참조하면, 본 발명의 감소된 온도 민감성의 나노복합체 광학 제품 또는 렌즈(10)가 예시되어 있다. 도 2a에 따르면, 나노복합체 광학 제품 또는 렌즈(10)는 플라스틱 호스트 물질(16) 및 이러한 플라스틱 호스트 물질(16)에 분산되어 있는 선택된 나노입자 물질로 이루어져 있다. 중합체성 호스트 물질(16)은 열가소성 물질이거나 열경화성 물질일 수 있다. 중합체성 호스트 물질이 예비결정된 온도 민감성 광학 벡터(x), 예를 들면 굴절률(n)에 기초하여 선택된다는 사실은 본 발명에 중요하다. 이와 유사하게, 중합체성 호스트 물질(16)에 분산되어 있는 나노입자 물질은 상응하는 예비결정된 온도 민감성 광학 벡터(x), 구체적으로는 굴절률에 기초하여 선택된다. 이러한 경우, 온도 민감성 광학 벡터(x 및 x)는 각각 중합체성 호스트 물질(16) 및 나노입자 물질의 온도 변화값(ΔT)에 대한 굴절률 변화값(Δn)으로 정의된다. x이 x에 반대 방향이라는 사실도 또한 본 발명에서 중요하다. 중합체성 호스트 물질(16)의 dn/dT와 반대 방향의 부호를 갖는 dn/dT(즉, 온도에 대한 굴절률의 변화 비율)를 갖는 나노입자 물질을 조심스럽게 선택함으로써, 나노입자 물질의 비교적 낮은 함량에서 생성되는 나노복합재료의 dn/dT를 상당히 감소시킬 수 있다. 그 결과로서, 나노복합재료의 점도가 급격하게 증가되지 않으며, 가공 특성이 다른 광학 플라스틱과 유사하다. 결과적으로, 생성되는 광학 나노복합체 렌즈(10)는 도 1에 도시된 종래의 렌즈(1)에 의해 나타난 것보다 작동 온도범위에 걸쳐 훨씬 작은 초점 길이 범위(12)를 갖는다(도 2a). 하기 표 1 및 2에 따르면, 본 발명의 나노복합재료를 구성하는 중합체성 호스트 물질(플라스틱) 및 무기 나노입자 충전체에 대한 몇 가지 선택된 dn/dT 값이 예시되어 있다.

[표 1]

다양한 광학 플라스틱에 대한 근사 dn/dT	
플라스틱	dn/dT(10-6/°C)
폴리메틸메타크릴레이트	-105
폴리스티렌	-127
폴리카보네이트	-114
폴리스티렌	-110
환상 올레핀 공중합체	-102
폴리설폰	-100

[표 2]

가시파장에서 투과 밴드를 갖는 다양한 무기 물질에 대한 근사 dn/dT	
물질	dn/dT(10-6/°c)
불화바륨	-16
산화알루미늄	14
알론(ALON)	12
산화베릴륨	10
BBO	-16
다이아몬드	10
탄산칼슘	7
불화칼슘	-10
브롬화세슘	-85
요오드화세슘	-99
브롬화칼륨	-42
염화칼륨	-36
불화칼륨	-23
요오드화칼륨	-45
칼륨 티타노 포스페이트	12
붕산리튬	-7
불화리튬	-17
요오드산리튬	-80
마그네슘 알루미늄네이트	9
산화마그네슘	19
브롬화나트륨	-40
염화나트륨	-35
불화나트륨	-13
요오드화나트륨	-50
산화규소	-5
석영	12
산화텔루륨	9
이산화티탄	-1
산화이트륨	8
황화아연	49

중합체성 호스트 물질(16) 및 반대 방향의 dn/dT를 갖는 나노입자 물질 이외에도, 본 발명에서는 본 발명의 유용하고 신규하며 불명료한 광학 나노복합재료를 제조하기 위한 나노입자 물질에 대한 다른 요건을 고려한다. 예를 들면, 나노입자 물질은 관심있는 파장 영역에서 투명하여 높은 광학 투과 수준을 유지한다. 더욱이, 이러한 나노입자는 40nm 미만의 입자크기 범위로 이용될 수 있어서 광의 산란을 방지한다. 가장 바람직한 입자크기 범위는 20nm 이하이다. 또한, 광을 산란시키는 상당한 양의 40nm 이상의 응집물 및/또는 공극이 전혀 발생하지 않도록 나노입자를 기재 또는 호스트 플라스틱에 분산시킬 수 있다. 도 2b는 플라스틱 호스트 물질(16)에 분산되어 있는 나노입자(14)의 개략도(15)이다. 나노입자(14)는 호스트 물질(16) 전체에 균일하게 분산되어 있는 것으로 나타나 있다. 나노입자(14)는 임의의 큰 응집물 또는 그들과 관련된 공극을 갖지 않는다. 또한, 나노입자 비용 및 분산성을 개선시키기 위한 나노입자의 임의의 관련된 표면처리 비용은 광학 제품의 총 비용을 유리 제품보다 상당히 낮출 만큼 충분히 저렴하다.

표 1 및 2에 예시된 바와 같이, 중합체성 호스트 물질과 비교하여 반대 부호를 갖는 dn/dT 값을 가진 많은 무기 물질이 존재한다. 따라서, 선택된 나노입자 물질을 반대 방향(또는 반대 부호)의 dn/dT를 가진 중합체성 호스트 물질(16)에 분산시킴으로써 온도에 대해 상당히 개선된 굴절률 안정성을 갖는 나노복합재료를 배합할 수 있다.

본 발명의 또다른 양태에 따르면, 감소된 온도 민감성의 광학 제품 또는 렌즈(10)를 제조하는 방법(상술한 바와 같음)은 상기 표 1에 기술된 것들중 하나와 같은 중합체성 호스트 물질(16)을 선택하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 선택된 중합체성 호스트 물질(16)은 상술한 바와 같이 온도 민감성 광학 벡터(x) 또는 dn/dT를 갖는다. 플라스틱 호스트 물질(16)에 분산시키기 위한 나노입자 물질(표 2)을 선택한다. 본 발명에 따르면, 선택된 나노입자 물질은 상용성의 상용하는 온도 민감성 광학 벡터(x)를 가질 필요가 있다. 더욱이, x이 x와 반대 방향, 즉 이들중의 하나는 음(-)의 값이고 다른 하나는 양(+)의 값인 것이 본 발명에서 또한 중요하다. 나노입자 물질이 선택되면, 이어서 이를 복합화 또는 용매 분산과 같은 적합한 분산 기법을 이용하여 호스트 물질(16)에 분산시킨다. 나노입자 물질이 중합체성 호스트 물질(16)에 분산되면, 나노복합재료가 형성된다. 이어서, 나노복합재료를 사용하여 감소된 온도

민감성을 갖는 본 발명의 렌즈(10)와 같은 광학 제품의 어레이를 형성할 수 있다.

도 3을 참조하면, 렌즈(10)와 같은 광학 제품용의 감소된 dn/dT 나노복합재료를 제조하는 방법의 공정도(20)가 도시되어 있다. 첫째로, $\%투과율$, $\%흡수율$, 굴절률, 온도에서의 항복강도, 충격강도, 스크래치 저항성, 유리전이온도 등과 같은 광학적, 구조적 및 열적 설계 요건에 기초하여 중합체성 호스트 플라스틱 물질을 선택(22)한다. 둘째로, 바람직하게는 dn/dT , 관심있는 파장 영역에서의 투명도, 입자크기, 비용 및 유용성에 기초하여 나노입자 물질을 선택(24)한다. 본 발명에서 개시된 바와 같이, 적합한 나노입자 물질을 선택(24)하는데 있어서는 사용되는 호스트 플라스틱 물질과 반대되는 부호를 갖는 dn/dT 및 약 40nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 물질을 선택하는 것이 요구된다. 셋째로, 다른 혼합 공정이 이용될 수도 있지만, 롤 밀링(roll milling)과 같이 바람직하게는 나노입자를 호스트 물질에 분산(26)시킨다. 이러한 분산공정(26)은 용매 분산(도 5에 도시됨)을 사용하여 양호한 결과를 얻을 수 있지만 복합(도 4에 도시됨)을 통하여 바람직하게 달성할 수 있다. 네 번째로, 광학적으로 개질된 물질(28)을 본 발명의 광학 제품 또는 렌즈(10)로 성형한다.

도 4 및 도 5를 참조하면, 나노입자를 호스트 물질에 분산시키는 두가지 방법이 개략적으로 예시되어 있다. 도 4에 따르면, 복합을 통한 분산공정의 개요(32)가 도시되어 있다. 복합에서는(32), 선택된 나노입자(36)를 선택된 호스트 물질(34)의 펠릿과 함께 쌍형 스크류 압출기 또는 패렐(Farrell)형 연속식 혼합기와 같은 복합화기(40)에 공급한다. 복합(40)후, 광학적으로 개질된 물질을 사출성형기(도시되지 않음)에서 사용하기 위하여 펠릿화시킨다(42). 도 4 및 도 5에 도시되어 있는 바와 같이, 표면처리(38 및 52)는 각각 나노입자(36)를 호스트 물질(34)과 상용성하도록 하는데 필요할 수 있다. 당해분야의 숙련가들이라면 이러한 처리가 나노입자(36)에 직접 적용되거나 나노입자(36) 및 호스트 물질(34)과 함께 복합화기(40)에 첨가제로서 첨가될 수 있음을 알 것이다.

도 5에 따르면, 용매계 분산공정(44)에 있어서, 두가지 용매 용액을 혼합(56)하기 이전에 선택된 호스트 플라스틱 물질(46) 및 선택된 나노입자(48)를 각각 용매중에 분산시킨다(50, 54). 선택된 나노입자(48)는 바람직하게는 중간 용매 분산단계(54)에 노출시켜 양호한 분산이 이루어지고 응집물이 모두 파괴되도록 한다. 두가지 용매 용액을 단계(56)에서 함께 혼합한 후, 단계(58)에서 용매를 제거한 다음, 광학적으로 개질된 물질을 사출성형기(도시되지 않음)에서 사용하기 위하여 펠릿화시킨다(60).

광학적으로 개질된 물질을 제조하기 위한 이러한 두가지 기법에 따르면, 최종 생성물은 목적하는 감소된 dn/dT 를 제공하기에 충분한 양으로 존재하는 도 2b에 도시되어 있는 바와 같이 완전히 분산된 나노입자를 함유하는 플라스틱 펠릿이다.

본 발명의 광학 제품(10)을 성형(도 3에서의 단계 28을 지칭함)하기 위한 세가지의 바람직한 기법은 사출성형, 압축성형 및 주조기법이다.

바람직한 양태에 있어서, 제조된 나노복합체 광학 제품(10)은 열가소성 물질 및 열경화성 물질로 이루어진 군중에서 선택된 중합체성 호스트 물질로 이루어진다. 광학 제품에 사용되는 열가소성 물질로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리설폰, 환상 올레핀, 및 언급된 물질들의 블렌드 및 공중합체를 들 수 있다. 광학 제품에 사용되는 열경화성 물질로는 디알릴 글리콜카보네이트, 에폭사이드 및 열경화성 폴리에스테르를 들 수 있다.

전형적으로, 본 발명에서 의도하여 제조된 감소된 dn/dT 제품(10)은 단순 렌즈(simple lens), 렌즈 어레이, 안구용 렌즈, 창유리(window glazing), 광섬유, 디지털 영상기용 커버유리, 디지털 영상기상의 마이크로렌즈 및 다른 광학장치 등이다.

당해분야의 숙련가들은 본 발명의 방법에 따라 나노복합재료의 dn/dT 를 감소시킴으로써 호스트 물질의 광학 특성을 개질시킬 수 있음을 알 것이다. 본 발명의 바람직한 양태에서는, 기재 플라스틱과 반대되는 부호를 가진 dn/dT 를 갖는 나노입자 물질 충전제를 분산시킴으로써 상기 목적이 달성된다.

실시예

광학 플라스틱의 dn/dT 를 감소시키기 위한 상기 절차의 예시적인 실시예는 아래와 같다.

폴리메틸메타크릴레이트 나노복합체 광학 플라스틱은 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 호스트 물질 및 상기 폴리메틸메타크릴레이트 호스트 물질에 분산되어 있는 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 산화마그네슘 나노입자를 포함한다. 본 발명의 필수요건에 따르면, x 은 x 와 반대 방향이다.

보다 특히는, 폴리메틸메타크릴레이트 호스트 물질은 산화마그네슘 나노입자의 첨가에 의해 광학적으로 개질된다. 폴리메틸메타크릴레이트는 표 1에 나타나 있는 바와 같이 대략 $-110 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화마그네슘은 대략 $+19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화마그네슘 나노입자는 10nm 크기로 나노머티리얼스 리서치로부터 입수할 수 있다. 산화마그네슘은 가시광선 영역을 포함하는 0.35 내지 6.8 μm 범위에서 투명하다. dn/dT 를 50%까지 감소시키기 위하여 폴리메틸메타크릴레이트 호스트 물질에서 요구되는 산화마그네슘 나노입자의 부피%는 하기 수학식 2를 이용하여 부피에 기초하여 계산할 수 있다:

$$v_{\text{MgO}} = 0.5 \left(\frac{p}{p - n} \right)$$

상기 식에서,

v 은 나노복합체의 dn/dT 를 호스트 플라스틱에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%이고,

v 는 호스트 플라스틱의 dn/dT (도 1 참조)이고,

v 은 나노입자 물질의 dn/dT 이다.

폴리메틸메타크릴레이트와 산화마그네슘의 혼합물의 경우, 나노복합체의 dn/dT 를 폴리메틸메타크릴레이트의 dn/dT 에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%는 대략 42%이다.

도 4를 참조하면, 산화마그네슘 나노입자를 폴리메틸메타크릴레이트에 복합하였다. 이러한 경우, 산화마그네슘 나노입자의 분산을 돕기 위하여 아베시아 리미티드(Avecia Ltd.)사에서 솔스퍼스 21000(Solsperse 21000)이란 상품명으로 시판하는 상용화제 첨가제를 나노입자의 10중량%로 폴리메틸메타크릴레이트 펠릿과 함께 혼합하였다. 이러한 복합은 쌍형 스크류 압출기에서 실시하였다. 복합의 결과로 생성된 펠릿으로부터 렌즈를 성형하였다. 주사전자현미경으로 검사하였을 때 생성되는 렌즈내에서의 나노입자의 분산은 아주 양호하였다.

다르게는, 도 5에 개략적으로 도시된 용매계 분산공정을 이용하여 톨루엔 또는 크실렌을 사용하여 나노복합재료를 제조하였다. 이러한 용매계 분산공정은 광범위한 중합체(폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트 및 환상 올레핀) 뿐만 아니라 다양한 나노입자(이산화티탄, 산화마그네슘 및 산화아연)에 대하여 성공적이었다. 이러한 나노입자의 분산은 분쇄기(mill)에서 실시하여 응집물을 분쇄한다. 그 결과로, 잘 분산된 용액이 생성되었다.

다시 도 5를 참조하면, 용매 제거(58)는 적당한 온도에서 진공을 사용하여 실시할 수 있다. 이어서, 건조된 물질을 압출기에 통과시켜 펠릿을 형성시킨다. 이어서, 실시예 1에서의 공정을 이용하여 펠릿을 광학 제품으로 사출성형한다.

다른 경우에는, 산화알루미늄 나노입자를 첨가하여 폴리카보네이트 호스트 물질을 광학적으로 개질시킨다. 폴리카보네이트는 표 1에 나타나 있는 바와 같이 대략 $-114 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화알루미늄은 $+14 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화알루미늄 나노입자는 37nm 크기로 켐코 인터내셔널 어소시에이츠(Kemco International Associates)로부터 입수할 수 있다. 산화알루미늄은 가시광선 영역을 포함하는 0.19 내지 $5.0 \mu\text{m}$ 범위에서 투명하다. dn/dT 를 50%까지 감소시키기 위하여 폴리카보네이트 호스트 물질에서 필요한 산화알루미늄 나노입자의 부피%는 하기 수학식 2를 이용하여 부피에 기초하여 계산할 수 있다:

수학식 2

$$v_{50} = 0.5(v_p/v_p - v_n)$$

상기 식에서,

v 은 나노복합체의 dn/dT 를 호스트 플라스틱에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%이고,

v 는 호스트 플라스틱의 dn/dT (도 1 참조)이고,

v 은 나노입자 물질의 dn/dT 이다.

폴리카보네이트와 산화알루미늄의 혼합물의 경우, 나노복합체의 dn/dT 를 폴리카보네이트의 dn/dT 에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%는 대략 45%이다.

다른 경우에는, 산화알루미늄 나노입자를 첨가하여 폴리스티렌 호스트 물질을 광학적으로 개질시킨다. 폴리스티렌은 표 1에 나타나 있는 바와 같이 대략 $-127 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화알루미늄은 $+14 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화알루미늄 나노입자는 37nm 크기로 켐코 인터내셔널 어소시에이츠로부터 입수할 수 있다. 산화알루미늄은 가시광선 영역을 포함하는 0.19 내지 $5.0 \mu\text{m}$ 범위에서 투명하다. dn/dT 를 50%까지 감소시키기 위하여 폴리스티렌 호스트 물질에서 필요한 산화알루미늄 나노입자의 부피%는 하기 수학식 2를 이용하여 부피에 기초하여 계산할 수 있다:

수학식 2

$$v_{50} = 0.5(v_p/v_p - v_n)$$

상기 식에서,

v 은 나노복합체의 dn/dT 를 호스트 플라스틱에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%이고,

v 는 호스트 플라스틱의 dn/dT (도 1 참조)이고,

v 은 나노입자 물질의 dn/dT 이다.

폴리스티렌과 산화알루미늄의 혼합물의 경우, 나노복합체의 dn/dT 를 폴리스티렌의 dn/dT 에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%는 대략 45%이다.

다른 경우에는, 산화마그네슘 나노입자를 첨가하여 환상 올레핀 단독중합체 호스트 물질을 광학적으로 개질시킨다. 환상 올레핀 단독중합체는 표 1에 나타나 있는 바와 같이 대략 $-110 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화마그네슘은 $+14 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 의 dn/dT 를 갖는다. 산화마그네슘 나노입자는 10nm 크기로 나노메티리얼스 리서치로부터 입수할 수 있다. 산화마그네슘은 가시광선 영역을 포함하는 0.35 내지 $6.8 \mu\text{m}$ 범위에서 투명하다. dn/dT 를 50%까지 감소시키기 위하여 환상 올레핀 단독중합체 호스트 물질에서 필요한 산화마그네슘 나노입자의 부피%는 하기 수학식 2를 이용하여 부피에 기초하여 계산할 수 있다:

수학식 2

$$v_{50} = 0.5(v_p/v - v_n)$$

상기 식에서,

v 은 나노복합체의 dn/dT 를 호스트 플라스틱에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%이고,

v 는 호스트 플라스틱의 dn/dT (도 1 참조)이고,

v 은 나노입자 물질의 dn/dT 이다.

환상 올레핀 단독중합체와 산화마그네슘의 혼합물의 경우, 나노복합체의 dn/dT 를 환상 올레핀 단독중합체의 dn/dT 에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 나노입자의 부피%는 대략 43%이다.

폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 온도 민감성 광학 벡터(x)는 약 $11 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 의 음(-)의 값을 가지며, 이때 온도 민감성 광학 벡터(x)는 약 $6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 내지 약 $50 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 의 양(+)의 값을 갖는다.

폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 나노입자는 산화마그네슘이다.

폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 나노입자는 산화알루미늄이다.

폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 나노입자는 탄산칼슘이다.

폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 폴리카보네이트 호스트 물질은 온도 민감성 광학 벡터(x)를 약 50%까지 감소시키기 위해 예비결정된 부피%의 산화마그네슘 나노입자를 포함하고, 예비결정된 부피는 하기 수학식 2에 의해 결정된다:

수학식 2

$$v_{50} = 0.5(v_p/v - v_n)$$

상기 식에서,

v 은 폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 dn/dT 를 폴리카보네이트 호스트 물질에 비해 50%까지 감소시키는데 필요한 산화마그네슘 나노입자의 부피%이고,

v 는 폴리카보네이트 호스트 물질의 dn/dT 이고,

v 은 산화마그네슘 나노입자의 dn/dT 이다.

폴리카보네이트 호스트 물질에 분산된 폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 산화마그네슘 나노입자의 예비결정된 부피%는 약 43%이다.

발명의 효과

본 발명에 따르면 종래의 제품에 비해 (1) 생성되는 나노복합체는 상당히 낮은 dn/dT (온도에 대한 굴절률의 변화)를 갖고; (2) 나노복합체로 제조한 렌즈는 주어진 온도범위에 걸쳐 보다 안정한 초점 길이를 갖고; (3) 나노입자의 함량이 감소된 나노복합체에서 낮은 수준의 dn/dT 가 달성될 수 있고; (4) 나노복합체재료의 점도는 기재 플라스틱보다 크게 높지 않으므로 통상의 플라스틱 가공 기법이 사용될 수 있으며; (5) 나노복합체재료는 개선된 차단 특성을 가지므로 습도에 대한 굴절률의 변화가 기재 플라스틱에

비해 감소하는 유리한 이점을 갖는 폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품을 획득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 폴리카보네이트 호스트 물질; 및

상기 폴리카보네이트 호스트 물질에 분산되어 있고, 상기 온도 민감성 광학 벡터(x)와 반대 방향인 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 나노입자를 포함하는

폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품.

청구항 2. 제 1 항에 있어서,

온도 민감성 광학 벡터(x 및 x)가 각각 폴리카보네이트 호스트 물질 및 나노입자의 온도 변화값(dT)에 대한 굴절률 변화값(dn)으로 정의되는 폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품.

청구항 3. (a) 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 폴리카보네이트 호스트 물질 및 상기 온도 민감성 광학 벡터(x)와 반대 방향인 온도 민감성 광학 벡터(x)를 갖는 나노입자를 제공하는 단계;

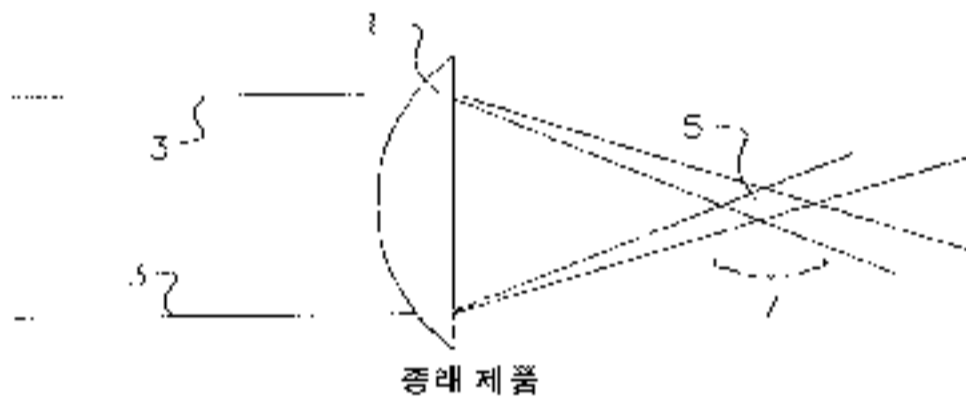
(b) 상기 나노입자를 폴리카보네이트 호스트 물질에 분산시켜 폴리카보네이트 나노복합재료를 형성하는 단계; 및

(c) 상기 폴리카보네이트 나노복합재료를 폴리카보네이트 광학 플라스틱 제품으로 성형하는 단계를 포함하는

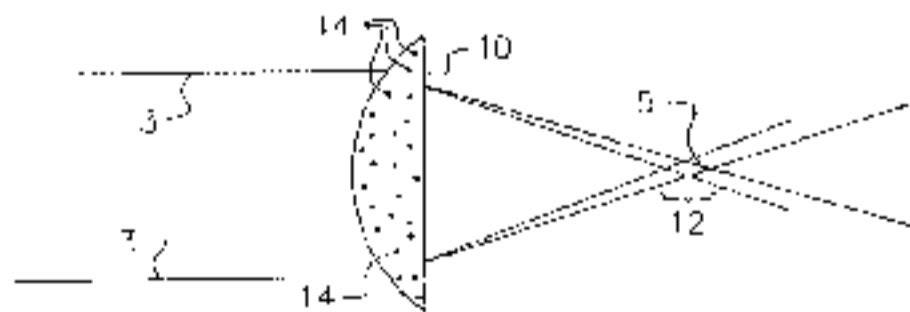
폴리카보네이트 나노복합체 광학 플라스틱 제품의 제조방법.

도면

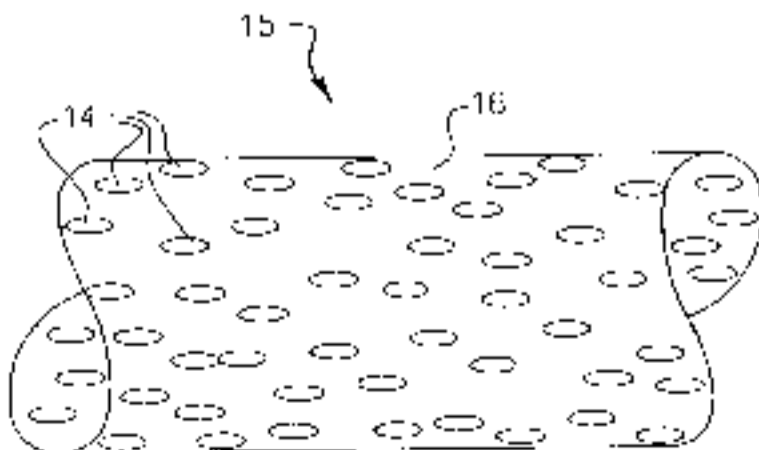
도면1



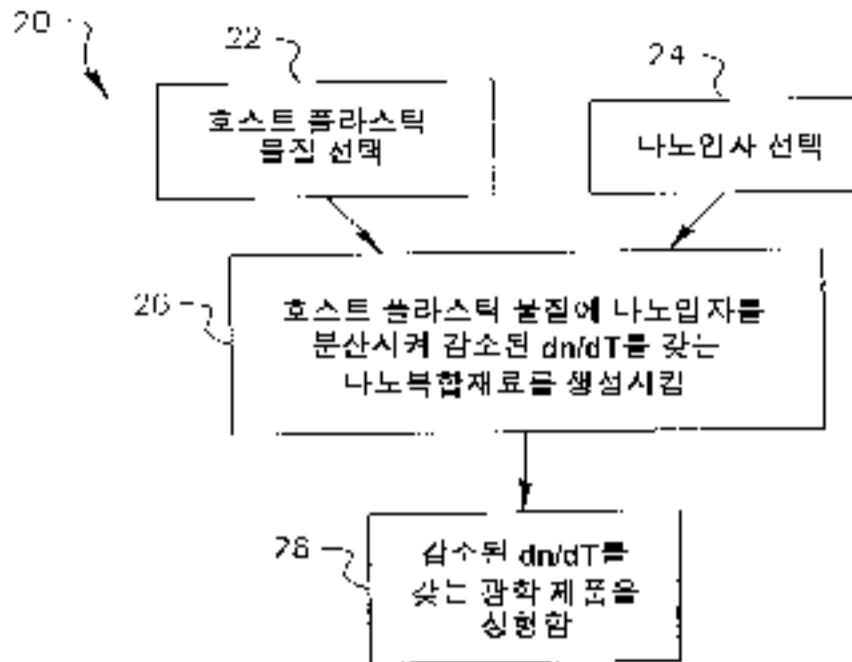
도면2a



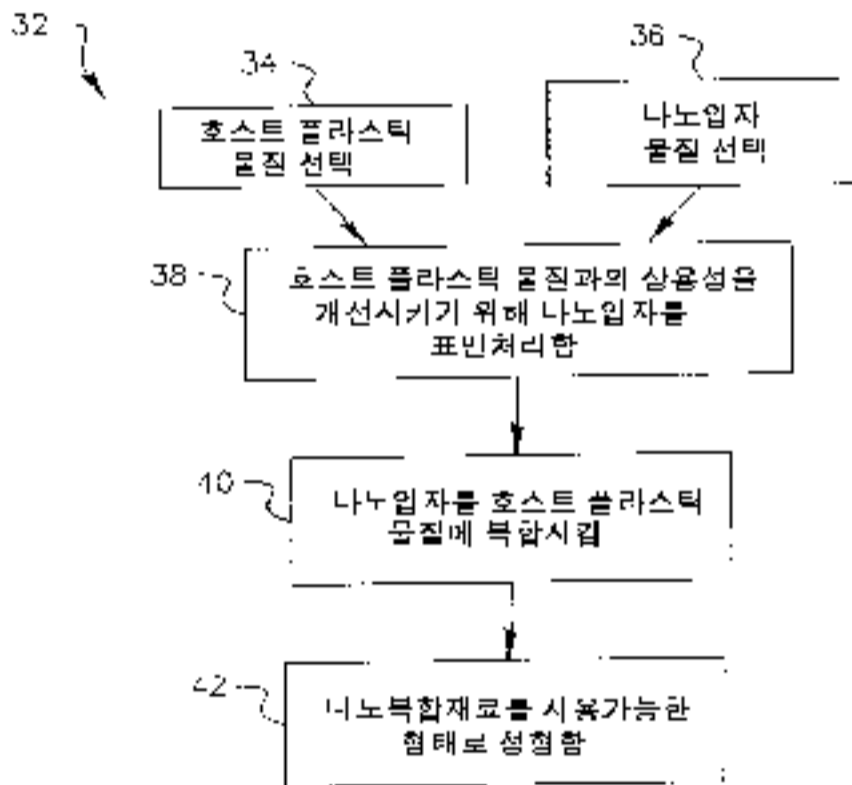
도면2b



도면3



도면4



도면5

