



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042321
 (43) 공개일자 2017년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09D 5/1668 (2013.01)
C08J 7/04 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7006474
 (22) 출원일자(국제) 2015년08월06일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년03월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/044004
 (87) 국제공개번호 WO 2016/025292
 국제공개일자 2016년02월18일
 (30) 우선권주장
 62/036,720 2014년08월13일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
브라운 캐서린 에이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
나눔 티모시 엔
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
알리 마흐후자 비
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 54 항

(54) 발명의 명칭 **나노입자 및 카르복실산 기 또는 그의 염을 갖는 중합체를 함유하는 오염방지 조성물**

(57) 요약

나노입자 및 카르복실산 기 또는 그의 염을 포함하는 소정의 중합체를 포함하는 코팅 조성물이 제공된다. 물품에 적용되는 경우, 코팅은 건조 먼지(dry dust) 및 습윤 오염물(wet soil) 둘 모두에 의한 오염에 대해 저항성을 나타낸다. 코팅된 물품 및 코팅의 적용 방법이 또한 본 명세서에 기재된다.

(52) CPC특허분류
C09D 5/1687 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

건조 코팅을 포함하는 코팅된 물품으로서,

건조 코팅은

평균 직경이 20 nm 내지 120 nm인 제1 세트의 비산화성 나노입자들;

평균 직경이 20 nm 미만인 선택적인 제2 세트의 비산화성 나노입자들;

단량체 단위들을 포함하는 중합체 -

단량체 단위들의 적어도 90%는 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산(conjugate acid)을 포함함 -;

선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 하나 이상의 금속 양이온; 및

선택적인 비중합체 산(non-polymeric acid)을 포함하는 코팅된 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 세트의 비산화성 나노입자들 및 제2 세트의 비산화성 나노입자들은 실리카 나노입자들인 코팅된 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 단량체 단위들의 적어도 95%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 코팅된 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 20 nm 내지 75 nm인 코팅된 물품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 40 nm 내지 75 nm인 코팅된 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 40 nm 내지 120 nm인 코팅된 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 세트의 나노입자들을 포함하며, 제2 세트의 나노입자들은 평균 직경이 15 nm 미만인 코팅된 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 세트의 나노입자들을 포함하며, 제2 세트의 나노입자들은 평균 직경이 10 nm 미만인 코팅된 물품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 내의 단량체 단위는 아크릴레이트, 이타코네이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 및 그의 상응하는 공액 산 중 하나 이상으로부터 선택되는 코팅된 물품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 +2의 양전하를 갖는 하나 이상의 금속 양이온을 포함하며, 하나 이상의 금속 양이온은 주기율표의 2족 내지 16족 금속의 양이온들로부터 선택되는 코팅된 물품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Zr^{+4} , Ce^{+3} 및 Ce^{+4} 로부터 선택되는 하나 이상의 금속 양이온을 포함하는 코팅된 물품.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 pKa가 3.5 이하인 코팅된 물품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 아세트산, 옥살산, 타르타르산, 시트르산, H_2SO_3 , H_3PO_4 , CF_3CO_2H , HCl , HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , 및 CH_3SO_2OH 로부터 선택되는 코팅된 물품.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , 및 H_3PO_4 로부터 선택되는 코팅된 물품.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 건조 코팅의 평균 표면 조도(surface roughness)는 5 마이크로미터 \times 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 5 nm 내지 100 nm인 코팅된 물품.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 건조 코팅의 평균 표면 조도는 5 마이크로미터 \times 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 5 nm 내지 75 nm인 코팅된 물품.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 유리로 제조된 코팅된 물품.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 재료로 제조된 코팅된 물품.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 건조 코팅은 평균 두께가 2 내지 75 nm인 코팅된 물품.

청구항 20

수성 조성물을 포함하며, 수성 조성물은

평균 직경이 20 nm 내지 120 nm인 제1 세트의 비산화성 나노입자들;

평균 직경이 20 nm 미만인 선택적인 제2 세트의 비산화성 나노입자들;

단량체 단위들을 포함하는 중합체 -

단량체 단위들의 적어도 90%는 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함함 -;

적어도 +2의 양전하를 갖는 선택적인 금속 양이온;

선택적인 비중합체 산을 포함하는 오염방지(anti-soiling) 코팅 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 제1 세트의 비산화성 나노입자들 및 제2 세트의 비산화성 나노입자들은 실리카 나노입자들인 오염방지 코팅 조성물.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 중합체 단량체 단위들의 적어도 95%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 오염방지 코팅 조성물.

청구항 23

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 20 nm 내지 75 nm인 오염방지 코팅 조성물.

청구항 24

제20항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 40 nm 내지 75 nm인 오염방지 코팅 조성물.

청구항 25

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 40 nm 내지 120 nm인 오염방지 코팅 조성물.

청구항 26

제20항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 세트의 나노입자들을 포함하며, 제2 세트의 나노입자들은 평균 직경이 15 nm 미만인 오염방지 코팅 조성물.

청구항 27

제20항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 세트의 나노입자들을 포함하며, 제2 세트의 나노입자들은 평균 직경이 10 nm 미만인 오염방지 코팅 조성물.

청구항 28

제20항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 내의 단량체 단위는 아크릴레이트, 이타코네이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 및 그의 상응하는 공액 산 중 하나 이상으로부터 선택되는 오염방지 코팅 조성물.

청구항 29

제20항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 +2의 양전하를 갖는 하나 이상의 금속 양이온이 주기율표의 2족 내지 16족 금속의 양이온들로부터 선택되는 오염방지 코팅 조성물.

청구항 30

제20항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Zr^{+4} , Ce^{+3} 및 Ce^{+4} 로부터 선택되는 하나 이상의 금속 양이온을 포함하는 오염방지 코팅 조성물.

청구항 31

제20항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 pKa가 3.5 이하인 오염방지 코팅 조성물.

청구항 32

제20항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 아세트산, 옥살산, 타르타르산, 시트르산, H_2SO_3 , H_3PO_4 , CF_3CO_2H , HCl , HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , 및 CH_3SO_2OH 로부터 선택되는 오염방지 코팅 조성물.

청구항 33

제20항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 HCl, HNO₃, H₂SO₄, 및 H₃PO₄로부터 선택되는 오염방지 코팅 조성물.

청구항 34

제20항 내지 제33항 중 어느 한 항에 따른 오염방지 코팅 조성물의 건조된 코팅을 포함하는 코팅된 물품.

청구항 35

제20항 내지 제33항 중 어느 한 항에 따른 오염방지 코팅 조성물의 건조된 코팅을 포함하는 코팅된 물품으로서, 유리 및 중합체 재료로부터 선택되는 재료로 제조되는 코팅된 물품.

청구항 36

기재 상에 코팅을 형성하는 방법으로서,

기재에 수성 코팅 조성물을 적용하는 단계 -

수성 코팅 조성물은 수성 분산물을 포함하며, 수성 분산물은

평균 직경이 20 nm 내지 120 nm인 제1 세트의 비산화성 나노입자들;

평균 직경이 20 nm 미만인 선택적인 제2 세트의 비산화성 나노입자들;

단량체 단위들을 포함하는 중합체 -

단량체 단위들의 적어도 90%는 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함함 -;

적어도 +2의 양전하를 갖는 선택적인 금속 양이온;

선택적인 비중합체 산을 포함함 -;

필요하다면, 코팅 조성물의 두께를 약 0.25 내지 약 4 마이크로미터로 감소시키는 단계; 및

물의 적어도 일부분을 증발시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 제1 세트의 비산화성 나노입자들 및 제2 세트의 비산화성 나노입자들은 실리카 나노입자들인 방법.

청구항 38

제36항 또는 제37항에 있어서, 중합체 단량체 단위들의 적어도 95%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 방법.

청구항 39

제36항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 20 nm 내지 75 nm인 방법.

청구항 40

제36항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 40 nm 내지 75 nm인 방법.

청구항 41

제36항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 세트의 나노입자들은 평균 직경이 40 nm 내지 120 nm인 방법.

청구항 42

제36항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 세트의 나노입자들을 포함하며, 제2 세트의 나노입자들은 평균 직경이 15 nm 미만인 방법.

청구항 43

제36항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 세트의 나노입자들을 포함하며, 제2 세트의 나노입자들은 평균 직경이 10 nm 미만인 방법.

청구항 44

제36항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 내의 단량체 단위는 아크릴레이트, 이타코네이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 및 그의 상응하는 공액 산 중 하나 이상으로부터 선택되는 방법.

청구항 45

제36항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 +2의 양전하를 갖는 하나 이상의 금속 양이온을 포함하며, 하나 이상의 금속 양이온은 주기율표의 2족 내지 16족 금속의 양이온들로부터 선택되는 방법.

청구항 46

제36항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Zr^{+4} , Ce^{+3} 및 Ce^{+4} 로부터 선택되는 하나 이상의 금속 양이온을 포함하는 방법.

청구항 47

제36항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 pKa가 3.5 이하인 방법.

청구항 48

제36항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 아세트산, 옥살산, 타르타르산, 시트르산, H_2SO_3 , H_3PO_4 , CF_3CO_2H , HCl , HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , 및 CH_3SO_2OH 로부터 선택되는 방법.

청구항 49

제36항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합체 산은 HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , 및 H_3PO_4 로부터 선택되는 방법.

청구항 50

제36항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 필요하다면, 코팅을 건조시키는 단계를 추가로 포함하며, 건조된 코팅의 평균 표면 조도는 5 마이크로미터 \times 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 5 nm 내지 100 nm인 방법.

청구항 51

제36항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 필요하다면, 코팅을 건조시키는 단계를 추가로 포함하며, 건조된 코팅의 평균 표면 조도는 5 마이크로미터 \times 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 5 nm 내지 75 nm인 방법.

청구항 52

제36항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 기재는 유리로 제조되는 방법.

청구항 53

제36항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 기재는 중합체 재료로 제조되는 방법.

청구항 54

제36항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 필요하다면, 코팅을 건조시키는 단계를 추가로 포함하며, 건조된 코팅은 평균 두께가 2 내지 75 nm인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 나노입자 및 카르복실산 기 또는 그의 염을 포함하는 소정의 중합체를 포함하는 코팅 조성물이 제공된다. 물품에 적용되는 경우, 코팅은 건조 먼지(dry dust) 및 습윤 오염물(wet soil) 둘 모두에 의한 오염에 대해 저항성을 나타낸다. 코팅된 물품 및 코팅의 적용 방법이 또한 본 명세서에 기재된다.

배경 기술

[0002] 재생가능 에너지는 태양광, 바람, 비, 조류(tide), 및 지열과 같은, 보충될 수 있는 천연 자원으로부터 유래된 에너지이다. 재생가능 에너지에 대한 요구가 기술의 발전 및 세계 인구의 증가에 따라 크게 증가하고 있다. 오늘날, 화석 연료가 에너지 소비의 대부분을 공급하지만, 이들 연료는 재생가능하지 않다. 이들 화석 연료에 대한 세계적인 의존은 그의 고갈에 관한 증가된 우려뿐만 아니라, 이들 연료를 연소시키는 것으로부터 기인하는 배출물과 관련된 환경적 우려를 갖는다. 이들 우려의 결과로서, 전세계의 국가들은 대규모 재생가능 에너지 자원 및 소규모 재생가능 에너지 자원 둘 모두를 개발하기 위한 계획을 수립하고 있다. 오늘날 유망한 에너지 자원 중 하나가 태양광이다. 세계적으로, 수백만의 가정이 현재 태양광 에너지 발전으로부터 전력을 획득한다. 태양광 발전(solar power)에 대한 증가하는 요구는 이들 응용에 대한 조건들을 충족시킬 수 있는 장치 및 재료에 대한 증가하는 요구를 수반한다.

[0003] 광학 구성요소, 예컨대 사용 시에 광을 투과, 흡수 또는 반사하는 것들의 유리 표면("광학 표면")의 성능은 광학 표면이 오염되게 된다면/될 때 감소된다. 오염은 일반적으로 광 투과율을 감소시키고/시키거나, 흡수를 증가시키고/시키거나, 광-산란을 증가시킨다. 이는 끊임없는 실외 노출에 처해지는 광학 표면의 경우에 특히 문제가 된다. 그러한 광학 표면의 예에는, 광기전(PV) 모듈의 태양-대면(sun-facing) 유리 표면; 미러의 기능성, 태양광의 동시 집중과 함께 또는 이것 없이, 입사하는 태양광을 수집 디바이스 또는 PV 모듈로 지향시키는 것인 태양 에너지 발생 시스템에 사용되는 미러의 유리 표면; 유리 렌즈(예를 들어, 프레넬(Fresnel) 렌즈) 및 건축용 유리 글레이징(예를 들어, 창문)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 응용에서, 유리 기체는 유리 층 및 금속 층을 포함한다. 높은 정반사율 또는 총 반구 반사율을 갖는 미러가 소정의 태양 에너지 발생 시스템에서 사용될 수 있으며, 그러한 미러는 심지어 소량의 오염에 의해서도 성능의 열화에 특히 취약하다.

[0004] 많은 태양광 발전 시스템이 낮은 상대 습도의 기간을 갖는 건조 지역에 설치되는데, 여기서는 먼지 축적이 특히 문제가 된다. 본 발명자들은 먼지 축적에 대해 저항성을 제공하는 코팅 조성물 및 적용 방법을 이전에 개발한 적이 있다(예를 들어, PCT 출원 PCT/US2013/049300호 및 PCT 출원 PCT/US2015/014161호). 그러나, PV 어레이 또는 CSP 시스템이 설치된 다른 지역에서는 그리고 심지어는 일부 사막 지역에서는, 물의 존재에 기인하거나 그에 의해 영향을 받는 다른 오염 메커니즘, 예를 들어 계절적으로 습한 기간, 약한 비 및/또는 약하거나 심한 응결 동안 형성되는 오염물-물 슬러리(soil-water slurry)로부터의 오염이 있다. 본 명세서에 개시된 조성물은 물의 존재로 인해 일어나는 오염 메커니즘에 대한 개선된 저항성을 제공한다. 물을 용이하게 떨어뜨릴 다른 코팅 조성물이 개발되어 있지만, 이것은 먼지 축적의 문제에 대처하지 못하고, 일반적으로, 오염이, 예를 들어 물의 존재 하에서 일어나는 제한된 조건 하에서만 유용하고, 이것은 오염물을 아주 거의 함유하지 않는 오염물-물 슬러리로부터의 오염에 저항하는 데 있어서 통상 가장 효과적이다. 따라서, 건조 먼지로 인한 오염의 감소 및 오염물 및 물의 배합물의 존재 하에서 일어나는 오염의 감소를 달성할 개선된 코팅에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 일부 실시 형태를 "바람직한", 또는 "더 바람직한" 것으로 언급할 수 있거나, 또는 일부 실시 형태가 다른 실시 형태에 비하여 소정의 경우에 바람직할 수 있음을 나타내는 다른 표현을 사용할 수 있다. 그러한 유형의 선호의 개시는, 소정의 상황 하에서 다른 실시 형태보다 더 우수하게 수행될 수 있는 일부 실시 형태에 대해 독자에 대한 지침으로서의 역할을 하고자 하지만, 덜 바람직한 실시 형태를 본 발명의 범주로부터 배제하고자 하지는 않는다.

[0006] 본 발명의 발명자들은, 많은 실외 지역에서, 부유(air-borne) 먼지의 축적, 및 물 및 오염물이 다양한 양으로 존재하고 배합되어 있는 다수의 메커니즘으로부터 발생하는 오염, 및 이들의 조합을 포함한 사건들의 조합으로부터 오염이 발생된다는 것을 인식하였다.

[0007] 본 출원의 발명자들은, 부유 먼지의 축적에 기인하든, 물 및 오염물의 존재 하에서 일어나는 오염에 기인하든, 이들의 어떠한 조합에 기인하든 간에 광학 표면이 오염되는 경우, 그 표면의 성능이 감소된다는 것을 인식하였다. 본 발명의 발명자들은 일정 기간에 걸쳐 광학 표면 상에 축적되는 오염의 양을 감소시키는 추가의 코팅 조성물 및 적용 방법을 알아내었다.

- [0008] 오염은 태양 에너지 발생 디바이스의 감소된 성능 및/또는 효율을 초래할 수 있다. 감소된 성능 및/또는 효율은 감소된 에너지 발생을 초래할 수 있다. 본 발명의 발명자들은, 태양 디바이스가 유효 기간(useful period of time) 동안 실외에 설치되는 경우, 그러한 디바이스에 의해 발생하는 에너지의 양을 유지하거나 증가시키는 코팅 조성물 및 적용 방법을 알아내었다.
- [0009] 본 발명의 발명자들은 많은 경우에 태양 에너지 발생 디바이스의 소유자 또는 조작자가, 수반되는 시간 및 비용 뿐만 아니라 일부 지역에서는 세정을 위한 물의 부족으로 인해, 광학 표면으로부터 오염물을 제거하기를 원하지 않는다는 것을 인식하였다. 그러나, 이들은 자연적으로 발생하는 사건, 예컨대 약한 강우에 의해 달성될 수 있는 우연한 세정을 환영한다. 태양 에너지 발생 디바이스의 개선된 성능에 더하여, 소유자 또는 조작자는 또한 시각적 검사 시에 청정하게 보이는 디바이스를 선호할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 발명자들은 광학 구성요소가 환경적으로 민감한 지역에 설치될 수 있고/있거나, 환경을 보호하는 데 특히 관심있는 사람에 의해 작동될 수 있고/있거나, 환경상, 건강상, 그리고 안전상의 다양한 요건을 충족시키는 데 필요할 수 있음을 인식하였다. 환경상, 건강상, 그리고 안전상의 요건은 충족시키기가 점점 더 어려워지고 있으며, 용매, 계면활성제, 습윤제, 레벨링제(leveling agent), 또는 균일한 펼처짐(spreading)과 같은 유리한 코팅 특성을 달성하기 위해 전형적으로 사용되는 다른 첨가제를 거의 또는 심지어는 전혀 함유하지 않는 코팅 조성물에 대한 필요성이 있다. 게다가, 코팅 조성물은 유효 기간 동안 오염물의 축적에 저항하고, 의도적이든(시스템 조작자에 의해) 우연이든(예를 들어, 비) 간에 일어날 수 있는 어떠한 세정의 영향도 견딜 수 있는 코팅된 표면을 제공해야 한다.
- [0011] 본 발명의 발명자들은 코팅 조성물 및 방법에 대해 하기의 추가의 원하는 특성을 인식하였다. 코팅은 광학 표면에 내구적으로 부착되는 것이 바람직하다. 코팅 방법은 바람직하게는 다양한 실외 상황에서 사용하기에 적합하고, 대형, 중량 또는 정교한 장비, 공정 제어 또는 고도로 숙련된 작업자를 필요로 하지 않아야 한다. 예를 들어 프레임, 지지 구조물, 랙킹(racking), 구조적 요소, 실런트, 코킹(caulking), 페인팅된 표면, 사이닝(signing) 등과 같은 광학 표면에 인접한 장비 또는 재료는 코팅 조성물 및 적용 방법에 의해 손상되거나 분해되어서는 안 되는데, 이는 코팅 조성물이 인접 구성요소에 우연히 적용되고 제거되지 않았을 경우에 일어날 수 있는 바와 같다. 예를 들어, 광-활성화 산화적 재료, 및 열 또는 광활성화 산화적 촉매를 포함한, 유기 재료의 산화를 야기하는 재료는 가능하다면 배제되어야 한다. 많은 PV 어레이 또는 CSP 시스템이 설치되는 사막 지역에서는, 물이 부족하여 코팅 조성물 및/또는 적용 방법에 필요한 물의 양은 최소화되어야 한다.
- [0012] 본 발명의 발명자들은 전술된 목적의 다수 또는 전부를 동시에 달성하는 코팅 조성물 및 적용 방법을 알아내었다. 적어도 일부 실시 형태에서, 코팅된 물품의 성능 및 외관은 코팅 조성물 및 코팅 방법 중 하나 이상에 좌우될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 많은 태양 에너지 발생 디바이스가, 위도 및 기후 조건(예를 들어, 대체로 운량(cloud cover)이 아주 거의 없는 기후)의 조합으로 인해 태양 조도가 높은 지역에 설치된다. 또한, 실용-규모 태양 에너지 시설의 경우, 다량의 부지가 필요하다. 따라서, 많은 태양 에너지 시스템은 유리하게는 고온 건조 기후에, 그리고 특히 사막에 설치된다. 태양 에너지 시스템에 의해 생성되는 에너지의 양은 오염물이 축적됨에 따라 감소되며, 그 결과 원래 설치된 청정한 태양 에너지 시스템에 대해 약 5% 내지 약 40%가 손실된다. 또한, 건물의 창문 상에의 오염물 축적을 방지해야 할 필요성이 있다. 창문을 청정하게 하는 것은 시간-소모적이고 비용이 많이 들며, 일부 지역에서는 이러한 목적을 위한 물이 부족할 수 있다.
- [0014] 사막 지역은, 특히 뜨거운 낮 동안에, 20% 상대 습도만큼이나 낮거나 또는 심지어는 5% 상대 습도만큼이나 낮은, 매우 낮은 상대 습도의 기간을 가질 수 있고, 건조 먼지의 축적은 이러한 조건 하에서 특히 문제이다. 특히, 건조 지역에서 실외에 설치된 광학 구성요소의 유리 표면은, 특히 낮은 상대 습도 기간 동안 건조 먼지를 축적시킨다. 이러한 먼지 또는 오염물은 광학 구성요소의 성능을 상당히 감소시킬 수 있다. 부유 먼지의 조성, 그것이 유리 표면에 끌어당겨져 거기에 부착되는 메커니즘, 및 성능에 대한 이러한 먼지의 영향은 다른 유형의 오염, 예컨대 물의 존재 하에서 일어나는 오염과는 상당히 상이한 것 같다. 대부분의 부유 먼지 입자는 매우 작으며, 전형적으로 직경이 5 마이크로미터 미만이고(또는, 구형이 아닌 경우, 그의 최대 크기가 5 마이크로미터 미만이고), 종종 직경이 1 마이크로미터 미만이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명자들은 표면에 대한 그러한 작은 입자의 부착이 표면 상의 토포그래픽 특징부(topographical feature), 특히 조도(roughness)에 좌우되는 것으로 여긴다. 이는, 그러한 특징부가 먼지 입자의 치수와 유사한 치수인, 예를 들어

먼지 입자의 크기의 약 1% 내지 약 100%의 치수를 갖는다면 그러할 수 있는데, 반데르 발스 힘에 기인할 수 있는 것과 같은 접착력이 입자와 거친 표면 사이의 감소된 접촉 면적으로 인해 감소되게 된다.

[0015] 그러나, 대부분의 사막 지역은 또한 더 높은 상대 습도 및 일일 온도 변동의 기간을 겪는데, 이러한 기간은 태양 광학 표면 상에의 물의 응결로 이어질 수 있다. 추가적으로, 대부분의 사막 지역은 전형적인 연간 주기(annual cycle)의 적어도 일부분 동안 적어도 소량의 강우를 전형적으로 겪으며; 실제로, 칠레의 아타카마 사막(Atacama Desert)의 일부 부분에서와 같이, 단지 지구 상의 가장 건조한 장소에서만 강우가 결코 기록된 바가 없다. 따라서, 대부분의 사막 지역을 포함한 대부분의 지역에서는, 계절적으로 습한 기간, 약한 비 및/또는 약하거나 심한 응결로 인해 물-매개 오염 성분이 또한 존재한다.

[0016] 물-매개 오염의 몇 가지 양상이 있다. 물-매개 오염의 한 가지 양상은, 이미 부유하거나 또는 다른 어떠한 오염물이 상부에 있는 표면 상에 물이 떨어지거나 응결됨으로써, 또는 수적(water droplet)이 먼지가 많은 공기를 통해 떨어져서 표면 상에 떨어짐에 따라 오염물이 수적에 의해 포획됨으로써, 또는 수적이 표면 상에 체류하고 부유 먼지가 통과하고 포획됨에 따라 오염물이 수적에 의해 포획됨으로써, 오염물 현탁액 또는 물 및 오염물의 슬러리가 생성될 수 있다는 것이다. 이들 조합에 대한 다른 변동이 있지만, 최종 결과는 물 대 오염물의 다양한 비율의 슬러리이다. 이러한 물-오염물 슬러리는, 초기 충돌 시에 또는 충격으로 인해 유동하는 동안에 광학 구성요소의 표면 위로 이동할 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명자들은 이러한 물-오염물 슬러리가 표면 위로 이동함에 따라, 입자가 전단력을 겪을 것이며, 전단-농화(shear-thickening)가 일어날 수 있어서, 농축 또는 압축된 오염물의 영역을 초래하는 것으로 여긴다. 대안적으로, 물은 물-오염물 슬러리로부터 증발되어, 다시 농축 또는 압축된 오염물의 부분을 남길 수 있다. 이들 메커니즘에 의해 생성된 농축 또는 압축된 오염물은 의외로 제거하기가 어려울 수 있는데; 형성 직후에, 심지어는 건조되지 않은 상태에서도, 이후의 강우의 작용에 의해 또는 청정한 물로의 행균과 같은 온화한 방법으로 제거하는 것이 어렵거나 불가능할 수 있다. 기계적 작용(문지름(scrubbing))은 바람직하지 않지만, 농축 또는 압축된 오염물을 제거하기 위해 그것이 필요할 수 있다. 농축 또는 압축된 오염물의 겉보기 "구조적 완전성(structural integrity)"에 대한 이유가 잘 이해되어 있지는 않지만, 제거하기에 어려운 오염물, 예컨대 오염물과 물의 어떠한 조합에 노출된 많은 실외 표면 상의 물 자국(water spot), 줄무늬 흔적(streak), 또는 심지어는 오염물의 매끄러운 층을 찾는 것은 매우 혼란 일이다.

[0017] 더욱이, 압축 또는 농축된 오염물의 형성은 오염물 대 물의 비가 증가함에 따라 일어날 가능성이 더 높다. 즉, (물의 양과 비교하여) 더 많은 오염물이 오염물-물 슬러리 중에 존재함에 따라, 압축 또는 농축된 오염물이 형성될 가능성이 더 높고, (물의 양과 비교하여) 더 적은 오염물이 오염물-물 슬러리 중에 존재할 때, 압축 또는 농축된 오염물이 형성될 가능성은 더 적다. 빈번하게, 전형적으로는 매일 심한 비가 내리는 지역에서는, 그리고 결과로서 표면 상에 형성될 수 있는 슬러리에서의 오염물 대 물의 비가 매우 낮은 경우에는, 건조 먼지 또는 물-오염물 슬러리로 인한 오염이 큰 문제가 되지 않는 것으로 때때로 관찰된다. 그러나, 전세계의 대부분의 지역에서는, 오염물-물 슬러리가, 표면 상에 압축 또는 농축된 오염물을 가져오는 오염물-대-물 비로 형성되고, 이어서 이러한 오염물이 기계적 작용을 제외하고는 제거하기가 어려울 수 있을 때가 연간 주기 동안 일부 시기에 있을 것이다. 추가적으로, (농축 또는 압축된 오염물의 형성을 최소화하기 위하여) 물이 존재하는 경우에는 언제든지 더 낮은 오염물-물 비를 달성하는 것이 유리하기 때문에, 물이 거의 또는 전혀 없는 기간 동안 건조 먼지의 축적을 최소화하여, 건기(dry season) 동안 오염으로 인한 손실을 감소시키고 또한 동시에, 예를 들어 약한 비가 올 때 존재할 수 있는 물의 양으로 인해 오염물-대-물의 비를 감소시키도록 하는 것이 바람직하다.

[0018] 당업자는, 전술된 상황들 중에는, 표면 상에의 물-오염물 슬러리의 형성을 방지하는 것이 불가능하고, 또한 이들 슬러리 중 일부를 건조로부터 방지하는 것이 불가능한 소정의 상황이 있음을 인식할 것이다. 따라서, 표면에 코팅을 적용함으로써 건조 먼지의 축적을 최소화하는 것이 유리하지만, 그러한 코팅은 물-오염물 슬러리로부터 발생될 수 있는 농축 또는 압축된 오염물의 용이한 제거, 예컨대 기계적 작용 없이 행균에 의하거나 온화한 경우에 의한 농축 또는 압축된 오염물의 제거를 위한 개선된 수단을 추가적으로 제공하는 것이 또한 필요하다.

[0019] 건조 먼지의 축적을 감소시키고/시키거나, 오염물-물 슬러리로부터의 압축 또는 농축된 오염물의 형성을 감소시키고/시키거나, 약한 비 또는 응축에 의한 우연한 세정을 포함하여, 기계적 작용의 사용 없이 물의 존재 하에서의 농축 또는 압축된 오염물의 제거를 향상시키도록 기능하는 코팅이 오염방지(anti-soiling) 특성을 갖는 것으로 고려된다. 전세계의 상이한 지역에서는, 기후 및 날씨 패턴이 다양하기 때문에, 상이한 비율로, 건조 먼지의 축적을 감소시키고/시키거나, 오염물-물 슬러리로부터의 압축 또는 농축된 오염물의 형성을 감소시키고/시키거나, 기계적 작용의 사용 없이 물의 존재 하에서의 농축 또는 압축된 오염물의 제거를 향상시키는 코팅을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 즉, 한 지역에서는, 유용한 코팅이 건조 먼지 축적의 매우 높은 감소 및 물의 존

재 하에서의 농축 또는 압축된 오염물의 중간 제거를 제공하도록 최적화될 수 있으며, 한편 다른 지역에서는 유용한 코팅이 건조 먼지 축적의 중간 감소 및 물의 존재 하에서의 농축 또는 압축된 오염물의 높은 제거를 제공할 수 있다. 코팅 속성의 다양한 조합이 다양한 지역에서 유용할 수 있으며, 이는 본 발명의 범주 내에 있다.

[0020] 태양 에너지 발생 시스템에서의 그리고 창문 상의 많은 광학 표면은 특수한 특성을 갖도록 설계되어 왔는데, 이러한 특수한 특성은 성능(투과율, 흡수율, 반사율, 탁도(haze), 산란/확산 등) 또는 미관(색상, 반사율 등)과 관련될 수 있다. 종종, 이들 특성은, 최종 시스템 또는 구조물 내로 포함시키거나 설치하기 전에, 제조 단계의 일부로서 유리에서 제공된다. 바람직하게는, 설치된 시스템 또는 구조물에 적용되는 코팅은 이들 성능 또는 미적 특성을 변화시키지 않는다. 결과적으로, 적어도 일부 실시 형태에서는, 최종의 건조 코팅이 매우 얇은(예를 들어, 약 50 nm 미만인) 것이 바람직하다. 예를 들어, 125 nm의 코팅은 투과성이고 유리 표면에 대해 반사방지 거동을 제공할 수 있지만, 반사율의 이러한 감소는, 유리의 의도된 기능 또는 외관을 위해 소정량의 반사율이 그 안에 설계되었다면, 일부 실시 형태에서는 바람직하지 않을 수 있다. 더욱이, 낮은 시야각에서, 125 nm의 코팅은 입사광에 대해 더 긴 유효 경로 길이를 갖고 자주색 또는 청색의 외관을 제공할 것이다. 100 nm, 또는 심지어 75 nm의 코팅은, 특히 저각도에서 관찰될 때, 시각적 효과를 제공할 수 있다. 두께가 약 50 nm 미만인 코팅은 전형적으로 그러한 시각적 효과를 생성하지 않을 것이며, 즉, 그것은 비가시적일 것이다. 그럼에도 불구하고, 당업자는 오염방지 코팅의 원하는 특성이 특정 용도에 좌우될 것이고 본 발명에 따른 코팅의 두께가 필요에 따라 조정될 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 50 nm 초과 두께는 상황이 그러한 두께를 허용하는 경우 여전히 본 발명의 범주 내에 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비가시적"은 코팅이 평균적인 사람 눈으로 검출될 수 있는 어떠한 유의한 광학 효과도 야기하지 않을 것임을 의미한다. 소정의 표면 조도가 요구되는 경우에, 본 발명자들은 원하는 표면 조도를 달성하기 위하여 평균 코팅 두께가 코팅 조성물 내의 큰 나노입자의 평균 직경의 약 2배 이하의 두께, 바람직하게는 1.5배 이하의 두께, 더 바람직하게는 1배 이하의 두께, 더욱 더 바람직하게는 0.75배 이하의 두께여야 한다고 여긴다.

[0021] 예시적인 실시 형태

[0022] 본 발명은 액체 코팅 조성물을 제공하며, 본 액체 코팅 조성물은 평균 직경이 20 내지 120 nm인 제1 세트의 비산화성 나노입자들(이하, 큰 나노입자들로 지칭됨), 선택적으로, 평균 직경이 20 nm 미만인 제2 세트의 비산화성 나노입자들(이하, 작은 나노입자들로 지칭됨), 단량체 단위들의 적어도 90%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산(conjugate acid)을 포함하는 중합체, 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온, 및 선택적으로, 비중합체 산(non-polymeric acid)의 수성 분산물을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 비중합체 산은 pK_a 가 3.5 이하이다. 바람직한 실시 형태에서, 제1 세트 및 제2 세트의 비산화성 나노입자들은 실리카 나노입자이다.

[0023] 바람직하게는, 중합체 내의 단량체 단위들의 적어도 95%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 중합체 내의 단량체 단위들의 적어도 99%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함한다.

[0024] 큰 나노입자들은 평균 직경이 20 내지 120 nm, 바람직하게는 20 내지 75 nm이거나, 또는 다른 실시 형태에서는 바람직하게는 40 내지 120 nm, 또는 다른 실시 형태에서는 바람직하게는 40 내지 75 nm이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명자들은 큰 나노입자들은 특정 표면 조도를 갖는 건조된 코팅을 생성하는 것으로 여긴다. 선택적인 작은 나노입자들은 평균 직경이 20 nm 미만, 바람직하게는 10 nm 미만이다. 작은 직경 때문에, 작은 나노입자들은 매우 큰 양의 표면적을 갖고, 표면에 있는 원자들은 매우 반응성이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명자들은 작은 나노입자들이 기재에 대해 그리고 다른 나노입자들(큰 나노입자 및 작은 나노입자 둘 모두)에 대해 화학 결합을 형성하기에 충분히 반응성인 것으로 여긴다. 다른 실시 형태에서, 액체 코팅 조성물은 선택적으로 나노입자들의 바이모달(bimodal) 분포를 함유하는데, 이때 작은 나노입자들은 바람직한 반응성을 제공하도록 선택되고 큰 나노입자들은 바람직한 표면 조도를 제공하도록 선택된다.

[0025] 큰 나노입자들은, 선택된 기재에 대한 조성물의 코팅성을 해롭게 감소시키지 않고 가시적인 광학 효과를 생성하지 않는 양으로 코팅 조성물 내에 포함된다. 본 발명자들은 큰 나노입자들은, 기재 상의 건조된 코팅의 두께와 조합하여, 평균 표면 조도가 5 마이크로미터 x 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 5 nm 내지 100 nm인 코팅 표면을 생성하는 것으로 여긴다.

[0026] 액체 코팅 조성물은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 제1 세트의 나노입자들(큰 나노입자들)을 함유할 수 있다. 액체 코팅 조성물은 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%의 선택적인 제2 세트의 나노입자들(작은 나노입자들)을 함유할 수 있다. 제1 세트의 나노

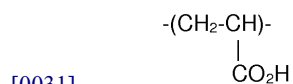
입자들 및 제2 세트의 나노입자들 둘 모두가 사용되는 경우, 중량 기준으로서의 제1 세트 대 제2 세트의 양은 0.2:99.8 내지 99.8:0.2의 비, 바람직하게는 1:9 내지 9:1의 비의 범위일 수 있다.

[0027] 소정 실시 형태에서, 비산화성 재료, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 다른 금속 산화물 또는 천연 발생 광물을 포함하는 나노입자들이 사용될 수 있다. 산화적 분해를 위한 촉매 또는 광촉매로서 기능할 수 있는 나노입자들은, 그들이 코팅 액체 및/또는 코팅된 물품 내의 중합체의 허용 불가능한 분해를 야기한다면, 본 발명의 실시예에 적합하지 않다.

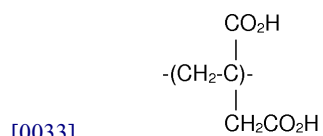
[0028] 소정 실시 형태에서, 중합체 내의 단량체 단위들의 적어도 90%는 적어도 하나의 카르복실레이트 기 - 반대 이온 (양이온), 예컨대 리튬, 나트륨, 또는 칼륨과 함께 존재함 -, 또는 공액 카르복실산(즉, 양성자화된 카르복실레이트 기)을 포함한다. 중합체의 설명에서 사용되는 바와 같이, "90%"는 중합체의 총 중량의 90 중량%를 의미한다. 바람직하게는, 중합체 내의 단량체 단위들의 95%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 중합체 내의 단량체 단위들의 적어도 99%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함한다.

[0029] 액체 코팅 조성물이 pK_a가 3.5 이하인 비중합체 산을 함유하는 경우, 중합체 상의 카르복실레이트 기들 중 일부 또는 전부는 양성자화될, 즉 상응하는 음이온의 공액 산으로서 발견될 가능성이 높으며, 이때 비율은 다양한 카르복실레이트 기 및 산의 양에 좌우된다. 바람직하게는, 중합체 골격은 탄소 및 수소를 포함한다. 적합한 중합체의 예에는 폴리(아크릴산, 카르복실레이트 염으로서), 폴리(아크릴산, 나트륨 염), 폴리(아크릴산, 리튬 염), 폴리(아크릴산, 칼륨 염), 폴리(아크릴산), 폴리(아크릴산)의 공액 염기, 반대이온 및 산성 단위들의 임의의 조합, 폴리(이타콘산, 카르복실레이트 염으로서), 폴리(이타콘산, 리튬 염), 폴리(이타콘산, 나트륨 염), 폴리(이타콘산, 칼륨 염), 폴리(이타콘산), 폴리(이타콘산)의 공액 염기, 반대이온 및 산성 단위들의 임의의 조합, 약 99%의 아크릴산과 1%의 이타콘산 내지 약 1%의 아크릴산과 99% 이타콘산 범위의 비율의 아크릴산과 이타콘산의 공중합체 및 모든 조합의 그들의 공액 염기의 리튬, 나트륨 및 칼륨 염, 폴리(베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산, 카르복실레이트 염으로서), 폴리(베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산, 리튬 염), 폴리(베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산, 나트륨 염), 폴리(베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산, 칼륨 염), 폴리(베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산), 폴리(베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산)의 공액 염기, 반대이온 및 산성 단위들의 임의의 조합, 약 99%의 아크릴산과 1%의 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산 내지 약 1%의 아크릴산과 99%의 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산 범위의 비율의 아크릴산과 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 산의 공중합체 및 모든 조합의 그들의 공액 염기의 리튬, 나트륨 및 칼륨 염, 및 당업자에게 명백한 바와 같은 다른 조합이 포함된다. 소정 실시 형태에서, 코팅 액체의 pH에 따라, 양성자화된 카르복실산 기와 음이온성 카르복실레이트 기의 조합이 존재할 수 있다. 다른 단량체들은 메타크릴산 및 그의 공액 염기를 포함한다. 상기 중합체들 중 임의의 것의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 최대 약 10%의 다른 단량체 단위들, 예를 들어 아크릴산의 에스테르 또는 메타크릴산의 에스테르를 함유하는 상기 중합체 조성물들 중 임의의 것이 본 발명의 범주 내에 있다. 바람직하게는, 중합체는 최대 5%의 다른 단량체 단위들을 함유할 수 있으며, 더 바람직하게는, 중합체는 최대 1%의 다른 단량체 단위들을 함유할 수 있다. 의외로, 소정 실시 형태에서, 비교예로서, 10 중량%의 베타-메톡시에틸 아크릴레이트 공단량체를 함유하는 중합체인, 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 함유하지 않는, 10%만큼이나 적은 다른 단량체 단위들을 포함하는 중합체 또는 공중합체는 오염방지 조성물 내로 혼입될 경우 효과적이지 않다.

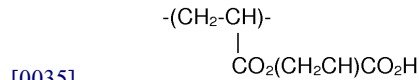
[0030] "단량체 단위"는 하나의 개별 분자(단량체)로부터 유도되어 다른 개별 분자들(단량체들)과 조합되어 중합체를 형성한, 중합체 내의 하나의 단위를 의미하며, 예를 들어 하기에 나타난 바와 같은 아크릴산으로부터 유도된 중합체 단위:



[0032] 하기에 나타난 바와 같은 이타콘산으로부터 유도된 중합체 단위:



[0034] 또는 하기에 나타낸 바와 같은 베타-카르복시에틸 아크릴레이트로부터 유도된 중합체 단위:



[0036] 또는 이들 산의 공액 염기이다. 당업자는 중합 단계에서 상이한 단량체들을 이용하고 그들을 후속 화학 단계에서 본 발명의 범주 내에 있는 중합체 단위들로 전환시키는 것이 가능할 수 있음을, 예를 들어 중합 단계에서 메틸 아크릴레이트를 이용하고 후속으로 중합체 내의 메틸 에스테르 기들 중 일부 또는 전부를 카르복실산 기로 가수분해하는 것이 가능할 수 있음을 인식할 것이다. 그러한 실시 형태는 또한 본 발명의 범주 내에 있다.

[0037] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명자들은 본 명세서에 기재된 중합체들이 그들이 오염방지 코팅에서 효과적으로 기능할 수 있게 하는 경도 및/또는 결정성 및 물에 대한 친화성을 포함한 특성들의 특정 조합을 갖는 것으로 여긴다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 중합체는 10% 이하의 아크릴아미드 단위를 함유할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 중합체는 5% 이하의 아크릴아미드 단위를 함유하며, 바람직하게는 아크릴아미드 단위를 함유하지 않을 수 있다.

[0039] 소정 실시 형태에서, 중합체는 분자량이 1000 내지 250,000 amu, 바람직하게는 1000 내지 100,000 amu, 또는 다른 실시 형태에서는 바람직하게는 5000 내지 50,000 amu일 수 있다. 소정 실시 형태에서, 다분산성 또는 수평균 대 중량 평균 분자량의 비(M_w/M_n)는 1.0 내지 20의 범위일 수 있다.

[0040] 양성자화된 형태이고 리튬 및 나트륨 염으로서의, 다양한 분자량의 폴리(아크릴산)이 시그마-알드리치 코퍼레이션(Sigma-Aldrich Corporation)(미국 미주리주 세인트 루이스 소재) 및 폴리사이언시즈, 인크.(Polysciences, Inc.)(미국 펜실베이니아주 워링턴 소재)를 포함한 다수의 공급업체로부터 입수될 수 있다.

[0041] 액체 코팅 조성물은, 단량체 단위들의 적어도 90%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 중합체를 0.05 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10%, 더 바람직하게는 0.2 내지 5%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 2% 함유할 수 있다. 중량 기준으로서의 나노입자들(총 합계량) 대 중합체의 양은 20:1의 비 내지 1:20의 비의 범위일 수 있다.

[0042] 선택적으로, 코팅 조성물은 비중합체 산을 함유할 수 있다. 소정 실시 형태에서, 비중합체 산은 $pK_a(H_2O)$ 가 3.5 이하이다. 일 실시 형태에서, 비중합체 산은 $pK_a(H_2O)$ 가 2.5 미만이다. 일 실시 형태에서, 비중합체 산은 $pK_a(H_2O)$ 가 1 미만이다. 유용한 비중합체 산은 H_2SO_3 , H_3PO_4 , CF_3CO_2H , HCl , HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , CH_3SO_2OH , 옥살산, 타르타르산, 및 시트르산을 포함한다. 나노입자 분산물은 제조업체에 의해 공급된 그대로 염기성 pH, 즉, 7.1 이상의 pH일 수 있고, $pK_a(H_2O)$ 가 3.5 이하인 비중합체 산을 사용하여 이 분산물의 pH를 감소시키는 것이 유용할 수 있거나 $pK_a(H_2O)$ 가 3.5 이상인 비중합체 산, 예컨대 아세트산을 사용하는 것이 유용할 수 있다. 바람직한 비중합체 산은 아세트산, 시트르산, 옥살산, 타르타르산, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , 및 H_3PO_4 를 포함한다. 코팅 조성물은 5 미만, 바람직하게는 4.5 미만의 pH를 제공하기에 충분한 비중합체 산을 함유할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 코팅 조성물은 5 내지 9 범위의 pH, 바람직하게는 6 내지 8 범위의 pH를 가질 수 있다. 소정 실시 형태에서, 본 발명의 중합체의 pK_a 는 약 4.5 내지 3.8(최초의 pK_a)의 범위이며, 이에 따라 나노입자 분산물 및 선택적인 비중합체 산의 양에 대해 중합체 내의 각각의 단량체 단위의 중합체 조성 및 양이 코팅 조성물의 pH를 결정할 것이다. 일부 비중합체 산을 이용하는 나노입자 코팅 조성물은 국제 특허 출원 공개 WO 2009/140482호에 상세히 기재되어 있다.

[0043] 선택적으로, 코팅 조성물은, 다가양이온(polycation)으로도 불리는, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온을 포함할 수 있다. 이러한 다가양이온은 동일한 중합체 사슬 상의 상이한 단량체 단위들 상의 2개의 카르복실레이트 기와의 또는 상이한 중합체 사슬들 상의 2개의 카르복실레이트 기와의 이온 결합을 형성하여 이온 가교결합을 형성할 수 있다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 본 발명자들은 이온 가교결합이 물 또는 다른 용매에서의 중합체의 용해성을 감소시킬 수 있고, 물의 작용에 노출될 때, 예를 들어 가끔의 세정 또는 유지관리 작업 동안 또는 비가 오는 기간 동안 코팅된 물품의 유효 수명을 증가시킬 수 있는 것으로 여긴다.

[0044] 소정 실시 형태에서, 코팅 조성물은 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온을 포함한다. 적합한 다가양이온은, 란타늄족 및 악티늄족 계열을 포함한, 원소 주기율표의 2족 내지 16족(열)의 것들을 포함한다. 많

은 금속 양이온이 당업자에게 알려져 있고, 유용한 가교결합을 제공할 수 있지만, 소정 실시 형태에서는 인간, 수중 생물 등에게 독성을 나타내거나 유해한 것으로 알려진 금속 다가양이온, 예를 들어 Cr^{+6} , Cd^{+2} , Pb^{+2} 또는 Pb^{+4} , 사용이 규제 또는 제한되는 다가양이온, 희귀하거나 고가인 다가양이온, 예를 들어 Pt^{+2} , 기타 등등의 사용을 피하는 것이 바람직할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 중합체를 포함한 유기 재료의 분해를 위한 촉매 또는 광촉매로서 기능하거나 이것을 생성할 수 있는 금속 다가양이온, 예를 들어 Ti^{+4} 의 사용을 피하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 금속 다가양이온은, 예를 들어 Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Zr^{+4} , Ce^{+3} 및 Ce^{+4} 를 포함한다. 수용성 금속 양이온이 일부 실시 형태에서 바람직하다. 더 복잡한 분자 다가양이온, 예를 들어 이암모늄, 삼암모늄 및 이설포늄 양이온이 또한 본 발명의 중합체를 가교결합시키는 데 적합하다. 그러나, 소정의 암모늄 양이온은 오염물을 끌어당겨 유지할 수 있고, 효과적인 오염방지 코팅을 생성하지 않는 그러한 양이온은 피하는 것이 바람직할 것이다.

[0045] 금속 양이온은 전형적으로 반대이온과의 염으로서 공급되고, 적합한 반대이온은 하이드록사이드, 할라이드, 나이트레이트, 설페이트, 설토네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 카르보네이트, 카르복실레이트, 알콕사이드 등을 포함한다. 당업자에게 잘 알려진 바와 같이, 이들 염 중 다수는 염과 회합된 1개, 2개 또는 최대 9개 또는 그 이상의 물 분자 - 비정수량의 물 분자를 포함함 - 를 갖는 이른바 수화물로서 공급될 수 있고, 그러한 재료는 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적어도 +2의 전하를 갖는 금속 양이온에 대해 바람직한 반대이온은 아세테이트 음이온이다. 바람직한 염의 예에는 아연 아세테이트, 아연 아세테이트 2수화물, 구리(II) 아세테이트 1수화물, 알루미늄 아세테이트(붕산으로 안정화된 가용성 형태로서 공급됨), 수산화구리(II), 염화구리(II) 2수화물, 인산수산화구리(II), 구리(II) 메톡사이드, 염화철(III) 6수화물, 철(II) 아세테이트, 질산철(III) 9수화물, 옥살산철(III) 2수화물, 질산아연 6수화물, 황산아연 7수화물, 황산아연 1수화물, 지르코늄 아세테이트, 수산화탄산아연 1수화물, 염화아연, 칼슘 아세테이트 하이드라이드, 마그네슘 아세테이트 4수화물, 바륨 아세테이트, 세륨(III) 아세테이트 수화물, 황산세륨(IV) 및 질산알루미늄 9수화물이 포함된다. 많은 다른 염이 당업자에게 이용가능하고, 본 발명의 범주의 일부를 형성한다.

[0046] 소정 실시 형태에서, 금속 양이온이 액체 코팅 조성물 중에 존재하는 경우, 적어도 +2의 전하를 갖는 금속 양이온의 염은 0 내지 5%, 바람직하게는 0 내지 2%, 그리고 더 바람직하게는 0 내지 1 중량%의 양으로 조성물 내에 포함될 수 있다. 중량 기준으로서의 금속 양이온의 염 대 중합체의 비는 0 내지 2.0, 바람직하게는 0 내지 1.0의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 재료 및 재료의 양은, 중합체가 코팅 액체 중에 가용성인 또는 분산된 상태로 유지하고 소정 실시 형태에서는 바람직하게는 다량의 고체 또는 침전물의 형성이 피해지도록 선택된다.

[0047] 코팅 액체는 액체 상(phase)으로서 물을 포함한다. 바람직하게는, 물은 코팅의 제조에 사용되는 액체의 적어도 90%, 더 바람직하게는 적어도 95%를 구성한다. 코팅 액체는 25 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 5 중량% 이하의 유기 용매를 함유한다. 소정 실시 형태에서, 액체 코팅 조성물은 어떠한 첨가된 유기 용매도 함유하지 않는다.

[0048] 바람직하게는, 코팅 조성물은 세제, 계면활성제, 레벨링제, 착색제, 염료, 방향제, 결합제, 또는 산화제, 산화적 촉매 또는 산화적 광촉매로서 작용할 수 있는 재료를 (액체의 총 중량을 기준으로) 많아야 2 중량%, 바람직하게는 많아야 0.5 중량%, 더 바람직하게는 많아야 0.1 중량%를 포함하며, 더욱 더 바람직하게는 본질적으로 포함하지 않는다. "본질적으로 포함하지 않는다"는 것은 불순물로서 의도치 않게 존재할 수 있는 미량을 제외하고는 재료의 의도적으로 첨가된 양이 없음을 의미한다. 소정 실시 형태에서, 계면활성제 또는 세제의 첨가를 피하는 것이 바람직할 수 있는데, 이들 재료 중 일부의 사용은 오염방지 코팅으로서 기능하기보다는 오히려 오염물을 끌어당기고/당기거나 유지하는 코팅을 초래할 수 있기 때문이다. 즉, 어딘가 다른 곳에서 (세정 공정에서 오염물 및 혼입물(contaminant)을 끌어당기거나 그것에 결합하는 것이 바람직한 경우에) 세정에서의 사용을 위해 의도된 조성물에 유용한 것으로 기재되어 있을 수 있는 계면활성제 또는 세제는 본 발명의 코팅 액체 또는 코팅된 물품에서는 불리할 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물은 물, 전술된 제1 및 선택적인 제2 세트의 실리카 나노입자들, 전술된 중합체, 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온, 및 선택적으로, 비중합체 산으로 본질적으로 이루어진다.

[0049] 따라서, 일 실시 형태에서, 오염방지 코팅 조성물은 평균 직경이 20 내지 120 nm인 제1 세트의 실리카 나노입자들, 선택적으로, 평균 직경이 20 nm 미만인 제2 세트의 실리카 나노입자들, 단량체 단위들을 포함하는 중합체 - 단량체 단위들의 적어도 90%는 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함함 -, 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온, 및 선택적으로, 비중합체 산의 수성 조성물을 포함한다.

- [0050] 본 발명은 코팅을 기재에 제공하는 방법을 추가로 제공하며, 본 방법은 액체 코팅 조성물을 기재에 적용하는 단계, 선택적으로, 액체 코팅 조성물의 일부분을 제거하는 단계, 및 기재에 적용된 액체 코팅 조성물로부터 휘발성 성분을 제거하는 단계를 포함한다. 코팅 방법은 하나 이상의 액체 성분 및 하나 이상의 단계를 임의의 조합으로 포함할 수 있다. PCT 출원 PCT/US2013/049300호는 코팅 방법의 다양한 실시 형태를 기재하는데, 그러한 코팅 방법의 단계가 본 발명의 코팅 조성물의 적용에서 사용될 수 있다. PCT 출원 PCT/US2013/049300호의 원래의 청구항뿐만 아니라, 코팅 방법과 관련된 그의 개시내용도 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0051] 바람직하게는, 기재는 무기 재료, 더 바람직하게는 금속 산화물, 가장 바람직하게는 실리카를 포함한다. 특히 적합한 기재는 실리카-함유 유리, 예를 들어 소다석회 유리, 저철분 소다석회 유리, 붕규산염 유리, 및 잘 알려진 많은 다른 실리카-함유 유리이다. 대안적으로, 기재는 중합체 재료, 예컨대 필름, 시트, 성형 물품 또는 페인팅된 물품일 수 있거나, 또는 기재는 중합체 재료와 무기 재료의 조합일 수 있다.
- [0052] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 유리 기재 상에 코팅을 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 방법은 (i) 수성 코팅 조성물을 유리 기재에 적용하는 단계를 포함하며, 여기서 수성 코팅 조성물은 물, 평균 직경이 20 내지 120 nm 인 제1 세트의 비산화성 나노입자들, 선택적으로, 평균 직경이 20 nm 미만인 제2 세트의 비산화성 나노입자들, 단량체 단위들의 적어도 약 90%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 중합체, 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온, 및 선택적으로, 비중합체 산으로 본질적으로 이루어진 수성 조성물을 포함한다.
- [0053] 본 발명은 코팅된 기재 또는 물품을 추가로 제공하며, 본 코팅은 평균 직경이 20 내지 120 nm인 비산화성 나노입자들, 선택적으로, 평균 직경이 20 nm 미만인 비산화성 나노입자들, 단량체 단위들의 적어도 90%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 중합체, 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온, 및 선택적으로, 비중합체 산의 건조된 혼합물을 포함하며, 여기서 성분들은 우선적으로는 화학 결합 또는 이온 결합에 의해 함께 부분적으로 결합될 수 있다. 바람직하게는, 건조된 혼합물은 기재에 부분적으로 결합된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 기재와 건조된 코팅 사이의 결합은, 추가의 결합 성분들을 가질 필요 없이, 본 명세서에 기재된 조성물의 성분들과 기재의 표면 사이에서 일어난다. 바람직하게는, 건조된 코팅 혼합물은 평균 두께가 약 0.5 nm 내지 약 100 nm, 더 바람직하게는 약 2 nm 내지 약 75 nm 평균 두께, 더욱 더 바람직하게는 약 5 nm 내지 약 50 nm 평균 두께이다. 바람직하게는, 코팅은 평균 표면 조도가 5 마이크로미터 × 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 약 5 nm 내지 약 100 nm이다. 바람직하게는, 건조된 혼합물은 적어도 부분적으로 가교결합된다.
- [0054] 또 다른 실시 형태에서, 코팅된 물품은 건조된 코팅을 포함하며, 건조 코팅은 평균 직경이 20 내지 120 nm인 제1 세트의 실리카 나노입자들, 선택적으로, 평균 직경이 20 nm 미만인 제2 세트의 실리카 나노입자들, 단량체 단위들의 적어도 90%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 중합체, 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온, 및 선택적으로, 비중합체 산으로 본질적으로 이루어진다.
- [0055] 코팅 조성물로부터 유래되는 코팅된 기재는 친수성일 수 있다. 코팅된 기재는 표면에 적용된 수적(water drop)이 표면 상에 즉각적으로 확산될 정도로 충분히 친수성일 수 있고, 그것은 이른바 접촉각을 측정하는 것이 어렵거나 불가능할 정도로 그러한 큰 면적에 걸쳐 빠르게 확산될 수 있다. 접촉각이 거의 0도이거나 측정 불가능한 경우, 표면은 종종 "초친수성(superhydrophilic)"으로 칭해진다. 초친수성 코팅은 이전에 기재되어 왔다. 본 명세서에서의 비교예, 예를 들어 CE 101이 초친수성이다. 초친수성 표면은 건조 먼지의 축적에 저항할 수 있다. 그러나, 초친수성 특성만으로는 오염물-물 슬러리로부터 생성된 농축 또는 압축된 오염물의 용이한 제거를 제공하기에 충분하지 않다.
- [0056] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명자들은 매우 얇은 수층의 체류를 향상시키고/시키거나 표면 상에서의 매우 소량의 물의 이동성을 향상시킴으로써, 농축 또는 압축된 오염물의 더 용이한 제거를 제공할 것으로 여긴다. 수층은 단지 단층 또는 수 개의 단층들의 두께일 수 있으며, 이에 따라 공지된 분석 기법에 의해 관찰하는 것이 매우 어려울 수 있다. 따라서, 코팅의 유효성을 결정하기 위해 오염방지 성능의 기능 시험이 사용된다. 본 발명자들에 의해 개발된 하나의 기능 시험은 코팅이 건조 먼지에 의한 오염에 저항하는 능력을 측정하도록 특별히 설계된 실험실 시험이며, "건조 먼지 시험"의 수행에 대한 상세한 내용은 하기에 기재되어 있다. 본 발명자들은 또한 기계적 작용 또는 기계적 힘의 사용 없이 물이 코팅으로부터 농축 또는 압축된 오염물을 제거하는 능력을 측정하기 위한 실험실 시험을 개발하기 위해 시도해 왔지만, 성실한 노력 및 시험 방법 개발을 위한 최상의 실시에도 불구하고, 오염에 대한 물의 복잡한 영향에 대한 실험실 시험이 현실 세계의 복잡성을 포착할 수 없으며 시험 결과가 실제 오염 성능과 잘 상관되지 않는다는 것을 알았다. 그러나, 현실 세계

오염에 노출시키면서 실외에서 기능 시험이 수행될 수 있으며, 본 발명자들은 실외 오염을 측정하기 위한 정량적 방법을 개발하였는데, 이는 하기에 "실외 시험"으로 기재된다. 일반적으로, 본 발명의 코팅으로 코팅된 물품은 실외 노출의 기간 중 적어도 일부 기간 동안 건조 먼지 시험 또는 실외 시험 중 적어도 하나의 시험에서 코팅되지 않은 유리 또는 비교 제형으로 코팅된 유리보다 더 우수하게 수행한다. 바람직하게는, 본 발명의 코팅은 실외 노출의 기간 동안의 시간 중 적어도 일부에서 실외 시험에서 코팅되지 않은 유리 또는 비교 제형으로 코팅된 유리보다 더 우수하게 수행한다.

[0057] 하나의 예시적인 코팅 조성물은 평균 직경이 20 내지 120 nm인 비산화성 나노입자들 약 0.25 중량% 내지 약 5 중량%, 선택적으로, 평균 직경이 20 nm 미만인 비산화성 나노입자들 약 0.25 중량% 내지 약 5 중량%, 단량체 단위들의 적어도 90%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 중합체 약 0.1 중량% 내지 5 중량%, 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온 약 0.1% 내지 5%, 및 선택적으로, 약 pH 7.0 내지 pH 2.5의 액체를 생성하는 양으로 존재하는 비중합체 산을 포함한다. 바람직하게는, 코팅 조성물은 수성 조성물이다. 수성 연속 액체 상에는, 코팅 조성물을 제조하기 위해 사용되는 급수(water supply) 중에 불순물로서 불가피하게 존재할 수 있는 매우 소량(전형적으로 0.1% 미만, 그리고 바람직하게는 0.01% 미만)을 제외하고는, 유기 용매가 본질적으로 없을 수 있다.

[0058] 일부 실시 형태에서, 나노입자들은 공칭상 구형이다. 나노입자들은 더 큰 비구형 형상으로 집괴화될 수 있지만, 실질적인 집괴화는 바람직하지 않다.

[0059] 본 명세서에 기재된 코팅에 사용하기 위한 예시적인 구매가능한 실리카 나노입자는, 예를 들어 수성 매체 중 비다공성 구형 실리카 나노입자(졸(sol))를 포함한다. 예를 들어, 미국 메릴랜드주 콜럼비아 소재의 더블유알 그레이스 앤드 컴퍼니(WR Grace and Company)로부터의 루독스(LUDOX), 미국 매사추세츠주 애시랜드 소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.)로부터의 니아콜(NYACOL), 또는 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터의 날코(NALCO) 상표명의 제품이 있다. 부피 평균 입자 크기가 5 nm이고 공칭 고흥물 함량이 15 중량%인, 작은 나노입자들로서 유용한 하나의 실리카 졸은 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 2326으로 입수 가능하다. 다른 유용한 구매가능한 실리카 졸은 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 1115(4 nm) 및 날코 1130(8 내지 9 nm)으로, 미국 뉴욕주 유티카 소재의 레멧 코포레이션(Remet Corp.)으로부터 레마졸(REMASOL) SP30(8 내지 9 nm)으로, 그리고 더블유알 그레이스로부터 루독스 SM(7 nm)으로 입수가능한 것들을 포함한다. 부피 평균 입자 크기가 45 nm이고 공칭 고흥물 함량이 40%인, 큰 나노입자들로서 유용한 하나의 실리카 졸은 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 DVSZN004로 입수 가능하다. 다른 유용한 구매가능한 실리카 졸은 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 2329(75 nm)로, 그리고 더블유알 그레이스로부터 루독스 TM(22 nm)으로 입수가능한 것들을 포함한다.

[0060] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 임의의 적합한 혼합 기법에 의해 제조될 수 있다. 하나의 유용한 기법은 적절한 입자 크기의 알칼리성 구형 실리카 졸을 물과 배합하는 단계, 선택적으로, 비중합체 산을 첨가하여 pH를 원하는 수준으로 조정하는 단계, 및 이어서 단량체 단위들의 적어도 약 90%가 적어도 하나의 카르복실레이트 기 또는 그의 공액 산을 포함하는 중합체의 용액과 혼합하는 단계, 및 이어서 선택적으로, 적어도 +2의 양전하를 갖는 금속 양이온을 첨가하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 중합체는 물 중에 용해된다. 다른 유용한 기법은 적절한 입자 크기의 알칼리성 구형 실리카 졸을 물과 배합하는 단계, 이어서 선택적인 금속 양이온을 첨가하는 단계, 이어서 물 중에 용해된 중합체의 용액을 첨가하는 단계를 포함한다. 하나의 용기에서 일부 성분들을, 그리고 다른 용기에서 다른 성분들을 별개로 예비혼합하고, 이들을 사용 직전에 혼합하는 것이 유용할 수 있다. 사용하기 1 내지 60시간 전에 일부 또는 모든 성분들을 혼합하는 것이 유용할 수 있다.

[0061] 본 발명의 일부 코팅 방법은 액체 코팅 조성물을, 선택적으로 일정 시간 동안, 기재에 적용하는 단계를 수반한다. 코팅 액체는, 예를 들어 롤링(rolling), 플러딩(flooding), 분무, 딥 코팅(dip coating) 또는 침지(submersion)와 같은 방법에 의해 적용될 수 있다. 선택적으로 사용될 수 있는 시간의 양은 10 내지 300초의 범위일 수 있다. 이 시간 동안, 나노입자들 중 일부는 기재와 반응할 수 있다. 기재에 적용될 때, 코팅 액체는 두께가 0.25 마이크로미터 내지 4 마이크로미터일 수 있다. 당업자에게 알려진 코팅 장비 및 공정, 예를 들어 솔리드(solid) 또는 그라비아(gravure) 롤을 갖는 롤 코팅기 또는 딥 코팅이 적합한 습윤 코팅 두께를 생성하는 데 사용될 수 있다. 선택적으로, 기재에 적용된 그대로의 코팅 액체는 4 마이크로미터보다 더 두꺼울 수 있고, 코팅 방법은 습윤 코팅의 두께를 건조 전에 약 0.25 마이크로미터 내지 4 마이크로미터 두께로 감소시키는 추가의 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 습윤 코팅 두께는 약 0.5 내지 약 3 마이크로미터 두께이다. 바람직하게는, 습윤 코팅 두께는 코팅 조성물 내의 물을 증발시켜 건조된 코팅을 형성하기 전의 최종 단계에서 0.25 내지 4 마이크로미터, 더 바람직하게는 0.5 내지 3 마이크로미터의 범위이다. 증발은 기재가 주위 조건 하에서 건조되게 함으로써, 즉 공기 건조되게 함으로써 달성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 건조는

코팅에 열을 인공적으로 제공함으로써 달성된다. 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물 내의 물의 실질적으로 전부가 증발되는데, 예를 들어 물의 적어도 95%가 증발되며, 바람직하게는 물의 98%가 증발된다. 당업자는 유리, 실리카 및 본 발명의 코팅을 포함한 많은 재료가, 그들이 고온(예컨대, 100°C 초과 또는 심지어 200°C 초과) 및 매우 낮은 압력(예컨대, 0.1 표준 기압 또는 심지어 0.01 표준 기압)의 조합에 처해지지 않는 한, 주위 조건에 따라, 특히 그들의 표면 상에, 물의 흔적을 보유할 수 있음을 인식할 것이다. 증발 후에, 건조된 코팅이 형성된다. 소정 실시 형태에서, 건조된 코팅은 평균 표면 조도가 5 마이크로미터 × 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 약 3 nm 내지 약 100 nm이고, 다른 실시 형태에서 평균 표면 조도는 5 마이크로미터 × 5 마이크로미터 면적에 걸쳐 5 내지 100 nm이다. 소정 실시 형태에서, 건조된 코팅은 평균 두께가 약 2 nm 내지 약 75 nm이다.

[0062] 코팅 조성물이, 일부의 나노입자들은 직경이 20 nm 미만이고(예를 들어, "작은" 나노입자들), 일부의 나노입자들은 직경이 20 nm 이상인(예를 들어, "큰" 나노입자들) 둘 이상의 크기의 나노입자들을 함유하는 경우, 건조 코팅은 5 마이크로미터 × 5 마이크로미터의 면적에 걸친 평균 두께가, 예를 들어 25 nm 평균 두께일 수 있지만, 더 작은 면적(예컨대, 40 nm × 40 nm)에 걸쳐서는, 50 nm의 두께에 대하여 코팅으로부터 돌출된 큰 입자가 있을 수 있고, 다른 더 작은 면적 40 nm × 40 nm에 걸쳐서는, 약 15 nm의 두께에 대하여 작은 나노입자들의 약 수 개의 층만이 있을 수 있다. 따라서, 건조 코팅의 표면은 나노미터 규모에서는 거칠 수 있고, 그러한 조도는 원자간력 현미경법(AFM)으로 검출될 수 있다. 예를 들어, 표면 조도 분석은 탭핑 모드(tapping mode)로 디멘전(Dimension)TM 3100 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope)(미국 애리조나주 투슨 소재의 비코 메트롤로지 그룹(Veeco Metrology Group)으로부터 입수가 가능함)을 사용하여 수행될 수 있다. 전형적인 분석 조건은 하기와 같을 수 있다: 프로브들은, 스프링 상수가 20 내지 80 뉴턴/미터이고 공진 주파수가 대략 310 kHz인 1 옴 규소 프로브(OTESPA)일 수 있다. 이미징 파라미터는 설정점(set point)의 약 68 내지 78%일 수 있고, 구동 진폭은 약 40 내지 60 mV일 수 있다. 게인(gain)은 적분 게인의 경우 0.4 내지 0.6이고, 비례 게인의 경우 0.5 내지 0.7일 수 있다. 스캔 속도는 5 마이크로미터 × 5 마이크로미터 면적에 대해 약 1 Hz일 수 있고, 512 × 512개의 데이터 포인트가 수집될 수 있다. 토포그래피(topography)에 대한 데이터 처리는 1차 XY 평면 피팅(fitting) 및 0차 평탄화(flattening)를 사용할 수 있고, 위상에 대한 데이터 처리는 0차 평탄화를 사용할 수 있다. 5 마이크로미터 × 5 마이크로미터 면적에 대한 R_q (제곱평균제곱근(Root-Mean-Square)) 조도 및 평균 조도가 획득된 데이터로부터 계산될 수 있다. 또한, 예를 들어 주사 전자 현미경법에 의해 코팅의 단면을 조사함으로써 이들 다양한 두께 및 조도를 측정하는 것이 가능할 수 있다. 다른 예로는, 기재의 적어도 일부가 노출되고 베이스 재료/위치로서 AFM에 의해 검출될 수 있다면, AFM이 또한 코팅 두께를 측정하는 데 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "평균 코팅 두께"는 액체 코팅 조성물 내의 최대 나노입자보다 적어도 20배 더 큰 면적에 걸친 코팅 두께를 지칭하며, 예를 들어 직경이 4 nm 내지 42 nm인 나노입자들을 함유하는 액체 코팅 조성물의 경우, 평균 코팅 중량은 적어도 0.84 마이크로미터 × 0.84 마이크로미터의 면적에 걸친 코팅 중량을 지칭한다.

[0063] 습윤 코팅 두께는, 코팅 조성물 중의 나노입자들의 농도와 조합하여, 평균 두께가 약 0.5 nm 내지 약 100 nm, 더 바람직하게는 약 2 nm 내지 약 75 nm 평균 두께, 더욱 더 바람직하게는 약 5 nm 내지 약 50 nm 평균 두께인 건조 코팅(증발 후)을 생성하도록 선택된다. 코팅 공정의 제1 단계는 0.25 마이크로미터 내지 4 마이크로미터의 습윤 코팅 두께를 생성할 수 있거나, 또는 이는 4 마이크로미터 초과와 습윤 코팅 두께를 생성할 수 있다. 습윤 코팅 두께를 감소시키기 위해 제2 단계가 필요할 수 있고, 제2 단계를 위한 한 가지 방법은 습윤 유리 표면을 가로질러 가요성 블레이드를 끌어당기는 것이다. 예를 들어, 핸드-헬드 가요성 블레이드가 사용될 수 있다. 가요성 블레이드는 임의의 고무질 재료, 예컨대 천연 고무, 또는 중합체, 예컨대 가소화된 폴리(비닐클로라이드), 실리콘 중합체, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 플루오로중합체 등으로 제조될 수 있다. 가요성 블레이드는 종종 "스퀴지(squeegee)"로 지칭된다. 적합한 코팅 방법의 상세한 내용은 본 발명자들에 의해 PCT 출원 PCT/US2013/049300호에 기재되어 있으며, 이의 실험 방법에 대한 설명은 본 명세서에 참고로 포함된다. 바람직하게는, 습윤 코팅 두께는 가요성 블레이드의 사용에 의해 감소되고, 코팅 액체를 기재에 적용한 후 적어도 일정 기간 동안 추가의 물, 예를 들어 행균의 사용을 피하는 것이 바람직할 수 있다.

[0064] 바람직한 실시 형태에서, 건조 코팅은 내구성이다. 이러한 맥락에서, "내구성"은 건조 코팅이 2회의 세척 사이클 또는 2회의 강우 후에 오염방지 성능을 제공함을 의미하며, 여기서 세척 사이클 또는 강우는 코팅된 물품의 표면으로부터의 적어도 일부의 때(dirt)를 제거하기에 충분하다.

[0065] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0066] 실시예

[0067] 재료:

[0068] 나노입자

[0069] 사용된 구형 실리카 나노입자 분산물은 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 에코랩 컴퍼니(Ecolab Company)인 날코 컴퍼니로부터 상표명 "날코 1115"(4 nm 입자, 물 중 약 16 중량%로 공급됨) 및 "날코 DVSZN004"(42 nm 입자, 물 중 약 41 중량%로 공급됨)로 구매가능하다.

[0070] 중합체

[0071] 본 발명의 액체 코팅 조성물을 제조하기 위해 사용된 중합체는 하기와 같이 제조하였다:

[0072] 표 1에 나타난 바와 같은 단량체들을 사슬 전달제, 개시제, 및 IPA 또는 물과 함께 깨끗한 유리 반응 병에 넣었다. 혼합물을 3분 동안 질소로 퍼징하였다. 반응 병을 밀봉하고, 교반을 구비한 예열된 수조에 넣었다. 반응 혼합물을, V-50 개시제를 사용한 경우에는 50°C에서 그리고 바조(Vazo)-67을 사용한 경우에는 65°C에서, 17시간 동안 가열하였다. 점성 반응 혼합물을 % 고형물 분석에 의해 분석하였다. 잔류 단량체를 99.5% 초과로 전환시키기 위해, 추가의 0.1 부의 개시제를 첨가하고, 용액을 퍼징하고 밀봉하고, 교반을 갖는 동일한 반응 온도의 온수조에 넣고 추가 8시간 동안 가열하였다. % 고형물 분석에 의해 밝혀진 바와 같이, (99.5% 초과)의 높은 전환율이 달성되었다. 중합체 4 내지 중합체 8을 10% LiOH를 사용하여 pH 6 내지 7로 중화시켰다.

[0073] 중합체를 제조하기 위해 사용된 모든 재료는 시그마-알드리치 컴퍼니(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수가 가능하다. AA는 아크릴산이고, MEA는 메톡시에틸 아크릴레이트이고, HEMA는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트이고, NIPPAM은 N-아이소프로필아크릴아미드이고, ITA는 이타콘산이고, b-CEA는 베타-카르복시에틸아크릴레이트이고, CBr₄는 사브롬화탄소이고,

[0074] t-DDM은 tert-도데실티올이고, V-50은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 다이하이드로클로라이드이고, 바조-67은 2,2'-아조다이(2-메틸부티로니트릴)이고, IPA는 아이소프로필 알코올이다. 이들 재료 중 다수는 대체 화학명에 의해 알려져 있기 때문에, CAS 번호가 또한 표 1에 나타나 있다. 본 발명자들은 와코 케미칼즈 유에스에이, 인크.(Wako Chemicals USA, Inc.)(미국 버지니아주 리치몬드 소재)로부터 입수된 V-50 및 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Company)(미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 입수된 바조-67을 제외하고는, 시그마-알드리치에 의해 공급된 재료를 사용하였다.

[0075] [표 1]

재료	AA	MEA	HEMA	NIPPAM	ITA	b-CEA	CBr ₄	t-DDM	V-50	바조-67	IPA	물	% 고형물
CAS 번호	79-10-9	3121-61-7	868-77-9	2210-25-5	97-65-4	24615-84-7	558-13-4	25103-58-6	2997-92-4	13472-08-7			
중합체 1	90	10	0	0	0	0	0	0	0	0.5	400	0	21.6
중합체 2	90	10	0	0	0	0	0.5		0.5	0	0	400	20.3
중합체 3	90	10	0	0	0	0	0	0.5	0	0.5	300	0	28.9
중합체 4	100	0	0	0	0	0	0.5	0	0.5	0	0	400	18.7
중합체 5	0	0	0	0	100	0	0.5	0	0.5	0	0	400	16.3
중합체 6	80	0	0	0	0	20	0.5	0	0.5	0	0	400	17.4
중합체 7	80	0	0	0	20	0	0.5	0	0.5	0	0	400	17.6
중합체 8	0	0	0	0	50	50	0.5	0	0.5	0	0	400	18.2
중합체 9	80	10	0	10	0	0	0	0.5	0	0.5	300	0	28.8

[0076] 추가적으로, 하기의 중합체를 시그마-알드리치 코퍼레이션(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)으로부터 입수하였다: 중합체 10은 폴리(아크릴산, 나트륨 염), M_w 1200, 물 중 45 중량%이고,

[0078] 중합체 11은 폴리(아크릴산, 나트륨 염), M_w 5100, 100% 고형물이고,

[0079] 중합체 12는 폴리(아크릴산, 나트륨 염), M_w 15,000, 물 중 35 중량%였다.

- [0080] **다른 첨가제**
- [0081] 질산은 브이더블유알 인터내셔널(VWR International)(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)에 의해 공급된 67 내지 70% 질산이었다. 이것을 물(900 g)과 67 내지 70% 질산(154 g)을 혼합함으로써 10% 질산으로 희석시켰다. NaOH, 아연(II) 아세테이트 2수화물, 및 구리(II) 아세테이트 수화물은 시그마-알드리지에 의해 고체 재료로서 공급되었으며, 이들을 물 중에 용해시켜, 공급된 그대로의 재료 각각에 대해 10 중량%인 용액을 제조하였다. 인산, 85%는 브이더블유알에 의해 공급되었다. 이것을 물(90 g)과 85% 인산(12 g)을 혼합함으로써 10% 인산으로 희석시켰다.
- [0082] 이들 실시예에서 사용된 모든 물은 지시된 것을 제외하고는 탈이온수 또는 증류수였다.
- [0083] **기재**
- [0084] 달리 지시되지 않는 한, 코팅을 위한 그리고 대조 실험을 위한 기재로서 유리 미러를 사용하였으며, 이는 가우시안(Guardian) 표준 미러, 3.2 mm 두께 (미국 미시간주 오번 힐즈 소재의 가우시안 인더스트리즈(Guardian Industries))였다.
- [0085] 달리 지시되지 않는 한, 리퀴녹스(Liquinox) 세제(미국 뉴욕주 화이트 플레인즈 소재의 알코녹스, 인크.(Alconox, Inc.))의 용액과 종이 타월로 온화하게 문지른 후, 흐르는 수돗물 또는 흐르는 탈이온수 또는 증류수로 확실히 행군 후, 탈이온수 또는 증류수로 최종으로 행구고, 이어서 공기-건조를 행함으로써, 사용 전에 유리 미러 기재를 세정하였다.
- [0086] 일부 샘플의 경우, 지시된 바와 같이, 중합체 미러 필름을 반사 재료(쓰리엠 태양 미러 필름(3M Solar Mirror Film) 2020, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company))로서 사용하였다. 이러한 미러 필름을 쓰리엠 광학 투명 접착제(3M Optically Clear Adhesive) 8172를 사용하여 두께 0.89 mm의 알루미늄의 강성 시트에 라미네이션한 후, 크기(약 10 × 15 cm)로 절단하고 코팅하였다.
- [0087] **코팅 방법**
- [0088] 약 10 × 15 cm의 크기로 유리 미러 조각들을 절단하였다. 유리 조각의 일부분 또는 전부를 코팅 액체가 담긴 폴리에틸렌 용기에 침지하고, 30초 동안 대기함으로써 샘플을 코팅하였다. 샘플을 1 내지 3초의 기간에 걸쳐 코팅 액체로부터 꺼내고, 이어서 고무 블레이드를 구비한 스퀴지를 (2 내지 4초 이내에) 즉각적으로 사용하여, 미러의 반사면으로부터 아주 적은 양을 제외한 모든 양의 코팅 액체를 제거하였다. 이어서, 샘플을 주위 조건 하에서 공기 건조되게 하였다. 대안적으로는, 미러를 반사면을 위로 하여 수평 위치로 놓고, 피펫을 사용하여 코팅 액체를 과량으로 적용하여 두꺼운 액체 층을 생성하고 30초 동안 그대로 유지되게 하였다. 이어서, 과량의 코팅 액체를 스퀴지로 제거하고, 샘플이 공기 건조되게 하였다. 이들 코팅 방법은 상호교환 가능하게 사용하였는데, 결과적으로 생성된 코팅이 어느 방법에 의해서도 동일하였기 때문이다.
- [0089] 혼동을 피하기 위하여, 비교예 및 실시예 둘 모두의 모든 코팅 액체에는 1부터 99까지의 번호가 주어졌다. 코팅된 기재에는, 이를 제조하는 데 사용된 코팅 액체에 상응하여 101부터 400까지의 번호가 주어졌다. 따라서, 비교예 1(액체)을 상기에서와 같이 유리 미러 상에 코팅하여 비교예 101(코팅된 미러)을 생성하였다. 일부 경우에는, 유리 미러의 다수의 조각을 동일한 액체로 코팅하고, 이어서 상이한 시험에서 사용하였는데, 예를 들어 비교예 101(코팅된 미러)의 하나의 조각은 실험실 시험에서 사용하였고, 비교예 101(코팅된 미러)의 다른 조각은 실외 시험에서 사용하였다. 동일한 코팅 액체로 코팅된 유리 미러의 모든 조각을 지칭하기 위해 동일한 번호를 사용하지만, 상이한 새로운 조각을 각각의 실험에서 사용하였다. 이에 대한 유일한 예외가 하기에 기재된 건조 면지 시험(라운드 2)에 존재하는데, 여기서는 유리 미러의 동일한 조각을 건조 면지에 대한 제1 시험 및 제2 시험 둘 모두에서 사용하였다.
- [0090] 코팅되지 않은 유리 미러를 또한 시험하고, 이에 번호 비교예 100이 주어졌다. 코팅되지 않은 중합체 미러 필름을 또한 시험하고 이에 번호 비교예 200이 주어졌고, 코팅 액체 실시예 5로 코팅된 중합체 미러 필름에는 번호 실시예 205가 주어졌다.
- [0091] **시험 방법:**
- [0092] **광택도**
- [0093] 20, 60 및 85도의 각도에서 광택도를 측정하는 비와이케이 마이크로-트라이-글로스 미터(BYK micro-Tri-Gloss Meter), 카탈로그 번호 AG-4448(미국 매릴랜드주 콜럼비아 소재의 비와이케이-가드너 유에스케이(BYK-Gardner

USA))로 광택도 측정을 수행하였다. 달리 기재되지 않는 한, 각각의 샘플에 대해 3개의 상이한 위치에서 20도의 각도에서 3회의 측정을 실시하였으며, 3회 측정의 평균을 기록한다. 다수의 반복시험물(즉, 동일한 코팅 액체 제형을 사용하여 동일한 방식으로 제조된 다수의 샘플)이 존재하는 경우에는, 모든 반복시험물에 대한 결과를 평균하였으며, 이는 표에 기록되어 있다.

[0094] 건조 먼지 시험

[0095] 약 10 × 15 cm의 크기로 기재 미러 조각들을 절단하고, 지시된 바와 같이 코팅하였다. 샘플(지시된 바와 같이, 코팅되지 않은 기재, 부분 코팅된 기재 또는 완전 코팅된 기재)을 전체 샘플 주위에서 양호한 공기 순환을 가능하게 하는 랙(rack)에 놓고, 이어서 약 21℃에서 15% 상대 습도의 제어된 습도실에 넣었다. 샘플을 적어도 6시간 동안 주위와 평형을 이루게 하였다. 아리조나 시험 먼지 분획(Arizona Test Dust Fraction), 공칭 0 내지 70 마이크로미터(미국 미네소타주 번스빌 소재의 파우더 테크놀로지, 인크.(Powder Technology, Inc.))를 제어된 습도실 내의 얇은 팬에 놓고, 적어도 6시간 동안 주위와 평형을 이루게 하였다.

[0096] 여전히 제어된 분위기에서, 샘플을 코팅면을 위로 하여 편평한 수평 위치로 놓았다. 광택도를 20도의 각도에서 측정하였다. (미국 일리노이주 버논 힐즈 소재의 콜-파머(Cole-Parmer)로부터 제품 번호 WU-01019-13으로서 입수가 가능한) 대략 길이가 9 인치이고 개방 에지의 폭이 약 1 cm인 실험실용 스테인리스 강 "시약 더거(digger)" 스페큘러를 아리조나 시험 먼지로 넘치도록 가득 채우고, 스페큘러를 사용하여 수평하게 하고(level off), 이어서 샘플의 15 cm 에지 상에 조심스럽게 뒤집었다. 이로써, 약 6 내지 7 g의 아리조나 시험 먼지를 밀면에서의 폭이 약 1 cm인 더미(pile)로 샘플의 에지 상에 침착시켰다. 이어서, 샘플을 상부에 먼지 더미를 갖는 에지로부터 들어올리고, 약 45도 각도로 기울여서 먼지가 샘플을 가로질러 그로부터 미끄러질 수 있게 하였다. 이어서, 샘플을 수직으로 위치시키고, 2회 톡톡 두드려서, 접촉되지 않은 임의의 큰 먼지 덩어리를 제거하였다. 다시 한번, 광택도를 20도 각도에서 측정하였다. 전형적으로, 먼지의 적용 후의 광택도 측정치는 원래의 깨끗한 상태에서의 측정치보다 더 낮았는데, 이는, 존재하는 어떠한 먼지도 입사광의 일부를 산란 및/또는 흡수할 것이기 때문이다. 먼지는 느슨하게 접촉되었고, 광택계의 베이스는 일부 먼지를 몰아내거나 가시적인 "풋프린트(footprint)"를 남길 수 있으며, 이에 따라 건드리지 않은 영역의 다수의 측정을 허용할 정도로 샘플이 충분히 큰 경우에 한해서, 다수의 측정을 실시하였다.

[0097] 동일 샘플에 대한 단일 측정치 또는 다수의 측정치의 평균을 사용하여, 하기 식에 따라 "% 유지율(% Retention)"을 계산하였다:

[0098] % 유지율 = (최종 광택도 측정치×100)/초기 광택도 측정치

[0099] 샘플 상의 먼지의 양이 증가함에 따라, 광택도 측정치 및 % 유지율은 감소한다. 먼지는 하나의 샘플에 대한 사용 후에 폐기하였으며, 시험된 각각의 샘플에 대해 새로운 먼지를 사용하였다.

[0100] 건조 먼지 시험 (라운드 2)

[0101] 일부 경우에는, 상기의 건조 먼지 시험 후에, 축적된 오염물이 문지름 없이 제거될 수 있는지의 여부를 관찰하기 위하여, 오염된 샘플을 물로 그러나 문지르지 않고서 행구었다. 전형적으로, 실험실용 증류수의 온화한 스트림(약 240 내지 260 g의 물) 하에서의 약 10초 동안의 행굼은, 시각적 검사에 의해 판단될 때, 먼지를 제거하기에 충분하였다. 대량의 먼지가 위에 있는 샘플은 전형적으로 그러한 행굼 후에 완전히 깨끗해지지 않았고, 추가의 행굼은 이러한 경우에 추가의 먼지를 통상 제거하지 못하였으며, 모든 샘플에 대해 동일한 행굼 방법을 사용하였다. 샘플을 공기 건조되게 하고, 얼마나 많은 먼지가 남아있는지를 결정하는 정량적 수단으로서 광택도를 다시 측정하였다. 이어서, 이들 샘플에 (전술된 바와 같이, 15% RH 환경에 두는 것 등을 시작으로) 두 번째 라운드의 건조 먼지 시험을 수행하여, 이들이 첫 번째 라운드에서 했던 것처럼, 이들이 행굼 후에 두 번째 라운드에서도 마찬가지로 건조 먼지의 축적에 저항하였는지를 관찰한다.

[0102] 실외 시험

[0103] 약 10 × 15 cm의 크기로 기재 미러 조각들을 절단하고, 지시된 바와 같이 코팅하였다. 3개의 반복시험물(즉, 동일한 코팅을 갖는 3 조각의 미러)을 사용하여, 샘플(지시된 바와 같이, 코팅되지 않은 기재 또는 완전 코팅된 기재)을 미러의 전체 후면을 가로질러 양면 발포 테이프를 사용하여 알루미늄 패널(전형적으로, 약 30 × 120 cm)에 부착하고, 각각의 미러의 15 cm 변이 수직이 되고 미러 샘플들 사이에 적어도 약 2.5 cm로 간격을 두도록 단일 수평 행으로 위치시켰다. 각각의 미러 조각의 광택도를 3개의 미러 위치에서 20도 측정각에서 측정하였다(초기). 이어서, 알루미늄 패널을 미국 애리조나주 피닉스 소재의 시험 시설 내의 금속 랙에 수평으로부터 34도의 각도로 부착시키고, 실외 환경에서 오염물이 축적되게 하였다. 1주의 노출 후, 각각의 샘플에 대해 3개의

위치에서 20도 광택도를 측정하였으며, 1주 간격으로 20도 광택도의 후속 측정을 실시하였다. 이러한 측정 전이나 후에 샘플을 세정하지 않았으며, 이들은 비, 바람, 일광, 온도 변화 또는 기후의 다른 악천후로부터 보호되지 않았다. 임의의 기간 동안에 일어난 오염의 양은 상이한 기간 동안 일어난 오염의 양과 상이할 수 있지만, 동일한 기간 동안 노출된 임의의 세트의 샘플들 및 대조물(control)들의 경우, 오염의 양은 동일하였으며 샘플들 사이에 직접 비교를 행하는 것이 가능하였다. 샘플을 실외에 둔 날짜를 기록하였다.

[0104] 9회 측정(각각의 미리 조각 및 각각의 코팅 제형에 대한 3개의 미리 조각에 대해 3회씩의 측정)의 평균을 사용하여, 하기 식에 따라 매주 "% 유지율"을 계산하였다:

[0105] $\% \text{ 유지율} = (\text{평균 광택 측정치} \times 100) / (\text{평균 초기 광택 측정치})$

[0106] 더 높은 % 유지율은 더 적은 오염물이 축적되었음을 의미한다.

[0107] **코팅 액체의 제조**

[0108] 플라스틱(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리스티렌) 용기에 표 2의 재료들을 좌측에서 우측으로 나타낸 순서로 장입하되, 이때 각각의 첨가 후마다 혼합하면서 장입함으로써, 코팅 액체를 제조하였다. 즉, 제1 재료를 그램 단위로 나타낸 양으로 용기에 넣고, 다음 열의 제2 재료를 그램으로 나타낸 양으로 첨가하여 혼합하고, 이어서 (만약 존재한다면) 제3 재료를 첨가하여 혼합하고, 등등이었는데, 이는 지시된 만큼의 많은 열 및 재료들에 대해 행해졌다. 표 2의 첫 번째 엔트리인 비교예 1의 경우, 더 상세한 설명이 하기에 제공되어 있다. 지시되지 않는 한, 혼합 순서에 대해 알려진 효과는 없다. 그러나, 혼합이 완료되기 전에 높은 국소 농도로부터 일어나는 바람직하지 않은 반응의 가능성을 감소시키기 위하여, 본 발명자들은 고체 또는 매우 농축된 재료를 물 이외의 어떤 것에도 첨가하는 것을 피하였다. 일부 경우에, 액체를 제조하여 코팅 및 시험 둘 모두에 사용하였으며, 또한 다른 액체를 제조하는 데에도 사용하였다. 일부 경우에는, 필요에 따라 액체의 다수의 배치(batch)를 제조하였지만, 단지 하나의 배치만이 표 2에 제시되어 있다. 일부 경우에는, 모든 재료들을 혼합하였을 때 pH 시험 스트립을 사용하여 액체의 pH를 측정하였으며; 그러한 측정은 약 1 pH 단위 이내까지 정확하였다.

[0109] 실리카 나노입자를 물 중 분산물로서 공급업체로부터 공급받았으며, 공급받은 그대로 사용하였다. 모든 다른 재료는 고체로서 공급받아서 지시된 % 고형물로 물 중에 용해시키거나, 또는 용액으로서 공급받아서 지시된 % 고형물로 추가로 희석시켰다.

[0110] 1554 g의 물을 폴리에틸렌 용기에 넣고, 이어서 164.1 g의 날코 1115를 첨가하고 혼합함으로써 비교예(CE) 1(액체)을 제조하였다. 이어서, 25.54 g의 날코 DVSZN004를 혼합하면서 첨가하고, 이어서 20.81 g의 10% 질산을 첨가하고 혼합하였다. 보정된 pH 측정기로 측정했을 때, pH 2.75에 도달할 때까지 추가의 질산, 약 6.47 g을 소량씩 첨가하였다. 사용된 질산의 총량은 약 27.28 g이었으며, 상이한 로트들의 날코 재료들을 사용하였기 때문에 pH 2.75에 도달하는 데 필요한 정확한 양은 약간 변동하였다. CE 1(액체)을 사용하여 일부 기재를 코팅하였으며, 이 액체를 또한 추가의 재료와 혼합하여 일부 비교예 및 일부 실시예를 제조하였다.

[0111] 표에서, CE는 비교예에 대한 약어로 사용되고, EX는 실시예에 대한 약어로 사용된다.

[0112] [표 2]

코팅 액체

액체 번호	제 1 재료		제 2 재료		제 3 재료		제 4 재료		pH
	재료	g	재료	g	재료	g	재료	g	
CE 1	물	1554	날코 1115	164.1	날코 DVSZN004	25.54	질산, 10%	27.28	2.75
CE 2	물	155.0	날코 1115	16.4	날코 DVSZN004	2.55			
CE 3	물	50.0	중합체 1	5.2					3
CE 4	물	50.0	중합체 2	5.5					
CE 5	물	50.0	중합체 3	3.8					
CE 6	물	50.0	중합체 4	6.0					6
CE 7	물	87.7	중합체 5	12.3					6
CE 8	물	50.0	중합체 6	6.5					6
CE 9	물	50.0	중합체 7	6.5					6
CE 10	물	50.0	중합체 8	6.2					8
CE 11	물	50.0	중합체 10	2.4					9
CE 12	물	50.0	중합체 11	1.0					9
CE 13	물	50.0	중합체 12	3.1					
CE 14	물	50.0	중합체 9	3.80					
CE 15	CE 11	4.54	질산, 10%	0.51					3
CE 16	CE 6	4.80	NaOH, 10%	0.22					14
CE 17	CE 12	11.37	질산, 10%	0.75					5
CE 18	CE 7	3.47	질산, 10%	0.35					3
CE 19	CE 9	4.10	NaOH, 10%	0.52					14
CE 20	CE 1	8.00	CE 3	8.00					
CE 21	CE 3	4.24	NaOH, 10%	0.74					14
CE 22	CE 1	8.00	CE 14	8.00					
CE 23	물	219.7	날코 1115	23.6	날코 DVSZN004	3.77	인산, 10%	8.26	
EX 1	CE 1	8.28	CE 12	8.28					9
EX 2	CE 1	8.00	CE 10	8.00					7
EX 3	CE 1	8.00	CE 11	8.00					7
EX 4	CE 1	8.00	CE 8	8.00					6
EX 5	CE 1	8.00	CE 9	8.00					6
EX 6	CE 1	8.00	CE 7	8.00					6
EX 7	CE 1	8.00	CE 6	8.00					6
EX 8	CE 7	6.75	날코 DVSZN004	0.36	질산, 10%	0.81			1
EX 9	CE 1	10.30	물	10.10	CE 9	2.31			
EX 10	CE7	9.52	날코 DVSZN004	1.90	질산, 10%	0.33	아연(II) 아세테이트 2 수화물, 10%	0.88	
EX 11	CE 7	20.00	날코 DVSZN004	1.08	질산, 10%	2.42	아연(II) 아세테이트 2 수화물, 10%	1.75	
EX 12	CE 11	20.00	날코 DVSZN004	1.09	아연(II) 아세테이트 2 수화물, 10%	1.44	질산, 10%	2.31	
EX 13	CE 23	10.00	CE 6	9.98					
EX 14	물	10.0	날코 DVSZN004	0.52	CE 6	10.43	구리(II) 아세테이트 수화물, 10%	1.62	
EX 15	CE 6	20.1	날코 DVSZN004	1.02	질산, 10%	2.42	아연(II) 아세테이트 2 수화물, 10%	1.75	

[0113] EX 10 은 제조하고 5 일 동안 저장한 후 코팅하였다. EX 11 은 제조하고 당일날에 코팅하였다.

[0114] 건조 먼지 시험 결과

[0115] 코팅 액체로서 비교예 및 실시예 둘 모두를 사용하여, 코팅된 미러에서 실험실 건조 먼지 시험을 수행하였다. 결과가 표 3에 나타나 있다.

[0116] [표 3]

건조 먼지 시험 결과

샘플 번호	20도 광택도		% 유지율
	전	후	
CE 103	1826	411	23
CE 114	1831	449	25
CE 114	1820	541	30
CE 112	1830	666	36
CE 115	1829	688	38
CE 116	1815	724	40
CE 110	1833	764	42
CE 117	1832	777	42
CE 107	1826	848	46
CE 111	1810	858	47
CE 108	1832	880	48
CE 118	1824	949	52
CE 119	1811	1167	64
CE 106	1833	1271	69
CE 109	1823	1355	74
CE 122	1823	434	24
CE 120	1823	657	36
EX 101	1834	732	40
EX 102	1831	741	40
EX 103	1829	1037	57
EX 104	1819	1581	87
EX 105	1824	1588	87
EX 106	1823	1610	88
EX 107	1823	1695	93
EX 108	1814	1692	93

[0117]

[0118] 표 4.실외 시험 결과

[0119] 샘플을 미국 애리조나주 피닉스에서 실외에 두었다. 전형적이고 예측된 바와 같이, 실외 오염은 "선형 (linear)" 방식으로 일어나지 않았으며; 대신에, 일부 오염물이 매주마다 가변량으로 축적되었고, 이어서 날씨 사건이 주수(Week) 6과 주수 7 사이에 오염물의 일부 제거/세정을 야기하였다. 초기 광택도 및 7주의 실외 노출에 대한 광택도를 측정하였으며, 이는 표 4에 제시되어 있다. 초기 광택도 및 매주 노출 후의 초기 광택도의 % 유지율을 측정하였다. 표 4에서의 데이터는 3개의 반복시험물에 대한 각각의 미리 조각에서의 3회 측정의 평균, 즉, 매주에 대한 9개의 데이터 포인트의 평균이다.

[0120] 다수의 주수에 대한 데이터의 비교를 더 용이하게 하기 위하여, 주수 3 내지 주수 6 동안의 실시예와 비교예 102 사이의 차이를 계산하였는데, 이는 그러한 4주 동안의 각각의 실시예에 대한 "원래 광택도의 %"를 합하고, 동일한 4주 동안의 비교예 102에 대한 "원래 광택도의 %"를 뺀으로써 행하였다. 결과가 마지막 열에 나타나 있다.

[0121] [표 4]

실의 시험 결과

웨이브 (Wave) 2.4 번호	특허에서의 샘플 번호	초기 G20 광택도	주수 (Wk) 1	주수 2	주수 3	주수 4	주수 5	주수 6	주수 7	주수 3 내지 주수 6의 비교
496	EX 107	1817	96	95	94	94	93	91	96	21
517	EX 106	1831	99	95	95	94	93	89	95	20
541	EX 102	1828	98	94	95	93	92	89	95	18
550	EX 105	1825	96	94	93	93	92	90	95	17
553	EX 109	1833	97	94	94	93	91	89	95	16
523	EX 110	1808	97	94	93	93	92	88	94	15
424	EX 111	1822	95	94	92	92	91	90	96	14
418	EX 112	1830	96	94	93	93	91	88	96	14
520	EX 108	1813	97	93	93	92	90	89	95	13
532	EX 112	1775	96	94	92	92	90	89	96	12
409	EX 105	1825	96	92	92	90	89	83	93	3
526	CE 111	1754	98	95	93	93	92	86	93	13
421	CE 106	1822	95	91	91	91	89	87	94	7
511	CE 107	1807	98	95	92	91	90	84	95	6
502	CE 105	1819	95	92	91	90	89	86	93	5
451	CE 102	1825	94	90	88	89	88	86	95	0
508	CE 105	1820	94	90	89	89	88	85	94	0
535	CE 108	1828	95	91	86	87	87	81	90	-10

[0122]

[0123]

실시에 5, 실시예 7, 실시예 11 및 실시예 12에서의 액체를 또한 광기전 모듈의 전방 표면 상에 코팅하였으며, 여기서 전방 표면 유리는 약간의 텍스처를 가졌다(많은 소비자에게 매력적이지 않은 반사성의 반짝거리는 외관을 감소시키기 위하여, 이른바 "롤링된(rolled)" 유리가 광기전 모듈에서 태양-대면 표면으로서 빈번하게 사용된다). 롤링된 유리로 제조된 광기전 모듈 상에서 정확한 광택도 측정을 실시하는 것은 불가능하지만, 이러한 모듈을 미국 애리조나주 피닉스에서 다수의 노출 주수 동안 시각적으로 조사하였다. 90일 후에, 4명의 상이한 사람들은 실시예 5, 실시예 7, 실시예 11 및 실시예 12로 코팅된 모듈이, 모듈 상에 코팅이 없거나 CE1로 코팅된 비교예보다 더 깨끗하게 보인다는 것을 관찰하였다.

[0124]

[표 5]

행균 전과 후의 건조 먼지 데이터

샘플 번호	건조 먼지 시험 (라운드 1)			건조 먼지 시험 (라운드 2)		
	20도 광택도 초기	20도 광택도 먼지 후	% 유지율	20도 광택도 초기	20도 광택도 먼지 후	% 유지율
CE 100	1827	847	46	1818	1390	76
CE 101	1829	1814	99	1824	1819	100
EX 107	1829	1764	96	1786	1727	97
EX 113	1826	1756	96	1803	1765	98
EX 114	1820	1746	96	1802	1697	94
EX 112	1829	1570	86	1824	1799	99
EX 115	1831	1542	84	1810	1803	100
EX 105	1836	1086	59	1817	1414	78
EX 205	1988	1885	95	1977	1888	95
CE 200	1980	846	43	1845	511	28

[0125]

[0126]

비교예 112, 비교예 113 및 비교예 114(코팅된 미러)는 건조 먼지 시험의 라운드 1 후의 % 유지율이 각각 49, 47 및 30%임을 보여주었다. 이들 모두는 더럽게 보였으며, 전술된 바와 같이 행구었다. 이들 모두는 행균 후에 더 깨끗해진 것으로 보였지만, 또한 베어 유리(bare glass)의 특징인 소수성 표면을 나타내었으며, 이는 행균 동안의 비교 코팅의 제거를 나타낸다.