

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6243017号
(P6243017)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017.12.6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 175/04	(2006.01) C09D 175/04
C09D 163/00	(2006.01) C09D 163/00
C09D 183/04	(2006.01) C09D 183/04
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12
C09D 5/00	(2006.01) C09D 5/00

Z
請求項の数 15 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-521406 (P2016-521406)
(86) (22) 出願日	平成26年4月22日 (2014.4.22)
(65) 公表番号	特表2016-525155 (P2016-525155A)
(43) 公表日	平成28年8月22日 (2016.8.22)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/034889
(87) 国際公開番号	W02015/012910
(87) 国際公開日	平成27年1月29日 (2015.1.29)
審査請求日	平成29年4月24日 (2017.4.24)
(31) 優先権主張番号	61/838,605
(32) 優先日	平成25年6月24日 (2013.6.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	14/058,470
(32) 優先日	平成25年10月21日 (2013.10.21)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	500520743 ザ・ボーイング・カンパニー The Boeing Company アメリカ合衆国、60606-2016 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
(74) 代理人	110002077 園田・小林特許業務法人
(72) 発明者	ノック、アンドリュー・ピー。 アメリカ合衆国 カリフォルニア 90265, マリブ、マリブ キャニオン ロード 3011

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コーティング、コーティング組成物、及び着氷遲延の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋された連続ポリマーマトリックスの上表面から前記ポリマーマトリックスの底表面まで内向きに延在する前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第1の粒子を含有する少なくとも1つの硬化したコーティング層を備える硬化したコーティングであって、

前記ポリマーマトリックスは、ポリウレタン、ポリフルオロウレタン、エポキシ及びポリシロキサンからなる群から選択された材料を含有し、前記第1の粒子は、疎水性で、シリカ、炭素、グラファイト、フッ素ポリマー、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された材料を含有し、約100nm未満の粒子サイズ範囲を示し、10

前記コーティング層は前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第2の粒子を含有し、前記第2の粒子はポリテトラフルオロエチレンを含有し、約100nmから約10,000nmまでの粒子サイズ範囲を示し、

前記コーティング層は前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第3の粒子を含有し、前記第3の粒子は、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化鉄、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $FeOOH$ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された材料を含有し、最大寸法が約250nmを超える粒子サイズ範囲を示し、

前記第2の粒子は、前記第3の粒子及び前記第1の粒子とは異なる組成物を有し、前記コーティングはさらに、

前記ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する少なくとも第1の粒子の表面を含む、少なくとも1つのコーティング層の外表面であって、90度を超える水接触角を示し、前記第1の粒子なしの前記コーティング層と比較して着氷遅延の性質を示す外表面を備え。

前記コーティング層は、前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって実質的に均一に分布する少なくとも5体積%から25体積%までの硬化空隙率を示し、前記外表面は、約100nmから約5,000nmまでの長さスケールの表面粗度を示す、コーティング。

【請求項2】

前記ポリマーマトリックスは実質的にフッ素非含有で、且つ前記第3の粒子は前記第1の粒子とは異なる組成物を有する、請求項1に記載のコーティング。

【請求項3】

前記第1の粒子はSiO₂を含み、前記第3の粒子はCaSiO₃を含む、請求項1に記載のコーティング。

【請求項4】

前記第3の粒子は前記第2の粒子よりも大きな粒子サイズを示し、前記第2の粒子は前記第1の粒子よりも大きな粒子サイズを示し、前記コーティング層は第1:第2:第3の質量比率を示し、ここで「第1」、「第2」、及び「第3」は、第1、第2、及び第3の粒子のそれぞれの比率であり、第2は第1及び第3よりも大きく、前記第3の粒子は少なくとも約1.5:1のアスペクト比を示す、請求項1に記載のコーティング。

【請求項5】

前記外表面は、前記ポリマーマトリックスの前記上表面から外向きに延在する第2の粒子の表面を更に備え、前記ポリマーマトリックスは90度未満の水接触角を示し、前記外表面はポリマーマトリックスを更に備える、請求項1に記載のコーティング。

【請求項6】

前記コーティングは複数のコーティング層を備え、前記ポリマーマトリックスはポリウレタンを備える、請求項1に記載のコーティング。

【請求項7】

前記第2の粒子は、等しい質量の前記第1の粒子、第3の粒子、或いはこれらの組み合わせと比較して、水分浸透を低減する性質を示す、請求項1に記載のコーティング。

【請求項8】

前記コーティング層は航空機の外表面上に形成される、請求項1に記載のコーティング。

【請求項9】

前記ポリマーマトリックスは実質的にフッ素非含有であり、前記コーティングは複数の前記コーティング層を含む、請求項1に記載のコーティング。

【請求項10】

前記第3の粒子は、最大寸法が約500nmを超える、約20,000nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記第2の粒子は、約100nmから約500nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記第1の粒子は、約5nmから約50nmまでの粒子サイズ範囲を示す、請求項1に記載のコーティング。

【請求項11】

前記ポリマーマトリックスは実質的にフッ素非含有である、請求項1に記載のコーティング。

【請求項12】

前記第1の粒子はSiO₂を含み、約5nmから約50nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記第3の粒子はCaSiO₃を含み、少なくとも約1.5:1のアスペクト比を示し、且つ最大寸法が約500nmを超える、約20,000nmまでの粒子サイズ範囲を示す、請求項1に記載のコーティング。

【請求項13】

10

20

30

40

50

前記コーティングは B : 第 1 : 第 2 : 第 3 の質量比率を示し、「B」は前記ポリマーマトリックスの前駆体における固体の比率で、「第 1」、「第 2」、及び「第 3」はそれぞれ第 1、第 2、及び第 3 の粒子の比率で、B は第 1、第 2、及び第 3 の和を下回り、第 2 は第 1 及び第 3 を上回る、請求項 1 に記載のコーティング。

【請求項 1 4】

前記第 1 の粒子は、前記第 2 の粒子の凝集を低下させ、及び前記第 2 の粒子の分散を安定化させる、請求項 1 に記載のコーティング。

【請求項 1 5】

前記第 3 の粒子は、前記第 3 の粒子なしのコーティング組成物と比較して、前記第 2 の粒子の分散を安定化させる、請求項 1 に記載のコーティング。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連する出願データ

本願は、米国特許法第 119 条に基づき、「Coatings, Coating Compositions, and Methods of Delaying Ice Formation」と題して 2013 年 6 月 24 日に出願された米国特許仮出願第 61/838,605 号、及び「Coatings, Coating Compositions, and Methods of Delaying Ice Formation」と題して 2013 年 10 月 21 日に出願された米国特許出願第 14/058,470 号に対する優先権の利益を主張するものである。

20

本明細書に記載の組成物及び方法は、コーティング、コーティング組成物、及び方法に関連し、航空宇宙応用などでの着氷遅延に関するものを含む。

【背景技術】

【0 0 0 2】

航空機上への霜、氷、又は雪の蓄積は、航空機の翼全体での気流を変化させ、揚力を低下させ、抗力を増大させる。この蓄積はまた総重量を増し、離陸に必要となる揚力を増大させる。したがって、霜、氷、又は雪は通常、離陸前に取り除かれる。飛行中には、航空機の外表面への着氷を防ぐため、高温のエンジン抽気、電気毛布、メカニカルブーツ、又はこれらの組み合わせが使用される。無人機 (UAV) 及び回転翼飛行機は、飛行表面への着氷の可能性があるため、ある一定の高度では動作できない。列挙した手段は、能動的にエネルギーを消費し、重量を増し、燃費を低下させる。

30

【0 0 0 3】

地上では、高温グリコールスプレーの形態の防氷液及び解凍液が使用される。このような液は効果的だが、余分な費用を発生させ、適用に時間が余計にかかるため、ゲート遅延を引き起こすことがある。グリコール液は浄化にも余分な費用を発生せることがある。その結果、航空機から氷を除去する別の選択肢が望まれている。

【発明の概要】

【0 0 0 4】

一態様では、架橋された連続ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第 1 の粒子を含有する少なくとも 1 つのコーティング層を含むコーティングが提供される。ポリマーマトリックスの厚みは、ポリマーマトリックスの上表面からポリマーマトリックスの底表面まで内向きに延在する。コーティング層はまた、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第 2 の粒子を含有する。コーティング層は更に、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第 3 の粒子を含有する。第 2 の粒子は、第 3 の粒子及び第 2 の粒子とは異なる組成物を有する。少なくとも 1 つのコーティング層の外表面は、ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する少なくとも第 1 の粒子の表面を含む。外表面は、90 度を超える水接触角を示し、第 1 の粒子なしのコーティング層と比較して着氷遅延の性質を示す。

40

【0 0 0 5】

50

別の態様では、1つの適用ステップにコーティング組成物を適用することを含む方法が提供される。1ステップコーティング組成物は、ポリマーを含有する基剤内に第1の粒子、第2の粒子、及び第3の粒子を含有する。第2の粒子は、第3の粒子及び第1の粒子とは異なる組成物を有し、第3の粒子は第1の粒子とは異なる組成物を有する。本方法は、適用された1ステップコーティング組成物の硬化、架橋された連続ポリマーマトリックスの形成、硬化したコーティング層の形成を含む。第1の粒子は、架橋された連続ポリマーマトリックスの厚みであって、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する。第2の粒子は、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する。第3の粒子は、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する。また、本方法は、ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する少なくとも第1の粒子を含む硬化層の外表面の形成を含む。外表面は、90度を超える水接触角を示し、第1の粒子なしの硬化層と比較して着氷遅延の性質を示す。

【0006】

更なる態様では、マトリックス前駆体内に分布する第1の粒子、第2の粒子、及び第3の粒子を含むコーティング組成物が提供される。第2の粒子はポリテトラフルオロエチレンを含有し、約100nmから約500nmまでの粒子サイズ範囲を示す。第1の粒子は疎水性で、シリカ、炭素、グラファイト、フッ素ポリマー、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、及びこれらの組み合わせからなるグループから選択された材料を含有し、約100nm未満の粒子サイズ範囲を示す。第3の粒子は、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化鉄、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $FeOOH$ 、及びこれらの組み合わせからなるグループから選択された材料を含有する。第3の粒子はまた、最大寸法が約250nmを超える粒子サイズ範囲を示し、第3の粒子なしのコーティング組成物と比較して、第2の粒子の分散を更に安定化させる。

【0007】

上述の特徴、機能及び利点は、様々な実施形態において独立に実現することが可能であり、また別の実施形態において組み合わせることも可能である。これらの実施形態について、以下の説明および添付図面を参照して更に詳細に説明する。

【0008】

幾つかの態様が、次の添付図面を参照して、以下で説明される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】マトリックス内に実質的に均一に分布する粒子を有する疎氷性コーティングの略図である。

【図2】走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影されたコーティングの顕微鏡写真である。

【図3】走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影されたコーティングの顕微鏡写真である。

【図4】評価したコーティングサンプルでの凍結遅延チャートである。

【図5】評価したコーティングサンプルでの凍結遅延チャートである。

【図6】評価したコーティングサンプルでの凍結遅延チャートである。

【図7】評価したコーティングサンプルでの凍結遅延チャートである。

【図8】本明細書で更に詳細に説明される関係性の一部を要約する機能ブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書に開示した着氷低減手段は、能動的にエネルギーを消費することなく、また、材料を1回で使用する適用でもなく、適用ごとにエネルギーを使用する。本明細書に記載の材料は、作動中に外部エネルギーを使用することなく、グリコールエーテルの使用を避け、複数の凍結サイクルに対して着氷遅延をもたらす。その結果、本明細書に記載の方法及び材料は航空機の燃費を高め、除氷液の使用及び環境への影響を軽減し、氷の除去に使用される飛行中のエネルギー消費を低減する。航空用途に関連する説明を行っている

10

20

30

40

50

が、考えられる他の用途、例えば、風力タービンブレードでの用途、非航空宇宙輸送での用途、衛星パラボラアンテナによる通信での用途などが想定されている。材料は塗料などのコーティングとして定式化される。

【0011】

したがって、本明細書に記載の材料は、着氷を遅延させるための外部入力エネルギーを使用することなく、複数回の凍結サイクル後も有効性を維持する受動的コーティングである。幾つかの既知のコーティングは、同様の利点を有すると言われている。それにもかかわらず、本明細書に記載されているレベルで、堅牢性と耐久性を備えた撥水性と凍結遅延をもたらすコーティングは存在しない。航空機及び他の輸送応用（例えば、自動車応用）に関連する外部環境は、長期間にわたり過酷なものとなりうる。本明細書に記載の方法及び材料は、堅牢性と耐久性のため、架橋されたポリマーマトリックスによるコーティングを提供する（図8、ブロック812及び802を参照）。また、コーティングの多孔質の間隙及び表面粗度は、数百ナノメートルの長さスケールで存在し、水の濡れを抑制する（図8、ブロック826及び806を参照）。更に、コーティング表面のナノ粒子の層は氷の核生成を抑制する（図8、ブロック834及び808を参照）。加えて、コーティングの厚み全体に実質的に均一に分布する構造的特徴は、初期状態でも、また、摩耗及び他の形態の消耗を含むコーティングの一部の除去として定義される摩滅後でも、同様の性能を示す（図8、ブロック820及び804を参照）。

10

【0012】

既知のコーティングは、上に示した利点の幾つかを生み出すコロイダルテンプレートの抽出によって生成される、多孔質形態ネットワークを含みうる。本明細書で使用されているように、「テンプレーティング材料」又は「テンプレート」は、それを取り囲むポリマーの形状に影響を及ぼす離散的な粒子を指す。固体粒子などのテンプレーティング材料は、連続マトリックス内に分散されうる。マトリックスはテンプレーティング材料の周囲に構造体を獲得し、当該構造体はテンプレーティング材料の抽出後も残存する。これまでに、テンプレートの意図的な除去は、高い接触角と撥水性を実現する十分な量の空気／水面を生成するための必須条件をみなされていた。本明細書に記載の方法及び材料は、必ずしもテンプレーティング材料の除去を含まないが、依然として高い撥水性能を実現する。本明細書に記載の観測から、驚くべきことに、高い接触角の撥水性挙動を推進する表面粗度及び空隙は、テンプレーティング材料がマトリックス内に残存するときであっても、ある種のテンプレート形態を選択することによって、生成されうることが示された（図8、ブロック816、824、832、及び826を参照）。加えて、固体粒子の周囲のポリマーマトリックスが粒子を完全にコーティングするのではなく、空隙を形成したのは驚きであった。

20

【0013】

コーティングは、架橋された連続ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第1の粒子を含有する少なくとも1つのコーティング層を含む。ポリマーマトリックスの厚みは、ポリマーマトリックスの上表面からポリマーマトリックスの底表面まで内向きに延在する。コーティング層はまた、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第2の粒子を含有する。コーティング層は更に、ポリマーマトリックスの厚み全体に、実質的に均一に分布する第3の粒子を含有する。第2の粒子は、第3の粒子及び第2の粒子とは異なる組成物を有する。少なくとも1つのコーティング層の外表面は、ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する少なくとも第1の粒子の表面を含む。外表面は、90度を超える水接触角を示し、第1の粒子なしのコーティング層と比較して着氷遅延の性質を示す。

30

【0014】

例として、第2の粒子はフッ素ポリマーを含有しうる。ポリマーマトリックスは、実質的にフッ素非含有となりうる。「実質的に」フッ素非含有の連続ポリマーマトリックスとは、ポリマー内に存在しうる微量のフッ素を指す。例えば、フッ素はポリマー鎖自体の主要な成分ではないが、触媒残留物、混入物質などとしてポリマーの一部となることがある

40

50

。加えて、ポリマーマトリックスは、製造が難しく費用のかかるフッ素含有多面体オリゴマーシルセスキオキサンなどの特殊なフッ素ポリマーを組み込む必要はない。既知の多面体オリゴマーシルセスキオキサンは、メリーランド州ハッティーズバーグの Hybrid Plastics, Inc. から POSS という商品名で入手可能である。実質的にフッ素非含有の連続ポリマーマトリックスであっても、完全にフッ素非含有のマトリックスがもたらす利点を得ることが可能で、その利点には、ポリマー選択時に多くの選択肢があること、ポリマーフッ素化手段の要件がないこと、更にその結果、コーティング適用手続きが単純されることなどが含まれる。第 1 の粒子はまた、実質的にフッ素非含有であってもよいが、これは微量のフッ素が存在しうることを意味する。実質的にフッ素非含有の第 1 の粒子であっても、完全にフッ素非含有の第 1 の粒子がもたらす利点を得ることができる。

10

【 0 0 1 5 】

「実質的に」均一に分布する粒子とは、水接触角及び着氷遅延の性質を引き起こし、且つもたらしうる、完全な分布からのある程度の偏差を意味する。コーティングは下部の基板上に形成されうるため、コーティング層の「外表面」はコーティング層外側、すなわち基板から離れる方向の表面を意味し、一方、「内表面」はコーティング層内側、すなわち基板に向かう表面を意味する。均一な分布とは、一様な構造体又は組成物の分布であり、例えば、一様なパターンで分布する粒子を指す。

【 0 0 1 6 】

一様なパターンとは、等しく離間された単一の粒子、グループが等しく離間された複数の粒子グループ、或いはその他の何らかのパターンであってもよい。第 1 の粒子、第 2 の粒子、及び第 3 の粒子の各々の実質的に均一な分布を図 1 に示す。特に、第 1 の粒子のすべてが等しく離間されているわけではないが、これらは実質的に一様なパターンで配置されており、したがって、実質的に均一に分布している。3 つの異なる種類の粒子の「それぞれ」は実質的に均一に分布しているため、第 1 の粒子は個々に実質的に均一に分布しており、第 2 及び第 3 の粒子もそれぞれの種類の中で実質的に一様なパターンにある。種々のサイズスケール及び他の要因を（以下で更に説明するように）仮定すると、第 1 の粒子と第 2 の粒子が共にいくぶん移動することが示されているが、3 種類の粒子の各々の分布が、それぞれの実質的に一様なパターンの中で乱されることはない。実際に、このような移動は、均一性を促進しうる（以下、参照）。

20

【 0 0 1 7 】

コーティングは、氷の核生成を遅延する露出したナノ粒子を有する架橋されたポリマーマトリックスを含む、損傷に耐えうる層から形成されてもよい。コーティングは、摩耗又は衝撃などによる摩滅後もその性質を保持し、雨滴の衝突による雨食を耐え抜く十分な耐久性を有しうる。コーティングはテンプレーティング工程を使用して形成されてもよく、この工程では、マトリックス前駆体又は液体基剤は、テンプレーティングコロイドとナノ粒子、表面に適用される混合物、及び硬化されるマトリックス前駆体と共に混合される。

30

【 0 0 1 8 】

可能なポリマーには、マトリックス内に架橋されうるポリウレタン、ポリフルオロウレタン、エポキシ、カルバミン酸塩、及びポリシロキサンが含まれる。コーティングは、航空機で有効に使用しうることを認定する耐久性試験に合格する、航空宇宙要件を満たす材料から生成されうる。マトリックス前駆体の例には、カリフォルニア州シルマーの PPG Aerospace から入手可能な D E S O T H A N E (登録商標) H S C A 8 8 0 0 / B 9 0 0 、及びイリノイ州ウォーキーガンの A k z o N o b e l A e r o s p a c e C o a t i n g s から入手可能な E C L I P S E (登録商標) (E C L - G - 7) が含まれるが、どちらも溶剤型光沢ポリウレタン透明コーティングである。マトリックス前駆体は、重合可能な核種及び、オプションにより溶媒を含有しうる。

40

【 0 0 1 9 】

航空宇宙要件を満たす材料は、脂肪族ウレタンのように、多くの場合、紫外線 (U V) 照射に耐性があるが、これに対して芳香族ウレタンは U V 耐性ではない。航空宇宙要件を

50

満たす材料は、油圧流体などのように、航空宇宙応用で遭遇する一般的な材料に対して耐性でありうる。幾つかの航空宇宙要件を満たす材料は、航空機の外装に適用する際には有利であるが、他の航空宇宙要件を満たす材料は、ポリシロキサン及びカルバミン酸塩ポリマーなどの内装に適用する要件のみを満たすものであってもよい。内装ポリマーはUV放射又は油圧流体に露出されることはないが、航空機構造体上での霜の形態での内部結露など、氷の蓄積の遅延に役立つ。急速に溶ける霜は、航空機の客室内に厄介な水分をもたらすことがある。本明細書でコーティングに使用される少なくとも一部の材料の1つの利点には、再構築不要になるように、幾つかの既知の航空宇宙要件を満たすマトリックス前駆体との互換性が含まれる。

【0020】

10

前駆体溶液は、架橋されたネットワークの形成時に有害な反応を示すこと、或いは前記テンプレーティング粒子を溶解/膨張させることのない溶媒を含みうる。例として、水、アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール、*t*-ブタノールなど)、アセトン、ケトン(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びメチルアミルケトンなど)、トルエン、及び*t*-ブチルアセテートが含まれる。着色剤及び他の添加剤が前駆体溶液に含まれてもよい。

【0021】

テンプレーティング材料は、材料を取り除くことなくポリマーマトリックスに粗度を作り出しうる(図8、ブロック824、832、及び826を参照)。テンプレーティング材料は、 CaSiO_3 (ケイ酸カルシウム)、 CaCO_3 (炭酸カルシウム)、又は酸化鉄(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH など)を有することがある。更に、アシキュラ- CaCO_3 粒子、すなわち針状の珪灰石(CaSiO_3)粒子が使用されてもよい。珪灰石は、微量な他の元素を含有しうるケイ酸カルシウム鉱石である。酸化鉄、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、及び FeOOH もまた針状になりうる。

20

【0022】

TEFLON(登録商標)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、100~500ナノメートル(nm)TEFLON粒子と上に列挙したテンプレーティング材料との混合物など、別のテンプレーティング材料として含まれうる。直径200~300nmのDUPONT(商標)TEFLON(登録商標)ZONYL(登録商標)MP1000ナノ粒子が適している。TEFLON200nm粒子は、粗度をもたらすために使用されてきた(図8、ブロック816及び826を参照)。観測により、TEFLON粒子がTEFLONなしのコーティングと比較して、コーティングの水分浸透を低減することが示された(図8、ブロック816及び818を参照)。水分浸透の低減により、耐久性が高まり、TEFLONなしのコーティングと比較して、着氷の遅延が増大する(図8、ブロック818及び802を参照)。しかしながら、観測により、列挙した他のテンプレーティング材料なしで、TEFLONのみを使用すると、実質的に一様なTEFLONの分布が得られないことが示された(図8、ブロック828及び820を参照)。 CaCO_3 又は珪灰石は、コーティング組成物内でTEFLONを実質的に一様に分布させる効果を有し、その結果コーティングが得られる。 CaCO_3 又は珪灰石を使用しないときには、TEFLON相はジャーミリング(jar milling)中に分離した。

30

【0023】

テンプレーティング材料は、コーティング組成物を取り込む前に疎水性を高める表面処理を施してもよい。可能な表面処理には、アルキルシラン、フルオロアルキルシラン、ホスホン酸及び脂肪酸を含むカルボン酸が含まれる。

【0024】

40

疎水性ナノ粒子の形態にある付加的な粒子がコーティング組成物の中に存在してもよい。可能なナノ粒子には、シリカ、炭素、グラファイト、フッ素ポリマー、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、及び酸化亜鉛が含まれる。テンプレーティング材料と同様に、ナノ粒子はコーティング組成物を取り込む前に疎水性を高める表面処理を施してもよい。可能な表面処理は、アルキルシラン及びフルオロアルキルシランである。サイズが約2

50

0 nmの疎水性シリカナノ粒子は、氷の核生成を阻害することが観測されている。

【0025】

理解されるように、上記で紹介したコーティングを実装するため、様々な例が考慮されている。第3の粒子は第1の粒子とは異なる組成物を有してもよい。結果として、第1の粒子はSiO₂を含有し、第3の粒子はCaSiO₃を含有することがある。フッ素ポリマーはポリテトラフルオロエチレンを含有することがある。第3の粒子は第2の粒子よりも大きな粒子サイズを示すことがある、第2の粒子は第1の粒子よりも大きな粒子サイズを示すことがある。関連する粒子サイズは、既知の試験基準並びに粒子のサイズ範囲及び組成物に適した粒子サイズの測定値に従って決定された値であってもよい。

【0026】

より詳細には、第3の粒子は、最大寸法が約250nmを超える粒子サイズ範囲、例えば約500nmを超える、約500nmから約20,000nmまでを含む粒子サイズ範囲を示すことがある。第3の粒子は、最大寸法が2,000nmから約10,000nmまで、例えば約3,000nmから約6,000nmまでになるように、異方性の粒子サイズを有してもよい。最小寸法は約100nmから約2,000nmまで、例えば約400nmから約600nmまでであってもよい。したがって、第3の粒子は、少なくとも約1.5:1のアスペクト比、例えば約1.5:1から約10:1のアスペクト比を有してもよい。

【0027】

第2の粒子は、約100nmから約10,000nmまでの粒子サイズ範囲、例えば約100nmから約500nmまで、約200nmから約300nmまでを含む粒子サイズ範囲を示すことがある。第1の粒子は、約100nm未満の粒子サイズ範囲、例えば約50nm未満、約5nmから約50nmまでの粒子サイズ範囲、例を挙げるならば、約15nmから約30nmまでの粒子サイズ範囲を示すことがある。コーティング内では、コーティング層は第1:第2:第3の質量比率を示し、ここで「第1」、「第2」、及び「第3」は、第1の粒子、第2の粒子、及び第3の粒子のそれぞれの比率を表わし、第2の粒子は第1及び第3の粒子を上回っている。

【0028】

コーティング内のポリマーは、本明細書に記載の有利な性質を示すため、必ずしも疎水性及び/又は疎氷性でなくてもよい。その結果、ポリマーマトリックスは90度未満の水接触角を示すことがある。それにもかかわらず、着氷を遅延させるコーティングに関しては、コーティング層の外表面は、ポリマーマトリックスの表面に加えて、少なくとも第1の粒子の表面を含みうる。外表面は、ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する第2の粒子の表面、場合によっては第3の粒子の表面を更に含みうる。

【0029】

したがって、外表面での粒子の露出は、疎水性及び/又は疎氷性のポリマーマトリックスなしで、所望の性質をもたらしうる。ポリマーマトリックスの性質に関する制限が少なくなると、構築の柔軟性が増す(図8、ブロック836、812、及び810を参照)。その結果、コーティングは着氷を遅延させるフッ素ポリマーマトリックスに依存せず、マトリックスは実質的にフッ素非含有となり、上述のフッ素非含有マトリックスの利点を得ることができる。第1の粒子、第2の粒子、及び第3の粒子はそれぞれ、ポリマーマトリックス内で実質的に均一に分布するため、別の外表面を形成する外表面の摩滅、例えば摩耗又はその他の消耗は、同様な性質を保持しうる。ポリマーマトリックス及び粒子が取り除かれてても、同様に機能する下部の粒子が露わになるだけに過ぎない。

【0030】

コーティングは、それぞれの外表面を有する、複数のこのようなコーティング層を含みうる。上に重なるコーティング層の内表面によって覆われているため、下部のコーティング層の外表面は必ずしも露出していない。ポリマーマトリックスはポリウレタンを含むこと、ポリマーマトリックスは航空宇宙仕様に従って適格性要件を満たすこと、或いはその両方がありうる。ポリマーマトリックスは、風力タービンブレードでの使用など、他の応

用での仕様に従って適格性要件を満たしうる。

【0031】

第2の粒子は、等しい質量の第1の粒子、第3の粒子、或いはこれらの組み合わせと比較して、水分浸透を低下させる性質を示すことがある。水分浸透は、空隙率を低減することによって制御されうる。コーティング層は、最大70体積%の、例えば最大25体積%の、約5体積%から25体積%までを含む硬化空隙率を示すことがある。少なくとも幾つかの空隙率を割り当てることにより、空気-ポリマー界面などの分散した空隙界面をもたらし、以下で更に説明するように、ナノ粒子分布を促進することができる。ポリマーとナノ粒子よりもかなり大きな粒子との間の界面はまた、以下で更に説明するように、ナノ粒子分布を促進することができる。空隙率の値が最大25体積%であるにもかかわらず、外表面は、テンプレーティング材料によって誘導されるように、約100nmから約5,000nm(200マイクロインチ)までの、例えば約100nmから約4,000nmまでの長さスケールの表面粗度を示しうる。

【0032】

図1Aは、コーティング100の層102の一部の略図である。層102の外表面114ははっきりと見えるが、図1は層102の内表面又は下部のコーティング層を描画することを意図していない。オプションにより、コーティング100の下部の層104及び106は、図1Bに示すように基板108の上に形成され、同一の組成物を有し、層102と同じ構造的特徴を示すことがある。層102は、マトリックスの厚み110の全体にわたって、実質的に均一に分布する第1の粒子を含有する。マトリックスは、図1Aに連続マトリックスとして示されており、実質的にフッ素非含有で架橋されてもよい。マトリックスの厚み110は、マトリックスの上表面112からマトリックスの底表面(図1Aには詳細を示していない)まで、内向きに延在する。層102はまた、マトリックスの厚み110の全体にわたって、実質的に均一に分布する第2の粒子を含有する。層102は、マトリックスの厚み110の全体にわたって実質的に均一に分布する第3の粒子を更に含有する。

【0033】

当然のことながら、第1、第2、及び第3の粒子は縮尺どおりに描かれているわけではないが、第3の粒子は第2の粒子を上回る粒子サイズを示し、第2の粒子は第1の粒子を上回る粒子サイズを示すような近似的な形状及び特徴をグラフィカルに描画するように意図されている。第2の粒子はフッ素ポリマーを含有することがあり、第3の粒子及び第1の粒子とは異なる組成物を有してもよい。加えて、第3の粒子は第1の粒子とは異なる組成物を有してもよい。組成物の違いは、図1Aでは、マトリックスと第1、第2、及び第3の粒子に対する異なるハッチングによって示されている。コーティング内のフッ素ポリマーの既知の連続層とは対照的に、従来技術では本明細書に記載のフッ素ポリマーはマトリックス全体にわたって離散的に存在し、フッ素ポリマー材料の単なる疎水性を超えた付加的な利点をもたらす。

【0034】

層102は、マトリックスの上表面112から外向きに延在する少なくとも第1の粒子の表面を有する外表面114を含む。図1Aでは、外表面114は、第1の粒子114a、マトリックス114b、及び第2の粒子114cの表面を含む。外表面114の第2の粒子114cの表面は、マトリックスの上表面112cから外向きに延在する。外表面114の第1の粒子114aの表面は、マトリックスの上表面112aから外向きに延在する。外表面114のマトリックス114bの表面は、マトリックスの上表面112bと一致する。

【0035】

外表面114の粗度並びに疎水性の第1の粒子及び第2の粒子の存在により、外表面114は90度を超える水接触角を示すことがある(図8、ブロック828及び806を参照)。外表面114は、約100nm未満の、例えば約5nmから約50nmまでの粒子サイズ範囲を示す、第1の粒子の表面を含みうる。その結果、外表面114は、第1の粒

子なしの層 102 と比較して、着氷遅延の性質を示すことがある。このような性質は、外表面 114 のマトリックス 114b の表面などで、マトリックスが 90 度未満の水接触角を示す環境内で、与えられることがある。

【0036】

粒子の極性（又は疎水性）はまた、着氷遅延に寄与する。氷は極性を有し、非極性の又は極性の少ない表面上での氷の形成はエネルギー的に不利であるため、極性の少ない（より疎水性の）粒子は、着氷を遅延させうる（Conrad, P. ; Ewing, G. E. ; Karlinsley, R. L. ; Sadtchenko, V. J. Chem. Phys. 2005, 122, 064709 を参照）。別の表面と比較して、より容易に着氷を可能にする表面の傾向は、場合によっては、疎水性の表面に対する大幅に大きな接触角に起因している（図 8、ブロック 806 及び 808 を参照）。

【0037】

層 102 は、最大 70 体積% の、例えば最大 25 体積% の硬化空隙率を示すことがある。空隙率は、マトリックス内の空隙（図示せず）として示されうる。第 1 の粒子は、空隙と共にピッカリングエマルションを形成しうる。このようなエマルションは、両者の間に界面を有する、例えば、気液界面、親水性 - 疎水性界面などを有する 2 つの相を含みうる。相界面上に吸着する固体粒子は、エマルションを安定させうる。油と水が混合されると、油の小滴は最初、水全体に対して形成されるが、その後、混合物のエネルギーを低減するため再結合する。しかしながら、混合物に添加される固形粒子は、小滴の油 / 水界面に結び付いて、エネルギー的にはより好ましくない油の小滴を結合することによって、エマルションを安定化することができる。粒子サイズ、形状、及び疎水性は、安定性に更に影響を及ぼしうる。この意味において、粒子は「界面活性剤」として振る舞う。

【0038】

層 102 のマトリックス全体にわたって分散する空隙は、第 1 の粒子が吸着しうる気液界面をもたらす。したがって、一様に分布する空隙は、第 1 の粒子の一様な分布を支援しうる。マトリックス内の空隙から生ずる空隙率は、第 1 の粒子の分散を支援しうるが、過度の空隙率は強度を低下させ、コーティング 100 への水の浸透を高める。このような理由により、ある程度の空隙率、例えば少なくとも 5 体積% から最大 25 体積% までの空隙率は望ましい。

【0039】

マトリックスが第 2 の粒子及び / 又は第 3 の粒子よりも疎水性が低いときには、或いは場合によっては水接触角が 90 度未満となる親水性のときには、層 102 内に別の界面が存在する。第 1 の粒子は、疎水性のより低いマトリックスと第 1 の粒子よりも大きな疎水性のより高い粒子との間の界面に吸着しうる。本明細書に記載のコーティングは、親水性ポリマーマトリックスの使用を含み、第 2 及び第 3 の粒子は疎水性を高めるように処理されうるため、マトリックス全体に分散する親水性 - 疎水性界面が存在しうる。分散した界面は、第 1 の粒子の一様な分布を更に支援する。ポリウレタンマトリックス内の T E F L O N の第 2 の粒子の場合には、第 2 の粒子の表面空隙率はポリウレタンに十分に適合しない。そのため、シリカなどの第 1 の粒子は、ピッカリングエマルションを形成することなどによって、第 2 の粒子の凝集を低下させるための界面活性剤として、第 2 の粒子を覆つてもよい（図 8、ブロック 830、822、及び 820 を参照）。

【0040】

マトリックスの上表面 112 はまた、第 1 の粒子が移動しうる気液界面を示しうる。コーティング組成物が適用され、上表面 112 に気液界面が生成されると、第 1 の粒子は界面活性剤として作用し、界面に吸着しうる。このような挙動は、マトリックスの上表面 112 から外向きに延在する第 1 の粒子をもたらす。第 1 の粒子は硬化したマトリックスに吸着されると同時に、層 102 の外表面 114 の一部として露出される（図 8、ブロック 830 及び 834 を参照）。マトリックスとは異なる疎水性及び約 100 nm から約 500 nm までの粒子サイズ範囲を示す第 2 の粒子はまた、上表面 112 まで移動しうる。次いで、第 2 の粒子はまた硬化したマトリックスに吸着され、外表面 114 の一部として露

10

20

30

40

50

出されるように、上表面 112 から外向きに延在しる（図 8、ブロック 828 及び 806 を参照）。

【0041】

エマルジョンとして、マトリックス内で第 2 の粒子を安定化する第 1 の粒子に加えて、第 3 の粒子もまた、マトリックス内での第 2 の粒子の実質的に均一な分布に寄与していることが観察により示された。はるかに大きな第 3 の粒子があると、第 2 の粒子は大きすぎてピッカリングエマルジョンを形成できないことがある。また、ポリテトラフルオロエチレンの第 2 の粒子は、水又は油の相のいずれにも特異的に入りにくい。すなわち、これらの粒子は疎水性であるが、疎油性及び / 又は撥油性でもありうる。第 3 の粒子が存在しない場合には、第 2 の粒子はジャーミリングによる混合中に、マトリックスの液相から分離することが観察された。特定の理論に限定されることなく、好適な第 3 の粒子は、コーティング組成物内で非流動化剤及び増粘剤として作用しる。針状粒子、アシキュラー粒子、円筒形粒子、或いは同様な粒子の高アスペクト比は、粘性を高め、コーティング組成物の液相内での粒子の移動を遮蔽する。したがって、第 3 の粒子は第 2 の粒子の凝集を低減し、これらを分散された状態に保つように支援しる（図 8、ブロック 814 及び 820 を参照）。

10

【0042】

マトリックス全体にわたる第 1 、第 2 、及び第 3 の粒子のそれぞれの実質的に均一な分布は、外表面 114 の疎水性及び疎氷性の性質を保つ利点をもたらしる。第 1 の粒子及び第 2 の粒子が外表面 114 から取り除かれても、性質は少なくともある程度は残りうる。層 102 の摩滅は、第 1 の粒子及び第 2 の粒子を含む外表面 114 の一部を除去し、下部のマトリックス及びその他の第 1 の粒子及び第 2 の粒子を露出しる。粒子及びマトリックスの除去は、層 102 の最も弱い点、例えば、マトリックス - 空隙界面及びマトリックス - 粒子界面で起こる傾向にある。その結果、第 1 の粒子は空隙界面に吸着されうるため、摩耗は、外表面 114 の下に横たわり空隙の気液界面へ移動される粒子を露出する傾向にある。第 2 及び / 又は第 3 の粒子の周囲の疎水性 - 親水性界面へ移動される粒子は、摩耗によって同様に露出されうる。このように、マトリックスは親水性であっても、摩滅後、別の疎水性の外表面が形成されうる。このような別の外表面はまた、着氷遅延の性質を示しる。

20

【0043】

30

方法は 1 つの適用ステップにコーティング組成物を適用することを含む。1 ステップコーティング組成物は、ポリマーを含有する基剤内に第 1 の粒子、第 2 の粒子、及び第 3 の粒子を含有する。第 2 の粒子は第 3 の粒子及び第 1 の粒子とは異なる組成物を有し、第 3 の粒子は第 1 の粒子とは異なる組成物を有する。本方法は、適用された 1 ステップコーティング組成物の硬化、架橋された連続ポリマーマトリックスの形成、及び硬化したコーティング層の形成を含む。

【0044】

第 1 の粒子は、架橋された連続ポリマーマトリックスの厚みであって、ポリマーマトリックスの上表面からポリマーマトリックスの底表面まで内向きに延在するポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する。第 2 の粒子は、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって実質的に均一に分布する。第 3 の粒子は、ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって実質的に均一に分布する。また、本方法は、ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する少なくとも第 1 の粒子を含む硬化層の外表面の形成を含む。外表面は、90 度を超える水接触角を示し、第 1 の粒子なしの硬化層と比較して着氷遅延の性質を示す。

40

【0045】

本明細書に記載のコーティング組成物から形成された硬化層の外表面の性質に加えて、1 ステップ適用は別の利点となっている。幾つかの先行技術は、ある種の性質を持たせるための適用後に、コーティングを完了するため、或いはコーティングを処理するため、異なる組成物の複数の層を形成する。対照的に、本明細書に記載のコーティング組成物の材

50

料は本質的に、更なる層、処理などのない適用時の状態で、所望の性質を有する。硬化は、構造的な特徴を単に固めることである。

【0046】

例として、硬化層は最大25体積%の空隙率を示しうる。硬化層は、航空機の外表面上に形成されうる。本方法は外表面上にコーティング組成物の適用を反復し、反復して適用された1ステップコーティング組成物を硬化することによって、複数の前記硬化されたコーティングの層を形成することを更に含む。第2の粒子はフッ素ポリマーを含有し、ポリマーマトリックスは実質的にフッ素非含有である。粒子は、本明細書の他の部分に記載のサイズ範囲を示しうる。外表面は、本明細書の他の部分に記載の表面粗度を示しうる。

【0047】

コーティング組成物を適用することは、既知の技術を使用する噴霧適用を含みうる。方法に関しては既知の塗装又はアップリケ(applique)が使用されうるが、既知の噴霧機器と互換性があると、大きな面積を効率よく覆うには有利である。コーティング組成物の硬化は、架橋の完了又はコーティングの意図した使用に対して十分な架橋の完了を含みうる。ポリマーマトリックスは90度未満の水接触角を示すことがあり、硬化層の外表面はポリマーマトリックスを更に含みうる。第2の粒子は、等しい質量の第1の粒子、第3の粒子、或いはこれらの組み合わせと比較して、水分浸透を低下させる性質を示すように選択されうる。外表面の摩滅は別の外表面を形成し、当該外表面は90度を超える水接触角、及び第1の粒子なしの硬化層と比較して、着氷遅延の性質を示す。

【0048】

コーティング組成物は、重合可能な核種及び、オプションにより溶媒を含有するマトリックス前駆体内に分布する第1の粒子、第2の粒子、及び第3の粒子を含む。第2の粒子はポリテトラフルオロエチレンを含有し、約100nmから約500nmまでの粒子サイズ範囲を示す。第1の粒子は疎水性で、シリカ、炭素、グラファイト、フッ素ポリマー、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、及びこれらの組み合わせからなるグループから選択された材料を含有し、約100nm未満の粒子サイズ範囲を示す。第3の粒子は、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化鉄、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $FeOOH$ 、及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される材料を含有する。第3の粒子はまた、最大寸法が約250nmを超える粒子サイズ範囲を示し、第3の粒子なしのコーティング組成物と比較して、第2の粒子の分散を更に安定化させる。

【0049】

例として、第1の粒子は、第2の粒子の凝集を低減し、第2の粒子の分散を安定化させる。1つの可能性として、第1の粒子は第2の粒子と共にピッカリングエマルションを形成しうる。マトリックス前駆体は実質的にフッ素非含有であってもよい。第1の粒子は SiO_2 を含有し、約5nmから約50nmまでの粒子サイズ範囲を示すことがある。第3の粒子は $CaSiO_3$ を含有し、最大寸法が約500nmを超え、約20,000nmまでの粒子サイズ範囲を示すことがある。マトリックス前駆体は、航空宇宙仕様に従って適合性要件を満たしうる。より詳細には、コーティング組成物は、B:第1:第2:第3の質量比率を示し、「B」はマトリックス前駆体における固体の比率で、「第1」、「第2」、及び「第3」はそれぞれ第1、第2、及び第3の粒子の比率で、Bは第1、第2、及び第3の和を下回り、第2は第1及び第3を上回る。

【0050】

実施例

実験

様々なサンプルコーティングが調製され、表1に要約されている。B:第1:第2:第3の質量比率で、B=基剤、第1=シリカ、第2=TEFLON、及び第3=CaCO₃又はCaSiO₃である。例えば、サンプル130のように、1:1:4:2の質量比率のPPG DESOTHANE CA8800/B900使用すると、以下のように、シリカ(2g)、TEFLON(8g)、CaCO₃又はCaSiO₃(4g)、及びPPG CA8800F Thinner(23g)が50ミリリットル(mL)の遠心分離

10

20

30

40

50

管に添加され、混合物を均質にするため、短時間だけ攪拌される。DESOTHANE CA8800/B900 Base (1.36g) 及びPPG CA8800Z Activator (0.76g) は、合計2gの固体を含有するが、充填剤(粒子)の懸濁液に添加され、短時間だけ攪拌される。サンプル162、163、167、及び168などのように、他の質量比率及び/又は充填剤を有するサンプルも同様に調製された。

【0051】

また、サンプル126及び137などのように、1:1:4:2の質量比率でAkzo Nobel ECL-G-7を使用するサンプルに関しては、以下のように、シリカ(2g)、TEFLON(8g)、CaCO₃又はCaSiO₃(4g)、及びAkzo Nobel TR-109 Thinner(22g)が50mLの遠心分離管に添加され、混合物を均質にするため、短時間だけ攪拌される。ECL-G-7 Base(1.92g)及びAkzo Nobel PC-233 Activator(1.15g)は、合計2gの固体を含有するが、充填剤の懸濁液に添加され、短時間だけ攪拌される。

【0052】

次いで、混合物は秤量され、カリフォルニア州ラグナヒルズのTHINKY USA, Inc. から入手可能な自転公転攪拌機で15分間攪拌した。混合物を再度秤量し、元の重量に戻るまで溶媒を添加した。

【0053】

対照試料として航空宇宙用の白色トップコート(PPG DESOTHANE CA8000 BAC70846白)を塗装したクーポンは、カリフォルニア州モーガンヒルのAnd Pak, Inc. で製造されたSur-Prep AP-1接着促進剤を噴霧することによって調製され、30分間乾燥された。次いで、塗装混合物をDeVilbiss社(イリノイ州、グレンデールハイツ)の重力スプレーガンに収納し、10ポンド/平方インチ(psi)の圧力を用いてクーポンに塗布した。塗装されたクーポンはドラフトチャンバー内に少なくとも10時間静置し、その後摂氏80度のオープンで4時間、又は摂氏50度のオープンで16時間硬化した。

【0054】

材料

コーティングの作成に使用された材料について、以下で詳細に説明する。PPG DESOTHANE CA8800/B900は、2成分ポリウレタン航空機用クリアコート塗料である。Akzo Nobel ECLIPSE ECL-G-7は、2成分ポリウレタン航空機用クリアコート塗料である。

【0055】

ヘキサメチルジシラザン(HMDZ)処理されたシリカナノ粒子は、直径22nmで着氷を抑制するために使用された。粒子径は氷の核のサイズと同等で、氷の核を破壊すると考えられている。ほぼこのサイズの粒子は、理論的には、疎水性の特徴と、粒子表面上の異質な核生成の間に氷の核に働く強い屈曲に基づいて、氷の核生成速度を低減する、と考えられている(Conrad, P.; Ewing, G. E.; Karlinsky, R. L.; Sadchenko, V. J. Chem. Phys. 2005, 122, 064709参照)。異質な核生成とは氷以外の表面での核生成を意味し、一方、均質な核生成とは既に形成されている氷の上の核生成を意味する。HMDZ処理されたシリカナノ粒子は、DESOTHANEクリアコートシステムに容易に取り込まれる。ポリマーの固体とシリカの質量比率1:1、2:1、及び4:2が実験に使用されたが、これは、これらの比率が予備試験でコーティングなしで氷の核生成の阻害を高めることが明らかになったからである。

【0056】

BYK LP-X22325(これまでLP-X21261)は、平均粒子サイズが20nmの疎水性コロイダルシリカである。

【0057】

ペンシルバニア州ベスレヘムのSpecialty Minerals社から入手可能

10

20

30

40

50

な S U P E R - P F L E X (登録商標) 1 0 0 C a C O ₃ は、星の形をした、ステアリン酸塩で修飾された (1重量%)、多孔性によって表面粗度を作り出す疎水性充填剤である。この材料に基づくコーティングは予備試験では好ましかったが、珪灰石を含有する耐久性のより高いコーティングに取って代わられた。S U P E R - P F L E X 材料は、好ましいコーティングの1つとして利用された。

【0058】

S U P E R - P F L E X 2 0 0 C a C O ₃ は星の形をした、ステアリン酸塩で修飾された (2重量%)、多孔質によって表面粗度を作り出す疎水性充填剤である。このコーティングは、S U P E R - P F L E X 1 0 0 の2倍のステアリン酸塩濃度を有する。この材料に基づくコーティングは、S U P E R - P F L E X 1 0 0 ベースのコーティングよりも優れてはいなかつたため、推奨されることとはなかった。

【0059】

珪灰石 C a S i O ₃ は、ニューヨーク州ウィルスボロの N Y C O M i n e r a l s I n c . から入手可能な、長さが 10 マイクロメートル (μm) 未満の針状の粒子で、同一のサイズ及びアスペクト比を有する3種類の形態がある。C a S i O ₃ は、酸、塩基、又は溶媒への曝露による劣化に対抗する様々な形態、表面処理、及び堅牢性があるため、魅力的である。珪灰石 1 2 5 0 W C (N Y C O M i n e r a l s M 1 2 5 0 W o l l a s t o c o a t 2 0 8 0 4) は、極性を制御する疎水性表面基及びポリウレタンで使用されるイソシアネートに化学結合するアミン基によって、表面が修飾される。1 2 5 0 W C 材料は最高性能のコーティングであった。珪灰石 1 2 5 0 A S (N Y C O M i n e r a l s M 1 2 5 0 A S W o l l a s t o c o a t) は、ポリウレタンで使用されるイソシアネートに化学結合するアミン基によって、表面が修飾される。この充填剤を含有するコーティングは、1 2 5 0 W C を含有するコーティングよりもわずかに短い氷の核生成遅延を有するが、おそらく、親水性がより高いためである。珪灰石 1 2 5 0 は、表面が何も修飾されていない粒子である。これらの粒子は、複数回の凍結サイクルを経た後には、水分浸透に耐えられないと、推奨されるコーティングでは使用されなかった。

【0060】

N Y C O M i n e r a l s I n c . の珪灰石 A s p e c t 3 0 0 0 W C 2 0 8 0 4 は、珪灰石 1 2 5 0 W C よりも高アスペクト比の C a S i O ₃ 粒子充填剤である。これは、7ミクロンの平均粒子サイズと 2.2 m² / g の表面積を有する。この材料は、アミン及び疎水性の化学基で被覆されている。

【0061】

D U P O N T (商標) T E F L O N (登録商標) Z O N Y L (登録商標) M P 1 0 0 0 ナノ粒子は、直径が 2 0 0 ~ 3 0 0 nm で、水分浸透を低減しつつ表面粗度を維持するため、コーティングに添加された。T E F L O N は、1 : 1 : 4 : 2 、 2 : 1 : 4 : 2 、又は 4 : 2 : 4 : 2 (ポリウレタン : シリカ : T E F L O N : (珪灰石又は C a C O ₃) の固体質量比率を有する推奨コーティング内で使用された。

【0062】

結果

1 : 1 : 2 : 4 (固体質量比率) で D E S O T H A N E ポリウレタン、シリカ、T E F L O N 、 S U P E R - P F L E X 1 0 0 C a C O ₃ を含有するコーティングに関して、摂氏 - 5 度で最初に観測された氷の凍結点遅延は、1 0 0 秒超から摩耗後は 3 0 秒未満に低下した。S E M によるコーティングの検査 (図 2 の A (上面) 及び B (断面)) から、T E F L O N 及びシリカを豊富に含む表面と星形の C a C O ₃ の存在、並びに表面下には T E F L O N が検出されないことが明らかになった。上表面にはシリカのナノ粒子と T E F L O N が豊富であるが、内部にはこれらの充填剤は少なく、C a C O ₃ が多いことが明らかになった。この効果は、C a C O ₃ ベースのコーティングに特有のものではなかつたが、珪灰石が使用されたときにも観測された。理論的には、摩耗後の耐ぬれ性の悪化は、混合が不十分で、コーティングの本体内に存在する T E F L O N とシリカの量が少なかつた。

10

20

30

40

50

ったため、と考えられている。

【0063】

摩耗後の凍結遅延を増大させるため、コーティング全体にわたって、着氷に影響を及ぼし充填剤の分布を均質化するように製剤の混合が高められた。充填剤は最初に溶媒と混合され、溶媒内に分散させるために3~12時間ジャーミリングされ、ポリウレタンコーティング材料と混合され、Thinky社の自転公転攪拌機内で混合された。最終結果は、図3A及び図3Bに示したように、より一様な上表面になった。ジャーミル内で充填剤を事前に混合した後に、Thinky社の攪拌機で製剤の混合を行ったが、混合前のコーティング上面のSEM画像(図3A)と混合後のSEM画像(図3B)が得られた。製剤の混合を増やしたことにより、TEFLONとシリカは表面でより一様に分布し、より長い凍結遅延が得られた。 10

【0064】

DESOTHANEポリウレタン、シリカ、TEFLON、SUPER-PFLEX 100 CaCO₃が1:1:2:4(固体質量比率)のコーティングに関して、最初に観測された摂氏-5度の凍結遅延は、より多く混合した結果として、100秒から約300秒に増大した。しかしながら、摩耗後は、凍結遅延は3回の凍結サイクルに対して30秒に減少した。摩耗後の凍結遅延の減少はまた、珪灰石充填剤に基づくコーティングに関しても観察された。コーティングの本体内でTEFLONとシリカの量が大幅に減少したことが、SEMによって明らかになった。 20

【0065】

溶媒中にあらかじめ分散された状態にあり、固体HMDZフュームドシリカ用として、BYK及びNissan Chemicalから入手可能なコロイダルシリカは、既に懸濁状態にあるコロイダルシリカが製剤中でより良好に分散しうるとの仮説に基づいて置換された。

シリカの種類に関わりなく、摩耗後には凍結遅延が大幅に短縮される結果が観察された。固体重量比率が1:1:2:4のDESOTHANEポリウレタン、シリカ、TEFLON、SUPER-PFLEX 100 CaCO₃中に種々のシリカナノ粒子、TEFLONナノ粒子、及びSUPER-PFLEX 100 CaCO₃を含有するコーティングに対する複数回の凍結サイクルから最初に観察された摂氏-5度の凍結遅延を図4に示す。シリカの種類を凡例に示す。コーティングは、摩耗後には大幅な凍結遅延を示した。 30

【0066】

SEMによってコーティング内部のTEFLONのレベル低下が明らかになったため、ポリウレタン:シリカ:TEFLON:(CaCO₃又は珪灰石)の固体重量比率が1:1:4:2になるように、コーティング内のTEFLONの比率が引き上げられた。これにより、摩耗後の凍結遅延が増大する結果となった。TEFLONの質量分率が高い製剤は、接触角、接触角ヒステリシス、摩耗前後の凍結遅延、複数サイクル後の凍結遅延の変化、及びGardco/Wolff Wilbornペンシル試験によるコーティングの硬度などの性能結果に従って、表1に記載されている。 40

【0067】

サンプル162、163、167、及び168はポリマーの質量分率を高くして(4ポリマー:2シリカ:4TEFLON:2CaSiO₃質量比率)調製され、評価された。摩耗前後の凍結遅延を含む性能結果を表1に示す。図7は、摩滅前後のサンプルに対する3回の凍結サイクルでの凍結点遅延を示している。

【0068】

水銀多孔度測定法を用いて測定したサンプル162の空隙容積は、9,000nm未満の空隙について12.6体積%であった。32,000nm未満の空隙については20.3体積%の空隙容積が得られたが、これは考えられる最大の空隙率とみなすことができた。サンプルは、ガラス上にコーティングを噴霧し、ガラスからコーティングを削り取り、次いで削り取ったコーティングを分析することによって調製された。空隙サイズの切り捨 50

てが増大するにつれて、削り取られたコーティング部分の間の間隔は測定値に含まれうる。したがって、コーティング自体の実際の空隙率は低くなりうる。

【0069】

サンプル162と比較すると、サンプル212は、TEFLONが付加された同量のCaSiO₃で置き換えられている点を除き、同一の組成物で調製された。すなわち、このサンプルは、4:2:0:6の固体質量比率で、DESOTHANEポリウレタン、ヘキサメチルジシラザンSiO₂、TEFLON、珪灰石1250WCを含有した。水銀多孔度測定法を用いて測定したサンプル212の空隙容積は、9,000 nm未満の空隙について7.7体積%であった。32,000 nm未満の空隙については13.2体積%の空隙容積が得られたが、これは考えられる最大の空隙率とみなすことができた。空隙率決定サンプルは、ガラス上にコーティングを噴霧し、ガラスからコーティングを削り取り、次いで削り取ったコーティングを分析することによって調製された。空隙サイズの切り捨てが増大するにつれて、削り取られたコーティング部分の間の間隔は測定値に含まれうる。したがって、コーティング自体の実際の空隙率は低くなりうる。

10

【0070】

空隙率が低いにもかかわらず、サンプル212での摩耗前の凍結遅延試験は、第2及び第3の凍結サイクルでの着氷まで、遅延が大幅に短縮されることを示した。この結果から、水がコーティングに浸透し、空隙率を変化させ、開始時の乾燥したコーティングと比較して、氷の核生成を加速したことが示唆された。比較すると、TEFLONを含有するサンプル162は、3回のサイクルにわたって凍結遅延を維持した。サンプル162は、摂氏-5度で401±46秒、427±28秒、383±39秒（第1、第2、第3凍結サイクル）の凍結遅延を示した。サンプル212は、摂氏-5度で363±84秒、48±9秒、86±3秒（第1、第2、第3凍結サイクル）の凍結遅延を示した。

20

【0071】

特に、高い空隙率を有するサンプル（162）は、それでもなお、空隙率の低いサンプル（212）と比較して、水分浸透が低下した形跡を示した。特定の理論に限定されるものではないが、シリカ及び珪灰石よりも疎水性が高いTEFLONがその原因であると考えられた。TEFLONがサンプル162の空隙を裏打ちすると、毛細管圧は浸透に対しより大きくなり、サンプル212と比較して水の浸透は少なくなりうる。空隙或いは空隙容積がより大きな場合であっても、水はTEFLONが一列に並べた空隙に入るように打ち勝つより大きな毛細管圧を有することができる。毛細管圧は、親水性材料で裏打ちされた空隙に水を引き込み、疎水性材料で裏打ちされた空隙から水を押し出す。その結果、空隙内に露出したTEFLON粒子は、空隙への水分浸透を低減しうる。

30

【0072】

表1の化学式列で、PPGはDESOTHANE HS CA8800/B900 ポリウレタンクリアコート、ANはAkzo Nobel ECLIPSE G-7 ポリウレタンクリアコート、S100はSUPER-PFLEX 100 CaCO₃（炭酸カルシウム）、S200はSUPER-PFLEX 200 CaCO₃、WCは珪灰石1250WC、ASは珪灰石1250AS、1250は珪灰石1250、A3000は珪灰石Aspect 3000 WC20804、HMDZシリカはヘキサメチルジシラザンSiO₂、及びBYKはBYK LP-X21261疎水性コロイダルシリカである。比較すると、トップコートサンプルの摂氏-5度での初期の凍結遅延は摩耗前で~30秒、摩耗後で~10秒となっている。「Pins」は、表面が90度まで傾いたが、50 μLの水滴が回転しなかったことを示している。一部のコーティングは測定値が欠落しているが、これは初期の結果に基づくその後の評価に適していなかったためである。

40

【0073】

表1

化学式及び 質量比率	サンプル番号	接触角(度)	接触角(度)	ヒステリシス(度)	ロールオフ角(度)	-5°Cでの凍結 遅延(秒)	サイクル後に保持され た%遅延(サイクル数)	摩耗後の-5°Cでの 凍結遅延(秒)	サイクル後に保持され た摩耗後の%遅延 (サイクル数)	硬度
1:1:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:S100	118	124		pins	243±247	16% (2)				
1:1:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:WC	119	120	14°	pins	396±105	43% (3)	80±49	61% (2)	5B	10
1:1:4:2 AN:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:WC	123	145	23°	15°	160±74	96% (3)	30±6	136% (3)	2B	
1:1:4:2 AN:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:S100	126	133	10°	pins	407±211	44% (3)	75±30	138% (3)	F	
1:1:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:1250	129	133	9°	40°	266±31	13% (3)			<9B	20
1:1:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:AS	130	142	13°	30°	171±113	40% (3)	92±10 4	100% (3)	F	
1:1:4:2 AN:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:1250	134	150	10°	5°	45±22	73% (2)			<9B	
1:1:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:S200	135	149	5°	5°	283±133	17% (3)			2B	
1:1:4:2 AN:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:AS	137	140	7°	30°	391±84	26% (3)	48±37	82% (3)	F	
2:1:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:WC	139	150	7°	10°	229±79	56% (3)	78±37	73% (3)	1H	30
2:1:4:2 AN:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:WC	140	110	5°	pins	304±228	25% (3)	195±8 9	55% (3)	1H	
4:2:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:WC	162	104	4	pins	410±46	94% (3)	246±1 02	50% (3)	4H	
4:2:4:2 PPG:BYK SiO ₂ : TEFLON:WC	163	95	10	pins	>500	100% (3)	249±1 01	45% (3)	4H	
4:2:4:2 PPG:HMDZ SiO ₂ : TEFLON:A3000	167	140	5°	5°	>500	100% (3)	74±56	174% (3)	4H	40
4:2:4:2 PPG:BYK SiO ₂ : TEFLON:A3000	168	100	4°	60°	>500	63% (3)	197±1 27	188% (3)	4H	

【0074】

結論

CaCO₃と混合したDESOTHANEから作られたコーティング上での水の凍結遅延は、複数のサイクルで大幅に劣化した。

【0075】

珪灰石1250を含有するコーティングは、複数の凍結サイクルで、水に対する十分な凍結遅延を維持できなかった。これはおそらく親水性の表面によるものであった。

10

20

30

40

50

【0076】

HMDZシリカ、TEFLON、及びSUPER-PLEX CaCO₃と混合したECLIPSE ポリウレタンは、適度な接触角の増加を示し、摩耗前後の凍結遅延の維持が向上し、同じ質量比率と珪灰石1250WCを含有する種類のシリカを有するコーティングと比較して、硬度が増した。サンプル126はサンプル135と比較して硬度評価が高く、図5に示した試験に使用された。

【0077】

ポリウレタン：シリカ：TEFLON：珪灰石1250WCを2：1：4：2の固体質量比率で含有するサンプルは、ポリマーが少ないコーティング、すなわち1：1：4：2の質量比率のコーティングと比較して、複数のサイクル後には、硬度並びに摩耗前後の氷の核生成の阻害を高めた。サンプル139は接触角が増大した。サンプル139及び140は共に、図5に示した試験で使用された。

10

【0078】

ポリウレタン：シリカ：TEFLON：珪灰石1250WCを1：1：4：2の固体質量比率で含有するサンプルは、充分な硬度評価を有していない。サンプル139及140中の附加的なポリマーは、コーティングの密着を高めることがあり、結果的に硬度を高める。

【0079】

ポリウレタン：シリカ：TEFLON：珪灰石1250WC又はA3000を4：2：4：2で含有するサンプルは、ポリマーが少なく、例えば1：1：4：2或いは2：1：4：2で含有するコーティングと比較して、コーティング内のポリマーの質量分率を増大させた。ポリマーの量が増すと、耐損傷性が高まることが明らかになった。また、複数のサイクル後、摩耗前後の氷の核生成阻害が高まった。

20

【0080】

珪灰石1250ASをベースとするサンプルは、同じ質量比率及び珪灰石1250WCを含有する種類のシリカを有するコーティングと比較して、硬度、接触角、及び凍結遅延が増大した。サンプル130は、DESO THANEをベースとする2つのより良好なサンプルのうちの1つであるため、図5に示した試験に使用した。

【0081】

サンプル126、130、137、139、及び140に関して、3つの凍結サイクルで、摩耗前後に3～5個の氷粒を最初に観察するまでの摂氏-5度での凍結遅延を図5に示す。サンプルは、摩耗前後の航空機の白色トップコート(PPG DESOTHANE HS CA8000 BAC 70846白)よりも良好な性能を示した。

30

【0082】

図6に示したように、サンプル126、130、137、139、及び140に関して、最初に氷を観察するまでの時間を摂氏-10度で測定された。サンプルは、グラフ上の凡例で示されているように、3つの凍結サイクルを経験した。サンプルは、航空機白色トップコート(PPG DESOTHANE HS CA8000 BAC 70846白)で塗装された同一のアルミニウムパネルよりも良好な性能を示した。

【0083】

40

図7は、表1のより高いポリマー質量分率に関して、摂氏-5度で氷を最初に観察するまでの時間を示している。サンプルは、グラフ上の凡例で示されているように、3つの凍結サイクルを経験した。4：2：4：2の固体質量比率で出来上がったままのサンプル及び摩耗したサンプルでの凍結までの時間は、図5のポリマーの含有量が少ないサンプルでの時間よりも大幅に長かった。さらに、高いポリマー質量分率のサンプルの硬度は、低いポリマー質量分率のサンプルよりも大きく、より耐久性の高いコーティングとなった。

【0084】

条項1 架橋された連続ポリマーマトリックスの厚みであって、前記ポリマーマトリックスの上表面から前記ポリマーマトリックスの底表面まで内向きに延在するポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第1の粒子を含有する少なくとも

50

1つのコーティング層と；前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第2の粒子を含有するコーティング層と；前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、実質的に均一に分布する第3の粒子を含有するコーティング層と；フッ素ポリマーを含有し、前記第3の粒子及び前記第1の粒子とは異なる組成物を有する前記第2の粒子と；ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する少なくとも第1の粒子の表面を含む、少なくとも1つのコーティング層の外表面であって、90度を超える水接触角を示し、前記第1の粒子なしのコーティング層と比較して着氷遅延の性質を示す外表面と

を備えるコーティング。

【0085】

10

条項2 前記ポリマーマトリックスは実質的にフッ素非含有で、且つ前記第3の粒子は前記第1の粒子とは異なる組成物を有する、条項1に記載のコーティング。

【0086】

条項3 前記第1の粒子は SiO_2 を含み、前記フッ素ポリマーはポリテトラフルオロエチレンを含み、前記第3の粒子は CaSiO_3 を含む、条項1に記載のコーティング。

【0087】

条項4 前記第3の粒子は前記第2の粒子よりも大きな粒子サイズを示し、前記第2の粒子は前記第1の粒子よりも大きな粒子サイズを示し、前記コーティング層は第1：第2：第3の質量比率を示し、ここで「第1」、「第2」、及び「第3」は、第1、第2、及び第3の粒子のそれぞれの比率であり、第2は第1及び第3よりも大きく、前記第3の粒子は少なくとも約1.5：1のアスペクト比を示す、条項1に記載のコーティング。

20

【0088】

条項5 前記第3の粒子は、最大寸法が約250nmを超える粒子サイズ範囲を示し、前記第2の粒子は、約100nmから約10,000nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記第1の粒子は約100nm未満の粒子サイズ範囲を示す、条項1から4のいずれか一項に記載のコーティング。

【0089】

条項6 前記外表面は、ポリマーマトリックスの上表面から外向きに延在する第2の粒子の表面を更に備え、前記ポリマーマトリックスは90度未満の水接触角を示し、前記外表面はポリマーマトリックスを更に備える、条項1から5のいずれか一項に記載のコーティング。

30

【0090】

条項7 前記コーティングは複数のコーティング層を備え、前記ポリマーマトリックスはポリウレタンを備える、条項1に記載のコーティング。

【0091】

条項8 前記第2の粒子は、等しい質量の第1の粒子、第3の粒子、或いはこれらの組み合わせと比較して、水分浸透を低減する性質を示す、条項1に記載のコーティング。

【0092】

条項9 前記コーティング層は最大25体積%の硬化空隙率を示し、前記外表面は約100nmから約5,000nmまでの長さスケールの表面粗度を示す、条項1に記載のコーティング。

40

【0093】

条項10 1つの適用ステップにコーティング組成物を適用することであって、前記1ステップコーティング組成物は、ポリマーを含有する基剤に第1の粒子、第2の粒子、及び第3の粒子を含有し、前記第2の粒子は前記第3の粒子及び第1の粒子とは異なる組成物を有し、前記第3の粒子は前記第1の粒子とは異なる組成物を有する適用することと、

前記適用された1ステップコーティング組成物を硬化し、架橋された連続ポリマーマトリックスを形成し、最大25体積%の空隙率を示す硬化したコーティング層を形成することと、

前記架橋された連続ポリマーマトリックスの厚みであって、前記ポリマーマトリックス

50

の上表面から前記ポリマーマトリックスの底表面まで内向きに延在するポリマーマトリックスの厚み全体にわたって、第1の粒子を実質的に均一に分布させることと、

前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって第2の粒子を実質的に均一に分布させることと、

前記ポリマーマトリックスの厚み全体にわたって第3の粒子を実質的に均一に分布させることと、

前記ポリマーマトリックスの前記上表面から外向きに延在する少なくとも第1の粒子の表面を含む前記硬化層の外表面であって、90度を上回る水接触角を示し、且つ前記第1の粒子なしの前記硬化層と比較して着氷遅延の性質を示す外表面を形成することとを含む方法。

10

【0094】

条項11 前記硬化した層は、航空機の外表面上に形成される、条項10に記載の方法。

【0095】

条項12 前記第2の粒子はフッ素ポリマーを含み、前記ポリマーマトリックスは実質的にフッ素非含有であり、前記方法は前記外表面上に前記コーティング組成物の適用を反復し、且つ前記反復適用した1ステップコーティング組成物を硬化することによって、複数の硬化したコーティング層を形成することを更に含む、条項10に記載の方法。

【0096】

条項13 前記第3の粒子は、最大寸法が約500nmを超える、約20,000nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記第2の粒子は約100nmから約500nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記第1の粒子は約5nmから約50nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記外表面は約100nmから約5,000nmまでの長さスケールの表面粗度を示す、条項10に記載の方法。

20

【0097】

条項14 前記適用は噴霧適用を含む、条項10に記載の方法。

【0098】

条項15 前記ポリマーマトリックスは90度未満の水接触角を示し、前記外表面はポリマーマトリックスの表面を更に含み、前記第2の粒子は等しい質量の第1の粒子、第3の粒子、又はこれらの組み合わせと比較して、水分浸透を低減する性質を示す、条項10に記載の方法。

30

【0099】

条項16 前記外表面を摩滅すること及び別の外表面を形成することを更に含み、前記他の外表面は90度を超える水接触角と前記第1の粒子なしの前記硬化層と比較して着氷遅延の性質を示す、条項10から15のいずれか1つの条項に記載の方法。

【0100】

条項17 重合可能な核種及び、オプションにより溶媒を含有するマトリックス前駆体内に分布する第1の粒子、第2の粒子、及び第3の粒子を含むコーティング組成物であって；前記第2の粒子はポリテトラフルオロエチレンを含有し、約100nmから約500nmまでの粒子サイズ範囲を示し；前記第1の粒子は疎水性で、シリカ、炭素、グラファイト、フッ素ポリマー、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、及びこれらの組み合わせからなるグループから選択された材料を含有し、約100nm未満の粒子サイズ範囲を示し、前記第2の粒子の凝集を低下させ、及び前記第2の粒子の分散を安定化し；更に前記第3の粒子は、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化鉄、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $FeOOH$ 、及びこれらの組み合わせからなるグループから選択された材料を含有し、最大寸法が約500nmを超える粒子サイズ範囲を示し、前記第3の粒子なしのコーティング組成物と比較して、前記第2の粒子の分散を更に安定化させる、コーティング組成物。

40

【0101】

条項18 前記マトリックス前駆体は実質的にフッ素非含有である、条項17に記載のコーティング組成物。

50

【0102】

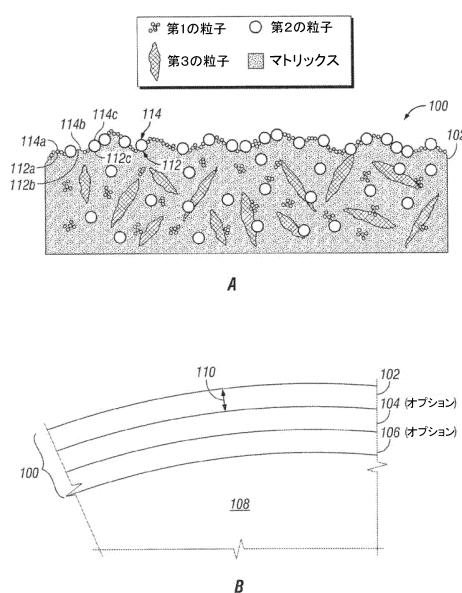
条項19 前記第1の粒子は SiO_2 を含み、約5nmから約50nmまでの粒子サイズ範囲を示し、前記第3の粒子は CaSiO_3 を含み、少なくとも約1.5:1のアスペクト比を示し、最大寸法が約500nmを超える、約20,000nmまでの粒子サイズ範囲を示す、条項17に記載のコーティング組成物。

【0103】

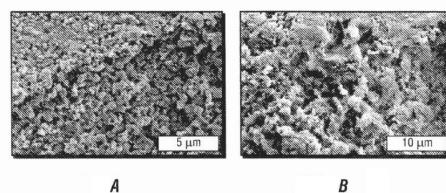
条項20 B: 第1:第2:第3の質量比率を示す条項17に記載のコーティング組成物であって、「B」はマトリックス前駆体における固体の比率で、「第1」、「第2」、及び「第3」はそれぞれ第1、第2、及び第3の粒子の比率で、Bは第1、第2、及び第3の和を下回り、第2は第1及び第3を上回る、コーティング組成物。

10

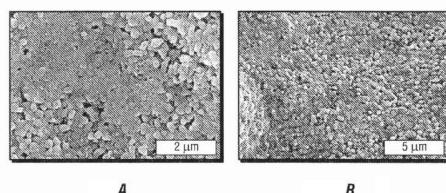
【図1】



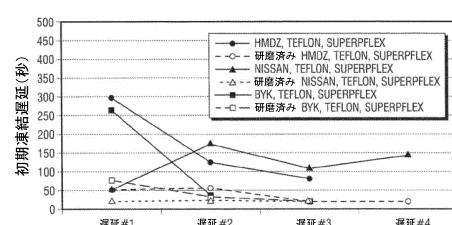
【図2】



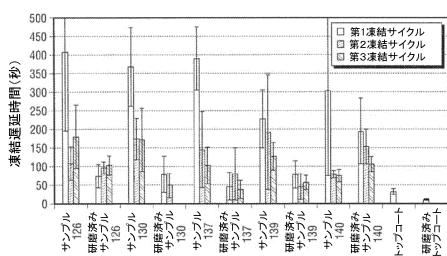
【図3】



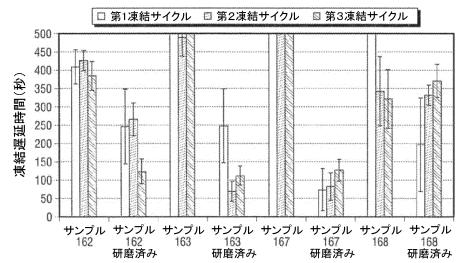
【図4】



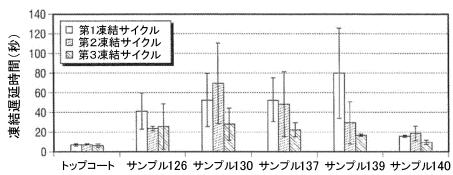
【図5】



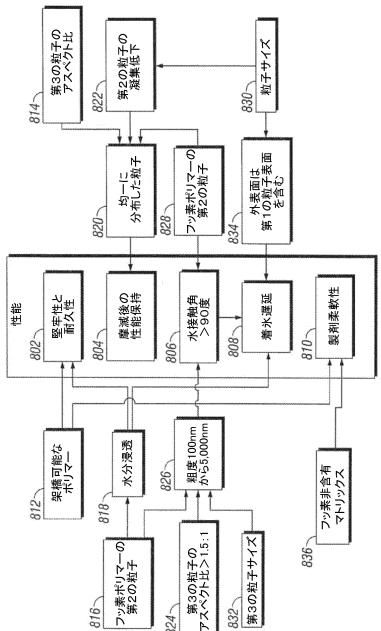
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/18 (2006.01) C 0 9 K 3/18

- (72)発明者 グロス, アダム エフ.
アメリカ合衆国 カリフォルニア 90265, マリブ, マリブ キャニオン ロード 30
11
- (72)発明者 シャーマン, エレナ
アメリカ合衆国 カリフォルニア 90265, マリブ, マリブ キャニオン ロード 30
11
- (72)発明者 シーバーグ, ジル イー.
アメリカ合衆国 ワシントン 98124, シアトル, エムシー 19-エルエックス, ピ
ー.オー. ボックス 3707
- (72)発明者 ダルビー, グレン アール.
アメリカ合衆国 ワシントン 98124, シアトル, エムシー 19-エルエックス, ピ
ー.オー. ボックス 3707
- (72)発明者 ベリー, ダグラス エイチ.
アメリカ合衆国 ワシントン 98124, シアトル, エムシー 19-エルエックス, ピ
ー.オー. ボックス 3707

審査官 上條 のぶよ

- (56)参考文献 国際公開第2012/115986 (WO, A1)
特開平10-237431 (JP, A)
特開2001-259513 (JP, A)
特開平10-130539 (JP, A)
特開2008-001781 (JP, A)
特開2003-027004 (JP, A)
特開2006-143935 (JP, A)
特開2001-011368 (JP, A)
特開2000-017223 (JP, A)
特開2012-117077 (JP, A)
特開平04-045168 (JP, A)
特開平07-024958 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 0 0
C 0 9 K 3 / 1 8