



등록특허 10-2647489



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월14일
(11) 등록번호 10-2647489
(24) 등록일자 2024년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 5/06 (2006.01) *B05D 1/12* (2006.01)
B05D 3/14 (2006.01) *B05D 5/08* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C09D 131/04 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) *G02B 1/11* (2015.01)
G02B 5/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B05D 5/06 (2013.01)
B05D 1/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7013004
(22) 출원일자(국제) 2018년10월08일
심사청구일자 2021년10월05일
(85) 번역문제출일자 2020년05월06일
(65) 공개번호 10-2020-0068696
(43) 공개일자 2020년06월15일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2018/052870
(87) 국제공개번호 WO 2019/073210
국제공개일자 2019년04월18일
- (30) 우선권주장
1716503.6 2017년10월09일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020090100295 A*
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 15 항
- (54) 발명의 명칭 광반사율이 낮은 폐인트
- 심사관 : 이길호

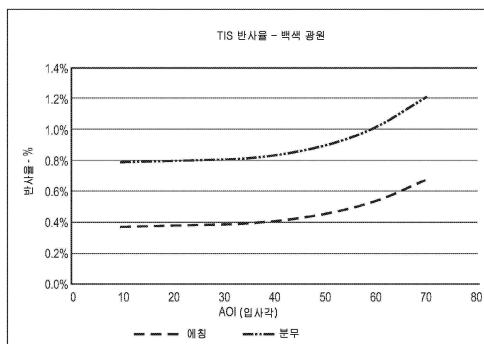
(57) 요 약

기판을 코팅하는 방법으로서,

(i) 용매 중의 염료와 결합제의 혼탁액을 제공하는 단계로서, 결합제에 대한 염료의 비는 40 중량% 초과이고 염료는 용매 중에 균일하게 분산되는 것인 단계;

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도9



- (ii) 분무 코팅 단계 동안 대부분의 용매를 증발시키면서 혼탁액을 기판 상에 분무 코팅하여, 기판 상에 0.75 gcm⁻³의 밀도를 갖는 염료와 결합제의 코팅이 형성되도록 하는 단계; 및
(iii) 코팅 두께가 30 마이크로미터 이상이 될 때까지 단계 (ii)를 지속하는 단계
를 포함하고,

염료는 어떠한 탄소 나노튜브도 포함하지 않는다.

(52) CPC특허분류

B05D 3/148 (2013.01)

B05D 5/086 (2013.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C09D 131/04 (2013.01)

C09D 5/006 (2013.01)

C09D 7/61 (2018.01)

G02B 1/11 (2013.01)

G02B 5/22 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

WO2010018852 A1*

KR1020180042255 A

WO2013158049 A1

WO2017033027 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 용매 중의 염료와 결합제의 혼탁액을 제공하는 단계로서, 결합제에 대한 염료의 질량 비율은 40% 초과이고 염료는 용매 중에 균일하게 분산되는 것인 단계;

(ii) 분무 코팅 단계 동안 용매를 증발시키면서 혼탁액을 기판 상에 분무 코팅하여, 기판 상에 염료와 결합제의 다공성 코팅이 형성되도록 하는 단계; 및

(iii) 코팅 두께가 30 마이크로미터 이상이 될 때까지 단계 (ii)를 지속하는 단계

를 포함하는 기판의 코팅 방법으로서,

염료는 어떠한 탄소 나노튜브도 포함하지 않고,

상기 방법은 기판 상의 염료와 결합제의 코팅이 0.75 gcm^{-3} 이하의 밀도를 가져서 광반사율을 억제하는 광학 트랩으로서 작용하는 기공 또는 공동이 형성되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (ii)에서 기판 상에 코팅되는 혼탁액의 유량이 $\text{cm}^{-2}\text{당 } 0.05 \text{ g/s}$ 내지 2 g/s 인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 결합제는 폴리비닐 아세테이트 또는 비닐 아세테이트, 비닐 네오데카노에이트 및 (메트)아크릴산 에스테르의 혼합물, 또는 비닐 아세테이트 작용성의 성분을 함유한 임의의 결합제이거나, 결합제는 아크릴계인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 용매 대 결합제 비가 2:1 내지 14:1인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 용매의 증발을, 형성된 코팅이 100 nm 내지 700 nm 크기 범위의 공동을 갖도록 제어하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서 결합제에 대한 염료의 질량 비율이 120%보다 큰 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

(iv) 코팅 구조로부터 결합제가 선택적으로 제거되도록 단계 (iii)의 코팅을 플라즈마 에칭하여, 이로 인해 추가 광포획 공동을 생성하고, 흡수되는 염료가 더 많이 입사 광자에 노출되도록 하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 플라즈마 에칭이 0.05 Wcm^{-2} 내지 0.3 Wcm^{-2} 의 전력 밀도에서 일어나는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 전력 밀도가 0.1 Wcm^{-2} 인 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 플라즈마 에칭이 60 내지 1,200초의 시간 동안 일어나는 것인 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 플라즈마 에칭이 0.1 내지 2 Torr(13.3 내지 266.6 Pa)의 압력에서 일어나는 것인 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 단계 (iv)가 산소, O_2 와 N_2 의 혼합물, 또는 O_2 와 He의 혼합물의 존재 하에 일어나는 것인 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

(v) 상기 코팅의 적어도 일부 상에 소수성 코팅을 증착시키기 위해, 플루오르화탄소를 포함하는 코팅 전구체의 존재 하에 반응 챔버에서 단계 (iv)의 코팅을 플라즈마에 적용시키는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 코팅 전구체가 CF_4 와 C_2H_4 의 혼합물인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, CF_4 대 C_2H_4 비가 3:1 내지 20:1인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 기판을 코팅하는 방법, 특히 광반사율이 낮은 페인트로 기판을 코팅하는 방법에 관한 것이다. 본 출원은 또한 코팅 그 자체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 매우 오랜 시간 동안 다양한 산업 및 과학 응용분야를 위한, 반사율이 매우 낮은 환경적으로 안정한 코팅 및 소자를 제조하려는 노력이 있었다. 이들은 이미징 시스템, 캘리브레이션 타겟, 계측, 광 가이드, 배플, 미광 억제 및 많은 다른 용도에서 중요하다.

[0003] 상업적으로 유용하기 위해, 이러한 코팅은 가능한 한 낮은 반사율을 가져야 하며 넓은 영역에 걸쳐 실질적으로 균일한 광 흡수가 가능해야 한다. 마찬가지로 중요하게는, 이러한 코팅은 바람직하게는 고른 스펙트럼 반응, 진공에 노출된 경우 낮은 기체방출, 미립자 낙진이 적은 기계적 충격 및 진동에 대한 높은 저항성, 우수한 열 충격 저항성 및 수분에 대한 저항성을 나타내야 한다. 코팅은 종종 CCD(전하 결합 소자) 또는 마이크로볼로미터와 같은 고감도 전자 검출기에 국한되거나 때문에, 이들은 많은 산업 및 과학 응용분야에 대한 주요 요건이다. 이러한 코팅으로부터의 임의의 오염은 불가피하게 검출기 상에 수집되거나 응축되어 결함을 일으키거나 허용가능한 한계점 이상으로 성능을 저하시킨다.

[0004] 광반사율이 낮은 표면을 생성하는 한 가지 방법은 코팅 형태의 탄소 나노튜브를 이용하는 것이다. 본 출원인은 매우 낮은 반사율의 코팅 및 코팅 방법을 개발하였으며, 이들은 PCT 공개 제WO2017/033031호 및 제WO2017/033027호에 개시되어 있고, 그 내용은 본원에 참조로 포함되어 있다.

[0005] 탄소 나노튜브로 형성된 흡수재 코팅은 반사율을 감소시키는 매우 효과적인 방법일 수 있다. 그러나, 흡수재 코팅은 제조하는 데 비교적 고가이며 형성된 표면은 물리적 접촉에 의해 쉽게 손상된다. 또한, 탄소 나노튜브의 물리적 성질 때문에(탄소 나노튜브는 분말 상태인 경우 눈 및 점막에 대한 강한 자극제이다), 직접 접촉 또는 마모가 발생할 수 있는, 인체 노출에 개방된 영역에서 사용하면 안 된다. 제조 환경으로부터 작업자를 분리시키는 데 요구되는 많은 추가 안전 시스템으로 인해, 흡수재 코팅은 또한 제조하는 데 비용이 많이 듈다.

[0006] 본 출원은 유사한 광학 흡수를 제공하지만 탄소 나노튜브를 함유하지 않는, 반사율이 낮은 코팅으로 기판을 코팅하는 개선된 방법을 제공하고자 한다.

[0007] EP 2 466 341 A1(후지필름 코포레이션(Fujifilm Corporation))은 반사된 광으로 인한 고스트(ghost), 플레어 등을 방지하기 위해, 기판 또는 렌즈 모듈의 표면 상에 흑색 레지스트층을 코팅하는 방법을 개시한다. 레지스트 조성물은 흑색 안료(예컨대 카본 블랙), 용매 및 분산액을 포함할 수 있다. 개시된 방법은 포토리소그래피를 사용하여 패턴을 노출시키는 것을 포함하기 때문에, 레지스트 조성물은 감광성 성분, 광중합 개시제 및 중감제를 포함할 수 있다. 레지스트층은 기판 상에 분무 코팅될 수 있고, 그 결과는 광경화성 고체 필름이다. 형성된 레지스트층에 대한 총 반구 반사율은 인용되지 않았다. 대신에, 인용된 반사율은 수직으로부터 5도에서 측정되고 금속 필름을 기준으로 하므로, 입사광이 수직으로부터 8도의 각도에서 도달하고 확산 적분구에 의해 모든 각도로부터의 반사가 수집되는, 재료의 반사율의 측정인 총 반구 반사율(THR)보다 훨씬 더 낮을 수 있는 방향성 반사율 수준(단일 방향의 반사율)만을 나타낸다.

[0008] 다른 저급 코팅은 US 5,490,893; WO 2011/133000; EP 3 159 741; WO 2008/133887; US 5,725,807 및 US 4,197,221에 개시되어 있다.

[0009] WO 94/17147 A1(PPG)은 분무로 적용할 수 있는 내벽용 코팅 혼합물을 개시하며, 이는 충전제로서 상당히 미세하게 분할된 셀룰로오스 섬유, 셀룰로오스 또는 전분계 결합제, 물 및 발포제를 포함하고, 이로써 혼합물이 또한 소량의 첨가제 또는 보조제를 포함할 수 있고, 셀룰로오스 섬유로부터 계산된 결합제의 양은 3 내지 15 중량%이고, 혼합물의 건조물 함량은 대략 12% 중량% 초과이다. 상기 발명은 또한 코팅 혼합물의 제조 및 적용 방법에 관한 것이다.

[0010] CN 105860719 A(칭다오 에어(Qingdao Air))는 분무가능한 베이킹 유형 수용성 댐핑 코팅 및 이의 제조 방법을 개시한다. 분무가능한 베이킹 유형 수용성 댐핑 코팅은 중량 기준으로 10 내지 50 중량부의 아크릴 에멀션, 5 내지 20 중량부의 유화제, 0.1 내지 10 중량부의 중화제, 1 내지 20 중량부의 분산제, 1 내지 15 중량부의 공용매, 10 내지 80 중량부의 안료 충전제 및 1 내지 50 중량부의 물로 제조된다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은 반사율이 낮은 코팅으로 기판을 코팅하는 개선된 방법을 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명의 제1 측면에 따라, 기판을 코팅하는 방법으로서,

[0013] (i) 용매 중의 염료와 결합제의 혼탁액을 제공하는 단계로서, 결합제에 대한 염료의 비는 40 중량% 초과(바람직하게는 60 중량% 초과, 더 바람직하게는 80 중량% 초과)이고 염료는 용매 중에 균일하게 분산되는 것인 단계;

[0014] (ii) 분무 코팅 단계 동안 대부분의 용매를 증발시키면서 혼탁액을 기판 상에 분무 코팅하여, 기판 상에 0.75 gcm^{-3} 이하(바람직하게는 0.35 내지 0.75 gcm^{-3})의 밀도를 갖는 염료와 결합제의 코팅이 형성되도록 하는 단계; 및

[0015] (iii) 코팅 두께가 30 마이크로미터 이상이 될 때까지 단계 (ii)를 지속하는 단계

[0016] 를 포함하고,

[0017] 염료는 어떠한 탄소 나노튜브도 포함하지 않는 것인 방법이 제공된다.

[0018] 본 발명의 놀라운 실현은, (적절한 공정 조건 하에서) 보통의 염료(예컨대 카본 블랙계 안료)를 사용하여 매우 낮은 총 반구 반사율(THR)(예를 들어 가시 스펙트럼에서 1% 이하의 단위)을 갖는 코팅이 제조될 수 있다는 것이다.

[0019] 총 반구 반사율 측정은 재료와 광의 상호작용을 가장 완벽하게 측정하는 것이며, 반사율이 매우 낮은 재료의 성능을 측정하기 위한 용인된 표준이다. 고반사성 표면(바륨 설페이트(BaSO₄))으로 내부 코팅된 적분구는 샘플에서 모든 각도로부터 반사된 광을 모으는 데 사용된다. 샘플로부터 반사된 광의 양은 확산 BaSO₄ 기준에 의해 반사된 광의 양과 백분율의 형태로 비교된다. 입사광은 수직으로부터 8도에 집중되어 표면으로부터의 정반사 및 확산 기여가 수집된다. 통상적인 선행기술에서 흑색 안료가 로딩된 흡수재 코팅은 3 내지 5% 범위의 THR을 가지므로, 광학 시스템의 성능을 이미 달성된 것 이상으로 개선할 수 없다.

[0020] 이론에 의해 제약받고자 하지 않으면서, THR이 낮은 코팅을 제조하는 비결은 형성된 코팅의 밀도를 문제의 수치 아래로 유지하는 것이라고 여겨진다. 본 출원인에 의해 발전된 하나의 이론은, 저밀도 코팅이, 적합한 염료와 조합되는 경우 광반사율을 억제하는 광학 "트랩"으로서 작용할 수 있는 기공을 더 많이 갖는다는 것이다. 광자는 공동 내로 입사하여 흡수될 때까지 많은 내부 반사를 겪을 수 있다. 통상의 페인트 코팅에서 이러한 작용은 불가능하다. 모든 각도(0 내지 90°)로부터의 효율적인 흡수를 제공하기 위해, 저밀도 구조는 코팅 구조로 입사하지 않는 광을 산란시키는 표면 텍스처를 가질 필요가 있다. 이러한 표면 거칠기 또는 구조는 코팅을 적용하는 동안 생성되어야 한다. 산란광을 흡수하는 흡수재 코팅의 능력의 측정은 TIS, 또는 총 통합 산란으로 불린다. 직접 보여지는 경우 강하게 흡수하는 표면은, 45° 이상의 입사각으로 보여지는 경우 거의 항상 매우 정반사성이다(본 발명에 따른, 2개의 상이한 표면에 대한 백색광의 입사각에 대해 측정된 TIS를 도시하는 도 9를 참조한다).

[0021] 용매 비, 표면에 대한 분무 노즐의 거리, 노즐의 유형, 주위 온도, 습도, 기판의 온도 등과 같은, 코팅의 밀도 및 표면 토포그래피에 영향을 주는 다수의 요인이 있다. 용매가 코팅 조성물로부터 증발하는 속도(공중에서 또는 표면에 접촉한 후 빠르게)가 특히 중요하다고 여겨진다. 요구되는 밀도의 코팅을 제조하기 위해 (분무 기술자와 같은) 당업계의 숙련가는 이러한 요인을 조절할 수 있을 것이다.

[0022] 광학 에너지(광자)는 입사하기 위한, 및 염료에 흡수되기 위한 코팅의 공간을 필요로 하기 때문에, 흡수재 코팅

의 밀도는 또한 이의 THR과 관련된다(낮은 수의 THR이 더 좋다). 흡수를 최대화하기 위해, 가능한 많은 염료가 입사 광자에 노출되어야 한다.

[0023] 수직 입사 하에서 표면으로부터 반사된 광의 양은 아래에 나타낸 프레넬 방정식(Fresnel's equation)에 따른 계면에서의 재료의 굴절률 차이에 비례한다. 따라서, 재료의 굴절률이 더 유사할수록 반사율은 0에 가까워지는 경향이 있다. 특정 재료에 대하여, 밀도가 감소함에 따라 굴절률이 감소하고 따라서 반사율의 감소가 관찰될 것이다.

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2$$

[0024]

[0025] 종래의 페인트 유형 흡수재 코팅은 반사율이 매우 낮을 정도로(< 1.5 THR) 밀도가 충분히 낮지는 않지만, 입사 광을 광원으로부터 산란시키기 위해 적용 표면을 거칠게 함으로써 확산(낮은 정반사율)을 만들 수 있다. 효율적으로 광자를 포획하고 낮은 THR을 나타내기 위해, 광학 공간 또는 공동은 광자의 파장 범위에 가까워야 하고(가시 스펙트럼에 대해 이러한 파장 범위는 300 nm에서 700 nm이다), 반사된 광을 뷰어(viewer)로부터 산란시키는 코팅의 피크 및 베리(valley)를 만들 필요가 있다.

[0026]

이는 염료 및 충전제를 첨가하는 경우는 통상적으로 밀도를 증가시키고 다공도를 낮추는 것으로 더 흑색이거나 덜 반사성인 코팅을 만드려고 하는 것은 한계에 도달하기 때문에, 흡수 효율을 증가시키는 데 사용되는 광학 공동을 최소화하거나 제거하는 것을 의미한다. 이는 결합제 수지에 간한 안료 입자로 입사하는 광을 통해서만 흡수되는 것으로 이어지며, 이는 광자를 포획하는 효율적인 방법이 아니다. 페인트와 같은 흡수재 코팅에서의 현재 선행기술은 통상적으로 1.3 g/cc보다 큰 완성된 코팅 밀도에서 3 내지 5%의 총 반구 반사율을 제공한다.

[0027]

본 출원인은 모든 시야각에서 반사율이 낮고(TIS), 가시 스펙트럼에서 THR이 1%인 균일한, 저밀도 흡수재 코팅을 제조하는, 분무 적용 수퍼 블랙 흡수재 코팅을 생성하기 위한 새로운 방법을 개발하였다.

[0028]

이러한 기술은 비교적 손상을 방지하고 구성요소가 비유해 특성을 갖는 비교적 비용이 낮은 흡수재 코팅을 제조할 수 있게 한다.

[0029]

기술자가 올바른 결과를 달성하였음을 알게 할 수 있는 몇 가지 파라미터가 있다. (기판이 실제로 칭량된 경우) 코팅의 이상적인 질량은 3 내지 15 mg cm⁻²이어야 한다. 이러한 질량을 달성하기 위한 페인트의 부피는, 전달 효율 및 과잉 분무에 따라 0.25 내지 0.5 mL cm⁻²이다. 충분한 부피가 분무되면, 알려진 THR 값의 표준 샘플 옆에서 밝고 넓은 스펙트럼 백색광 하에서 부품을 검사한다. 겉보기 어두운 수준은 모든 각도에서 판독할 수 없어야 하고 거칠기의 수준은 비교되어야 한다. 핀홀(pinhole) 또는 불균일함이 나타나지 않아야 한다. 분무되는 대상이 덜 어둡고 매끄럽게 보이는 경우, 30 내지 50 μm의 목표 거칠기를 달성하기 위해 더 많은 페인트가 적용될 수 있으며, 이로 인해 밝고 넓은 스펙트럼 토치 하에서 표면 상에 입자가 분명해진다. 불균일한 표면이 회색 영역 및 거친 표면 둘 다에서 분명한 경우, 이는 페인트가 너무 습윤하게 적용되어 거친 표면과 함께 부드러운 하부층이 만들어졌음을 시사한다. 이러한 결과는 극도로 두껍고 거친 코팅을 초래하지 않으면서 바로잡기 어려울 것이다.

[0030]

페인트 배합물의 점도는 바람직하게는 용매 비를 변경하여 500 내지 2,000 cps의 새로 제조된 페인트의 점도를 달성함으로써 조절된다.

[0031]

이상적인 용매 비는 결합제-용매 상호작용, 안료 입자 크기 및 표면적과 같은 많은 것들에 의존할 수 있으므로, 원자화하기 위한 정확한 점도를 달성하고, 기판에 도달하기 전에 용액의 부분 건조를 보장하도록 올바른 방식으로 페인트를 전달하기 위해, 용매는 증가 또는 감소될 수 있다.

[0032]

추가의 실현은, 코팅을 플라즈마 에칭 단계에 적용함으로써, 앞서 정의된 바와 같은 코팅의 반사율이 추가로 감소될 수 있다는 것이다(예를 들어 가시 스펙트럼에서 0.5% 미만). 따라서, 상기 방법은 바람직하게는

[0033]

(iv) 코팅 구조로부터 결합제가 선택적으로 제거되도록 단계 (iii)의 코팅을 플라즈마 에칭하여, 이로 인해 추가 광포획 공동을 생성하고, 염료가 더 많이 입사 광자에 노출되도록 하는 단계

[0034]

를 추가로 포함한다. 플라즈마 에칭 단계는 또한 코팅의 밀도를 감소시킨다.

[0035]

(v) 상기 코팅의 적어도 일부 상에 소수성 코팅을 증착시키기 위해, 플루오르화탄소를 포함하는 코팅 전구체의

존재 하에 반응 챔버에서 단계 (iv)의 코팅을 플라즈마에 적용시키는 단계

[0036] 를 추가로 포함함으로써, 플라즈마 에칭된 코팅을 이어서 소수성 코팅으로 코팅하는 것이 매우 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0037] 다수의 바람직한 실시양태가 도면을 참조하여 기술될 것이다.

도 1은 본 발명에 따른, 분무되고 이어서 에칭된 분무 페인트의 SEM 이미지를 도시한다.

도 2a 내지 2c는 특정 조건 하에서 본 발명에 사용된 페인트의 특성이 어떻게 거동하는지를 나타내는 그래프를 도시한다.

도 3은 본 발명에 따라, 분무된 페인트의 UV-vis 반사율에 대한 소수성 코팅 단계의 효과를 나타내는 그래프를 도시한다.

도 4는 에칭 전 및 후의 분무된 페인트를 나타내는 SEM을 도시한다.

도 5는 코팅 밀도와 반사율 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6은 팬 압력과 얻어진 THR 사이의 관계를 나타내는 그래프이다. 점의 크기는 거칠기의 정도를 나타낸다. Badger[®] Crescendo 에어브러시로 분무한 것에 기초한 결과이다.

도 7은 팬 압력과 유량(g/s)의 상호의존성을 나타내는 그래프이다. Badger[®] Crescendo 에어브러시로 분무한 것에 기초한 결과이다.

도 8은 노즐에서 기관의 거리와 THR 사이의 관계를 나타내는 그래프이다(실시예 15에 기초함). 이는 고유량 Pro-lite[®] 압축 에어 건에 기초한 것이며 따라서 분무 거리는 Badger[®] Crescendo 에어브러시에서보다 클 필요가 있다.

도 9는 본 발명에 따른, 2개의 상이한 표면에 대한 백색광의 입사각에 대해 측정된 총 통합 산란의 그래프이다 (에칭되지 않은 것과 에칭된 것).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 아래 실시예에서, VBX-1이란 명칭은 에칭 후 코팅을 지칭하며, VBX-2는 에칭되지 않은 코팅을 지칭한다.

총 반구 반사율(THR) 측정

[0040] 본 발명자들은 바륨 설페이트 적분구로 피팅된 Shimadzu[®] UV-NIR 2500 분광계를 사용하여 총 반구 반사율을 측정하였다. 시험 샘플을 적분구의 측정 포트에 배치하고 조명원에 노출시켰다. 검출기가 샘플 코팅으로부터 반사된 에너지를 수집하고 200 nm 내지 1,400 nm에서의 성능을 플롯하였다. 임의의 측정을 수행하기 전에, 알려진 반사율 표준에 대해 기구를 보정하였다.

에칭되지 않은 실시예

[0042] 실시예 1 내지 10은 결합제에 대한 안료의 비(PTB)가 60%이고 용매로서 에틸 아세테이트를 갖는 폴리비닐 아세테이트 단독중합체 결합제를 포함한다. 실시예 11 내지 16은 PTB가 120%이고 용매로서 EA 및 아세톤을 함유한 비닐 아세테이트, 비닐 네오테카노에이트 및 (메트)아크릴산 에스테르에 기반한 수성 공중합체 분산액, 비닐 아세테이트계 공중합체인 결합제를 포함한다.

실시예 1

[0044] 수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 10.8 g의 수분산성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 60%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 수성 결합제 상과 잘 상호작용하도록 수분산성 탄소를 선택하였다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 3개의 비드블래스팅된(beadblasted) 알루미늄 쿠톤에 분무되었고, 550 nm에서 각각 1.001, 0.952, 및 1.001%의 THR 값을 얻었다. 쿠톤의 질량은 0.203, 0.226 및 0.200 g이며, 평균 질량은 13.1 mg cm⁻²이다.

실시예 2

[0045] 수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 10.8 g의 친수성 탄소 안료를 첨가하고 우든 스파츌러를 사용하여 교반하여 60%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 5개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠폰에 분무되었고, 550 nm에서 각각 1.123, 1.235, 1.099, 1.237, 1.236%의 THR 값을 얻었다. 쿠폰의 질량은 0.355, 0.321, 0.408, 0.255, 0.212 g이고 평균 질량은 19.4 mg cm^{-2} 이다. 이러한 경우에서 낮은 반사율을 달성하기 위해 요구되는 더 높은 질량은, 안료 분말의 효율적인 분산을 달성하지 못한 혼합 방법 때문이었다. 훨씬 높은 질량 및 거칠기에서도 달성된 값은 보통 1.2% THR보다 더 컸다.

실시예 3

[0046] 수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 14.4 g의 친수성 탄소 안료를 첨가하고 우든 스파츌러를 사용하여 교반하여 80%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 5개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠폰에 분무되었고, 550 nm에서 각각 1.196, 1.133, 1.131, 1.064, 1.095%의 THR 값을 얻었다. 쿠폰의 질량은 0.221, 0.217, 0.193, 0.357, 0.551 g이고 평균 질량은 19.2 mg cm^{-2} 이다. 증가된 PTB 비는 달성된 반사율을 60% PTB에서의 1.2%에 비해 1.1%로 감소시켰지만, 이러한 결합제를 사용하면 사용하면 페인트의 구조적 온전함은 느슨한 분말 텍스쳐로 매우 열악하였다.

대조 실시예 4 - 브러시 적용

[0047] 수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 10.8 g의 친수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 60%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 통상적인 대기 조건에서, 형성된 페인트를 페인트브러시로 적용하였다. 비드블래스팅된 알루미늄 쿠폰을 코팅하였고 550 nm에서 3.009%의 THR 값을 얻었으며, 질량은 0.253 g이고 평균 질량은 15.8 mg cm^{-2} 이다.

실시예 5 - 40 psi 분무

[0048] 수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 10.8 g의 친수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 60%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 40 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 비드블래스팅된 알루미늄 쿠폰을 코팅하였고 550 nm에서 1.145%의 THR 값을 얻었으며, 질량은 0.183 g이고 평균 질량은 11.4 mg cm^{-2} 이다.

실시예 6 - 40% PTB

[0049] 수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 7.2 g의 친수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 40%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 2개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠폰에 분무되었고 550 nm에서 각각 1.781, 1.787%의 THR 값을 얻었다. 코팅의 질량은 0.181, 0.163 g이고 평균 질량은 10.7 mg cm^{-2} 이다.

대조 실시예 7 - 20% PTB

[0050] 수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 3.6 g의 친수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 20%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 2개의 비드블래스팅된 알루미늄

쿠톤에 분무되었고 550 nm에서 각각 3.586, 3.588%의 THR 값을 얻었다. 코팅의 질량은 0.152, 0.145 g이고 평균 질량은 9.28 mg cm⁻²이다.

[0057] 실시예 8 - 소수성 안료

수동 교반으로 4:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 9 g의 용매 분산성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 50%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 4개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠톤에 분무되었고 550 nm에서 각각 0.991, 0.947, 0.987, 및 0.942%의 THR 값을 얻었다. 코팅의 질량은 0.187, 0.209, 0.201, 0.212 g이고 평균 질량은 12.6 mg cm⁻²이다. 소수성 안료의 용매상에서의 개선된 분산성은 배합물의 어두움 및 안정성을 개선시켜 반사율을 낮추는 것으로 추정하였다. 그러나, 안료의 분산 증가로 인해, 이 용매 비에서 PTB는 50% 초과로 증가시킬 수 없는데, 왜냐하면 분무하기에는 페인트의 점도가 너무 높아지기 때문이다. 따라서 용매 비 및 PTB의 증가 효과를 평가하였다.

[0059] 실시예 9 - 용매 비가 높은 소수성 안료

수동 교반으로 7:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이것의 90 g에, 9 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 80%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 상이한 거리에서 5개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠톤에 분무되었고, 550 nm에서 각각 1.156, 1.16, 0.692, 0.679, 0.827%의 THR 값을 얻었다. 코팅의 질량은 0.196, 0.22, 0.208, 0.207, 및 0.216 g이고 평균 질량은 13.0 mg cm⁻²이다. 이 경우에는 분무 거리의 효과를 평가하기 위해 분무 거리를 변화시켰고, 도 2a에서 결과를 확인할 수 있다. 20 cm의 거리에서 반사율은 0.7%만큼 낮을 수 있었지만 구조적 온전함은 매우 열악하였다. 기판으로부터 10 내지 15 cm의 거리는 분말 박편 코팅(powdering flaky coating)을 초래하지 않으면서 1% THR 값을 달성할 수 있게 하였다. 5개의 쿠톤의 거칠기, Ra 값을 각각 34.4, 32.8, 90.5, 91.2, 55.1 μm 이었다.

[0061] 실시예 10 - 용매 비가 상이한 소수성 안료

수동 교반으로 7:1, 8:1 및 9:1(w/w)의 에틸 아세테이트:폴리비닐아세테이트 단독중합체를 갖는 3개의 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 이들의 90 g에, 9, 8 및 7.2 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 17분 동안 교반하여 각각의 경우 80%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력, 15 cm의 거리 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 동일한 거리에서 3개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠톤에 분무되었고, 550 nm에서 각각 0.916, 0.952, 1.039%의 THR 값을 얻었다. 코팅의 질량은 0.192, 0.20, 및 0.182 g이고 평균 질량은 11.9 mg cm⁻²이다. 증가된 용매의 효과를 강조하기 위해 분무 거리를 일정하게 유지하였고, 이는 THR %를 점진적으로 증가시키는 것으로 나타났다. 결과를 도 2c에 나타내었다.

[0063] 실시예 11 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 14:1의 용매 비, 80%의 PTB

수동 교반으로 14:1(w/w)의 에틸 아세테이트:비닐아세테이트 기반 공중합체 중합체를 갖는 예비혼합된 에멀션의 큰 배치를 제조하였다. 결합제의 요변(thixotropic) 특성은 더 높은 용매 비를 필요로 하는 용매의 매우 빠른 농축을 유도하였다. 이것의 90 g에, 4.8 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 10분 동안 교반하여 80%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 2개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠톤에 분무되었고, 550 nm에서 각각 1.562 및 1.525%의 THR 값을 얻었다. 쿠톤의 질량은 0.053, 0.0524 g이고 평균 질량은 3.3 mg cm⁻²이다. 이 경우에는 코팅의 질량이 낮았지만, 커버리지가 매우 우수하였다. 그러나 20.1 및 18 μm 의 Ra 값으로 코팅은 상당히 매끄러웠다.

[0065] 실시예 12 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 14:1의 용매 비, 80%의 PTB - 예비분산됨

이 경우에는 결합제의 요변 특성으로 인해, 용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 84 g의 에틸 아세테

이트에 4.8 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 여기에 6 g의 결합제를 첨가하고 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 80%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 이것의 90 g에, 4.8 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하고 10,000 rpm에서 10분 동안 고전단 혼합기를 사용하여 교반하여 80%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 2개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 각각 1.322, 1.315%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.061, 0.0574 g이고 평균 질량은 3.7 mg cm⁻²이다. 이 경우에서 안료의 예비분산에 대한 약간의 개선을 확인할 수 있었고 따라서 이러한 결합제 시스템으로 진행하였다.

[0067] 실시예 13 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 14:1의 용매 비, 100%의 PTB

84 g의 에틸 아세테이트에 6 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하여 용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 여기에 6 g의 결합제를 첨가하고 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 100%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 20 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 2개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 각각 0.996, 및 1.014%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.0643, 및 0.0705 g이고 평균 질량은 4.2 mg cm⁻²이다. 이러한 결합제의 커버리지율 및 전반적인 거칠기는 상당히 낮았다. 그러나, 탄소 및 용매의 더 많은 로딩이 필요하였다.

[0069] 실시예 14 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 14:1의 용매 비, 100%의 PTB - 큰 배치, 큰 건(gun)

더 빠른 커버리지율을 위해, Devilbliss Pro-lite[®] 스프레이 건을 사용해야 했으며, 작은 에어브러시 시스템과 동등한 건조를 달성하기 위해 배합의 약간의 변화가 필요하였다. 페인트의 더 큰 배치도 만들어야 했다. 용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 363 g의 에틸 아세테이트에 37 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 여기에 37 g의 결합제를 첨가하고 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 100%의 결합제에 대한 안료의 비를 얻었다. 30 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서, 1.2 mm의 노즐 및 TE10 에어캡을 갖는 Devilbliss Prolite 중력 공급 건을 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 1개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 1.96%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.093 g이고 평균 질량은 5.8 mg cm⁻²이다. 이러한 결합제에 대하여 질량은 크지만 거칠기는 매우 낮았으며, 샘플이 회색으로 보였다. 이 건을 사용한 경우에는 에어브러시를 사용한 경우만큼 효율적으로 용매가 증발하지 않은 것으로 추측하였다.

[0071] 실시예 15 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 10:1의 용매 비, 120%의 PTB - 용매로서의 아세톤

용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 363 g의 아세톤에 45 g의 소수성 탄소 안료를 첨가하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 10,000 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 여기에 37 g의 결합제를 첨가하고 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 120%의 결합제에 대한 안료의 비 및 10:1의 용매 비를 얻었다. 아세톤을 사용하면 이러한 결합제에서 점도가 매우 낮아졌고 증발도 용이해졌다. 30 psi의 압력 및 16 cm의 거리 및 통상적인 대기 조건에서, 1.2 mm의 노즐 및 TE10 에어캡을 갖는 Devilbliss Prolite 중력 공급 건을 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 1개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 1.29%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.087 g이고 평균 질량은 5.4 mg cm⁻²이다.

[0073] 실시예 16 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 8:1의 용매 비, 120%의 PTB - 용매로서의 아세톤

용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 296 g의 아세톤에 45 g의 소수성 탄소 안료를 3분에 걸쳐 천천히 첨가하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 5,000 rpm에서 추가로 2분 동안 교반하였다. 여기에 37 g의 결합제를 첨가하고 7,000 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 120%의 결합제에 대한 안료의 비 및 8:1의 용매 비를 얻었다. 아세톤을 사용하면 이러한 결합제에서 점도가 매우 낮아졌고 증발도 용이해졌다. 30 psi의 압력 및 대략 20 cm의 거리 및 통상적인 대기 조건에서, 1.2 mm의 노즐 및 TE10 에어캡을 갖는 Devilbliss Prolite 중력 공급 건을 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 1개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 1.031%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.093 g이고 평균 질량은 5.8 mg cm⁻²이다. Bruker Dektak[®] 조면계(profilometer)를 사용하여 코팅의 평균 두께를 332 μ m로 측정하고 차지한 부피를 계산하여 코팅의 밀도를

계산하였다. 밀도는 0.420 g cm^{-3} 인 것으로 밝혀졌다. 도 5는 동일한 배합물을 사용하여 분무된 일부 다른 쿠퍼과 비교하여 이러한 값을 나타낸다. R %가 1.2% 이하인 모든 쿠퍼은 0.6 g cm^{-3} 미만의 측정된 밀도를 나타내는 반면, 기관에 너무 가까이 분무된 실시예 18 및 19는 훨씬 높은 밀도 및 THR 값을 나타내는 것으로 그래프에 도시되었다.

[0075] 실시예 17 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 8:1의 용매 비, 130%의 PTB - 용매로서의 아세톤

용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 296 g의 아세톤에 48 g의 소수성 탄소 안료를 3분에 걸쳐 천천히 첨가하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 5,000 rpm에서 추가로 2분 동안 교반하였다. 여기에 37 g의 결합제를 첨가하고 7,000 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 130%의 결합제에 대한 안료의 비 및 8:1의 용매 비를 얻었다. 아세톤을 사용하면 이러한 결합제에서 점도가 매우 낮아졌고 증발도 용이해졌다. 30 psi의 압력 및 대략 20 cm의 거리 및 통상적인 대기 조건에서, 1.2 mm의 노즐 및 TE10 에어캡을 갖는 Devilbliss Prolite 중력 공급 건을 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 1개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 0.994%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.107 g이고 평균 질량은 6.6 mg cm^{-2} 이다.

[0077] 대조 실시예 18 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 8:1의 용매 비, 120%의 PTB - 용매로서의 아세톤 - 40 psi에서 너무 가까이 분무됨

용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 355 g의 아세톤에 54 g의 소수성 탄소 안료를 3분에 걸쳐 천천히 첨가하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 5,000 rpm에서 추가로 2분 동안 교반하였다. 여기에 44 g의 결합제를 첨가하고 7,000 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 120%의 결합제에 대한 안료의 비 및 8:1의 용매 비를 얻었다. 40 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 1개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 1.919%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.171 g이고 이의 밀도는 0.865 g cm^{-3} 으로 계산되었다.

[0079] 대조 실시예 19 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 8:1의 용매 비, 120%의 PTB - 용매로서의 아세톤 - 70 psi에서 너무 가까이 분무됨

용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 355 g의 아세톤에 54 g의 소수성 탄소 안료를 3분에 걸쳐 천천히 첨가하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 5,000 rpm에서 추가로 2분 동안 교반하였다. 여기에 44 g의 결합제를 첨가하고 7,000 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 120%의 결합제에 대한 안료의 비 및 8:1의 용매 비를 얻었다. 70 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 1개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 2.297%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.0616 g이고 이의 밀도는 0.955 g cm^{-3} 으로 계산되었다.

[0081] 실시예 20 - 비닐 아세테이트계 공중합체 중합체 결합제, 8:1의 용매 비, 120%의 PTB - 용매로서의 아세톤

용매 중에서 안료의 예비분산을 수행하였다. 355 g의 아세톤에 54 g의 소수성 탄소 안료를 3분에 걸쳐 천천히 첨가하였고, 고전단 혼합기를 사용하여 5,000 rpm에서 추가로 2분 동안 교반하였다. 여기에 44 g의 결합제를 첨가하고 7,000 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합물을 교반하여 120%의 결합제에 대한 안료의 비 및 8:1의 용매 비를 얻었다. 30 psi의 압력 및 통상적인 대기 조건에서 Badger[®] 150 사이펀 공급 에어브러시를 사용하여, 형성된 페인트를 분무하였다. 1개의 비드블래스팅된 알루미늄 쿠퍼에 분무되었고, 550 nm에서 1.031%의 THR 값을 얻었다. 쿠퍼의 질량은 0.0862 g이고 이의 밀도는 0.414 g cm^{-3} 으로 계산되었다.

[0083] 예칭 실시예

[0084] 실시예 21

[0085] 페인트 제조:

[0086] 0.5 L 배치를 제조하기 위해, 분말을 3분에 걸쳐 천천히 첨가하여 355 g의 아세톤 중에서 62 g의 탄소 안료를 예비분산시켰다. Silverson[®] L5M 기기에서 정사각형 홀 고전단 혼합 헤드를 사용하여 5,000 rpm에서 총 5분 동안 혼합물을 교반하고, 수조로 냉각시켜 열 축적 및 용매의 증발을 최소화하였다. 44 g의 결합제(높은 안료 용량 비닐 아세테이트 공중합체) 매질을 청량하고 안료/용매에 천천히 첨가하고, 7,000 rpm에서 추가로 2분 동안,

또는 혼합물 한 방울을 유리 슬라이드 상에 떨어뜨리고 불균일성을 관찰하여 입증되는 바와 같이 균일한 분산이 이루어질 때까지 교반하였다. 분무로 페인트하기에 충분히 묽은 혼합물을 이루기 위한 용매 대 결합제 비는 8:1이고 결합제에 대한 안료의 질량비는 140%이다. 혼합물의 가열을 피하기 위해 주의를 기울일 필요가 있다.

[0087] 페인트 적용:

0.2 내지 0.4 MPa의 압력에서 압축 공기 공급 스프레이 건을 사용하여 페인트를 적용하였다. 과잉 용매 및 드립/스트릭(streak) 형성으로 페인트의 습윤을 제한하기 위해, 건은 기판으로부터 10 내지 30 cm에 있어야 한다. 건이 너무 가까이 있는 경우, 블랙 코팅과 같은 고형 페인트가 형성될 수 있는데, 왜냐하면 과잉 용매가 이를 흐르게 하고 고형 필름으로 결합되게 하기 때문이다. 이의 반사율은 5% 초과일 수 있다. 1%의 반사율을 달성하기 위해, 표면을 텍스쳐링해야 하며 완전한 필름 형성을 피해야 하고, 따라서 우수한 원자화 및 낮은 표면 습윤을 달성하기 위해 페인트의 유동 유량은 최소화되어야 한다. 30 내지 50 μm 의 두께로 코팅의 거칠기는 이상적인 거칠기 평균(R_a)이 될 것이다.

[0089] 페인트 예칭:

O_2 예칭을 사용하여, 수백 나노미터의 추가 기공 및 공동을 생성함으로써 코팅의 어두움을 증가시켰다. 재료총을 제거하기 보다는 작은 기공을 생성하도록 코팅을 선택적으로 예칭하기 위해, 예칭 선택도에 대한 예칭 부산물의 영향을 제한하는 낮은 전력 및 O_2 의 높은 유동/압력이 필요하다. 회전식 날개 펌프 또는 유사한 것을 사용하여 10^{-1} 내지 10^{-2} torr로 챔버를 펌핑 다운시켰다. 표준 조건은 0.1 W cm^{-2} 와 100 내지 300 sccm의 O_2 , $P = 1$ 내지 2 Torr, 실온이다. 예칭에 의해 제거된 재료의 질량은 총 코팅 질량의 대략 3%이다. 550 nm에서 반사율은 대략 1 내지 1.3%에서 0.5% 미만으로 감소하였다.

[0091] 소수성 코팅:

O_2 예칭 후 표면은 친수성이 되었다. 이를 뒤바꾸기 위해서 소수성 코팅이 적용되어야 한다. 15초 동안 10:1 비의 0.4 W cm^{-2} $\text{CF}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 플라즈마를 사용하여 이를 수행하였다. 낮은 전력 또는 C_2H_4 의 높은 농도는 두꺼운 회색 중합체가 증착되게 하는 반면, 높은 전력은 코팅의 적색/청색 비를 증가시키는 CF_4 예칭 공정을 유도한다.

[0093] 실시예 22

[0094] 페인트 제조:

0.5 L 배치를 제조하기 위해, 분말을 3분에 걸쳐 천천히 첨가하여 373 g의 아세톤 중에서 43 g의 탄소 안료를 예비분산시켰다. Silverson[®] L5M 기기에서 정사각형 홀 고전단 혼합 헤드를 사용하여 5,000 rpm에서 총 5분 동안 혼합물을 교반하고, 수조로 냉각시켜 열 축적 및 용매의 증발을 최소화하였다. 27 g의 결합제(높은 안료 용량 비닐 아세테이트 공중합체) 매질을 청량하고 안료/용매에 천천히 첨가하고, 7,000 rpm에서 추가로 2분 동안, 또는 혼합물 한 방울을 유리 슬라이드 상에 떨어뜨리고 불균일성을 관찰하여 입증되는 바와 같이 균일한 분산이 이루어질 때까지 교반하였다. 분무로 페인트하기에 충분히 묽은 혼합물을 이루기 위한 용매 대 결합제 비는 14:1이고 결합제에 대한 안료의 질량비는 160%이다. 혼합물의 가열을 피하기 위해 주의를 기울일 필요가 있다.

[0096] 페인트 적용:

0.2 내지 0.4 MPa의 압력에서 압축 공기 공급 스프레이 건을 사용하여 페인트를 적용하였다. 과잉 용매 및 드립/스트릭 형성으로 페인트의 습윤을 제한하기 위해, 건은 기판으로부터 10 내지 30 cm에 있어야 한다. 건이 너무 가까이 있는 경우, 블랙 코팅과 같은 고형 페인트가 형성될 수 있는데, 왜냐하면 과잉 용매가 이를 흐르게 하고 고형 필름으로 결합되게 하기 때문이다. 이의 반사율은 5% 초과일 수 있다. 1%의 반사율을 달성하기 위해, 표면을 텍스쳐링해야 하며 완전한 필름 형성을 피해야 하고, 따라서 우수한 원자화 및 낮은 표면 습윤을 달성하기 위해 페인트의 유동 유량은 최소화되어야 한다. 30 내지 50 μm 의 두께로 코팅의 거칠기는 이상적인 거칠기 평균(R_a)이 될 것이다.

[0098] 페인트 예칭:

O_2 예칭을 사용하여, 수백 나노미터의 기공 및 공동을 생성함으로써 코팅의 어두움을 증가시켰다. 재료총을 제거하기 보다는 작은 기공을 생성하도록 코팅을 선택적으로 예칭하기 위해, 예칭 선택도에 대한 예칭 부산물의 영

향을 제한하는 낮은 전력 및 O_2 의 높은 유동/압력이 필요하다. 회전식 날개 펌프 또는 유사한 것을 사용하여 10^{-1} 내지 10^{-2} torr로 챔버를 펌핑 다운시켰다. 표준 조건은 0.1 W cm^{-2} 와 100 내지 300 sccm의 O_2 , $P = 1$ 내지 2 Torr, 실온이다. 에칭에 의해 제거된 재료의 질량은 총 코팅 질량의 대략 3%이다. 550 nm에서 반사율은 대략 1 내지 1.3%에서 0.5% 미만으로 감소하였다. 펄스 전력을 사용하면 챔버 내의 반응성 종의 축적을 감소시킴으로써 에칭의 선택도(흡수도 증가/제거된 질량)를 개선할 수 있다. 펄싱은 1 내지 10 kHz의 주파수에서 듀티 사이클이 50%인 소스의 온앤오프(on and off) 상태 사이에서 진동하여 수행된다.

[0100]

소수성 코팅:

[0101]

O_2 에칭 후 표면은 친수성이 되었다. 이를 뒤바꾸기 위해서 소수성 코팅이 적용되어야 한다. 20초 동안 10:1 비의 0.6 W cm^{-2} $CF_4-C_2H_4$ 플라즈마를 사용하여 이를 수행하였다. 낮은 전력 또는 C_2H_4 의 높은 농도는 두꺼운 회색 중합체가 증착되게 하는 반면, 높은 전력은 코팅의 적색/청색 비를 증가시키는 CF_4 에칭 공정을 유도한다.

[0102]

실시예 23

[0103]

페인트 제조:

[0104]

더 점도가 큰 결합제 매질(폴리비닐 아세테이트 단독중합체)을 위해, 안료는 묽은 결합제 용액에 직접 첨가될 수 있다. 0.5 L 배치를 제조하기 위해, 400 g의 에틸 아세테이트에 100 g의 결합제를 첨가하였다. 균질한 유백색 용액을 얻을 때까지 가볍게 진탕하여 이들을 결합시켰다. 여기에 분말을 3분에 걸쳐 천천히 첨가하여 80 g의 탄소 안료를 첨가하였다. Silverson[®] L5M 기기에서 정사각형 홀 고전단 혼합 헤드를 사용하여 5,000 rpm에서 총 5분 동안 혼합물을 계속해서 교반하고, 수조로 냉각시켜 열 축적 및 용매의 증발을 최소화하였다. 혼합물 한 방울을 유리 슬라이드 상에 떨어뜨리고 불균일성을 관찰하여 입증되는 바와 같이 균일한 분산이 이루어질 때까지 혼합물을 교반하였다. 분무로 페인트하기에 충분히 묽은 혼합물을 이루기 위한 용매 대 결합제 비는 4:1이고 결합제에 대한 안료의 질량비는 80%이다. 혼합물의 가열을 피하기 위해 주의를 기울일 필요가 있다.

[0105]

페인트 적용:

[0106]

0.2 내지 0.4 MPa의 압력에서 압축 공기 공급 스프레이 건을 사용하여 페인트를 적용하였다. 과잉 용매 및 드립/스트릭 형성으로 페인트의 습윤을 제한하기 위해, 건은 기판으로부터 10 내지 30 cm에 있어야 한다. 건이 너무 가까이 있는 경우, 블랙 코팅과 같은 고형 페인트가 형성될 수 있는데, 왜냐하면 과잉 용매가 이를 흐르게 하고 고형 필름으로 결합되게 하기 때문이다. 이의 반사율은 5% 초과일 수 있다. 1%의 반사율을 달성하기 위해, 표면을 텍스쳐링해야 하며 완전한 필름 형성을 피해야 하고, 따라서 우수한 원자화 및 낮은 표면 습윤을 달성하기 위해 페인트의 유동 유량은 최소화되어야 한다. 30 내지 50 μm 의 두께로 코팅의 거칠기는 이상적인 거칠기 평균 (R_a)이 될 것이다.

[0107]

페인트 에칭:

[0108]

O_2 에칭을 사용하여, 수백 나노미터의 추가 기공 및 공동을 생성함으로써 코팅의 어두움을 증가시켰다. 재료층을 제거하기 보다는 작은 기공을 생성하도록 코팅을 선택적으로 에칭하기 위해, 에칭 선택도에 대한 에칭 부산물의 영향을 제한하는 낮은 전력 및 O_2 의 높은 유동/압력이 필요하다. 회전식 날개 펌프 또는 유사한 것을 사용하여 10^{-1} 내지 10^{-2} torr로 챔버를 펌핑 다운시켰다. 표준 조건은 0.1 W cm^{-2} 와 100 내지 300 sccm의 O_2 , $P = 1$ 내지 2 Torr, 실온이다. 에칭에 의해 제거된 재료의 질량은 총 코팅 질량의 대략 3%이다. 550 nm에서 반사율은 대략 1 내지 1.3%에서 0.5% 미만으로 감소하였다.

[0109]

소수성 코팅:

[0110]

O_2 에칭 후 표면은 친수성이 되었다. 이를 뒤바꾸기 위해서 소수성 코팅이 적용되어야 한다. 15초 동안 10:1 비의 0.4 W cm^{-2} $CF_4-C_2H_4$ 플라즈마를 사용하여 이를 수행하였다. 낮은 전력 또는 C_2H_4 의 높은 농도는 두꺼운 회색 중합체가 증착되게 하는 반면, 높은 전력은 코팅의 적색/청색 비를 증가시키는 CF_4 에칭 공정을 유도한다.

[0111]

실시예 24

[0112] 페인트 제조:

더 점도가 큰 결합제 매질(폴리비닐 아세테이트 단독중합체)을 위해, 안료는 묽은 결합제 용액에 직접 첨가될 수 있다. 0.5 L 배치를 제조하기 위해, 400 g의 에틸 아세테이트에 50 g의 결합제를 첨가하였다. 균질한 유백색 용액을 얻을 때까지 가볍게 진탕하여 이들을 결합시켰다. 여기에 분말을 3분에 걸쳐 천천히 첨가하여 40 g의 탄소 안료를 첨가하였다. Silverson[®] L5M 기기에서 정사각형 홀 고전단 혼합 헤드를 사용하여 5,000 rpm에서 총 5분 동안 혼합물을 계속해서 교반하고, 수조로 냉각시켜 열 축적 및 용매의 증발을 최소화하였다. 혼합물 한 방울을 유리 슬라이드 상에 떨어뜨리고 불균일성을 관찰하여 입증되는 바와 같이 균일한 분산이 이루어질 때까지 혼합물을 교반하였다. 분무로 페인트하기에 충분히 묽은 혼합물을 이루기 위한 용매 대 결합제 비는 8:1이고 결합제에 대한 안료의 질량비는 80%이다. 혼합물의 가열을 피하기 위해 주의를 기울일 필요가 있다.

[0114] 페인트 적용:

0.2 내지 0.4 MPa의 압력에서 압축 공기 공급 스프레이 건을 사용하여 페인트를 적용하였다. 과잉 용매 및 드립/스트릭 형성으로 페인트의 습윤을 제한하기 위해, 건은 기판으로부터 10 내지 30 cm에 있어야 한다. 건이 너무 가까이 있는 경우, 블랙 코팅과 같은 고형 페인트가 형성될 수 있는데, 왜냐하면 과잉 용매가 이를 흐르게 하고 고형 필름으로 결합되게 하기 때문이다. 이의 반사율은 5% 초과일 수 있다. 1%의 반사율을 달성하기 위해, 표면을 텍스쳐링해야 하며 완전한 필름 형성을 피해야 하고, 따라서 우수한 원자화 및 낮은 표면 습윤을 달성하기 위해 페인트의 유동 유량은 최소화되어야 한다. 30 내지 50 μm 의 두께로 코팅의 거칠기는 이상적인 거칠기 평균 (R_a)이 될 것이다.

[0116] 페인트 예칭:

O_2 예칭을 사용하여, 수백 나노미터의 추가 기공 및 공동을 생성함으로써 코팅의 어두움을 증가시켰다. 재료층을 제거하기 보다는 작은 기공을 생성하도록 코팅을 선택적으로 예칭하기 위해, 예칭 선택도에 대한 예칭 부산물의 영향을 제한하는 낮은 전력 및 O_2 의 높은 유동/압력이 필요하다. 회전식 날개 펌프 또는 유사한 것을 사용하여 10^{-1} 내지 10^{-2} torr로 챔버를 펌프 다운시켰다. 표준 조건은 0.1 W cm^{-2} 와 100 내지 300 sccm의 O_2 , $P = 1$ 내지 2 Torr, 실온이다. 예칭에 의해 제거된 재료의 질량은 총 코팅 질량의 대략 3%이다. 550 nm에서 반사율은 대략 1 내지 1.3%에서 0.5% 미만으로 감소하였다.

[0118] 소수성 코팅:

O_2 예칭 후 표면은 친수성이 되었다. 이를 뒤바꾸기 위해서 소수성 코팅이 적용되어야 한다. 15초 동안 10:1 비의 $0.4 \text{ W cm}^{-2} \text{ CF}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 플라즈마를 사용하여 이를 수행하였다. 낮은 전력 또는 C_2H_4 의 높은 농도는 두꺼운 회색 중합체가 증착되게 하는 반면, 높은 전력은 코팅의 적색/청색 비를 증가시키는 CF_4 예칭 공정을 유도한다.

[0120] 추가 실험 결과

[0121] 도 2a, 2b 및 2c는 실시예 24(8:1의 용매:결합제 (공중합체) 80%의 PTB)로부터 수집된 데이터를 포함한다.

[0122] 건조됨에 따라 편평해지는 브러시 적용된 페인트와 대조적으로, 거친 광학 구조를 가능하게 하기 위해 배합물은 분무 적용되는 것이 바람직하였다. 분무 목적을 위해, 배합물은 에어로졸 형성을 돋는 휘발성 용매를 포함해야 한다. 용매는, 적용된 페인트 구조에서, 일반 페인트처럼 코팅을 조밀화하고 편평하게 하기에 충분히 축적되지 않을 정도로 충분히 휘발성이어야 한다. 따라서 안료는 용매 매질 중에서 분산성이고 안정해야 할 뿐만 아니라 결합제 매질과 상용성이어야 한다.

[0123] 미림자 크기/유형 대 반사율:

[0124] 안료의 작은 입자 크기는 우수한 광의 흡수 및 따라서 높은 착색력을 보장한다는 것이 잘 알려져 있다. 카본 블랙은 5 nm의 일차 입자 크기에 이르는 이의 작은 크기로 인해 효과적인 안료로 잘 알려져 있다. 작은 안료 입자의 높은 표면적/부피 비는 효율적인 광 포획을 가능하게 하는 것이다. 그러나 작은 입자로 인해, 카본 블랙은 반데르발스 상호작용을 겪고, 80 내지 800 nm 범위 이상으로 응집체가 형성된다. 위생 및 안전상의 이유로, 탄소는 종종 먼지 형성을 감소시키기 위해 추가로 압축되고, 펠릿 또는 비드로 판매될 수 있다. 본 연구에서는 공급된 크기 범위가 37 내지 149 μm 인 탄소와 50 내지 100 nm인 탄소를 비교하였다. 고전단 혼합을 사용하여 안료를 분산시켰고, 이는 크기를 감소시키지만 최종 크기는 아직 분명하지 않다. 예칭에 의해 대형 메쉬 탄소 페인

트는 NIR 범위에서만 개선되었고, 가시 범위에서는 크게 개선되지 않은 것으로 밝혀졌다. 그래핀 나노-소판(platelet)도 비교되었는데(첨가제로서 - 비용으로 인해) 왜냐하면 이 또한 5 내지 50 nm 크기 범위에 있기 때문이다. 그러나, 이의 포함으로부터의 명백한 이점은 관찰될 수 없었다.

[0125] VBX-1에 의한 가시광 흡수의 큰 개선은, SEM 분석에 의해 입증된 바와 같이 100 내지 700 nm 범위의 공동을 생성하기 위한 결합제 매트릭스의 제거에서 비롯하는 것으로 여겨진다. 가장 효과적인 예치를 위해, 결합제 매트릭스가 선택적으로 제거되어 안료 입자의 더 큰 면적을 노출시킬 뿐만 아니라 구조의 공동을 개방시킨다. 결합제의 제거에 의해 생성된 수백 나노미터의 큰 공동은 효과적인 광 투과 및 포획을 가능하게 한다. 도 1의 SEM 이미지에서, 20 내지 100 nm 범위이지만 더 큰 응집체의 일부로서의 다수의 입자가 나타난다.

[0126] 결합제:

[0127] 비닐 아세테이트(VA)계 결합제는 탄소 안료를 안정화시키는 데 있어서 아크릴계 결합제보다 더 잘 기능하는 것으로 나타났다. VA 결합제는 퍼짐성, 우수한 습윤 접착 강도, 우수한 접착력, 우수한 습윤 및 건조 인장 강도, 세탁 및 드라이 클리닝에 대한 내구성, 염 안정성, 및 가열 밀봉성 면에서 우수한 특성을 나타내었고, 따라서 코팅 기술 범위에서 널리 사용된다. 시험된 아크릴계 결합제는 수함량이 훨씬 높았으며 이는 탄소의 불안정화의 원인이 될 수 있다. 제조업체는 이제 종종 아마도 하나의 비닐 아세테이트기, 및 더 많은 안료 로딩과 더 넓은 범위의 상이한 안료 유형 둘 다를 가능하게 하는 하나의 (메트)아크릴산기를 갖는 이작용성 또는 공작용성 결합제를 제조한다.

[0128] 바람직한 결합제는 폴리비닐 아세테이트 및 LDM2454(비닐 아세테이트, 비닐 네오데카노에이트, 및 (메트)아크릴산 에스테르)이다.

[0129] 안료 입자와 결합제 작용기 사이의 상호작용은 수소 결합 및 쌍극자 상호작용과 같은 매우 약한 분자간 힘에 기인한다. 따라서 안료 결합제 상호작용과 안료 용매 상호작용의 경쟁은 콜로이드 입자의 안정성에 영향을 줄 것이며 또한 고려될 필요가 있다. 초기에 결합제의 우수한 용매화를 위한 용매와 결합제 사이의 유사성을 보장하는 바람직한 용매로서 에틸 아세테이트가 선택되었고, 안료와 용매 사이의 상호작용의 균형이 예상될 수 있었다. 아세톤도 용매로서 효과적이라고 입증된 반면 에탄올은 안정한 콜로이드를 생성하지 않았다. 이는 현재 사용되는 안료(Emperor 2000 및 1600) 사이의 적절한 상호작용은 용매와 결합제 둘 다에 존재하는 카르보닐기(=O)를 통한 것임을 시사한다.

[0130] 코팅 특성:

[0131] 코팅의 구조는 메타물질, 즉 천연 재료에서 일반적으로 발견되지 않는 특성을 나타내는 구조를 갖는 합성 복합재료의 구조인 것으로 여겨진다. 이에 의해, 본 발명자들은 코팅의 구조 및 다공도는 반사율에 크게 영향을 미친다는 것을 언급한다. 바람직한 구조 및 다공도를 달성하기 위해, 분무 방법의 주요 문제는 용매의 증발 및 결합제/안료 상의 건조를 제어하는 것이다. 페인트의 배합은 또한 표면에서 탄소의 상당한 노출을 유도하기에 바람직한 100% 초과의 안료/결합제 질량비(결합제 안료 로딩 용량에 따라)의 매우 많은 안료 로딩과 함께 중요하다. 용매 선택 및 비는 점도 및 건조에 영향을 미칠 것이며 따라서 변경되어 주변 온도 또는 건 상태와 같은 다른 변화를 설명할 수 있다.

[0132] 코팅될 부분의 표면에 닿을 때 페인트가 너무 습윤한 경우, 퍼지고 매끄러워지는 경향이 있으며 반사율이 1%보다 2%에 더 가깝게 된다(550 nm에서). 예치 후 최대 개선은 시작 값의 고정된 백분율(최대 80%)에 가까울 것이며, 따라서 2%의 시작 값은 0.4%의 최소값으로 감소하는 반면 1%의 코팅은 이론상 0.2%를 달성할 수 있다. 그러나 반사율이 0.5% 미만인 예치된 페인트의 경우 다양한 시작 값이 사용될 수 있다.

[0133] 혼합물이 너무 건조한 상태로 표면에 닿는 경우, 접착성 필름을 형성하기 위한 에너지가 충분하지 않을 것이며, 코팅의 온전함이 매우 열악하게 된다. 이러한 상태를 달성하기 위해, 바람직한 공기 압력(유동 유량에 영향을 미침), 거리, 온도, 습도 및 점도는 유지되어야 한다.

[0134] 분무 거리의 효과를 도 2a 및 2b에서 확인할 수 있다.

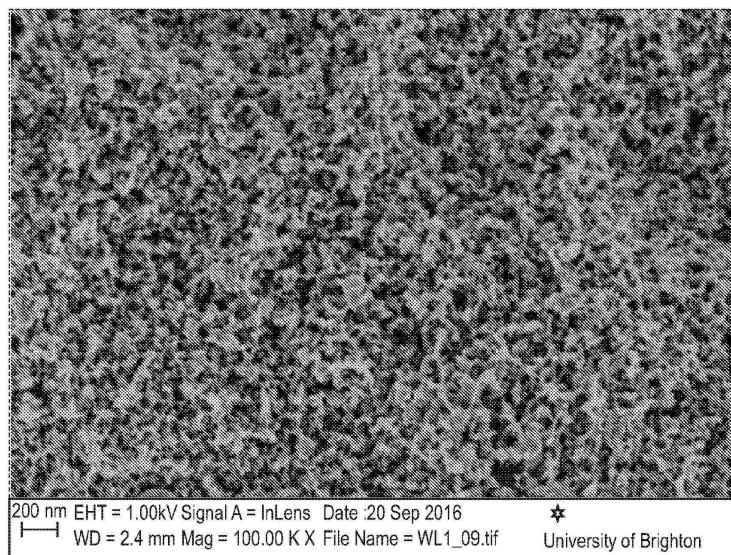
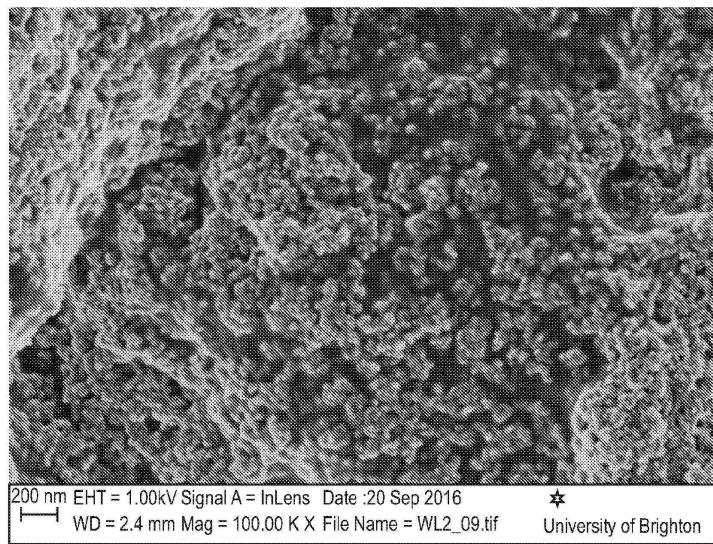
[0135] 반사율에 대한 용매 비 증가의 효과를 도 2c에서 확인할 수 있다. 용매 비가 이상적인 값보다 크게 증가함에 따라, 반사율이 증가한다. 과잉 용매를 사용하는 경우, 페인팅될 기판이 과도하게 습윤될 것이다. 이는 코팅의 매끄러움 및 조밀화를 유도하여 반사율이 더 높아지게 된다.

[0136] 예치 케미스트리:

- [0137] O_2 또는 O_2/N_2 플라즈마를 사용하여 페인트를 효과적으로 예칭하여 광학 공동을 생성할 수 있다. 지금까지, CF_4 함유 플라즈마를 사용하려는 어떠한 시도든 너무 공격적이어서 매우 짧은 시간에서 매우 높은 질량 손실로 이어졌다. 아르곤 예칭은 비선택적이며 회색 코팅만을 생성하였다. 본 발명자들은 예칭 선택도를 $\Delta R / \Delta m$ 으로 정의하였다(R 은 반사율, m 은 mg 단위의 질량). 질량 손실이 낮은 매우 선택적인 예칭은 초기에 더 짧은 과장을 흡수할 수 있는 작은 공동만을 생성하며 따라서 1에 가까운 허용가능한 R/B 비가 달성되는 지점까지 예칭을 지속해야 한다. 이는 분 단위(3 내지 4분)이며 연속 파형 플라즈마 또는 펄스 플라즈마로 수행할 수 있다. 결합제의 파괴가, 활성 산소 종을 소비함으로써 예칭률을 변화시킬 수 있는, 챔버에서 분해 생성물로서의 아세트산을 생성하기 때문에, 예칭될 부분의 면적도 고려되어야 한다. 높은 유량의 O_2 및 높은 압력을 사용함으로써, 충분한 활성 산소가 공급되어 챔버 전체 크기의 플레이트(400×400 mm)를 균일하게 예칭할 수 있다.
- [0138] 소수성 코팅 단계:
- [0139] 페인트의 거칠기 및 큰 공동으로 인해, 모든 캡 내로의 침투를 보장하기 위해 소수성 코팅을 이용하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 15초 동안 10:1 비의 $CF_4-C_2H_4$ 플라즈마와 함께 0.4 W cm^{-2} 의 전력을 사용하였다. 낮은 전력(0.2 및 0.3 W cm^{-2})에서 코팅은 초기에 소수성인 것으로 나타났으나 시간이 지남에 따라 분해되었다. 이러한 전력에서 전극의 가장자리 및 모서리에서의 현저히 더 많은 분해로, 챔버의 균일함도 우수하지 않았다. 낮은 HC 함량에서 0.4 W cm^{-2} 를 사용하면, CF_4 는 코팅을 강하게 예칭하여 성능 저하, 특히 적색/청색 비의 증가를 초래한다. 이는 도 3의 오른쪽 도면에서 확인할 수 있다. CF_4 예칭률을 제한하기 위해, HC 비가 증가하고 전력이 제한되었다.
- [0140] 적색/청색 비는 2개의 상이한 과장, 즉 650 nm(적색) 및 475 nm(청색)에서 반사율 백분율의 비로 정의된다. 이는 강한 빛 하에서 흑색이 더 갈색을 나타내는 샘플의 적색에서 분명하다.
- [0141] 전력을 0.4 W cm^{-2} 로 증가시키고 $CF_4:C_2H_4$ 비를 8:1 이상으로 유지함으로써, 반사율 값에 최소한으로 영향을 주면서 매우 짧은 시간에 효과적이고 안정한 소수성 코팅을 증착시킬 수 있다. 이슬 시험(dew test) 조건 하에서 샘플은 여전히 미미하게 분해되는 것으로 관찰되었으며, 가장 주목할만한 효과는 쿠лон의 가장자리 근처에 나타나는 약간의 편홀이다. 이러한 이슬 시험 후 코팅은 전체적으로 여전히 물에 대해 소수성이지만, 이는 코팅이 여전히 안정하고 제자리에 있음을 나타내는 것이다.
- [0142] 도 4에 나타낸 현미경 사진은 예칭 전(VBX-2 - 위쪽 이미지) 및 후(VBX-1 - 아래쪽 이미지) 코팅의 미세구조를 보여준다. 이러한 2개의 이미지로부터, 예칭 후 큰 범위($>10 \mu\text{m}$)에서 큰 차이가 없음이 분명하지만, 고해상도에서(도 1), 결합제가 선택적으로 제거되어 안료 표면이 더 많이 노출되는 것이 명백하다.
- [0143] 기술된 실시양태 및 종속 청구항의 모든 선택적 및 바람직한 특징 및 변형은 본원에서 교시된 본 발명의 모든 측면에서 사용 가능하다. 또한, 종속 청구항의 개별적 특징, 뿐만 아니라 기술된 실시양태의 모든 선택적 및 바람직한 특징 및 변형은 결합 가능하고 서로 호환성이 있다.
- [0144] 본 출원이 우선권을 주장하는 영국 특허 출원 제1716503.6호의 개시내용 및 이 출원에 첨부된 요약은 본원에 참조로 포함된다.

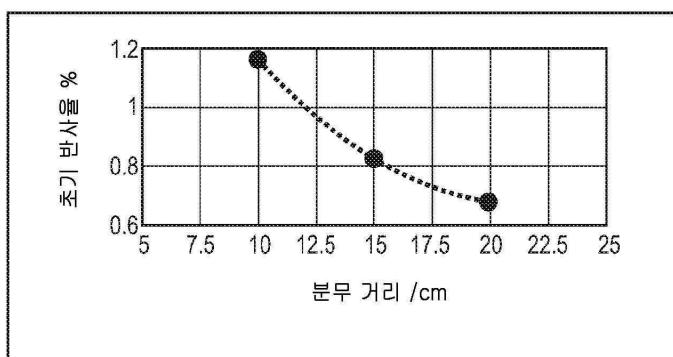
도면

도면1

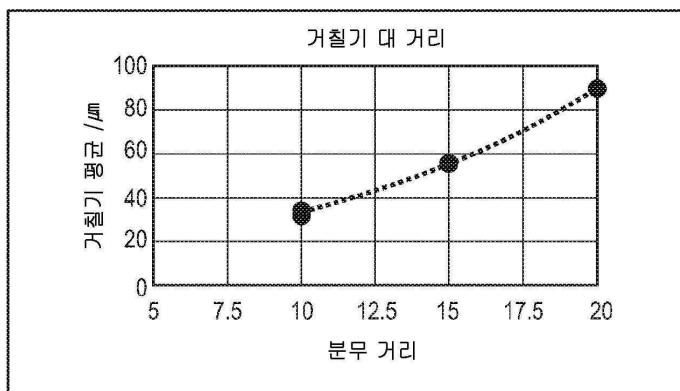


도 1: 분무된(왼쪽) 및 에칭된(오른쪽) VBX 분무 페인트

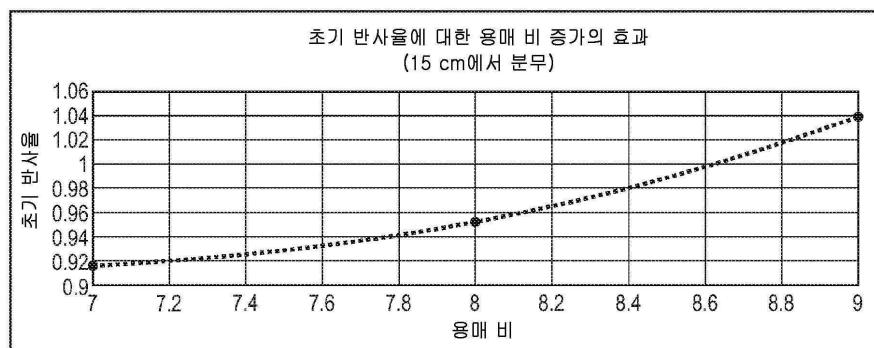
도면2a



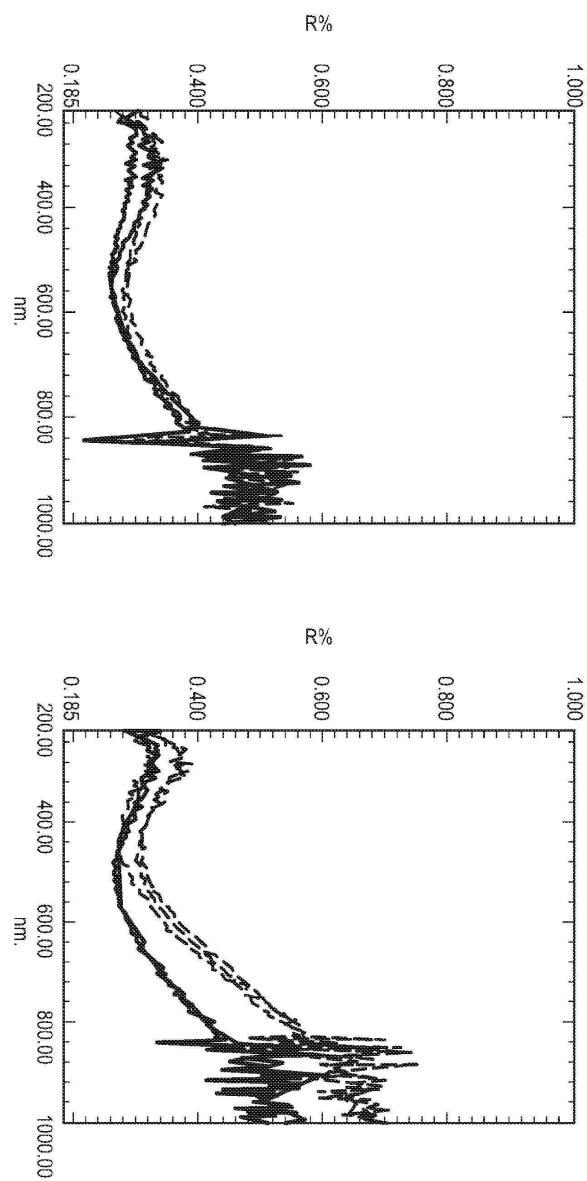
도면2b



도면2c

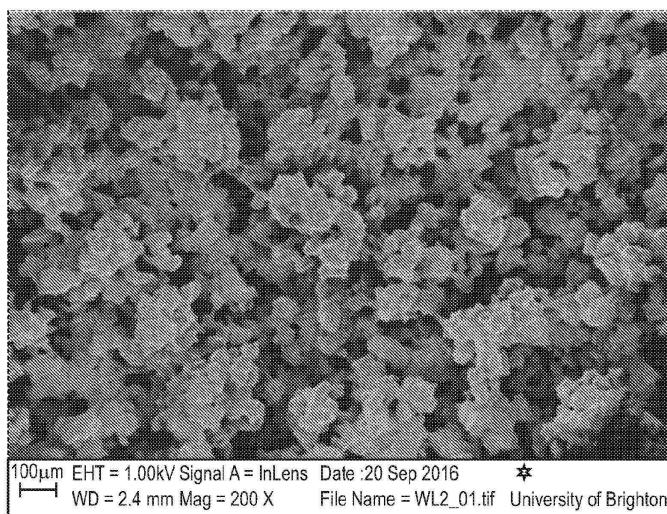
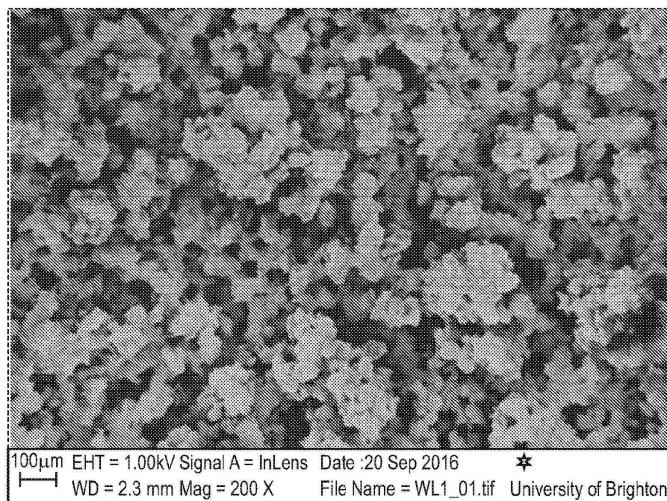


도면3

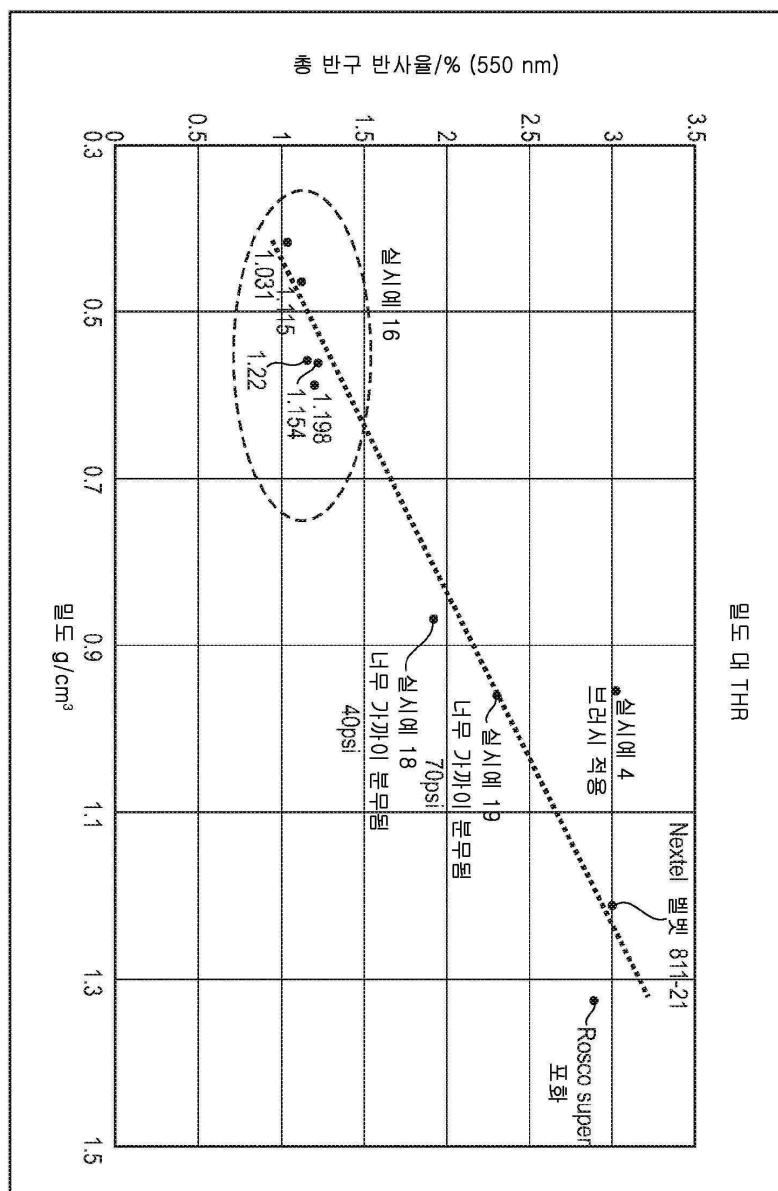


도 3: VBX-1의 UV-Vis 프로파일에 대한 소수성 코팅의 효과
300 W, 35%, 8-135, 30 s(원쪽), 700&600 W, 8-135, p=0.3, 5-30 s(오른쪽)

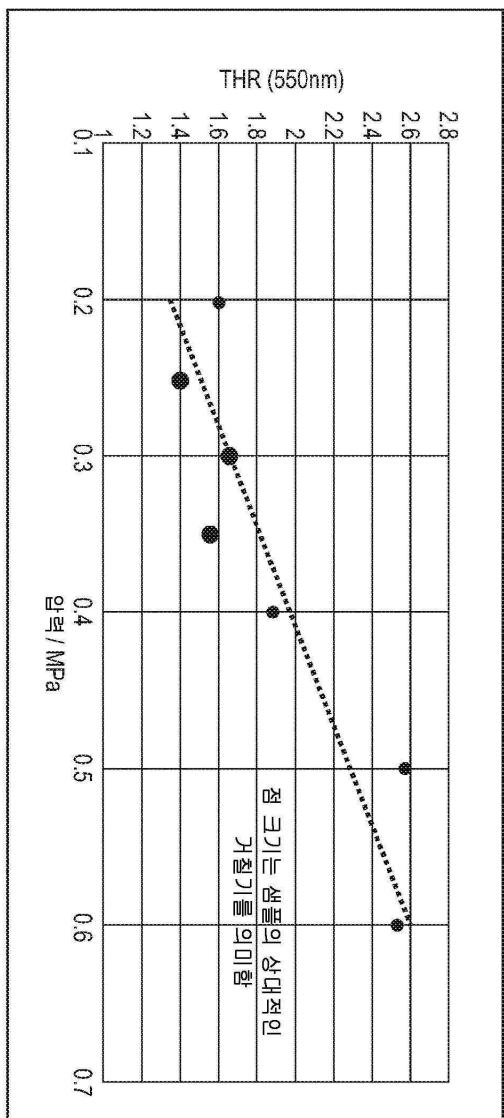
도면4



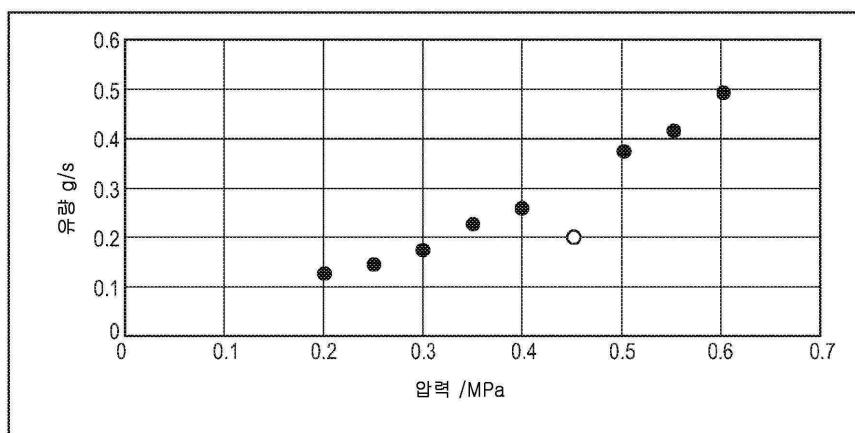
도면5



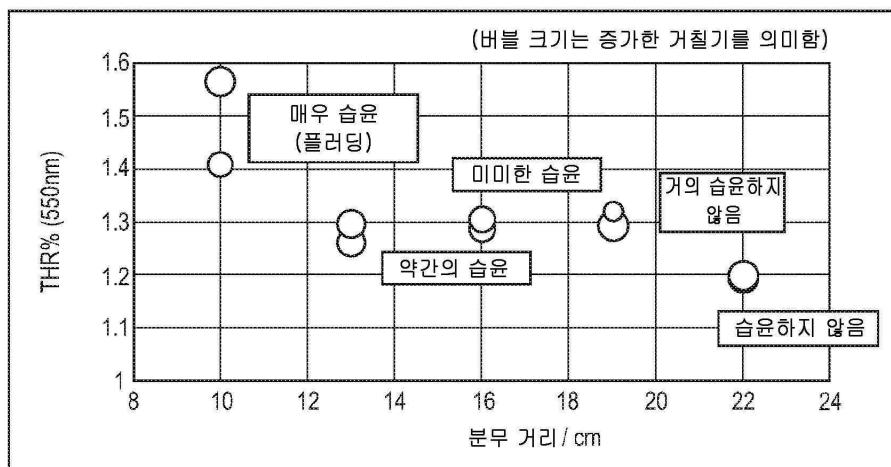
도면6



도면7



도면8



도면9

