



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0129184
 (43) 공개일자 2017년11월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/26 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 133/26 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7028805
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월02일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년10월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/020442
- (87) 국제공개번호 WO 2016/148917
 국제공개일자 2016년09월22일
- (30) 우선권주장
 62/132,948 2015년03월13일 미국(US)

- (71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
 장 이팬
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 세브니치 알렉산드라 엘.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 유미특허법인

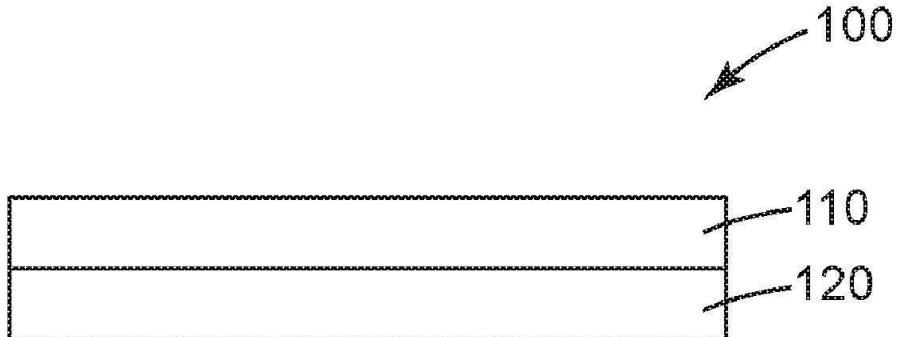
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 공중합체 및 친수성 실란을 포함하는 보호용으로 적합한 조성물

(57) 요 약

조성물은 수용성 공중합체, 친수성 실란 화합물, 및 일부 실시 형태에서는 액체 상 중에 분산된 계면활성제를 포함한다. 조성을 사용하여 기재를 코팅하고 선택적으로 세정하는 방법이 또한 개시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/56 (2013.01)

C08K 5/548 (2013.01)

C08L 33/26 (2013.01)

C09D 7/12 (2013.01)

(72) 발명자

탄 리리엔

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스

33427 쓰리엠 센터

양 유

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스

33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

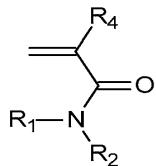
액체 상(phase);

에틸렌계 불포화 산성 단량체 및 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 공중합체 또는 그의 염; 및

친수성 실란 성분을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식으로 나타낸 아크릴 아미드인, 조성물:

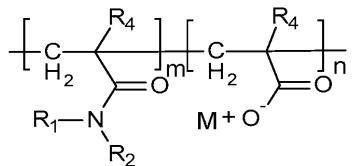


상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고;

R_1 및 R_2 는 독립적으로 H; C_1-C_3 알킬; 또는 $\text{R}_3\text{SO}_3\text{H}$ 로부터 선택되며, 여기서 R_3 은 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌임.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 수용성 공중합체는 하기 일반 화학식을 갖는, 조성물:



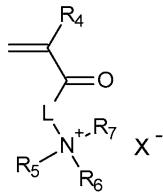
상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고;

R_1 및 R_2 는 독립적으로 H; C_1-C_3 알킬; $-\text{CH}_2\text{OH}$, 또는 $\text{R}_3\text{SO}_3\text{H}$ 로부터 선택되며, 여기서 R_3 은 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌이고;

M^+ 는 양이온임.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체는 4차화된 암모늄 말단기를 포함하고, 하기 화학식으로 나타낸, 조성물:



상기 식에서, R₄는 H 또는 메틸이고;

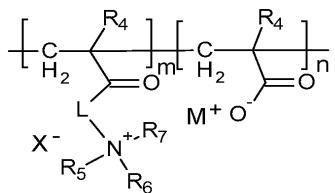
L은 2가 원자 또는 연결기이고;

R₅, R₆, 및 R₇은 독립적으로 C₁-C₄ 알킬로부터 선택되고;

X⁻는 음이온임.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 수용성 공중합체는 하기 일반 화학식을 갖는, 조성물:



상기 식에서, R₄는 H 또는 메틸이고;

L은 2가 원자 또는 연결기이고;

R₅, R₆, 및 R₇은 독립적으로 C₁-C₄ 알킬로부터 선택되고;

X⁻는 음이온이고;

M⁺는 양이온임.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수용성 공중합체는 에틸렌계 불포화 산성 단량체 대 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 중량비가 5:95 내지 95:5의 범위인, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 액체 탐체는 50 중량% 이상의 물을 포함하는, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 실란 성분은 5 내지 50 중량%의 고형물의 범위의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 실란 화합물은 쓰비터이온성 실란인, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 실란 화합물은 설포네이트-작용성 실란인, 조성물.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 친수성 실란은 설포네이트-작용성 쓰비터이온성 실란인, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 계면활성제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 조성물은 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제를 포함하는, 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 알킬 폴리사카라이드 비이온성 계면활성제를 포함하는, 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 방부제, 알칼리 금속 규산염, 실리카 나노입자, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 16

물품을 보호하고 선택적으로 세정하는 방법으로서,

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 조성물을 기재의 표면에 적용하는 단계, 및 상기 기재의 표면으로부터 수성 액체 상을 적어도 부분적으로 제거하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 방법은 상기 조성물을 상기 표면 상에서 문지르는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 표면은 유리, 금속, 세라믹, 목재, 또는 유기 중합체 재료 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재는 샤워 서라운드(shower surround), 욕조, 변기, 싱크 대(sink), 수도꼭지, 창문, 거울, 가전제품, 및 조리대로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 20

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 건조된 조성물을 포함하는 코팅을 포함하는 물품.

발명의 설명

배경기술

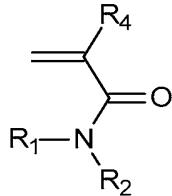
[0001] 국제특허 공개 WO2014036448호는 다작용성 조성물, 및 실리카질 표면으로부터 원치 않는 성분을 제거하는 것과 같은 사용 방법을 기재한다. 이 다작용성 조성물 (예를 들어, 세정 및 보호 조성물)은 물, 친수성 실란, 및 계면활성제를 포함한다.

발명의 내용

[0002] 오염물 및 얼룩 축적으로부터의 오래 지속되는 보호를 제공하기에 적합한 조성물이 본 발명에 기재된다. 조성물은 액체 상(liquid phase), 수용성 중합체 또는 그의 염; 및 친수성 실란 화합물을 포함한다. 수용성 중합체는 전형적으로 에틸렌계 불포화 산성 단량체 및 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체 또는 그의 염이다.

[0003] 일부 실시 형태에서, 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식으로 나타낸 아크릴아

미드이다:



[0004]

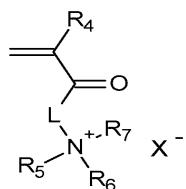
상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고;

[0006]

R_1 및 R_2 는 독립적으로 H; C_1-C_3 알킬; 또는 R_3SO_3H 로부터 선택되며, 여기서 R_3 은 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌이다.

[0007]

다른 실시 형태에서, 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체는 4차화된 암모늄 말단기를 포함하고, 하기 화학식으로 나타낸다:



[0008]

상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고;

[0010]

L은 2가 원자 또는 연결기이고;

[0011]

R_5 , R_6 , 및 R_7 은 독립적으로 C_1-C_3 알킬로부터 선택되고;

[0012]

X^- 는 음이온이다.

[0013]

일부 실시 형태에서, 조성물은 보호를 제공하는 것과 조합하여 세정하기에 적합하다. 이 실시 형태에서, 조성물은 충분한 양의 계면활성제를 추가로 포함한다.

[0014]

일부 실시 형태에서, 수용성 공중합체의 포함은 친수성 실란의 농도를 감소시킬 수 있게 한다. 다른 실시 형태에서, 수용성 공중합체의 포함은 건조된 조성물의 보호 특성 (예를 들어, 제거 전 사이클의 횟수)을 개선할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

[0015]

도 1은 본 발명에 따른 예시적인 물품의 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

본 명세서에 기재된 보호 조성물은 (연속) 액체 상 중에 분산된, 수용성 공중합체 또는 그의 염 및 친수성 실란화합물을 포함한다. 세정 및 보호 조성물은 계면활성제(들)를 추가로 포함한다.

[0017]

조성물은, 예를 들어, 사용 전에 (물, 용매 또는 유기 용매를 포함하는 수계 조성물로) 희석되는 농축물로서, 또는 즉시 사용 가능한 액체 조성물로서, 페이스트, 폼(foam), 포밍 액체, 젤, 및 젤화 액체를 비롯한 다양한 형태로 제공될 수 있다.

[0018]

1차 성분들, 즉 수용성 공중합체 (에틸렌계 불포화 산성 단량체 및 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 공중합체, 또는 그의 염), 친수성 실란 화합물, 및 존재하는 경우, 계면활성제의 농도는 본 명세서에서 그러한 성분들의 고형물의 중량%를 기준으로 중량 백분율로 표현될 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "고형물"은 (예를 들어, 수성) 액체 상이 증발된 후에 남아 있는 (예를 들어, 고체 또는 액체) 성분들의 총 중량을 지칭한다. 고형물을 기준으로 하는 중량 백분율은 (예를 들어, 수성) 액체 상을 포함하지 않기 때문에, 그러한 중량 백분율은 희석 인자(dilution factor)와 관계없이 동일하게 유지된다. 추가로, 또한 고형

물을 기준으로 하는 중량 백분율은 조성물을 건조시킨 후 기재 또는 물품 상에 남아 있는 건조된 보호 코팅의 중량 백분율과 동일하다.

[0019] 수성 액체 상은 전형적으로 적어도 50, 60, 70, 80, 또는 90 중량% 또는 그 이상의 물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 수성 액체 상에는 바람직하게는 본질적으로 유기 용매, 특히 휘발성 유기 용매가 부재한다 (즉, 수성 액체 상은 수성 액체 상의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의 용매를 함유한다). 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "휘발성 유기 용매"는 정상 비점이 250°C 이하인 유기 용매를 지칭한다. 그러나, 원한다면, 선택적으로 비휘발성 유기 용매가 소량으로 포함될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 액체 상은 적절한 양의 용매 및 더 낮은 농도의 물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 액체 상은 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 중량% 이상의 물을 포함할 수 있다.

[0020] 세정 및 보호 조성물은 전형적으로 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 또는 0.50% 이상의 고형물 및 99.95 내지 99.5 중량%의 수성 액체 상을 포함하는 즉시 사용가능한 형태(ready-to-use form)로 제형화된다. 조성물은 전형적으로 원하는 보호 또는 원하는 세정 및 보호 성능을 제공할 최소량의 고체 성분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 고형물의 총량은 5, 4, 3, 2, 또는 1 중량% 이하의 고형물이다. 또 다른 실시 형태에서, 조성물은 사용 전에 추가로 희석되는 농축물로서 제공될 수 있다. 이 실시 형태에서, 고형물의 총량은 상당히 더 클 수 있으며, 예를 들어 액체 농축물의 적어도 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 중량% 또는 그 이상일 수 있다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 조성물은 빙점을 0°C 미만으로 강하시키기 위해 적어도 하나의 (예를 들어, 동결 방지) 유기 용매를 포함한다. 유기 용매에는 C₁-C₆ 알칸올, 그리고 바람직하게는 C₁-C₆ 다이올 및/또는 C₃-C₂₄ 알킬렌 글리콜 에테르가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. C₁-C₆ 알칸올에는 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올, 및 이들의 이성질체가 포함된다. C₁-C₆ 다이올에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 글리콜이 포함된다. C₃-C₂₄ 알킬렌 글리콜 에테르에는 모노-, 다이- 및 트라이-에틸렌 (프로필렌) 글리콜 에테르 및 다이에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 (부틸 셀로솔브(Butyl Cellosolve), 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company), 이는 또한 "다우"(Dow)로 지칭됨), 에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르 (헥실 셀루솔브(Hexyl Cellusolve), 다우), 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 t-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 폐닐 에테르 (다와놀(Dowanol) PPh, 다우), 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 (이스트만(Eastman) DP 용매, 이스트만 케미칼즈(Eastman Chemicals)), 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 (다와늘 DB, 다우), 다이프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르 (다와늘 DPnP, 다우), 다이프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르 (다와늘 DPnB, 다우), 트라이에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (메톡시트라이글리콜, 다우), 트라이에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 (메톡시트라이글리콜, 다우), 트라이에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 (부톡시트라이글리콜, 다우), 트라이프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (다와늘 TPM, 다우), 트라이프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르 (다와늘 TPnP, 다우) 및 트라이프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르 (다와늘 TPnB, 다우)가 포함된다.

[0022] 존재하는 경우, (예를 들어, 알킬렌 글리콜 에테르) 유기 용매는 존재하는 농도에서 바람직하게는 수흔화성 또는 수용성이다. 그러한 (예를 들어, 알킬렌 글리콜 에테르) 유기 용매의 종류 및 양은 보호 성능이 실질적으로 감소되지 않도록 선택된다. 존재하는 경우, 전형적으로 그러한 용매의 농도는, 97 중량%의 물을 포함하는 기준 조성물을 기준으로, 전체 수성 조성물의 0.25, 0.5 또는 1 중량% 이상 내지 5 또는 10 중량% 이하의 범위이다. 당업자는 다른 희석 인자를 위해 유기 용매의 농도를 조정할 수 있다. 예를 들어, 세정 및 보호 용액이 더 농축되어 액체 수성 상의 절반을 함유한다면, 유기 용매의 농도는 2배일 것이다.

[0023] 수성 액체 담체는 산성, 염기성, 또는 중성일 수 있다. 본 기술 분야에 공지된 바와 같이, 예를 들어, 유기산 및 무기산, 또는 탄산염, 예컨대 탄산칼륨 또는 수산화나트륨을 비롯한 임의의 적합한 산 또는 염기를 사용하여 조성물의 pH를 변경하여 목적하는 pH를 성취할 수 있다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 조성물은 pH가 5 미만, 4 미만, 또는 3 미만이다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 pH가 1, 1.5 또는 2 이상이다. 일부 실시 형태, 예를 들어, 산 민감성 기재에 관련된 것들에서는, pH를 약 5 내지 약 7.5의 값으로 조정하는 것이 바람직할 수 있다.

[0025] 조성물은 pK_a가 5 미만, 바람직하게는 2.5 미만, 더 바람직하게는 1 미만인 산을 이용하여 원하는 pH 수준으로 산성화될 수 있다. 유용한 산은, 예를 들어 옥살산, 시트르산, 벤조산, 아세트산, 포름산, 프로피온산, 벤젠설

폰산, 글리콜산, H_2SO_3 , H_3PO_4 , CF_3CO_2H , $HC1$, HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HCIO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , CF_3CO_2H , 및 CH_3OSO_3H 와 같은 유기산 및 무기산 둘 모두를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 산은 유기산, 예컨대 CH_3OSO_3H (메탄 살폰산)이다. 유기산과 무기산의 조합이 또한 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, pK_a 가 5보다 큰 약산을 사용하는 경우, 투과율, 세정력 및/또는 내구성과 같은 바람직한 특성을 갖는 균일한 조성물을 생성하지 않을 수 있다. 특히, 더 약산을 갖는 조성물 또는 염기성 조성물은 전형적으로 중합체 기재의 표면 상에서 비드 모양이 된다.

[0026] 다른 실시 형태에서, 조성물은 pH가 8, 9, 또는 10보다 크다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 pH가 12 또는 11 이하이다.

[0027] 조성물은 에틸렌계 불포화 산성 단량체 ("산성 단량체") 및 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 중합체, 또는 그의 염 ("질소 단량체")을 포함한다. 전형적인 실시 형태에서, 중합된 산성 단량체는 조성물의 (예를 들어, 수성) 액체 매체 중에서 음이온을 형성한다. 질소-함유 말단기를 포함하는 중합된 단량체는 중성일 수 있는데, 예컨대 아미드 말단기의 경우에 그러하다. 대안적으로, 질소-함유 말단기를 포함하는 중합된 단량체는 액체 매체 중에서 양이온성일 수 있는데, 예컨대 4차화된 암모늄 말단기의 경우에 그러하다.

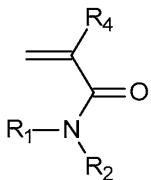
[0028] 수용성 공중합체는 상응하는 단량체들로부터 공지된 중합 기술에 의해 제조될 수 있으며, 이때 선택적으로 추가의 중화 단계를 갖는다. 그러한 공중합체는 또한 구매 가능하다.

[0029] 에틸렌계 불포화 산성 단량체는 전형적으로 모노에틸렌계 불포화체를 갖는 C_3-C_8 카르복실산, 살폰산, 황산, 포스폰산 또는 인산이며, 그들의 무수물 및 그들의 염은 물 중에 가용성이다. 에틸렌계 불포화 산성 단량체는 가장 전형적으로는 아크릴산 또는 메타크릴산, 즉 다시 말하면 (메트)아크릴산이다.

[0030] 일부 실시 형태에서, 공중합체는 전형적으로 질소 단량체 대 산성 단량체의 중량비가 50:50 내지 95:5의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 질소 단량체 대 산성 단량체의 중량비는 60:40 또는 65:35 이상이다. 일부 실시 형태에서, 질소 단량체 대 산성 단량체의 중량비는 90:10 또는 85:15 또는 80:20 또는 75:25 이하이다.

[0031] 다른 실시 형태에서, 공중합체는 질소 단량체 대 산성 단량체의 중량비가 50:50 내지 5:95의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 질소 단량체 대 산성 단량체의 중량비는 10:90 또는 20:80 이상이다. 일부 실시 형태에서, 질소 단량체 대 산성 단량체의 중량비는 45:65 또는 40:60 이하이다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식으로 나타낸 아크릴아미드 단량체이다:

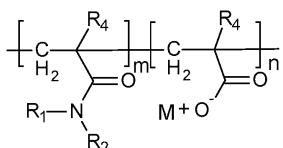


[0033]

[0034] 상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고;

[0035] R_1 및 R_2 는 독립적으로 H; C_1-C_3 알킬; 또는 R_3SO_3H 로부터 선택되며, 여기서 R_3 은 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 또는 헥실렌)이다. 일부 실시 형태에서, R_1 및 R_2 는 둘 모두 H이다. 일부 실시 형태에서, R_1 은 H이고, R_2 는 R_3SO_3H 이다.

[0036] 일부 실시 형태에서, 공중합체는 하기 구조로 나타낼 수 있다:

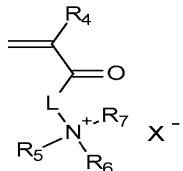


[0037]

[0038] 상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고; R_1 및 R_2 는 독립적으로 H; C_1-C_3 알킬; $-CH_2OH$ 또는 R_3SO_3H 이며, 여기서 R_3 은 앞서 기재된 바와 같이 알킬렌이고, M^+ 는 (예를 들어, 알칼리 금속) 양이온, 예컨대 나트륨이다.

[0039] 이러한 구조로부터 명백한 바와 같이, 양이온 (M^+)은 일반적으로 아크릴산으로부터 유도된 중합된 단위 또는 중합된 단위들과 결합된다. 따라서, 양이온은 아크릴아미드로부터 유도된 중합된 단위와 결합되지 않는다. 전형적으로, 중합된 아크릴아미드 단위는 중성 전하를 갖고, 양이온과 결합되지 않는다. 그러나, 다른 실시 형태에서, 아미드 기는 양이온성일 수 있다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식으로 나타낸 4차화된 암모늄을 포함한다:



[0041]

[0042] 상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고;

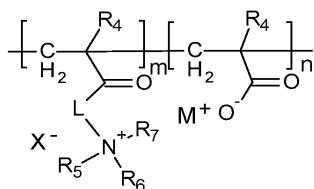
[0043] L은 2가 원자 또는 연결기이고;

[0044] R_5 , R_6 , 및 R_7 은 독립적으로 C_1-C_4 알킬로부터 선택되고;

[0045] X^- 는 음이온, 예컨대 할라이드(예를 들어, 클로라이드)이다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 2가 연결기, L은 화학식 $NH(CH_2)_n$ 을 가지며, n은 1 내지 4의 범위이며, 일부 실시 형태에서 는 3이다. 그러한 단량체는 4차화된 암모늄 아크릴아미드로 지칭될 수 있다. 다른 실시 형태에서, L은 산소이다. 4차화된 암모늄 기를 포함하는 공중합체가, 예를 들어 미국 특허 제6,569,261호 및 제6,703,358호에 기재되어 있으며; 이들은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0047] 일부 실시 형태에서, 공중합체는 하기 구조로 나타낼 수 있다:



[0048]

[0049] 상기 식에서, R_4 는 H 또는 메틸이고;

[0050] L은 2가 원자 또는 연결기이고;

[0051] R_5 , R_6 , 및 R_7 은 독립적으로 C_1-C_4 알킬로부터 선택되고;

[0052] X^- 는 상대이온, 예컨대 할라이드 (예를 들어, 클로라이드)이고;

[0053] M^+ 는 양이온이다.

[0054] 상기 구조에 나타나 있지는 않지만, 공중합체는 수용성 공중합체에 의해 제공된 이득을 손상시키지 않는 다른 중합된 단위를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0055] 아크릴산과 아크릴아미드의 구매가능한 공중합체 및 그의 염의 예에는 하기와 같은 상표명으로 미국 펜실베이니아주 워링톤 소재의 폴리사이언시스, 인크.(Polysciences, Inc.) 또는 다른 공급업체로부터 입수가능한 것들이 포함된다: 폴리(아크릴아미드/아크릴산) 90:10, Na 염 MW 200,000; 폴리(아크릴아미드/아크릴산) 70:30, Na 염 MW 200,000; 폴리(아크릴아미드/아크릴산) 60:40, Na 염 MW >10,000,000; 및 폴리(아크릴아미드/아크릴산)

30:70, Na 염 MW 200,000. 추가의 예에는 아쿠아트레아터(AQUATREATAR)-546으로서 입수가능한, 2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설폰산 일나트륨 염 및 2-프로판올, 나트륨 염을 갖는 2-프로펜산, 텔로머(telomer) (CAS No. 130800-24-7) 및 아쿠아트레아터-546으로서 입수가능한 소듐 아크릴레이트-소듐 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포네이트 공중합체 (C.A.S. No. 37350-42-8)가 포함되고, 이들 둘 모두는 미국 테네시주 채터누가 소재의 알코 케미칼(Alco Chemical)로부터 입수가능하다. 다른 예에는 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corporation)으로부터 상표명 "루레두르"(LUREDUR), 예컨대 "루레두르 AM NA"로 입수가능한, 아크릴산과 아크릴아미드의 공중합체가 포함된다. 다른 구매가능한 중합체는 로디아(Rhodia)에 의해 생산되고 상표명 "미라폴(MIRAPOL) SURF S" 및 "미라폴 SURF S-210"으로 판매된다.

[0056] 일부 실시 형태에서, 수용성 공중합체는 미국 특허 출원 공개 제2012/0029141호에 기재된 바와 같이 낮은 양이 온성(예를 들어, 나트륨) 종을 가질 수 있다. 이는 조성물을 양성자화 양이온 교환 수지(즉, 여기서 양이온이 양성자와 교환됨)와 접촉시킴으로써 달성될 수 있다. 예시적인 양이온 교환 수지에는 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 앰버라이트(AMBERLITE) IR-120 플러스(PLUS)(H)가 포함된다. 이온 교환 단계는 배치식 또는 연속식 공정으로(예를 들어, 이온 교환 컬럼을 사용하여) 수행될 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 수용성 중합체 - 즉, 계면활성제의 첨가 전 - 는 (H^+ 및 H_3O^+ 이외의) 양이온 농도 수준이 100 중량 ppm 미만이다. 일부 실시 형태에서, 수용성 중합체 - 즉, 계면활성제의 첨가 전 - 는 양이온 농도가 조성물의 총 중량을 기준으로 90, 80, 70 또는 60 ppm 미만이다. 이는 조성물이(예를 들어, 실리카) 나노입자를 포함하는 경우 유리할 수 있다. 전형적인 실시 형태에서, 수용성 중합체는 양이온 교환을 거치지 않았다. 따라서, 양이온 농도는 전형적으로 계면활성제의 첨가 전의 기준 수성 조성물을 기준으로 90 또는 100 ppm보다 크다.

[0057] 일부 실시 형태에서, 공중합체 및 그의 염의 중량 평균 분자량 (M_w)은 25,000; 50,000; 또는 100,000 g/몰 이상이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체 및 그의 염의 분자량 (M_w)은 125,000; 150,000; 200,000; 또는 250,000 g/몰 이상이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체 및 그의 염의 분자량은 1,000,000; 750,000; 또는 500,000 g/몰 이하이다.

[0058] 세정 및 보호 조성물은 전형적으로 에틸렌계 불포화 산성 단량체 및 질소-함유 말단기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 공중합체 또는 그의 염을, 기재된 수용성 공중합체, 친수성 실란, 계면활성제, 및 존재하는 경우, 알칼리 금속 규산염의 총량을 기준으로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 중량% 이상의 고형물의 양으로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 수용성 공중합체의 양은 15, 20, 또는 25 중량% 이상의 고형물이다. 일부 실시 형태에서, 수용성 공중합체의 양은 50, 45, 40, 또는 35 중량% 이하의 고형물이다. 조성물이 주로 보호용으로 의도되고 계면활성제를 거의 또는 전혀 포함하지 않는 경우, 수용성 공중합체의 양은 전형적으로 더 높다. 예를 들어, 수용성 공중합체의 양은 수용성 공중합체, 친수성 실란, 및 존재하는 경우, 알칼리 금속 규산염의 총량을 기준으로 전형적으로 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 중량% 이상의 고형물이고, 최대 60, 65, 70, 75 중량% 또는 그 이상의 고형물의 범위일 수 있다.

[0059] 조성물은 선택적으로 다른 수용성 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 아크릴산 단일중합체를 추가로 포함한다.

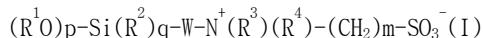
[0060] 본 명세서에 기재된 조성물은 친수성 실란을 포함한다. 적합한 친수성 실란은 바람직하게는 수용성이고, 예를 들어, 개별 분자, 올리고머(전형적으로는 100개 미만의 반복 단위, 및 보통 단지 수개의 반복 단위) (예를 들어, 단분산(monodisperse) 올리고머 및 다분산(polydisperse) 올리고머), 및 이들의 조합을 포함하고, 바람직하게는(즉, 최대) 5000 그램/몰(g/몰) 이하, 3000 g/몰 이하, 1500 g/몰 이하, 1000 g/몰 이하 또는 심지어는 500 g/몰 이하의 수평균 분자량을 갖는다.

[0061] 친수성 실란은, 콤비터이온성 실란, 비-콤비터이온성 실란(예를 들어, 양이온성 실란, 음이온성 실란 및 비이온성 실란), 작용기(예를 들어, 규소 분자에 직접 부착된 작용기, 실란 화합물 상의 다른 분자에 부착된 작용기, 및 이들의 조합)를 포함하는 실란, 및 이들의 조합을 비롯한 다양한 상이한 부류의 친수성 실란 중 임의의 것일 수 있다. 유용한 작용기에는, 예를 들어, 알콕시실란 기, 실록시 기(예를 들어, 실란올), 하이드록실기, 설포네이트 기, 포스포네이트 기, 카르복실레이트 기, 글루콘아미드 기, 당(sugar) 기, 폴리비닐 알코올기, 4차 암모늄 기, 할로겐(예를 들어, 염소 및 브롬), 황 기(예를 들어, 메르캅탄 및 잔테이트), 색상 부여제(예를 들어, 자외선 작용제(예를 들어, 다이아조 기) 및 퍼옥사이드 기), 클릭 반응성 기(click reactive group), 생물활성 기(예를 들어, 비오틴), 및 이들의 조합이 포함된다.

[0062] 작용기를 포함하는 친수성 실란의 적합한 부류의 예에는 설포네이트-작용성 콤비터이온성 실란, 설포네이트-작

용성 비-쓰비터이온성 실란 (예를 들어, 설포네이트화 음이온성 실란, 설포네이트화 비이온성 실란, 및 설포네이트화 양이온성 실란), 하이드록실 설포네이트 실란, 포스포네이트 실란 (예를 들어, 3-(트라이하이드록시실릴)프로필 메틸-포스포네이트 모노나트륨 염), 카르복실레이트 실란, 글루콘아미드 실란, 폴리하이드록실 알킬 실란, 폴리하이드록실 아릴 실란, 하이드록실 폴리에틸렌옥사이드 실란, 폴리에틸렌옥사이드 실란, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0063] 유용한 설포네이트-작용성 쓰비터이온성 실란의 한 부류는 하기 화학식 (I)을 갖는다:



[0065] 상기 식에서,

[0066] 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 메틸 기, 또는 에틸 기이고;

[0067] 각각의 R^2 는 독립적으로 메틸 기 또는 에틸 기이고;

[0068] 각각의 R^3 및 R^4 는 독립적으로 포화 또는 불포화, 직쇄, 분지형 또는 환형 유기 기이고, 이들은 함께, 선택적으로 기 W 의 원자와 결합하여, 고리를 형성할 수 있고;

[0069] W 는 유기 연결기이고;

[0070] p 는 1 내지 3의 정수이고;

[0071] m 은 1 내지 4의 정수이고;

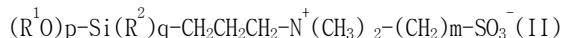
[0072] q 는 0 또는 1이고;

[0073] $p+q=3$ 이다.

[0074] 화학식 (II)의 유기 연결기 W 는 포화 및 불포화, 직쇄, 분지형 및 환형 유기 기일 수 있고, 예를 들어, 알킬렌, 카르보닐 기, 우레탄, 우레아, 헤테로원자 (예를 들어, 산소, 질소, 황 및 이들의 조합)로 치환된 유기 연결기 및 이들의 조합을 포함하는 알킬렌을 포함할 수 있다. 적합한 알킬렌에는, 예를 들어, 사이클로알킬렌, 알킬-치환된 사이클로알킬렌, 하이드록시-치환된 알킬렌, 하이드록시-치환된 모노-옥사 알킬렌, 모노-옥사 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 모노-티아 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 모노옥소-티아 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 다이옥소-티아 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 아릴렌, 아릴알킬렌, 알킬아릴렌 및 치환된 알킬아릴렌이 포함된다.

[0075] 쓰비터이온성 작용기 $-W-N^+(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-SO_3^-$ 의 적합한 예에는 설포알킬 이미다졸륨 염, 설포아릴 이미다졸륨 염, 설포알킬 피리디늄 염, 설포알킬 암모늄 염 (예를 들어, 설포베타인), 및 설포알킬 피페리디늄 염이 포함된다. 화학식 (I)의 적합한 쓰비터이온성 실란은 또한 미국 특허 제5,936,703호 (미야자키(Miyazaki) 등) 및 국제특허 공개 WO 2007/146680호 및 WO 2009/119690호에 기재되어 있다.

[0076] 설포네이트-작용성 쓰비터이온성 실란의 다른 유용한 부류에는 화학식 (II)를 갖는 설포네이트-작용성 쓰비터이온성 실란이 포함된다:



[0078] 상기 식에서,

[0079] 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 메틸 기, 또는 에틸 기이고;

[0080] 각각의 R^2 는 독립적으로 메틸 기 또는 에틸 기이고;

[0081] p 는 1 내지 3의 정수이고;

[0082] m 은 1 내지 4의 정수이고;

[0083] q 는 0 또는 1이고;

[0084] $p+q=3$ 이다.

- [0085] 화학식 (II)의 설포네이트 작용성 쯔비터이온성 실란의 적합한 예는 미국 특허 제5,936,703호 (미야자키 등)에 기재되어 있고, 예를 들어 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$; 및 $(\text{OH})_3\text{Si}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 를 포함한다.
- [0086] 다른 적합한 쯔비터이온성 실란에는, 예를 들어, $(\text{OH})_3\text{Si}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$; $(\text{OH})_3\text{Si}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+] \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{NHCH}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$; 및 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 가 포함된다.
- [0087] 설포네이트-작용성 비-쯔비터이온성 실란의 다른 유용한 부류는 하기 화학식 (III)을 갖는다:
- [0088] $[(\text{MO})(\text{Q}_n)\text{Si}(\text{XCH}_2\text{SO}_3^-)_{3-n}]^{\text{tr}}\text{Y}_{2/\text{nr}}$ (III)
- [0089] 상기 식에서,
- [0090] 각각의 Q는 독립적으로 하이드록실, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기 및 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시 기로부터 선택되고;
- [0091] M은 수소, 알칼리 금속, 및 평균 분자량이 150 미만이고 pKa가 11보다 큰 유기 강염기의 유기 양이온으로부터 선택되고;
- [0092] X는 유기 연결기이고;
- [0093] Y는 수소, 알칼리 토금속, 평균 분자량이 200 미만이고 pKa가 11 미만인 양성자화 약염기의 유기 양이온, 알칼리 금속, 및 평균 분자량이 150 미만이고 pKa가 11보다 큰 유기 강염기의 유기 양이온이되, 단 Y가 수소, 알칼리 토금속 또는 양성자화 약염기의 유기 양이온인 경우, M은 수소이고;
- [0094] r은 Y의 가수와 동일하고;
- [0095] n은 1 또는 2이다.
- [0096] 화학식 (III)의 바람직한 비-쯔비터이온성 실란에는 Q가 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시실란 화합물이 포함된다.
- [0097] 화학식 (III)의 실란은 물-무함유 산 형태의 화합물의 중량을 기준으로 바람직하게는 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 또는 짐지어는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%의 산소, 및 15 중량% 이하의 규소를 포함한다.
- [0098] 화학식 (III)의 유용한 유기 연결기 X에는, 예를 들어, 알킬렌, 사이클로알킬렌, 알킬-치환된 사이클로알킬렌, 하이드록시-치환된 알킬렌, 하이드록시-치환된 모노-옥사 알킬렌, 모노-옥사 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 모노-티아 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 모노옥소-티아 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 다이옥소-티아 골격 치환기를 갖는 2가 탄화수소, 아릴렌, 아릴알킬렌, 알킬아릴렌 및 치환된 알킬아릴렌이 포함된다.
- [0099] 유용한 Y의 예에는 4-아미노피리딘, 2-메톡시에틸아민, 벤질아민, 2,4-다이메틸이미다졸, 및 3-[2-에톡시(2-에톡시에톡시)]프로필아민, ${}^+\text{N}(\text{CH}_3)_4$, 및 ${}^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 가 포함된다.
- [0100] 적합한 화학식 (I)의 설포네이트-작용성 비-쯔비터이온성 실란에는, 예를 들어, $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{H}^+$; $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{H}^+$; $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{H}^+$; $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{H}^+$; $(\text{HO})_2\text{Si}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{H}^+]_2$; $(\text{HO})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{H}^+$; $(\text{NaO})(\text{HO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{Na}^+$; 및 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{K}^+$ 및 미국 특허 제4,152,165호 (랑가거(Langager) 등) 및 제4,338,377호 (베크(Beck) 등)에 기재된 화학식 (I)의 설포네이트-작용성 비-쯔비터이온성 실란이 포함된다.

- [0101] 세정 및 보호 조성물은 전형적으로 친수성 실란을, 기재된 수용성 공중합체, 친수성 실란, 계면활성제, 및 존재하는 경우, 알칼리 금속 규산염의 총량을 기준으로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 중량% 이상의 고형물의 양으로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 친수성 실란의 양은 50, 45 또는 40 중량% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 친수성 실란의 양은 35, 30, 25 또는 20 중량% 이하이다. 조성물이 주로 보호용으로 의도되고 계면활성제를 거의 또는 전혀 포함하지 않는 경우, 친수성 실란의 양은 전형적으로 더 높다. 예를 들어, 친수성 실란의 양은 수용성 공중합체, 친수성 실란, 및 존재하는 경우, 알칼리 금속 규산염의 총량을 기준으로 전형적으로 15, 20, 또는 25 중량% 이상의 고형물이고, 최대 35, 40, 또는 45 중량% 또는 그 이상의 고형물의 범위일 수 있다.
- [0102] 기재된 수용성 중합체 대 친수성 실란의 중량비는 일반적으로 1:25 내지 25:1 또는 20:1 또는 15:1의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재된 수용성 공중합체의 양을 최대화하고 친수성 실란의 양을 최소화하는 것이 바람직하다. 이 실시 형태에서, 친수성 실란 대 수용성 공중합체의 중량비는 전형적으로 1:1 이상이다. 일부 실시 형태에서, 친수성 실란 대 수용성 공중합체의 중량비는 1:1.5, 또는 1:2 이상이고, 1:4 또는 1:5 이하의 범위일 수 있다.
- [0103] 전형적인 실시 형태에서, 조성물은 기재, 즉 실리카질 표면, 예컨대 유리에 대한 친수성 실란의 결합을 개선하려는 목적으로 알칼리 금속 규산염, 폴리알록시 실란, 또는 이들의 조합을 추가로 포함한다. 적합한 수용성 알칼리 금속 규산염의 예에는 규산리튬, 규산나트륨, 규산칼륨, 알킬 폴리실리케이트 및 이들의 조합이 포함된다. 폴리알록시 실란의 예에는 폴리(다이에톡시실록산), 테트라알록시실란 (예를 들어, 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS) 및 테트라알록시실란의 올리고머), 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0104] 알칼리 금속 규산염 및/또는 폴리알록시 실란 대 친수성 실란의 중량비는 일반적으로 1:3, 1:4, 또는 1:5 이상이고, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 또는 25:1 이하의 범위일 수 있다.
- [0105] 일부 실시 형태에서, 알칼리 금속 규산염 및/또는 폴리알록시 실란은 수용성 공중합체, 친수성 실란, 계면활성제 및 알칼리 금속 규산염의 총량을 기준으로 0.5, 1, 1.5, 또는 2 중량% 이상의 고형물의 양으로 존재한다. 알칼리 금속 규산염 및/또는 폴리알록시 실란의 양은 전형적으로 5, 4.5, 4, 3.5, 또는 3 중량% 이하의 고형물이다. 조성물이 주로 보호용으로 의도되고 계면활성제를 거의 또는 전혀 포함하지 않는 경우, 알칼리 금속 규산염 및/또는 폴리알록시 실란의 양은 더 높을 수 있어서 6, 7, 8, 9, 또는 10 중량% 이하의 고형물의 범위일 수 있다.
- [0106] 일부 실시 형태에서, 보호 조성물은 계면활성제를 거의 또는 전혀 포함하지 않는다. 그러나, 세정 및 보호용 조성물은 계면활성제(들)를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "계면활성제"는 동일한 문자 상에 친수성 (극성) 및 소수성 (비극성) 세그먼트(segment)를 갖는 분자를 기술하며, 이는 조성물의 표면 장력을 감소시킬 수 있다. 적합한 계면활성제에는, 예를 들어, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 및 양쪽성 계면활성제, 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0107] 일부 실시 형태에서, 계면활성제의 종류 및 양은, 공중합체 및 친수성 실란과 조합하여 조성물이 액체 형태 (90 일 동안 120°F)로 저장될 때 바람직하게는 안정하도록, 예를 들어 조성물이 젤화되지 않고, 불투명도가 증가되지 않고, 침전 또는 집괴화된 미립자를 형성하지 않거나, 또는 달리 유의하게 열화되지 않도록 선택된다.
- [0108] 전형적으로, 본 명세서에 기재된 수성의 세정 및 보호 조성물은 원하는 세정 성능을 제공할 최소량의 계면활성제를 포함한다. 계면활성제의 종류 및 양이 적절하게 선택되는 경우, 계면활성제는 우수한 보호 성능과 조합하여 우수한 세정 (겉보기상 잔류물이 없음)을 제공한다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 1, 2, 3, 4, 또는 5회 사이클의 비누 찌꺼기 보호 시험 후, 제거된 건조 코팅 조성물의 백분율은 20% 이하이고, 일부 실시 형태에서는 15%, 10%, 5%, 또는 0% 이하이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 6회 사이클 후 제거된 건조 코팅 조성물의 백분율은 30% 이하이고, 일부 실시 형태에서는 25%, 20%, 15%, 또는 10% 이하이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 7회 사이클 후 제거된 건조 코팅 조성물의 백분율은 40% 이하이고, 일부 실시 형태에서는 35%, 30%, 25%, 20% 또는 15% 이하이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 8회 사이클 후 제거된 건조 코팅 조성물의 백분율은 50% 이하이고, 일부 실시 형태에서는 40%, 35%, 30%, 25%, 20% 또는 15% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 건조된 코팅 조성물의 50% 이상이 9, 10, 11, 12, 13 또는 14회 사이클 후에 보유된다 (즉, 50% 미만으로 제거된다).
- [0109] 계면활성제는 이의 헤드(head) 내의 형식 하전 기(formally charged group)의 존재에 의해서 분류될 수 있다. 이온성 계면활성제의 헤드는 순 전하(net charge)를 보유한다. 비이온성 계면활성제는 이의 헤드 내에 전하 기를 갖지 않는다.

- [0110] 계면활성제는 다양한 방법에 의해서 특성화될 수 있다. 본 기술 분야에서 공지된 바와 같이, 일반적인 하나의 특성화 방법은 친수-친유 균형 ("HLB")이다. 화합물의 HLB를 결정하기 위한 다양한 방법이 기재되어 있지만, 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, HLB는 그리핀 방법(Griffin's method) (문헌 [Griffin WC: "Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants," Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1954): 259] 참조)에 의해 얻어진 값을 지칭한다. 노르그윈 몽고메리 소프트웨어, 인크.(Norgwyn Montgomery Software, Inc.) (미국 펜실베이니아주 노스 웨일즈 소재)로부터의 소프트웨어 프로그램 몰레큘러 모델링 프로 플러스(Molecular Modeling Pro Plus)를 사용하여 컴퓨터 분석(computation)을 수행하였다.
- [0111] 그리핀 방법에 따르면,
- [0112]
$$HLB = 20 * M_h / M$$
- [0113] 상기 식에서, M_h 는 분자의 친수 부분의 분자 질량이고, M 은 전체 분자의 분자 질량이다. 이러한 컴퓨터 분석은 0 내지 20의 척도에 근거한 수치 결과를 제공하며, 여기서 "0"은 고도로 친유성이다.
- [0114] 그리핀 방법은 단일 분자의 HLB를 계산하는 데 전형적으로 사용된다. 그러나, 다양한 (예를 들어, 구매가능한) 비이온성 계면활성제는 분자들의 혼합물을 포함한다. 계면활성제가 분자들의 혼합물을 포함하는 경우, HLB는 개별 분자의 HLB의 합을 각각의 분자의 중량 분율과 곱함으로써 계산될 수 있다.
- [0115] 본 명세서에 기재된 조성물의 계면활성제는 일반적으로 친유성이라기보다는 더 친수성이며, 즉 10보다 큰 HLB를 갖는다. 바람직한 실시 형태에서, HLB는 11 또는 12 이상이고, 약 19 또는 18 이하이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 조성물은 HLB가 17, 16 또는 15 미만인 계면활성제를 포함한다.
- [0116] 계면활성제의 분자량은 전형적으로 150 g/몰 이상이고, 일반적으로 500 또는 600 g/몰 이하이다. 일부 실시 형태에서, 계면활성제의 분자량은 200 g/몰, 250 g/몰 또는 300 g/몰 이상이다.
- [0117] 일부 실시 형태에서, 조성물은 적어도 하나의 비이온성 계면활성제를 포함한다. 비이온성 계면활성제는 어떠한 이온도 갖지 않으며, 따라서 전하를 갖지 않는다. 비이온성 계면활성제는, 한쪽 말단에는 분자의 (예를 들어, 산소-풍부) 극성 부분을 갖고 다른 한쪽 말단에는 거대한 유기 분자 (예를 들어, 6 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 알케닐 기)를 가짐으로써, 전형적으로 그의 극성을 유도한다. 산소 성분은 일반적으로 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 짧은 중합체로부터 유도된다.
- [0118] 유용한 비이온성 계면활성제의 예에는 폴리옥시에틸렌 글리콜 에테르 (예를 들어, 옥타에틸렌 글리콜 모노도데실 에테르, 펜타에틸렌 모노도데실 에테르, 폴리-옥시에틸렌도데실 에테르, 폴리옥시에틸렌헥사데실 에테르), 폴리옥시에틸렌 글리콜 알킬페놀 에테르 (예를 들어, 폴리옥시에틸렌 글리콜 옥틸페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 글리콜 노닐페놀 에테르), 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올레아이트 에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴 에테르, 폴리옥시프로필렌 글리콜 알킬 에테르, 글루코사이드 알킬 에테르 (예를 들어, 데실 글루코사이드, 라우릴 글루코사이드, 및 옥틸 글루코사이드), 글리세롤 알킬 에스테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜 소르비탄 알킬 에스테르, 모노데카노일 수크로스, 코카미드, 도데실다이메틸아민 옥사이드, 알콕실화 알코올 비이온성 계면활성제 (예를 들어, 에톡실화 알코올, 프로폭실화 알코올, 및 에톡실화-프로폭실화 알코올)가 포함된다. 유용한 비이온성 계면활성제에는 셀 케미칼 엘피(Shell Chemical LP) (미국 텍사스주 휴스톤 소재)로부터 상표명 네오돌(NEODOL) 23-3 및 네오돌 23-5로 입수 가능하고, 에어 프로덕트(Air Product) (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재)로부터 상표명 토마돌(TOMADOL) 91-6 및 900으로 입수 가능하고, 롱-프랭(Rhone-Poulenc)으로부터 상표명 이게팔(IGEPAL) CO-630으로 입수 가능한 알콕실화 알코올; 론자 그룹 엘티디.(Lonza Group Ltd.) (스위스 바젤 소재)로부터 상표명 바를록스(BARLOX) LF로 입수 가능한 라우르아민 옥사이드, 및 알킬 폐놀 에톡실레이트 및 가프 코포레이션(GAF Corp.) (독일 프랑크푸르트 소재)으로부터 상표명 에뮬포르(EMULPHOR) EL-719로 입수 가능한 에톡실화 식물성 오일이 포함된다.
- [0119] 일부 실시 형태에서, 조성물은 알킬 폴리사카라이드 비이온성 계면활성제를 포함한다. 알킬 폴리사카라이드는 일반적으로 6 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 소수성 기 및 폴리사카라이드, 예를 들어 1.3 내지 10개의 사카라이드 단위를 함유하는 폴리글리코사이드, 친수성 기를 갖는다. 알킬폴리글리코사이드는 화학식 $R^2O(C_nH_{2n}O)_t(OH)_x$ 를 가질 수 있으며, 상기 식에서 R^2 는 알킬, 알킬페닐, 하이드록시알킬, 하이드록시알킬페닐, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 알킬 기는 10 내지 18개의 탄소 원자를 함유하고; n 은 2 또는 3이고; t 는 0 내지 10이고, x 는 1.3 내지 8이다. 일부 실시 형태에서, R^2 는 6 내지 18개, 더 바람직하게는 10 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. 글리코실은 글루코스로부터 유도될 수 있다. 일

부 실시 형태에서, 하이드로겔 세정 농축물은 본 명세서에 참고로 포함되는 국제특허 공개 WO 2007/143344호에서 기재된 바와 같이 알킬 폴리글리코사이드 및 알킬 피롤리돈의 조합을 포함할 수 있다. 구매가능한 알킬 폴리사카라이드 계면활성제에는 바스프 코포레이션으로부터 구매가능한 "글루코폰"(GLUCOPON) 시리즈 비이온성 계면활성제, 예컨대 상표명 "글루코폰 425 N" 계면활성제로 입수가능한 알킬 폴리글리코사이드와 코코글루코사이드의 혼합물이 포함된다.

[0120] 일부 실시 형태에서, 조성물은 음이온성 계면활성제를 추가로 포함한다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 음이온성 계면활성제는 수용성 공중합체와 실리카 나노입자의 혼합물을 안정화시킬 수 있는 것으로 생각된다.

[0121] 음이온성 계면활성제는 그의 헤드에 음이온성 (즉, 음으로 하전된) 작용기, 예컨대 설페이트, 설포네이트, 포스페이트 및 카르복실레이트를 양으로 하전된 상태이온과 함께 함유한다.

[0122] 유용한 음이온성 계면활성제에는 (1) 적어도 하나의 소수성 모이어티(moietiy) (예를 들어, 사슬 내에 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 알킬아릴 기, 알케닐 기, 및 이들의 조합), (2) 적어도 하나의 음이온성 기 (예를 들어, 설페이트, 설포네이트, 포스페이트, 폴리옥시에틸렌 설페이트, 폴리옥시에틸렌 설포네이트, 폴리옥시에틸렌 포스페이트, 및 이들의 조합), (3) 그러한 음이온성 기의 염 (예를 들어, 일칼리 금속 염, 암모늄 염, 3차 아미노 염, 및 이들의 조합), 및 이들의 조합을 포함하는 분자 구조를 갖는 계면활성제가 포함된다.

[0123] 유용한 음이온성 계면활성제에는, 예를 들어, 지방산 염 (예를 들어, 소듐 스테아레이트 및 나트륨 도데카노에이트), 카르복실레이트의 염 (예를 들어, 알킬카르복실레이트 (카르복실산 염) 및 폴리알콕시카르복실레이트, 알코올 에톡실레이트 카르복실레이트, 및 노닐페놀 에톡실레이트 카르복실레이트); 설포네이트의 염 (예를 들어, 알킬설포네이트 (알파-올레핀설포네이트), 알킬벤젠설포네이트 (예를 들어, 소듐 도데실벤젠설포네이트), 알킬아릴설포네이트 (예를 들어, 소듐 알킬아릴설포네이트), 및 설포네이트화 지방산 에스테르); 설페이트의 염 (예를 들어, 설페이트화 알코올 (예를 들어, 지방 알코올 설페이트, 예를 들어, 소듐 라우릴 설페이트), 설페이트화 알코올 에톡실레이트의 염, 설페이트화 알킬페놀의 염, 알킬설페이트의 염 (예를 들어, 소듐 도데실 설페이트), 설포석시네이트, 및 알킬에테르 설페이트), 지방족 비누, 플루오로계면활성제, 음이온성 실리콘 계면활성제, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0124] 적합한 구매가능한 음이온성 계면활성제에는 헨켈 인크.(Henkel Inc.) (미국 델라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상표명 텍사폰(TEXAPON) L-100 및 스텐판 캐미칼 컴퍼니(Stepan Chemical Co.) (미국 일리노이주 노스필드 소재)로부터 스템파놀 WA-엑스트라(STEPANOL WA-EXTRA)로 입수가능한 소듐 라우릴 설페이트 계면활성제, 스템판 캐미칼 컴퍼니로부터 상표명 폴리스텝(POLYSTEP) B- 12로 입수가능한 소듐 라우릴 에테르 설페이트 계면활성제, 헨켈 인크.로부터 상표명 스탠다폴(STANDAPOL) A로 입수가능한 암모늄 라우릴 설페이트 계면활성제, 롱 - 프랭, 인크.(Rhone - Poulenc, Inc.) (미국 뉴저지주 크랜베리 소재)로부터 상표명 시포네이트(SIPONATE) DS-10으로 입수가능한 소듐 도데실 벤젠설포네이트 계면활성제, 다우 캐미칼 컴퍼니(미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 다우팩스(DOWFAX) C10L로 입수가능한 데실(설포페녹시)벤젠설플론산 이나트륨 염이 포함된다.

[0125] 음이온성 계면활성제는 전형적으로 나트륨 염의 형태이지만, 또한 다른 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염, 예를 들어 마그네슘 염의 형태 및 암모늄 또는 모노-, 다이-, 트라이- 또는 테트라알킬암모늄 염의 형태로 존재할 수 있고, 설포네이트의 경우 음이온성 계면활성제는 또한 그의 상응하는 산, 예를 들어 도데실벤젠설플론산의 형태일 수 있다.

[0126] 일부 실시 형태에서, 음이온성 계면활성제는 일반 화학식 $R^1OSO_3^- X^+$ 를 가지며, 상기 식에서 R^1 은 C_8-C_{20} 알킬 또는 알케닐 기이고, X 는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 예컨대 나트륨 또는 칼륨이다. 하나님의 일반적인 지방족 설페이트 염은 하기와 같이 나타낸다:



[0127] [0128] 고농도의 수성 액체 상과 조합하여 저농도의 계면활성제(들)는 세정 후 적은 (계면활성제) 잔류물이 기재 또는 물품 상에 남게 한다.

[0129] 일부 실시 형태에서, 세정 조성물은 전형적으로 기재된 수용성 공중합체, 친수성 실란, 계면활성제, 및 존재하는 경우, 알칼리 금속 규산염의 총량을 기준으로 20, 25, 30, 또는 35 중량% 이상의 고형물의 양으로 (예를 들어, 비이온성 및/또는 음이온성) 계면활성제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, (예를 들어, 비이온성 및/또는 음이온성)의 농도는 75, 70, 또는 60 중량% 이하이다. 조성물이 주로 보호용으로 의도되는 경우, 계면활성제는

낮은 농도로 존재하거나 전혀 존재하지 않는다. 이 실시 형태에서, (예를 들어, 비이온성 및/또는 음이온성) 계면활성제의 양은 15, 10, 또는 5 중량% 미만의 고형물일 수 있다.

[0130] 일부 실시 형태에서, 비이온성 계면활성제 대 음이온성 계면활성제의 중량비는 일반적으로 1:10 내지 10:1의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비이온성 계면활성제 대 음이온성 계면활성제의 중량비는 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1 또는 10:1 이상이다.

[0131] 조성물은 선택적으로 실리콘을 포함할 수 있고, 불소화합물계 계면활성제, 예컨대 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 플루오라드(FLUORAD)로 입수 가능한 것들이 또한 사용될 수 있다.

[0132] 또한, 조성물은 선택적으로 양이온성 계면활성제 및/또는 양쪽성 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0133] 유용한 양이온성 계면활성제의 예에는 도데실 암모늄 클로라이드, 도데실 암모늄 브로마이드, 도데실 트라이메틸 암모늄 브로마이드, 도데실 피리디늄 클로라이드, 도데실 피리디늄 브로마이드, 헥사데실 트라이메틸 암모늄 브로마이드, 양이온성 4차 아민, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0134] 유용한 양쪽성 계면활성제에는, 예를 들어, 양쪽성 베타인 (예를 들어, 코코아미도프로필 베타인), 양쪽성 설타인 (코코아미도프로필 하이드록시설타인 및 코코아미도프로필 다이메틸 설타인), 양쪽성 이미다졸린, 및 이들의 조합이 포함된다. 유용한 코코아미도프로필 다이메틸 설타인은 론자 그룹 엘티디.(Lonza Group Ltd.) (스위스 바젤 소재)로부터 상표명 론자인(LONZAINE) CS로 구매 가능하다. 유용한 코코넛-기재 알칸올아미드 계면활성제는 모나 케미칼즈(Mona Chemicals)로부터 상표명 모나미드(MONAMID) 150-ADD로 구매 가능하다. 다른 유용한 구매 가능한 양쪽성 계면활성제에는, 예를 들어, 카프릴릭 글리시네이트 (이의 예는 위트코 코포레이션 (Witco Corp.)으로부터 상표명 레워테릭(REWOTERIC) AMV로 입수 가능함) 및 카프릴로암포다이프로피오네이트 (이의 예는 론자 그룹 엘티디.로부터 상표명 암포테르지(AMPHOTERGE) KJ-2로 입수 가능함)가 포함된다.

[0135] 그러나, 전형적인 실시 형태에서, 조성물에는 실리콘 및/또는 불소화합물계 계면활성제가 부재하고, 또한 양이온성 계면활성제 및/또는 양쪽성 계면활성제가 부재한다.

[0136] 조성물은 또한 우연히 첨가된 미생물의 성장 및 부패를 방지하기에 유효한 양으로 방부제를 선택적으로 함유할 수 있다. 예시적인 방부제에는 유기 황 화합물, 할로겐화 화합물, 환형 유기 질소 화합물, 저분자량 알데하이드, 폐닐 및 폐녹시 화합물 (예를 들어, 메틸-p-하이드로벤조에이트; 프로필-p-하이드로벤조에이트, 및 2-폐녹시에탄올), 파라벤, 유기산 및 그의 유도체, 요오도포(iodophor), 4차 암모늄 화합물 (예를 들어, 4차 암모늄 염, 예컨대 스텝판 임크. (미국 일리노이주 노스필드 소재)로부터 상표명 "BTC 818"로 입수 가능한 다이알킬 디아메틸 암모늄 클로라이드 및 젤레스트 임크.(Gelest Inc.) (미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재)로부터 입수가능한 3-(트라이하이드록시실릴)프로필다이메틸옥타데실 암모늄 클로라이드), 우레아 유도체, 아이소티아졸린, 알킬 치환된 아미노산, 포름알데하이드, 포름알데하이드 공여체 (다우 케미칼 컴퍼니에 의해 상표명 다위실(DOWICIL) 75로 판매되는 1-(3-클로로알릴)-3,5,7-아조니아아다만탄 클로라이드를 포함함), 1,3-비스(하이드록시메틸)-5,5-다이메틸하이단토인, 1-(하이드록시메틸)-5,5-다이메틸 하이단토인, 3-요오도-2-프로피닐 부틸 카르바메이트 (상기 3개의 배합물이 론자에 의해 상표명 판토가드 플러스 리퀴드(PANTOGARD PLUS LIQUID)로 판매됨), 상표명 서사이드(SURCIDE)-P로 판매되는 헥사하이드로-1,3,5-트리스 (2-하이드록시에틸)-s-트라이아진, 또는 이들의 임의의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0137] 일부 실시 형태에서, 조성물은 미국 뉴저지주 앤데일 소재의 론자 임크.(Lonza Inc.)로부터 상표명 "프록셀(Proxel)-GXL"로 수성 다이프로필렌 글리콜 용액으로서 입수될 수 있는 바와 같은 1,2-벤즈아이소티아졸린-3-온(BIT); 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 네올론(Neolone) M-10으로 수용액으로서 입수될 수 있는 바와 같은 2-메틸-4-아이소티아졸린-3-온 및/또는 2-메틸-3(2H) 아이소티아졸리논; 또는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "카톤(Kathon) CG/ICP II"로 입수될 수 있는 바와 같은, 단독으로의 또는 2-메틸-4-아이소티아졸린-3-온과 함께 존재하는 5-클로로-2-메틸-4-아이소티아졸린-3-온; 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0138] 방부제(들)는 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.001 중량% 내지 약 2 중량%의 고형물의 양으로 존재한다. 방부제가 4차 암모늄 화합물인 경우와 같은 일부 실시 형태에서, 방부제의 양은 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 중량% 이하의 고형물의 범위일 수 있다.

[0139] 일부 실시 형태에서, 조성물은 적어도 하나의 킬레이트화제를 포함한다. 다양한 킬레이트화제가 공지되어 있으며, 예컨대 에틸렌다이아민테트라아세트산 (EDTA), 에탄올다이글리신 이산, 다이에틸렌트라이아민 펜타아세트산

(DTPA), 니트릴로트라이아세트산 (NTA), 아미노트리스(메틸렌포스fon산 (ATMP), 에틸렌다이아민-*N,N'*-다이석신산 (EDDS), 에틸렌 글리콜 테트라아세트산 (EGTA)뿐만 아니라, 금속 염, 예컨대 소듐 시트레이트 및 제올라이트 화합물 및 이들의 조합이다. 퀼레이트화제(들)는 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.001 중량% 내지 약 2 중량%의 고형물의 양으로 존재한다.

- [0140] 전형적인 실시 형태에서, 조성물은 실리카 나노입자의 부재 하에서 비교적 오래 지속되는 보호 특성을 제공할 수 있다. 그러나, 다른 실시 형태에서, 조성물은 실리카 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0141] 일부 실시 형태에서, 실리카 나노입자는 "구형"이고, 이는 구형 외관을 갖는 것을 의미하지만, 소량의 편평한 지점 및/또는 함몰부가 표면에 존재할 수도 있다.
- [0142] 탁도(haze)를 최소화하기 위해서, (예를 들어, 구형) 실리카 나노입자는 바람직하게는 부피 평균 입자 직경 (즉, D_{50})이 60 나노미터 (nm) 이하이다. 바람직하게는, (예를 들어, 구형) 실리카 입자는 부피 평균 입자 직경이 0.5 내지 60 nm의 범위, 더 바람직하게는 1 내지 20 nm의 범위, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 10 nm의 범위이다. 실리카 나노입자는 상기의 60 nm 부피 평균 입자 직경과 부합되는 임의의 입자 크기 분포를 가질 수 있으며, 예를 들어, 입자 크기 분포는 모노모달(monomodal) 또는 폴리모달(poly-modal)일 수 있다.
- [0143] 수성 매체 (졸) 내의 구형 실리카 입자는 당업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Co.)로부터 상표명 루독스(LUDOX)로, 미국 매사추세츠주 애시랜드 소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.)로부터 상표명 니아콜(NYACOL)로, 또는 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 상표명 날코 (NALCO)로 물 또는 수성 알코올 용액 중의 실리카 졸로서 구매가능하다. 부피 평균 입자 크기가 5 nm이고 pH가 10.5이며 공청 고형물 함량이 15 중량%인 유용한 하나의 실리카 졸은 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 2326으로 입수 가능하다. 다른 유용한 구매가능한 실리카 졸에는 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 1115 및 날코 1130으로, 미국 뉴욕주 유티카 소재의 레멧 코포레이션(Remet Corp.)으로부터 레마졸(REMASOL) SP30으로, 그리고 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 루독스 SM으로 입수 가능 한 것들이 포함된다.
- [0144] 비수성 구형 실리카 졸은 액체 상이 유기 용매인 구형 실리카 졸 분산물이다. 전형적으로, 실리카 졸은 그 액체 상이 액체 상의 나머지 성분과 상용성이 되도록 선택된다. 전형적으로, 나트륨-안정화 구형 실리카 입자는 에탄올과 같은 유기 용매로 희석하기 전에 먼저 산성화되어야 하는데, 이는 산성화 전의 희석이 불량하거나 불균일한 코팅을 생성할 수 있기 때문이다. 암모늄-안정화 실리카 나노입자는 일반적으로는 임의의 순서로 희석 및 산성화될 수 있다.
- [0145] 그러나, 건조된 코팅의 투명도가 덜 중요한 용도에 있어서, 실리카 나노입자는 비구형일 수 있고/있거나, 최대 100, 200 또는 300 나노미터 범위와 같은 더 큰 입자 크기를 가질 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 천연 및 합성 점토가 실리카 나노입자의 공급원으로서 사용될 수 있다.
- [0146] 실리카 나노입자는 표면 처리제를 선택적으로 포함할 수 있다. 그러나, 바람직한 실시 형태에서, 실리카 나노입자에는 표면 처리제가 부재한다.
- [0147] (예를 들어, 구형) 실리카 나노입자 대 수용성 공중합체 또는 그의 염의 중량비는 50:50 또는 60:40 또는 70:30 이상이고, 일반적으로 97:3 또는 95:5 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, (예를 들어, 구형) 실리카 나노입자 대 수용성 공중합체의 중량비는 75:25 또는 80:20 또는 85:15 내지 95:5의 범위이다.
- [0148] 당업자는 실리카 나노입자가 존재하는 경우, 1차 성분들의 농도가 비례적으로 감소됨을 이해한다. 성분들의 농도는 당업자에 의해 용이하게 계산될 수 있다. 예를 들어, 조성물이 15 중량% 고형물의 나노입자를 함유하는 경우, 다른 성분들의 농도는 앞서 기재된 양의 85 중량%이다.
- [0149] 조성물은 선택적으로 수불용성 연마 입자, 충전제, 연마재, 증점제, 빌더(builder) (예를 들어, 트라이폴리인산 나트륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 및 이들의 조합), 격리제(sequestrate), 표백제 (예를 들어, 염소, 산소 (즉, 비-염소 표백제), 및 이들의 조합), pH 조절제, 산화방지제, 방부제, 향료, 착색제 (예를 들어, 염료), 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0150] 적합한 수불용성 연마 입자의 예에는 실리카, 펠라이트, 탄산칼슘, 산화칼슘, 수산화칼슘, 부석(pumice), 및 이들의 조합이 포함된다. 수불용성 연마 입자는 0.1, 0.5 또는 1 중량% 이상의 고형물의 양으로 존재할 수 있고, 전형적으로 10, 9, 8, 7, 6, 또는 5 중량% 이하의 고형물의 양으로 존재한다.

- [0151] 조성물은, 예를 들어, 유기 천연 증점제 (한천, 카라기난, 트래거캔스, 아라비아 검(gum Arabic), 알기네이트, 펙틴, 폴리오스(polyose), 구아, 구(gu), 로커스트 빈 검, 전분, 텍스트린, 젤라틴, 카세인), 유기적으로 개질된 천연 물질 (카르복시메틸셀룰로스 및 다른 셀룰로스 에테르, 하이드록시에틸-및-프로필셀룰로스 등, 검 에테르), 다른 수용성 중합체 (폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산 화합물, 비닐 중합체, 폴리에테르, 폴리아민, 폴리아미드)를 포함하는 점도 조절제를 선택적으로 포함할 수 있다. 그러나, 전형적인 실시 형태에서, 기재된 수용성 중합체는 유일한 수용성 중합체이고, 조성물에는 유기 천연 증점제와 같은 다른 점도 조절제가 부재한다.
- [0152] 조성물은 세정 조성물에 대해 통상적인 바와 같이 다양한 애쥬번트(adjuvant)를 또한 포함할 수 있다. 그러한 애쥬번트의 예에는 향료, 방부제, 염료, 부식 억제제, 산화방지제 등 중 하나 이상이 포함된다. 애쥬번트는 일반적으로 조성물의 2, 1.5, 1, 또는 0.5 중량% 미만의 고형물의 양으로 존재한다.
- [0153] 본 발명에 따른 조성물은 임의의 적합한 혼합 기술에 의해 제조될 수 있다. 하나의 유용한 기술은 수용성 공중합체 또는 그의 염의 수용액을 구형 실리카 입자의 수성 또는 용매계 분산물 및 수성 계면활성제와 조합하고, 이어서 pH를 원하는 최종 수준으로 조정하는 것을 포함한다.
- [0154] 본 발명에 따른 조성물은 기재를 세정하고/하거나 기재에 보호 코팅을 제공하는 데 유용하다. 전형적인 용도에서, 조성물은 기재를 세정하기 위해 이용되고, 동시에 보호 코팅을 제공한다. 그러나, 조성물은 또한 그러한 목적 중 하나만을 위해서 사용될 수 있다.
- [0155] 이제 도 1을 참조하면, 물품(100)은 층(110)이 그 위에 배치된 기재(120)를 포함한다. 층(110)은 본 발명에 따른 조성물을 기재의 표면에 적용하고, 기재의 표면으로부터 수성 액체 상을 적어도 부분적으로 제거함으로써 형성된다.
- [0156] 적합한 기재에는 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제6,955,834호에 기재된 것과 같은 다양한 경질 표면이 포함된다. 경질 표면에는, 예를 들어, 실리카질 표면, 예컨대 유리 (예를 들어, 창문 (건축물 창문 및 자동차 창문을 포함함), 세라믹 (예를 들어, 세라믹 타일), 시멘트, 및 석재; 광학 요소 (예를 들어, 렌즈 및 거울), 도장 표면 및/또는 클리어코트 표면 (예를 들어, 승용차 또는 트럭 차체 또는 마감 패널(closure panel), 보트 표면, 모터사이클 부품, 트럭 트랙터, 스노우모빌, 제트 스키, 오프로드(off-road) 차량, 및 트랙터 트레일러), 가전제품, 감압 접착제로 배깅된 플라스틱 보호 필름, 금속 (예를 들어, 건축물 기둥, 배관 고정구), 섬유유리, 열경화성 중합체, 시트 성형 복합재, 열가소성 물질 (예를 들어, 폴리카르보네이트, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폐놀 수지, 셀룰로스 다이아세테이트, 셀룰로스 트라이아세테이트, 폴리스티렌, 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체), 및 이들의 조합이 포함된다. 추가의 예시적인 기재에는 본 명세서에 참고로 포함되는 국제특허 공개 WO 2011/163175호에 기재된 것과 같은 육조, 변기, 싱크대, 수도꼭지, 거울, 창문, 및 화이트 보드가 포함된다.
- [0157] 조성물은 창문에 일반적으로 사용되는 소다 석회 유리의 주석 면 및 비-주석 면 둘 모두에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.
- [0158] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물은, 기재 상에 코팅되고 적어도 부분적으로 건조될 경우, 먼지 및 다른 오염물, 예컨대 비누 찌꺼기 및 경수 미네랄 침적물(hard water mineral deposit)이 축적되는 경향을 감소시키는 방식으로 개선된 세정력을 제공한다. "세정성"은 본 명세서에 기재된 조성물이 건조 후 흐르는 물 또는 물 스프레이와 접촉하여 위에 놓인 오염물을 즉시 이동시킴으로써 세정하기 더 쉬운 코팅을 제공하고, 이에 의해 코팅으로부터 상당 부분의 오염물이 제거되는 것을 의미한다. 수막 형성(water sheeting) 효과는 먼지, 치약, 로션 및 립스틱을 비롯한 화장품, 비누 찌꺼기, 및 빗물과 행궁물 내의 오염성 광물이 실질적으로 기재 표면에서 시트 형상으로 되면서 흐르도록 하여, 물이 건조된 후 침착되는 오염물의 양과 국소화된 농도를 상당히 감소시킨다.
- [0159] 일부 실시 형태에서, 조성물은 극히, 마모 및 용매와 같은 원인에 의한 손상으로부터 기재를 보호하는 것을 돋는 내마모층을 제공한다.
- [0160] (세정의 부재 하에) 보호가 필요하게 되는 경우, 조성물은 통상적인 코팅 기술, 예컨대 브러시, 바(bar), 롤, 와이프(wipe), 커튼, 로토그라비어, 분무 또는 딥 코팅 기술을 사용하여 물품의 표면에 적용될 수 있다. 한 가지 방법은 임의의 적합한 방법을 사용하여 조성물을 적용하고, 용매의 일부를 증발시킨 후, 물 스트림으로 과량의 조성물을 행구어 내지만, 기재는 조성물로 여전히 완전하게 또는 실질적으로 습윤되어 있다.
- [0161] 일부 실시 형태에서, 조성물은 세정 및 보호 둘 모두를 위해 이용된다. 이러한 실시 형태에서, 이 방법은 조성

물을 기재의 표면에 적용하고 기재의 표면으로부터 수성 액체 상을 적어도 부분적으로 제거하는 단계를 일반적으로 포함한다.

[0162] 기재의 표면으로부터 원치 않는 성분을 제거하는 방법은 전형적으로 기재 표면 및 원치 않는 성분에 조성물을 적용하는 단계 및 조성물 및 표면에 기계적 조치를 적용하는 단계, 및 표면을 건조시키는 단계를 포함한다. 기계적인 조치는, 예를 들어, 닦기 및 문지르기를 비롯한 임의의 적합한 기계적인 조치일 수 있고, 건조는, 예를 들어, 표면을 공기 건조하는 것, 표면을 닦아서 건조하는 것, 표면을 강제 공기(forced air) (예를 들어, 100°F 내지 160°F 범위의 냉각되거나 또는 가열된 공기)와 접촉시키는 것, 및 이들의 조합을 비롯한 임의의 적합한 과정을 통해서 수행할 수 있다.

[0163] 생성된 표면은 원치 않는 구성 성분이 존재하지 않거나 또는 실질적으로 존재하지 않고, 미처리된 표면에 비해서 개선된 친수성을 나타내고, 미처리된 표면에 비해서 개선된 세정 용이성을 나타낸다.

[0164] 제거하는 방법은 다양한 원치 않는 성분들 중 임의의 것을 제거하는 방법, 예컨대 세정하는 방법일 수 있다. 본 방법은, 예를 들어, 먼지, 비누 찌꺼기, 기름기 (예를 들어, 피부 기름기 및 자동차 오일), 왁스, 음식 잔류물 (예를 들어, 버터, 라드(lard), 마가린, 동물성 단백질, 식물성 단백질, 탄산칼슘 및 산화칼슘), 그리스(grease), 잉크 (예를 들어, 영구 마커 잉크, 볼 포인트 펜 잉크, 및 펠트 팁 펜 잉크(felt tip pen ink)), 곤충 잔류물, 알칼리 토금속 탄산염, 접착제, 그을음, 점토, 안료, 및 이들의 조합을 비롯한 다양한 오염물, 다양한 표면 불균일성 및 결함 (예를 들어, 햄몰부, 자국, 선, 스크래치, 및 이들의 조합), 및 이들의 조합을 실리카질 표면으로부터 제거하는 데 사용될 수 있다.

[0165] 본 방법은 또한, 예를 들어, 마커에 의해서 생긴 표시를 보드로부터 제거하는 것, 환경적인 오염물 (예를 들어, 기름기 및 먼지)을 유리 (예를 들어, 창문, 바람막이, 안경, 렌즈 (예를 들어, 카메라 렌즈, 광학 렌즈), 및 쿡탑(cooktop))로부터 제거하는 것 및 이들의 조합을 비롯한 다양한 구체적인 응용에 유용하다. 제거될 수 있는 표시는 영구 마커, 비영구 마커, 및 이들의 조합에 의해서 생긴 표시를 포함한다. 세정될 수 있는 필기 보드에는, 예를 들어, 건식 소거 보드 및 화이트 보드가 포함된다. 건식 소거 보드 및 화이트 보드는, 예를 들어, 국제특허 공개 WO 2011/163175호를 비롯한 다수의 공보에 기재되어 있다.

[0166] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 조성물은 또한 표면을 보호하기 위해서뿐만 아니라 표면을 세정하기 위해서도 사용될 수 있다. 이것은 비누 찌꺼기가 부착된 표면 상에서 특히 유용하다. 예를 들어, 본 명세서의 조성물을 표면에 적용하고, 예를 들어 문질러서 (예를 들어, 비누 찌꺼기를 제거함으로써) 표면을 세정할 수 있지만, 조성물의 건조 시 오염물 (예를 들어, 비누 찌꺼기)이 또한 부착되지 않는 보호 층이 남는다. 반복 사용 시, 이것은 표면이 더 용이하게 세정되게 할 수 있고/있거나 표면이 덜 자주 세정되게 할 수 있다.

[0167] 전형적인 실시 형태에서, 조성물은 세정 조성물로서 소비자의 "분무하고 닦는"(spray and wipe) 응용에 사용하기 적합하다. 그러한 응용에서, 소비자는 일반적으로 펌프를 사용하여 유효량의 조성물을 적용하고, 그 후 얼마 이내에 천(cloth), 타월 또는 스펀지, 보통 일회용 종이 타월 또는 스펀지를 사용하여 처리된 영역을 닦아낸다. 그러한 응용 재료는 바람직하게는 내산성(acid-resistant)이며, 본질상 친수성 또는 소수성일 수 있다.

[0168] 그러나, 소정의 응용에서, 특히 바람직하지 않은 오염 침적물이 많은 경우, 세정 조성물은 효과적으로 오염 침적물이 풀리게(loosen) 될 때까지 오염된 영역 상에 남겨질 수 있고, 그 후에 닦여지고, 헹구어지거나, 또는 달리 제거될 수 있다. 그러한 바람직하지 않은 오염의 특히 많은 침적물에 대해서, 또한 다회의 적용을 사용할 수 있다. 선택적으로, 조성물을 일정 기간 동안 표면 상에 유지한 후, 이것이 표면으로부터 헹구어지거나 닦여질 수 있다.

[0169] 또한, 본 명세서에 기재된 조성물은 캐리어 기재(carrier substrate)의 사용에 의해 경질 표면에 적용될 수 있다. 유용한 캐리어 기재의 한 예는 습식 와이프이다. 와이프는 직포 또는 부직포 성질의 것일 수 있다. 직물 기재는 부직포 또는 직포 파우치, 셀룰로스뿐만 아니라 다른 중합체 재료로부터 형성된 스펀지를 비롯하여 폐쇄셀(closed cell) 및 개방 셀(open cell) 스펀지 둘 모두를 포함하는 스펀지뿐만 아니라 연마 또는 비연마 세정 패드 형태를 포함할 수 있다. 그러한 직물은 이러한 분야에서 상업적으로 알려져 있고, 종종 와이프로 지칭된다. 그러한 기재는 수지 결합되거나, 습식 엉김되거나(hydroentangled), 열 결합되거나, 용융블로운되거나(meltblown), 니들펀칭되거나(needlepunched) 또는 상기의 것들의 임의의 조합일 수 있다. 본 발명의 조성물에 유용한 캐리어 기재는 또한 수용성 중합체와 같은 필름 형성 기재를 포함하는 와이프일 수 있다. 그러한 자기지지(self-supporting) 필름 기재는 직물 기재의 층들 사이에 개재되고 열 밀봉되어 유용한 기재를 형성할 수 있다.

- [0170] 본 발명의 액체 조성물은 유리하게는 캐리어 기재, 즉 와이프 상으로 흡수되어 포화된 와이프를 형성한다. 이어서, 와이프는 필요한 경우 개방될 수 있는 파우치 내에 개별적으로 밀봉될 수 있거나, 또는 다수의 와이프는 필요로 하는 기준에 따라 사용을 위한 용기에 놓여질 수 있다. 용기는 닫힐 때 충분히 밀봉하여 조성물로부터 임의의 성분의 증발을 방지한다. 사용 시에, 와이프를 용기로부터 꺼내고, 이어서 처리가 필요한 영역을 가로질러 닦으며; 얼룩을 처리하기 어려운 경우에는, 처리가 필요한 영역을 가로질러 와이프로 다시 닦을 수 있거나, 또는 복수의 포화된 와이프를 또한 사용할 수 있다.
- [0171] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은, 코팅된 표면에서의 가시광 간섭 색상 변화 및/또는 혼탁한 외관을 피하기 위하여, 50 내지 5000 나노미터 (nm), 더 바람직하게는 500 nm 미만으로 변동하는 균일한 평균 두께로 기재에 적용되지만, 다른 두께가 또한 사용될 수 있다.
- [0172] 최적의 평균 건조 코팅 두께는 코팅되는 특정 조성물에 의존하지만, 일반적으로 조성물의 평균 건조 두께는, (예를 들어, 원자간력 현미경 및/또는 표면 형상측정법(profilometry)으로부터 추정할 때) 5 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 500 nm이기는 하지만 다른 두께가 사용될 수도 있다. 이러한 범위보다 크면, 건조 코팅 두께 변화는 전형적으로 광학적 간섭 효과를 야기하여, 건조된 코팅의 가시광의 훈색 (무지개 효과)으로 이어지고, 이는 특히 짙은 기재에서 뚜렷하다. 이러한 범위보다 작으면, 건조 코팅 두께는 환경적 마모에 노출되는 대부분의 기재에 대해 충분한 내구성을 부여하기에 적절하지 않을 수 있다.
- [0173] 기재의 표면을 코팅한 후, 생성된 물품은 주변 온도에서 건조될 수 있다. 대안적으로, 본 명세서에 기재된 조성물은 100°F 내지 150, 200 또는 250°F 범위의 더 높은 온도에서 건조될 수 있다.
- [0174] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0175] **실시예**
- [0176] 달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.
- [0177] **재료**
- [0178] 쯔비터이온성 실란은 실란의 48 중량% 수용액을 제공하도록 국제특허 공개 WO2014/036448A1호에서의 친수성 실란 용액 1에 대해 기재된 것과 같은 절차를 사용하여 제조하였다.
- [0179] 폴리(아크릴아미드/아크릴산) 및 대략 15% 활성제의 중간 분자량 액체 음이온성 중합체인 루레두르 AM NA는 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션으로부터 입수하였다.
- [0180] PAA 90/10, 폴리(아크릴아미드/아크릴산) 90:10, 나트륨 염 (MW = 200,000 g/몰, 10% 카르복실)은 미국 웬실베이니아주 워링تون 소재의 폴리사이언시즈 인크.로부터 입수하였으며, 이것을 물을 사용하여 10 중량% 수용액으로 회석하였다.
- [0181] PAA 30/70, 폴리(아크릴아미드/아크릴산) 30:70, 나트륨 염 (MW = 200,000 g/몰, 70% 카르복실)은 미국 웬실베이니아주 워링تون 소재의 폴리사이언시즈 인크.로부터 입수하였으며, 이것을 물을 사용하여 10 중량% 수용액으로 회석하였다.
- [0182] 아크릴계 공중합체 (대략 20% 활성제)인 미라풀 SURF S-210은 미국 뉴저지주 크랜버리 소재의 로디아, 인크.(Rhodia, Inc.)로부터 입수하였다.
- [0183] 규산리튬 수용액 (22% 활성제)인 LSS-75는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 낫산 케미칼 컴퍼니(Nissan Chemical Company)로부터 입수하였다.
- [0184] 천연 지방 알코올 C8-C16 (대략 0.012%의 글루타르알데하이드로 보존됨)을 기재로 한 알킬 폴리글루코사이드의 수용액인 글루코폰 425N (50% 활성제, 분자량 근사치 = 488)을 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션으로부터 입수하였다.
- [0185] 소듐 라우릴 설레이트의 수용액 (29% 활성제, 분자량 근사치 = 288)인 스테파놀 WA-엑스트라를 미국 일리노이주 노스필드 소재의 스텝판 컴퍼니(Stepan Company)로부터 입수하였다.
- [0186] C9-11 에톡실화 알코올 (100% 활성제)인 토마돌(TOMADOL) 91-6은 미국 웬실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 입수하였다.

- [0187] 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수 가능한 화학적으로 순수한 글리세린인 CP 글리세린.
- [0188] 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수 가능한 100% 아이소프로필 알코올인 IPA.
- [0189] 그린 애플향 향료인 그린 애플(Green Apple) SZ43942는 미국 뉴저지주 피스카타웨이 타운쉽 소재의 제이앤이 소지오(J&E Sozio)로부터 입수하였다.
- [0190] 청색 염료인 리퀴틴트 블루(Liquitint Blue) HP는 미국 사우스 캐롤라이나주 스파턴버그 소재의 밀리肯 케미칼(Milliken Chemical)로부터 입수하였다.
- [0191] 1,2-벤즈아이소티아졸린-3-온 (BIT) (20% 활성제)의 다이프로필렌 글리콜 수용액인 프록셀-GXL 방부제는 미국 뉴저지주 앤렌데일 소재의 론자 인크.로부터 입수하였다.
- [0192] 2-메틸-4-아이소티아졸린-3-온 및 2-메틸-3(2H)-아이소티아졸리논의 살생 용액 (물 중 9.5% 활성제)인 네올론 M-10 방부제는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수하였다.
- [0193] 5-클로로-2-메틸-4-아이소티아졸린-3-온 및 2-메틸-4-아이소티아졸린-3-온의 살생 용액 (물 중 총 활성제 1.5% 및 안정화제로서 3 내지 5% 마그네슘 염)인 카톤 CG/ICP II 방부제는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수하였다.
- [0194] 시험 방법
- [0195] 비누 찌꺼기 시험 방법
- [0196] A. 비누 찌꺼기 제조용 물질
- [0197] 아이보리(Ivory) 바 비누 (미국 오하이오주 신시내티 소재의 프록터 앤드 캠블 컴퍼니(Procter and Gamble Co.))
- [0198] 합성 피지 (미국 뉴욕주 스패로우 부시 소재의 사이언티픽 서비스/디 인크.(Scientific Services S/D Inc.))
- [0199] 컬러 미 해피 허벌 에센스 샴푸(Color Me Happy Herbal Essence Shampoo) (미국 오하이오주 신시내티 소재의 프록터 앤드 캠블 컴퍼니)
- [0200] 컬러 미 해피 허벌 에센스 컨디셔너 (미국 오하이오주 신시내티 소재의 프록터 앤드 캠블 컴퍼니)
- [0201] 염화칼슘 2수화물 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.))
- [0202] 질산마그네슘 6수화물 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션)
- [0203] 올레산 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션)
- [0204] 먼지 (ISO 12103-1, A2 파인스(A2 Fines) ID# 10842F, 미국 미네소타주 번스빌 소재의 파워 테크놀로지 인크.(Power Technology Inc.))
- [0205] B. 비누 찌꺼기의 제조
- [0206] 염화칼슘 2수화물 (0.066 중량%) 및 질산마그네슘 6수화물 (0.064 중량%)을 포함하는 경수 용액 1000 g을 먼저 제조하였다. 제1 용기에서, 분쇄된 아이보리 비누 (1.99 g)를 상기 언급된 경수 용액 (239.28 g) 내로 첨가하고, 이 혼합물을 60°C에서 30분 동안 초음파 처리하였다. 이어서, 합성 피지 (1.5 g)를 이 혼합물에 첨가하고, 이 혼합물을 추가 10분 동안 초음파 처리하였다. 제2 용기에서, 샴푸 (1.99 g)를 60°C에서 상기 언급된 경수 용액 (747.75 g) 내로 첨가하고, 이 혼합물을 15초 동안 교반하였다. 이어서, 올레산 (1.99 g)을 이 혼합물 내로 첨가하였다. 두 용기의 내용물을 합하고, 60°C에서 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 컨디셔너 (5.00 g)를 상기의 합친 혼합물에 첨가하고, 41°C에서 15분 동안 교반한 후, 45°C에서 추가 15분 동안 교반하였다. 마지막으로, 먼지 (0.50 g)를 이 혼합물 내로 첨가하고, 이 혼합물을 10분 동안 교반하였다.
- [0207] C: 비누 찌꺼기 시험을 위한 기재 패널의 준비
- [0208] 새로운 6 인치 (15.2 cm) × 4 인치 (10.2 cm) 플로트 유리 패널 (소다-석회 유리) 또는 4.25 인치 (10.8 cm) × 4.25 인치 (10.8 cm) 세라믹 타일 패널을 분배병으로부터의 IPA를 사용하여 3회 이상 완전히 세정하였는데,

이는 표면을 헹구고 그것을 매 세정 후마다 건조되게 함으로써 행하였다. 레이온/폴리에스테르 와이프 (50/50, 40 g/m² 평량)를 사용하여, 시험하고자 하는 세정 조성을 0.3 g (대략 12개의 방울)을 5 인치 (12.7 cm) × 4 인치 (10.2 cm) 표면적의 유리 표면을 덮도록 코팅하였다. 대안적으로, 세정 조성을 0.18 g (대략 7개의 방울)을 4.25 인치 (10.8 cm) × 4.25 인치 (10.8 cm) 표면적의 타일 패널을 덮도록 유사하게 코팅하였다. 한정된 패턴으로 2회 유리 또는 타일 표면을 가로질러 클리너로 골고루 닦았다. 특정 시험에 따라, 유리 패널의 주석 면 (소수성 면) 또는 비-주석 면 (친수성 면)을 시험에 사용하였다. 타일 패널의 경우, 타일의 글레이징된 면을 시험에 사용하였다. 코팅된 패널을 실온에서 2시간 동안 경화시킨 후, 비누 찌꺼기 시험을 실시하였다.

[0209]

D. 비누 찌꺼기 시험

[0210]

고정량의 비누 찌꺼기 (10회의 트리거 스프레이)를 유리 또는 타일 패널의 코팅된 표면 전체 상에, 패널을 편평하게 한 상태에서 분무하고, 이어서 비누 찌꺼기가 6분 동안 패널 상에 체류되게 하였다. 이어서, 코팅된 표면을 흐르는 물에 헹구고, 수직으로 세운 상태에서 실온에서 9분 동안 공기 건조시켰다. 처리된 표면 상에 탈이온수를 분무함으로써 표면의 수막 형성 성능 (친수성)을 측정하고 기록하였다. 그 후에, 패널의 분무된 표면을 수직으로 세운 상태에서 추가 5분 동안 공기 건조시켰다. 이것을 비누 찌꺼기 분무 사이클 1회로서 간주하였다. 제거된 코팅의 양은 주어진 분무 사이클 후 건조된 것으로 보이는 패널의 퍼센트 표면적을 기준으로 평가하였다. 수막 형성 성능은 물을 분무하여 코팅된 표면 전체를 덮은 지 30초 후에 코팅된 패널 상에서 어떠한 건조감도 시작적으로 관찰되지 않는다면 100%인 것으로 규정하였다. 마찬가지로, 사이클 동안 제거된 코팅의 퍼센트는 0%로서 규정하였다. 수막 형성 성능이 0인 것으로 결정된다면 (유리 또는 타일 패널이 건조된 것으로 보인다면), 사이클 동안 제거된 코팅의 양은 100%인 것으로 규정되고, 어떠한 추가의 비누 찌꺼기 분무 사이클도 수행하지 않았다. 수막 형성 성능이 0이 아닌 경우, 코팅된 표면이 그의 수막 형성 성능의 50%보다 높게 상실할 때까지 (50%의 친수성 또는 50%의 코팅 상실) 비누 찌꺼기 분무 사이클을 반복하였다.

[0211]

E. 샘플 제조

[0212]

성분들을 배합한 후 교반함으로써 표에 나타낸 제형을 갖는 세정 및 보호 조성물을 제조하였다. 표에서의 각각의 실시예에 대한 재료의 양은 그램 단위이다. 괄호가 없는 값은, 임의의 물이 용액으로서 첨가되었다면 그것을 포함하여, 첨가된 재료의 양이다. 괄호 안의 값은 활성 물질의 그램 단위의 중량이다. 예를 들어, 실시예 E1의 경우, 루레두르 AM na의 15% 수용액 0.6603 g을 첨가하였으며, 활성량은 0.0990 g이었다.

[0213]

실시예 E1 및 E2와 비교예 CE1 내지 CE3

[0214]

표 1에 나타낸 조성을 갖는 실시예 E1 및 E2와 비교예 CE1 내지 CE3을 전술된 바와 같이 제조하였다. 상기의 비누 찌꺼기 시험에서 기재된 바와 같이 조성물을 비누 찌꺼기 성능에 대하여 시험하였다. 시험 결과가 표 2 내지 표 4에 제공되어 있다.

[0215]

[표 1]

	E1	CE1	E2	CE2	CE3
쓰비티 이온성 실란	0.1003 (0.0481)	0.1052 (0.0505)	0.1961 (0.0941)	0.1949 (0.0936)	0
루레두르 AM NA	0.6603 (0.0990)	0	0.6717 (0.1008)	0	0.6634 (0.0995)
LSS-75	0.0434 (0.0095)	0.0435 (0.0096)	0.0433 (0.0095)	0.0438 (0.0096)	0.0436 (0.0096)
CP 클리세린	0.0062	0.0062	0.0062	0.0063	0.0062
스테파놀-WA 엑스트라	0.0875 (0.0254)	0.0877 (0.0254)	0.0873 (0.0253)	0.0883 (0.0256)	0.0878 (0.0255)
토마돌 91-6	0.0751	0.0753	0.0749	0.0758	0.0754
글루코폰 425N	0.1876 (0.0938)	0.1880 (0.0940)	0.1872 (0.0936)	0.1894 (0.0947)	0.1883 (0.0942)
IPA	0.0624	0.0626	0.0623	0.0630	0.0627
그린 애플 SZ43942	0.0026	0.0026	0.0025	0.0026	0.0026
리퀴틴트 블루 HP	0.0013	0.0013	0.0013	0.0014	0.0013
프록셀-GXL	0.0501	0.0502	0.0500	0.0506	0.0503
물	98.7231	99.3774	98.6171	99.2839	98.8183
총 계	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

[0216]

[0217]

[표 2]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 비-주석 면)

	사이클 횟수												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
E1	5	10	25	25	30	40	45	50					
CE1	15	25	30	35	45	45	50						
E2	5	5	20	20	25	30	30	35	40	40	40	45	50
CE2	10	20	40	45	55								
CE3	40	75											

[0218]

[0219]

[표 3]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 주석 면)

	사이클 횟수			
	1	2	3	4
E1	10	30	65	
CE1	90			
E2	5	20	40	60
CE2	90			
CE3	10	35	70	

[0220]

[0221]

[표 4]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 타일 패널)

	사이클 횟수													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
E1	15	20	30	30	30	30	30	40	50					
CE1	20	20	25	25	25	25	30	30	35	50				
E2	15	20	20	25	25	25	25	35	40	40	40	40	40	50
CE2	15	15	15	15	15	15	25	30	30	30	30	35	50	
CE3	15	30	60											

[0222]

실시예 E3 내지 E8과 비교예 CE4 내지 CE8

[0223]

표 5 및 표 6에 나타낸 조성을 갖는 실시예 E3 내지 E8과 비교예 CE4 내지 CE8을 전술된 바와 같이 제조하였다. 상기의 비누 찌꺼기 시험에서 기재된 바와 같이 조성물을 비누 찌꺼기 성능에 대하여 시험하였다. 시험 결과가 표 7에 제공되어 있다. 데이터는 유리 패널 표면의 주석 면 상에의 비누 찌꺼기를 방지하는 데 있어서의 루레 두르 AM na 및 콤비터이온성 실란의 농도 효과를 보여준다.

[0225]

[표 5]

	E3	E4	E5	E6	E7	E8
쓰비터이온성 실란	0.1199 (0.0576)	0.1199 (0.0576)	0.1599 (0.0768)	0.1599 (0.0768)	0.2000 (0.0960)	0.2000 (0.0960)
루레두르 AM NA	0.6700 (0.1005)	1.3400 (0.2010)	0.6600 (0.0990)	1.3500 (0.2025)	0.6700 (0.1005)	1.3400 (0.2010)
LSS-75	0.0862 (0.0190)	0.0862 (0.0190)	0.0866 (0.0191)	0.0866 (0.0191)	0.0862 (0.0190)	0.0862 (0.0190)
CP 글리세린	0.0126	0.0126	0.0126	0.0126	0.0127	0.0127
스테파놀-WA 엑스트라	0.1750 (0.0508)	0.1750 (0.0508)	0.1750 (0.0508)	0.1750 (0.0508)	0.1752 (0.0508)	0.1752 (0.0508)
토마돌 91-6	0.1520	0.1520	0.1499	0.1499	0.1500	0.1500
글루코폰 425N	0.3758 (0.1879)	0.3758 (0.1879)	0.3749 (0.1875)	0.3749 (0.1875)	0.3748 (0.1874)	0.3748 (0.1874)
IPA	0.1248	0.1248	0.1250	0.1250	0.1251	0.1251
그린 애플 SZ43942	0.0049	0.0049	0.0049	0.0049	0.0051	0.0051
리퀴틴트 블루 HP	0.0026	0.0026	0.0023	0.0023	0.0029	0.0029
네올론 M-10	0.1061	0.1061	0.1061	0.1061	0.1056	0.1056
물	198.1828	197.5328	198.1132	197.5432	198.1325	197.4525
총계	200.0126	200.0326	199.9703	200.0903	200.0400	200.0300
pH	9.09	9.11	9.05	8.98	8.98	8.91

[0226]

[0227]

[표 6]

	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8
쓰비터이온성 실란	0.1199 (0.0576)	0.1599 (0.0768)	0.2000 (0.0960)	0	0
루레두르 AM NA	0	0	0	0.6600 (0.0990)	1.5100 (0.2265)
LSS-75	0.0862 (0.0190)	0.0866 (0.0191)	0.0862 (0.0190)	0.0863 (0.0190)	0.0863 (0.0190)
CP 글리세린	0.0126	0.0126	0.0127	0.0133	0.0133
스테파놀-WA 엑스트라	0.1750 (0.0508)	0.1750 (0.0508)	0.1752 (0.0508)	0.1754 (0.0509)	0.1754 (0.0509)
토마돌 91-6	0.1520	0.1499	0.1500	0.1500	0.1500
글루코폰 425N	0.3758 (0.1879)	0.3749 (0.1875)	0.3748 (0.1874)	0.3754 (0.1877)	0.3754 (0.1877)
IPA	0.1248	0.1250	0.1251	0.1258	0.1258
그린 애플 SZ43942	0.0049	0.0049	0.0051	0.0050	0.0050
리퀴틴트 블루 HP	0.0026	0.0023	0.0029	0.0025	0.0025
네올론 M-10	0.1061	0.1061	0.1056	0.1060	0.1060
물	198.8528	198.8132	198.7525	198.3432	197.5832
총계	200.0126	200.0103	199.9900	200.0427	200.1327
pH	9.20	9.11	9.07	9.17	9.09

[0228]

[0229]

[표 7]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 주석 면)

	사이클 횟수			
	1	2	3	4
E3	90			
E4	10	35	60	
E5	50			
E6	10	45	65	
E7	25	90		
E8	10	15	20	55
CE4	90			
CE5	90			
CE6	90			
CE7	50			
CE8	10	50		

[0230]

[0231]

실시예 E9 내지 E13과 비교예 CE9 내지 CE13

[0232]

표 8 및 표 9에 나타낸 조성을 갖는 실시예 E9 내지 E13과 비교예 CE9 내지 CE14를 전술된 바와 같이 제조하였다. 상기의 비누 찌꺼기 시험에서 기재된 바와 같이 조성물을 비누 찌꺼기 성능에 대하여 시험하였다. 시험 결과가 표 10에 제공되어 있다. 데이터는 유리 패널 표면의 비-주석 면에의 루레두르 AM na의 찌꺼기 방지 성능에 대한 쯔비터이온성 실란의 농도 효과를 보여준다.

[0233]

[표 8]

	E9	CE9	E10	CE10	E11	CE11
쯔비터이온성 실란	0.1200 (0.0576)	0.1200 (0.0576)	0.2008 (0.0964)	0.2008 (0.0964)	0.3000 (0.1440)	0.3000 (0.1440)
루레두르 AM NA	1.3400 (0.2010)	0	1.3300 (0.1995)	0	1.3400 (0.2010)	0
LSS-75	0.0864 (0.0190)	0.0864 (0.0190)	0.0867 (0.0191)	0.0867 (0.0191)	0.0864 (0.0190)	0.0864 (0.0190)
CP 글리세린	0.0125	0.0125	0.0126	0.0126	0.0125	0.0125
스테파놀-WA 액스트라	0.1750 (0.0508)	0.1750 (0.0508)	0.1757 (0.0510)	0.1757 (0.0510)	0.1750 (0.0508)	0.1750 (0.0508)
토마돌 91-6	0.1500	0.1500	0.1506	0.1506	0.1500	0.1500
글루코폰 425N	0.3750 (0.1875)	0.3750 (0.1875)	0.3765 (0.1883)	0.3765 (0.1883)	0.3750 (0.1875)	0.3750 (0.1875)
IPA	0.1250	0.1250	0.1255	0.1255	0.1250	0.1250
그린 애플 SZ43942	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
리퀴틴트 블루 HP	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
네올론 M-10	0.1060	0.1060	0.1064	0.1064	0.1060	0.1060
물	197.5127	198.8427	197.4478	198.7878	197.3627	198.6627
총계	200.0100	200.0000	200.0200	200.0300	200.0400	200.0000
pH	9.06	9.22	8.94	9.1	8.80	8.87

[0234]

[0235]

[표 9]

	E12	CE12	E13	CE13
쓰비터이 온성 실란	0.4000 (0.1920)	0.4100 (0.1968)	0.8000 (0.3840)	0.8200 (0.3936)
루레두로 AM NA	1.3400 (0.2010)	0	1.3300 (0.1995)	0
LSS-75	0.0867 (0.0191)	0.0864 (0.0190)	0.0867 (0.0191)	0.0864 (0.0190)
CP 글리세린	0.0126	0.0125	0.0126	0.0125
스테파놀-WA 액스트라	0.1757 (0.0510)	0.1750 (0.0508)	0.1757 (0.0510)	0.1750 (0.0508)
토마돌 91-6	0.1506	0.1500	0.1506	0.1500
글루코폰 425N	0.3765 (0.1883)	0.3750 (0.1875)	0.3765 (0.1883)	0.3750 (0.1875)
IPA	0.1255	0.1250	0.1255	0.1250
그린 애플 SZ43942	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
리퀴틴트 블루 HP	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
네올론 M-10	0.1064	0.1060	0.1064	0.1060
물	197.2686	198.6327	196.8386	198.2327
총계	200.0500	200.0800	200.0100	200.0900
pH	8.70	8.76	8.40	8.42

[0236]

[0237]

[표 10]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 비-주석 면)

	사이클 횟수													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
E9	5	15	35	50										
CE9	5	10	40	50										
E10	5	5	10	25	30	45	50							
CE10	5	5	5	30	40	50								
E11	5	5	5	10	15	25	25	25	35	45	50			
CE11	5	5	5	10	25	35	40	45	50					
E12	5	5	5	5	15	20	25	25	30	35	40	45	50	
CE12	5	5	5	10	20	25	30	30	40	50				
E13	5	5	10	10	15	15	25	30	30	35	40	50		
CE13	5	15	20	30	40	45	45	50						

[0238]

실시예 E14 내지 E18과 비교예 CE14 내지 CE18

[0239]

표 11 및 표 12에 나타낸 조성을 갖는 실시예 E14 내지 E18과 비교예 CE14 내지 CE18을 전술된 바와 같이 제조하였다. 상기의 비누 찌꺼기 시험에서 기재된 바와 같이 조성물을 비누 찌꺼기 성능에 대하여 시험하였다. 시험 결과가 표 13 및 표 14에 제공되어 있다.

[0241]

[표 11]

	E14	E15	E16	E17	E18
쓰비티이온성 실란	0.1108 (0.0532)	0.1107 (0.0531)	0.2089 (0.1003)	0.1997 (0.0959)	0.1001 (0.0480)
PAA 90/10	1.0193 (0.1019)	0	1.0056 (0.1006)	0	0
PAA 30/70	0	1.0131 (0.1013)	0	1.0062 (0.1006)	0
미라풀 SURF S- 210					0.5120 (0.1024)
LSS-75	0.0431 (0.0095)	0.0433 (0.0095)	0.0434 (0.0095)	0.0433 (0.0095)	0.0430 (0.0095)
CP 글리세린	0.0062	0.0063	0.0063	0.0063	0.0062
스테파놀-WA 엑스트라	0.0870 (0.0252)	0.0876 (0.0254)	0.0878 (0.0255)	0.0875 (0.0254)	0.0869 (0.0252)
토마돌 91-6	0.0747	0.0752	0.0753	0.0751	0.0746
글루코폰 425N	0.1865 (0.0933)	0.1877 (0.0939)	0.1881 (0.0941)	0.1876 (0.0938)	0.1862 (0.0931)
IPA	0.0623	0.0627	0.0628	0.0626	0.0622
그린 애플 SZ43942	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027
리퀴틴트 블루 HP	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
카톤 CG/ICP II*	0.0339	0.0341	0.0341	0.0340	0.0338
불	98.3919	98.3897	98.3060	98.2536	98.8887
총계	100.0195	100.0141	100.0222	99.9598	99.9976
pH	7.46	9.16	7.15	8.84	9.10

[0242]

[0243]

[표 12]

	CE14	CE15	CE16	CE17	CE18
쓰비티이온성 실란	0.1009 (0.0484)	0.2060 (0.0989)	0	0	0
PAA 90/10	0	0	1.0013 (0.1001)	0	0
PAA 30/70	0	0	0	1.0170 (0.1017)	0
미라풀 SURF S- 210					0.5084 (0.1017)
LSS-75	0.0433 (0.0095)	0.0434 (0.0095)	0.0436 (0.0096)	0.0433 (0.0095)	0.0437 (0.0096)
CP 글리세린	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063
스테파놀-WA 엑스트라	0.0876 (0.0254)	0.0878 (0.0255)	0.0881 (0.0255)	0.0876 (0.0254)	0.0884 (0.0256)
토마돌 91-6	0.0752	0.0753	0.0757	0.0752	0.0759
글루코폰 425N	0.1878 (0.0939)	0.1881 (0.0941)	0.1888 (0.0944)	0.1877 (0.0939)	0.1894 (0.0947)
IPA	0.0627	0.0628	0.0630	0.0627	0.0632
그린 애플 SZ43942	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027
리퀴틴트 블루 HP	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
카톤 CG/ICP II	0.0341	0.0341	0.0343	0.0341	0.344
불	99.3846	99.3372	98.5026	98.4797	98.9806
총계	99.9863	100.0449	100.0076	99.9973	99.9943
pH	8.94	8.63	8.49	9.58	9.55

[0244]

[0245]

[표 13]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 비-주석 면)

	사이클 횟수													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
E14	0	5	15	25	40	55								
E15	0	5	5	25	30	35	40	40	45	50				
E16	0	5	5	5	20	25	30	30	30	35	45	50		
E17	0	5	5	10	15	15	20	20	20	25	30	35	40	50
E18	0	0	5	15	30	50								
CE14	20	50												
CE15	5	5	5	10	25	35	40	40	45	50				
CE16	90													
CE17	90													
CE18	5	30	50											

[0246]

[0247]

[표 14]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 주석 면)

	사이클 횟수					
	1	2	3	4	5	6
E14	5	30	50			
E15	0	5	10	35	55	
E16	5	20	50			
E17	5	5	10	20	40	55
E18	20	55				
CE14	90					
CE15	90					
CE16	10	55				
CE17	5	45	50			
CE18	90					

[0248]

실시예 E19 및 E20과 비교예 CE19 내지 CE21

[0249]

표 15에 나타낸 조성을 갖는 실시예 E19 및 E20과 비교예 CE19 내지 CE21을 전술된 바와 같이 제조하였다. 상기의 비누 찌꺼기 시험에서 기재된 바와 같이 조성물을 비누 찌꺼기 성능에 대하여 시험하였다. 시험 결과가 표 16 및 표 17에 제공되어 있다.

[0250]

[표 15]

	E19	CE19	E20	CE20	CE21
쓰비터이온성 실란	0.1024 (0.0492)	0.1094 (0.0525)	0.1942 (0.0932)	0.1966 (0.0944)	0
루레두로 AM NA	0.6923 (0.1038)	0	0.8123 (0.1218)	0	0.7111 (0.1067)
LSS-75	0.0434 (0.0095)	0.0434 (0.0095)	0.0436 (0.0096)	0.0429 (0.0094)	0.043 (0.0095)
CP글리세린	0.0064	0.0063	0.0064	0.0063	0.0063
IPA	0.0631	0.0631	0.0634	0.0624	0.0626
물	99.1323	99.3979	99.0374	99.6906	99.4073
총계	100.0399	100.0107	100.1573	99.9988	100.2303

[0251]

[0253]

[표 16]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 비-주석 면)

	사이클 횟수												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
E19	5	10	15	15	20	30	40	45	50				
CE19	20	40	45	50									
E20	0	5	10	10	15	20	25	25	30	30	40	45	50
CE20	10	20	40	45	50								
CE21	60												

[0254]

[0255]

[표 17]

(매 사이클 후에 제거된 %코팅량 - 유리 패널의 주석 면)

	사이클 횟수							
	1	2	3	4	5	6	7	8
E19	40	60						
CE19	90							
E20	10	15	20	25	25	30	40	50
CE20	90							
CE21	40	80						

[0256]

[0257]

실시예 각각에 대한 중량% 고형물이 하기 표 18 내지 표 23에 기록되어 있다.

[0258]

[표 18]

	E1	E2	E3	E4	E5
쓰비터 이온성 실란	0.0481 g 14%	0.0941 g 24%	0.0576 g 10%	0.0576 g 9%	0.0768 g 13%
루레두로 AM NA	0.0990 g 28%	0.1008 g 25%	0.1005 g 18%	0.2010 g 30%	0.0990 g 17%
실란:공중합체	1:2.1	1:1.1	1:1.7	1:3.5	1:1.3
LSS-75	0.0095 g 3%	0.0095 g 2%	0.0190 g 3%	0.0190 g 3%	0.0191 g 3%
스테파놀-WA 엑스트라	0.0254 g	0.0253 g	0.0508 g	0.0508 g	0.0508 g
토마돌 91-6	0.0751 g	0.0749 g	0.1520 g	0.1520 g	0.1499 g
글루코폰 425N	0.0938 g	0.0936 g	0.1879 g	0.1879 g	0.1875 g
전체 계면활성제	0.1943 g 55%	0.1938 g 49%	0.3907 g 69%	0.3907 g 58%	0.3882 g 67%
총 고형물 (실란 + 공중합체 + 규산염 + 전체 계면활성제)	0.3509 g	0.3982 g	0.5678 g	0.6683 g	0.5831 g

[0259]

[0260]

[표 19]

보호 조성물

	E6	E7	E8	E9	E10
쓰비 터이온성 실란	0.0768 g 11%	0.0960 g 16%	0.0960 g 14%	0.0576 g 9%	0.0964 g 14%
루래두로 AM NA	0.2025 g 29%	0.1005 g 17%	0.2010 g 29%	0.2010 g 30%	0.1995 g 28%
실란:공중합체	1:2.6	1:1.0	1:2.1	1:3.5	1:2.1
LSS-75	0.0191 g 3%	0.0190 g 3%	0.0190 g 3%	0.0190 g 3%	0.0191 g 3%
스테파놀-WA 엑스트라	0.0508 g	0.0508 g	0.0508 g	0.0508 g	0.0510 g
토마돌 91-6	0.1499 g	0.1500 g	0.1500 g	0.1500	0.1506 g
글루코폰 425N	0.1875 g	0.1874 g	0.1874 g	0.1875 g	0.1883 g
전체 계면활성제	0.3882 g 57%	0.3882 g 64%	0.3882 g 55%	0.3883 g 58%	0.3899 g 55%
총 고형물 (실란 + 공중합체 + 규산염 + 전체 계면활성제)	0.6866 g	0.6037 g	0.7042	0.6659 g	0.7049 g

[0261]

[표 20]

	E11	E12	E13
쓰비 터이온성 실란	0.1440 g 19%	0.1920 g 24%	0.3840 g 39%
루래두로 AM NA	0.2010 g 27%	0.2010 g 25%	0.1995 g 20%
실란:공중합체	1:1.4	1:1.0	1.9:1
LSS-75	0.0190 g 3%	0.0191 g 2%	0.0191 g 2%
스테파놀-WA 엑스트라	0.0508 g	0.0510 g	0.0510 g
토마돌 91-6	0.1500 g	0.1506 g	0.1506 g
글루코폰 425N	0.1875 g	0.1883 g	0.1883 g
전체 계면활성제	0.3883 g 52%	0.3899 g 49%	0.3899 g 39%
총 고형물 (실란 + 공중합체 + 규산염 + 전체 계면활성제)	0.7523 g	0.8020 g	0.9925 g

[0263]

[0264]

[표 21]

	E14	E15	E16	E17	E18
쯔비티 이온성 실란	0.0532 g 15%	0.0531 g 15%	0.1003 g 25%	0.0959 g 24%	0.0480 g 14%
PAA 90/10	0.1019 g 28%	0 g	0.1006 g 25%	0 g	0 g
PAA 30/70	0 g	0.1013 g 28%	0 g	0.1006 g 25%	0 g
미라풀 SURF S-210	0 g	0 g	0 g	0 g	0.1024 g 29%
실란:공중합체	1:1.9	1:1.9	1:1.0	1:1.0	1:2.1
LSS-75	0.0095 g 3%	0.0095 g 3%	0.0095 g 2%	0.0095 g 2%	0.0095 g 3%
스테파놀-WA 엑스트라	0.0252 g	0.0254 g	0.0255 g	0.0254 g	0.0252 g
토마돌 91-6	0.0747 g	0.0752 g	0.0753 g	0.0751 g	0.0746 g
글루코폰 425N	0.0933 g	0.0939 g	0.0941 g	0.0938 g	0.0931 g
전체 계면활성제	0.1932 g 54%	0.1945 g 54%	0.1949 g 48%	0.1943 g 49%	0.1929 g 55%
총 고형물 (실란 + 공중합체 + 규산염 + 전체 계면활성제)	0.3578 g	0.3584 g	0.4053 g	0.4003 g	0.3528 g

[0265]

[0266]

[표 22]

	CE14	CE15	CE16	CE17	CE18
쯔비티 이온성 실란	0.0484 g 19%	0.0989 g 33%	0 g	0 g	0 g
PAA 90/10	0 g	0 g	0.1001 g 33%	0 g	0 g
PAA 30/70	0 g	0 g	0 g	0.1017 g 33%	0 g
미라풀 SURF S- 210	0 g	0 g	0 g	0 g	0.1017 g 33%
실란:공중합체	-	-	-	-	-
LSS-75	0.0095 g 4%	0.0095 g 3%	0.0096 g 3%	0.0095 g 3%	0.0096 g 3%
스테파놀-WA 엑스트라	0.0254 g	0.0255 g	0.0255 g	0.0254 g	0.0256 g
토마돌 91-6	0.0752 g	0.0753 g	0.0757 g	0.0752 g	0.0759 g
글루코폰 425N	0.0939 g	0.0941 g	0.0944 g	0.0939 g	0.0947 g
전체 계면활성제	0.1945 g 77%	0.1949 g 64%	0.1956 g 64%	0.1944 g 64%	0.1962 g 64%
총 고형물 (실란 + 공중합체 + 규산염 + 전체 계면활성제)	0.2524 g	0.3033 g	0.3053 g	0.3056 g	0.3075 g

[0267]

[0268]

[표 23]

보호 조성물

	E19	E20
쓰비터이온성 실란	0.0492 g 30%	0.0932 g 42%
루레두르 AM NA	0.1038 g 64%	0.1218 g 54%
실란:공중합체	1:2.1	1:1.3
LSS-75	0.0095 g 6%	0.0096 g 4%
총 고형물 (실란 + 공중합체 + 규산염)	0.1625 g	0.2246 g

[0269]

도면**도면1**