



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0042805
 (43) 공개일자 2015년04월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 5/1618 (2013.01)
B08B 17/065 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7005415
- (22) 출원일자(국제) 2013년08월06일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년03월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/053768
- (87) 국제공개번호 WO 2014/025762
 국제공개일자 2014년02월13일
- (30) 우선권주장
 12179506.6 2012년08월07일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로페티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
스트레스 크리스티아네
 독일 41453 노이스 칼-슐츠-슈트라쎄 1
정 네이용
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 방지 및/또는 제거용 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 방지 및/또는 제거에 유용한 코팅 조성물에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화 중합체를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지에 있어서의 그러한 코팅 조성물의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C09D 7/1225 (2013.01)

(72) 발명자

장 이팬

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

르가트 미첼 엘.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

올크 다이엔 알.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

기재(substrate)의 표면으로부터 라임스케일(limescale) 및/또는 비누 찌꺼기(soap scum)를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법으로서,

- a) 상기 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및
- b) 상기 코팅 조성물을 건조되게 하여 상기 기재 상에 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함하며, 상기 산성화된 실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기로 작용화된, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리카 나노입자들의 상기 표면은 상기 유기 설포네이트 작용기와 상기 실리카 나노입자들의 상기 표면 사이의 공유 결합을 통해, 바람직하게는 공유적 실록산 결합을 통해 유기 설포네이트 작용기로 작용화되는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산성화된 실리카 나노입자들의 상기 표면은 상기 산성화된 실리카 나노입자를 유기 설포네이트 실란, 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란과 (화학적으로) 반응시킴으로써 유기 설포네이트 작용기로 작용화되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산성화된 실리카 나노입자들의 상기 표면은 유기 설포네이트 실란, 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란을, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 상기 코팅 조성물에 부가함으로써 유기 설포네이트 작용기로 작용화되는, 방법.

청구항 5

기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법으로서,

- a) 상기 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화(sulfonated) 중합체를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및
- b) 상기 코팅 조성물을 건조되게 하여 상기 기재 상에 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 설포네이트화 중합체는 작용성 설포네이트화 중합체, 반응성 작용성 설포네이트화 중합체, 극성 설포네이트화 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 바람직하게는 상기 설포네이트화 중합체는 (메트)아크릴산계 설포네이트 중합체, 카르복실산계 설포네이트 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 pH가 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만인 실리카 나노입자들의 수성 분산액을 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 바람직하게는 pKa 가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산을, 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 더 바람직하게는 4 미만, 더욱 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양으로 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 친수성 중합체를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 친수성 중합체는 아크릴계 중합체 및 공중합체, 아민계 중합체 및 공중합체, 에테르계 중합체 및 공중합체, 스티렌계 중합체 및 공중합체, 비닐 산계 중합체 및 공중합체, 비닐 알코올계 중합체 및 공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 바람직하게는 상기 친수성 중합체는 폴리비닐 알코올 중합체, 폴리에틸렌 글리콜 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리카 나노입자들은 평균 입자 직경이 40 나노미터 이하, 바람직하게는 20 나노미터 이하, 더 바람직하게는 10 나노미터 이하, 더욱 더 바람직하게는 6 나노미터 이하인, 방법.

청구항 12

기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기에 적합한 코팅 조성물로서,

- a) 수성의 연속 액체 상;
- b) 상기 수성의 연속 액체 상에 분산된 산성화된 실리카 나노입자들;
- c) 설포네이트화 중합체-; 및
- d) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함하며,

상기 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설폰산 나트륨 염인 경우, 상기 설포네이트화 중합체 : 상기 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이한, 코팅 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

- a) 0.5 내지 99 중량%의 물;
- b) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6 중량%의 실리카 나노입자들;
- c) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 설포네이트화 중합체;
- d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및
- e) 선택적으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함하며,

상기 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설폰산 나트륨 염인 경우, 상기 설포네이트화 중합체 : 상기 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이한, 코팅 조성물.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 설포네이트화 중합체는 (메트)아크릴산계 설포네이트 중합체, 카르복실산계 설포네이트 공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코팅 조성물.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 중합체는 폴리비닐 알코올 중합체, 폴리에틸렌 글리콜 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코팅 조성물.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리카 나노입자들은 평균 입자 직경이 40 나노미터 이하, 바람직하게는 20 나노미터 이하, 더 바람직하게는 10 나노미터 이하, 더욱 더 바람직하게는 6 나노미터 이하인, 코팅 조성물.

청구항 17

기재 및 상기 기재 상에 제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물을 포함하는, 코팅된 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 실험 섹션에 기술된 내구성 시험 방법에 따라 측정할 때, 정적 물 접촉각(static water contact angle)이 25° 미만, 바람직하게는 20° 미만, 더 바람직하게는 15° 미만, 더욱 더 바람직하게는 12° 미만, 훨씬 더 바람직하게는 10° 미만인, 코팅된 물품.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 실험 섹션에 기술된 습식 마모 절차에 따라 수행되는 1000회의 습식 마모 사이클을 상기 코팅된 물품에 가한 후에, 실험 섹션에 기술된 내구성 시험 방법에 따라 측정할 때, 정적 물 접촉각이 25° 미만, 바람직하게는 20° 미만, 더 바람직하게는 15° 미만, 더욱 더 바람직하게는 10° 미만인, 코팅된 물품.

청구항 20

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법 또는 제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물 또는 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 코팅된 물품으로서, 상기 기재는 바람직하게는 규산질 기재, 유리 표면, 플라스틱 표면, 열경화성 중합체 표면, 열가소성 중합체 표면, 유기 중합체 기재, 세라믹 표면, 시멘트 표면, 석재 표면, 폐인팅된 또는 클리어코팅된(clearcoated) 표면, 금속 표면, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경질 표면(hard surface)인, 방법 또는 코팅 조성물 또는 코팅된 물품.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 기재는 반투명하거나 바람직하게는 투명하며, 바람직하게는 유리 표면, 열가소성 중합체 표면, 유기 중합체 기재, 세라믹 표면, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법 또는 코팅 조성물 또는 코팅된 물품.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 기재는 샤워 서라운드(shower surround), 샤워 캐빈(shower cabin), 욕조, 변기, 싱크(sink), 수도꼭지(faucet), 창문, 거울, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법 또는 코팅 조성물 또는 코팅된 물품.

청구항 23

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물의 용도로서, 바람직하게는 전형적으로 욕실, 화장실 또는 주방, 더 바람직하게는 욕실에 위치하는 경질 표면들로부터 선택되는 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한, 용도.

발명의 설명**기술 분야**

본 발명은 라임스케일(timescale) 및/또는 비누 찌꺼기(soap scum)의 방지 및/또는 제거에 유용한 코팅 조성물

에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화(sulfonated) 중합체를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기재(substrate)의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지에 있어서의 그러한 코팅 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 용이한 세정, 얼룩 방지, 장시간 지속되는 성능, 경수 얼룩 침착 억제 등 중 하나 이상과 같은 바람직한 특성을 가진 유익한 보호 층을 제공하기 위하여 기재에 적용될 수 있는 조성물을 개발하기 위해 많은 노력이 있었다. 그러한 응용을 위해 개발된 많은 조성물은 환경 문제를 제공하고/하거나 복잡한 적용 공정에 관련될 수 있는 물질, 예를 들어, 휘발성 유기 용매를 포함한다. 또한, 부적절한 저장 수명에 관련된 문제점들이 그러한 조성물의 제품 개발자를 계속 방해한다. 따라서, 많은 소비자 제품의 경우, 원하는 성능 특성, 물질의 환경 친화성, 저장 수명, 및 상대적으로 숙련되지 않은 사용자에 의한 사용의 용이성 사이에서 특성들의 절충이 전형적으로 이루어진다.

[0003] 경질 표면(hard surface)에 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기 침착 억제를 제공하는 특정한 목적을 위하여, 종래 기술에서는 다양한 수성 산성 경질 표면 세정 조성물이 제공되며, 상기 조성물은 라임스케일 및 비누 찌꺼기의 세정 성능에 대한 유익한 효과를 제공하는 것으로 주장된다. 그러한 수성 산성 경질 표면 세정 조성물의 예가, 예를 들어 미국 특허 공개 US-A1-2011/0061689호, US-A1-2009/0260659호, 유럽 특허 공개 EP-A1-2 075 325호, EP-A1-2 336 282호 또는 미국 특허 공개 US-A1-2007/0105737호에 기재되어 있다.

[0004] 실리카 나노입자를 포함하고, 처리된 기재에 비누 찌꺼기 제거 효과를 비롯한 다양한 유익한 효과를 제공하는 것으로 주장되는 수성 코팅 조성물이 당업계에 공지되어 있다. 예시적인 조성물이, 예를 들어 국제특허 공개 WO 2010/114698 A1호, WO 2009/140482 A1호, WO 2007/068939 A1호, WO 2010/114700 A1호, WO 2010/114698 A1호에 기재되어 있다.

[0005] 또한, 작용화된 실리카 나노입자를 포함하는 코팅 조성물은 예를 들어 용이한 세정 또는 김서림 방지 효과와 같은 특정한 효과를 제공하는 것으로 밝혀졌으며, 이는 국제특허 공개 WO 2009/085680 A1호, 미국 특허 공개 US-A1-2010/0092765호 및 국제특허 공개 WO 2011/002838 A1호에 개시된 바와 같다.

[0006] 당업계에 개시된 조성물 및 코팅과 관련된 기술적 이점에 이의를 제기함이 없이, 기재의 표면, 특히 규산질 기재로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거하고/하거나 방지하기 위한 개선된 방법, 및 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기 형성의 방지 및/또는 제거와 관련된 개선된 성능, 내구성, 내마모성 및 장시간 지속되는 보호 효과를 갖는 코팅 및 코팅된 물품에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

[0007] 본 발명의 코팅, 코팅된 물품 및 방법의 다른 이점이 하기 설명으로부터 명확해질 것이다.

발명의 내용

[0008] 일 태양에 따르면, 본 발명은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에 관한 것으로서, 본 방법은

[0009] a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0010] b) 상기 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함하며,

[0011] 실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다.

[0012] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에 관한 것으로서, 본 방법은

[0013] a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화 중합체를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0014] b) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기에 적합한 코팅 조성물이 제공되며, 본 코팅 조성물은

[0016] a) 수성의 연속 액체 상;

- [0017] b) 상기 수성의 연속 액체 상에 분산된 산성화된 실리카 나노입자들;
 - [0018] c) 설포네이트화 중합체; 및
 - [0019] d) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함하며,
- [0020] 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설퐤산 나트륨 염인 경우, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이하다.
- [0021] 또 다른 태양에서, 본 발명은 기재 및 상기 기재 상에, 상기에 기술된 바와 같은 코팅 조성물을 포함하는 코팅된 물품에 관한 것이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 본 발명은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지함에 있어서의 상기에 기술된 바와 같은 코팅 조성물의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 일 태양에 따르면, 본 발명은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에 관한 것으로서, 본 방법은
- a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및
 - b) 상기 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함하며,
- [0026] 실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다.
- [0027] 본 발명과 관련하여, 표현 "실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다"는 실리카 나노입자들 표면의 바로 근처에 유기 설포네이트 작용기가 제공됨을 나타내도록 의도된다. 전형적으로, 실리카 나노입자들의 표면의 바로 근처에는 예를 들어 유기 설포네이트 작용기와 실리카 나노입자들의 표면 사이의 공유 결합, 문자간의 인력 상호작용, 또는 화학적 흡착과 같은 화학적 기작을 통해 유기 설포네이트 작용기가 제공될 수 있다.
- [0028] 본 발명과 관련하여, 놀랍게도, 상기에 기술된 바와 같은 (소결된) 실리카 나노입자 코팅 층은 다양한 기재 상에 적용될 때 예기치 않은 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기 방지 및/또는 제거 효과를 제공함이 발견되었다.
- [0029] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 이는 유기 설포네이트 작용기에 의한 실리카 나노입자들의 표면 작용화로 인한 것으로 믿어지는데, 이는 처리된 표면에 비누 찌꺼기 및 다른 유기 오염물질에 대한 높은 반발성을, 라임스케일과 같은 경수 얼룩에 대한 매우 낮은 점착성과 함께 부여한다. 또한 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 코팅된 기재 상에 제공된 실리카 나노입자 코팅의 연속적인 그리고 무기물적인 성질, 그리고 특히 연속 소결-결합 실리카 나노입자들 또는 실리카 나노입자 응괴체의 연속 무기 네트워크의 연루는 비누 찌꺼기 및 다른 미네랄 얼룩, 예를 들어 라임스케일에 대하여 탁월한 반발성을 제공하는 데 참여하는 것으로 믿어진다. 또한 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 상기에 기술된 바와 같은 (소결된) 실리카 나노입자 코팅 층의 다공성 특성은 약한 상호작용 (또는 복합체 형성)을 통해 라임스케일을 포착/제거하는 데 참여하는 것으로 또한 믿어지며, 라임스케일은 실리카 나노입자 코팅 층의 표면의 고도로 친수성인 성질로 인하여 용이하게 행구어진다.
- [0030] 본 발명과 관련하여, 표현 "소결된 실리카 나노입자 코팅" 또는 "소결된 실리카 나노입자들을 포함하는 실리카 나노입자 코팅"은, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 상기 코팅 조성물에 적절한 건조 단계를 가한 후, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물로부터 수득되는 실리카 나노입자 코팅 층을 나타내도록 의도된다.
- [0031] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 명세서에 기술된 바와 같은, 소결된 실리카 나노입자들을 포함하는 실리카 나노입자 코팅은 다공성 3차원 네트워크를 형성하도록 함께 연결된 실리카 나노입자들의 응집체 또는 응괴체를 포함하는 것으로 믿어진다. 용어 "다공성"은 입자들이 연속 코팅을 형성할 때 생성되는 실리카 나노입자들 사이의 공극의 존재를 말한다.
- [0032] 나노입자
- [0033] 본 발명에 따른, 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에서 사용하기에 적합한 실리카 나노입자, 용액 또는 분산액, 및 이의 제조 방법이 국제특허 공개 WO 2011/002838 A1호에

충분히 기재되어 있으며, 상기 국제특허 공개의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 당업계에 일반적으로 공지된 임의의 (산성화된) 실리카 나노입자 함유 코팅 조성물 (예를 들어, 분산액)이 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있다.

[0034] 본 발명에서 사용하기 위한, 표면 개질되거나 표면 개질되지 않은 실리카 나노입자는 바람직하게는 나노미터-크기의 입자를 포함한다. 용어 "나노미터-크기의"는 나노미터 범위, 흔히 100 나노미터(nm) 이하, 그리고 바람직하게는 60 nm 이하 (만약에 있다면, 표면 개질, 즉 작용화 이전)의 평균 입자 크기(즉, 입자의 최대 치수의 평균, 또는 구형 입자의 경우 평균 입자 직경)를 특징으로 하는 입자를 말한다. 더 바람직하게는, 평균 입자 크기는 45 nm 이하 (만약에 있다면, 표면 개질 이전), 더욱 더 바람직하게는 20 nm 이하 (만약에 있다면, 표면 개질 이전), 더욱 더 바람직하게는 10 nm 이하 (만약에 있다면, 표면 개질 이전), 그리고 더욱 더 바람직하게는 5 nm 이하 (만약에 있다면, 표면 개질 이전)이다. 바람직하게는, 표면 개질 이전에, 실리카 나노입자들의 평균 입자 크기는 1 nm 이상, 더 바람직하게는 2 nm 이상, 더욱 더 바람직하게는 3 nm 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 4 nm 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 5 nm 이상이다. 특히 바람직한 입자 크기는 4 nm 내지 6 nm이다.

[0035] 실리카 나노입자들의 평균 입자 크기는 투과 전자 현미경을 사용하여 측정될 수 있다. 본 발명의 실시에서, 입자 크기는 임의의 적합한 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 바람직하게는, 입자 크기는 수평균 입자 크기를 말하며, 투과 전자 현미경 또는 주사 전자 현미경이 사용되는 기기를 사용하여 측정된다. 입자 크기를 측정하는 다른 방법으로는 중량 평균 입자 크기를 측정하는 동적 광 산란법이 있다. 적합한 것으로 밝혀진 그러한 기기의 일례로는 미국 캘리포니아주 풀러턴 소재의 베크만 코울터 인크.(Beckman Coulter Inc.)로부터 입수가능한 N4 플러스(PLUS) 서브-미크론 입자 분석기가 있다.

[0036] 실리카 나노입자들은 크기가 상대적으로 균일한 것이 또한 바람직하다. 균일한 크기의 실리카 나노입자들은 일반적으로 더 재현가능한 결과를 제공한다. 바람직하게는, 나노입자들의 크기의 가변성은 평균 입자 크기의 25% 미만이다. 대안적으로, 실리카 나노입자들은 상기에 기술된 평균 입자 크기와 일치하는 임의의 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 예를 들어, 입자 크기 분포는 단일모드(monomodal), 이중모드(bimodal) 또는 다중모드(poly-modal)일 수 있다.

[0037] 바람직하게는 본 발명에서 사용하기 위한 실리카 나노입자들 (작용화 이전)은 수성 환경에서 상기 입자들의 과도한 응괴 및 침전을 감소시키도록, 바람직하게는 방지하도록 수분산성이다. 실리카 나노입자 응집은 바람직하지 않은 침전, 젤화, 또는 극적인 점도 증가로 이어질 수 있지만, 소량의 응괴는, 응괴체 (즉, 응괴된 입자)의 평균 크기가 60 nm 이하이기만 하다면, 실리카 나노입자들이 수성 환경에 있을 때 용인될 수 있다. 따라서, 실리카 나노입자들은 바람직하게는 본 명세서에서 콜로이드성 나노입자들로 칭해지는데, 그 이유는 상기 실리카 나노입자들이 개별 입자들 또는 이의 작은 응괴체일 수 있기 때문이다. 본 발명에서 사용하기 위한 실리카 나노입자들은 수성 용매 또는 물/유기 용매 혼합물 중의 서브마이크로미터(submicron) 크기의 실리카 나노입자의 분산액이다. 평균 입자 크기는 투과 전자 현미경을 이용하여 결정할 수 있다.

[0038] 일반적으로, 본 발명에서 사용하기 위한 나노입자들의 비표면적은 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 바람직하게는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 그리고 더 바람직하게는 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과이다. 바람직하게는, 입자가 좁은 입자 크기 분포, 즉, 2.0 이하, 바람직하게는 1.5 이하의 다분산도를 갖는다. 필요한 경우에는, 선택된 기재 상에서 조성물의 코팅성(coatability)을 유해하게 감소시키지 않으며 투과도 및/또는 친수성을 감소시키지 않는 양으로, 더 큰 실리카 입자를 첨가할 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 실리카 나노입자들은 다공성 또는 비다공성일 수 있다.

[0039] 수성 매질 중 다공성 및 비다공성 구형 입자들의 적합한 무기 실리카 콜은 당업계에 잘 알려져 있으며, 구매가능하다. 물 또는 물-알코올 용액 중의 실리카 콜은 루독스(LUDOX) (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc.)에 의해 제조됨), 니아콜(NYACOL) (미국 매사추세츠주 애쉬랜드 소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.)로부터 입수가능함) 또는 날코(NALCO) (미국 일리노이주 오크 브룩 소재의 온데아 날코 케미칼 컴퍼니(Ondea Nalco Chemical Co.)에 의해 제조됨)와 같은 상표명으로 구매가능하다. 하나의 유용한 실리카 콜은 평균 입자 크기가 5 나노미터이고, pH가 10.5이고, 고체 함량이 15 중량%인 실리카 콜로서 입수가능한 날코 2326이다. 본 발명에서 사용하기 위한 다른 구매가능한 실리카 나노입자들에는 날코 케미칼 컴퍼니(NALCO Chemical Co.)로부터 구매가능한 날코 1050, 날코 1115, 날코 1130, 날코 2329, 날코 8699 및 날코 TX11561; 미국 뉴욕주 우티카 소재의 레메트 코포레이션(Remet Corp.)으로부터 구매가능한 레마졸(REMASOL) SP30; E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc.로부터 구매가능한 루독스 SM; 실코 컴퍼니(Silco company)로부터 구매가능한 LI-518 및 SI-5540이 포함된다. 수분산액 중의, 다른 구매

가능한 실리카 콜은 레바실(Levasil) 또는 빈드질(Bindzil) (약조 노벨(Akzo Nobel)에 의해 제조됨)과 같은 상표명으로 구매 가능하다. 일부 유용한 실리카 콜로는 레바실 500/15, 레바실 50/50, 레바실 100/45, 레바실 200/30, 빈드질 15/500, 빈드질 15/750 및 빈드질 50/80이 있다. 특정한 일부 태양에서, 본 발명의 용도에 적합한 실리카 나노입자들은 바람직하게는 구형 입자들이다.

[0040] 본 발명에서 사용하기에 적합한 실리카 나노입자들은 침상일 수 있다. 용어 "침상"은 입자의 일반적인 니들(needle)과 유사한 가늘고 긴(elongated) 형상을 말하며, 다른 스팅(sting)-유사, 로드(rod)-유사, 사슬-유사 형상뿐만 아니라 필라멘트 형상(filamentary shape)을 포함할 수 있다. 적합한 침상 실리카 입자들은 낫산 케미칼 인더스트리즈(Nissan Chemical Industries)(일본 도쿄 소재)에 의한 상표명 스노우텍스-업(SNOWTEX-UP) 또는 스노우텍스-오업(OUP)의 수성 혼탁액으로서 획득될 수 있다. 스노우텍스-업 혼합물은 20 내지 21% (w/w)의 침상 실리카, 0.35% (w/w) 미만의 Na₂O, 및 물로 이루어진다. 입자는 직경이 약 9 내지 15 나노미터이며, 길이가 40 내지 300 나노미터이다. 상기 혼탁액은 25°C에서 <100 mPas의 점도, 약 9 내지 10.5의 pH, 및 20°C에서 약 1.13의 비중을 갖는다. 스노우텍스-오업 혼합물에 대해서는, 이것은 15 내지 16% (w/w)의 침상 실리카로 이루어지며, 이때 pH는 약 2 내지 4이다.

[0041] 다른 적합한 침상 실리카 입자들은 진주 스트링(string of pearls) 형태를 갖는, 낫산 케미칼 인더스트리즈에 의한 상표명 스노우텍스(SNOWTEX)-PS-S 및 스노우텍스-PS-M의 수성 혼탁액으로서 획득될 수 있다. 상기 혼합물은 20 내지 21% (w/w)의 실리카, 0.2% (w/w) 미만의 Na₂O, 및 물로 이루어진다. 스노우텍스-PS-M 입자는 직경이 약 18 내지 25 나노미터이며, 길이가 80 내지 150 나노미터이다. 입자 크기는 동적 광 산란법에 의하면 80 내지 150이다. 상기 혼탁액은 25°C에서 <100 mPas의 점도, 약 9 내지 10.5의 pH, 및 20°C에서 약 1.13의 비중을 갖는다. 스노우텍스-PS-S는 10 내지 15 nm의 입자 직경 및 80 내지 120 nm의 길이를 갖는다.

[0042] 본 발명의 일부 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 실리카 나노입자들에는 침상 실리카 나노입자들이 존재하지 않는다.

[0043] 저- 또는 비-수성 실리카 콜(실리카 유기콜(organosol)로도 불림)이 또한 이용될 수 있으며, 이는, 액체 상이 유기 용매 또는 수성 유기 용매인 실리카 콜 분산액이다. 본 발명의 실시에서, 실리카 콜은 그 액체 상이 에멀젼과 양립 가능하며, 전형적으로 수성 또는 수성 유기 용매이도록 선택된다.

[0044] 본 발명에서 사용하기 위한 코팅 조성물은 바람직하게는 5 중량% 이상의 물을 포함하며; 예를 들어, 코팅 조성물은 적어도 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량%, 또는 90 중량% 또는 이보다 더 많은 물을 포함할 수 있다. 코팅 조성물에는 바람직하게는 유기 용매, 특히 휘발성 유기 용매가 본질적으로 존재하지 않지만(즉, 수성의 연속 액체 상의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 미만을 함유함), 유기 용매는 요구될 경우 소량으로 선택적으로 포함될 수 있다. 만일 존재한다면, 유기 용매는 바람직하게는 그가 사용되는 양에서 수용해성이거나, 적어도 수흔화성이어야 하지만, 이는 필요조건이 아니다.

[0045] 유기 용매의 예에는 아세톤 및 저분자량 에테르 및/또는 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 부탄올, n-프로판올, 글리세린, 에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르, 다이에틸렌 또는 다이프로필렌 글리콜 메틸 또는 에틸 에테르, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르, 및 트라이에틸렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르가 포함된다.

[0046] 바람직하게는 본 발명에서 사용하기 위한 실리카 나노입자 코팅 조성물은 바람직하게는 pKa (H₂O)가 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3.5 미만, 더욱 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2.5 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 더욱 더 바람직하게는 1.5 미만, 더욱 더 바람직하게는 1 미만, 가장 바람직하게는 0 미만인 산으로 요구되는 pH 수준으로 산성화될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 유용한 산은 유기 산 및 무기 산 둘 모두를 포함하며, 옥살산, 시트르산, H₂SO₃, H₃PO₄, CF₃CO₂H, HC1, HBr, HI, HBrO₃, HNO₃, HC1O₄, H₂SO₄, CF₃SO₃H, CF₃CO₂H, 및 CH₃SO₂OH로 예시될 수 있다. 가장 바람직한 산은 HC1, HNO₃, H₂SO₄, 및 H₃PO₄를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 유기 산과 무기 산의 혼합물을 제공하는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, pKa가 3.5 이하(바람직하게는 2.5 미만, 가장 바람직하게는 1 미만)인 것을 포함하는 산과, pKa가 0 초과인 소량의 다른 산의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0047] 바람직하게는 본 발명에서 사용하기 위한 실리카 나노입자 코팅 조성물은 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 가장 바람직하게는 3 미만의 pH를 제공하기에 충분한 산을 함유한다. 취급을 용이하게 하기 위하여, 코팅 조성물은 pH가 바람직하게는 적어도 1, 더욱 바람직하게는 적어도 2이다.

[0048] 작용화된 나노입자

본 발명의 일 태양에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법은 제1 단계로서 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다.

다양한 방법이 (산성화된) 실리카 나노입자들의 표면의 개질/작용화에 이용가능하며, 이는 상기 표면의 작용성에 의존한다. 따라서, 유기 설포네이트 작용기에 의한 실리카 나노입자의 작용화는 실리카 나노입자 분야의 숙련자에게 잘 알려진 임의의 통상적인 기술을 이용하여 성취될 수 있다. 그러한 통상적인 기술의 예는 예를 들어 국제특허 공개 WO 2011/002838 A1호에 기재되어 있다. 전형적인 방법은 유기 설포네이트 작용기 함유-표면 개질제를 (예를 들어, 분말 또는 콜로이드성 분산액의 형태로) 실리카 나노입자에 첨가하는 단계, 및 표면 개질제를 나노입자와 반응/상호작용시키는 단계를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 전형적으로 나노입자들의 표면은 적합한 유기 설포네이트 작용기 함유-표면 개질제와 반응/상호작용할 수 있는 기를 포함하며, 이는 다시 전형적으로 상보성 표면-결합 기를 포함한다.

예를 들어, 실리카 나노입자들의 표면 상의 실라놀 기는 유기 설포네이트 작용기 함유-표면 개질제 (작용성 화합물로도 칭해짐)의 하나 이상의 상보성 표면-결합 기와 반응/상호작용하여 작용화된 실리카 나노입자를 형성할 수 있다. 작용성 화합물을 실리카 나노입자들과 반응시키기 위한 예시적인 조건은 실시예 섹션에 기술되어 있다.

본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 제1 실행의 바람직한 태양에서, 실리카 나노입자들의 표면은 상응하는 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제 - 이는 바람직하게는 유기 설포네이트 실란임 - 와, 실리카 나노입자들의 표면 상에 존재하는 상보성 반응기 사이의 공유 결합을 통해, 바람직하게는 공유적 실록산 결합을 통해 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다. 바람직하게는, 실리카 나노입자들의 표면 상에 존재하는 실라놀 기는 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제 - 이는 바람직하게는 유기 설포네이트 실란임 - 의 상보성 반응기와 반응하여 실록산 결합을 형성한다. 그러나, 본 발명은 그렇게 한정되지 않는다.

본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 제1 실행의 대안적인 태양에서, 실리카 나노입자들의 표면은 화학적 흡착에 의해 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다. 본 발명과 관련하여, 표현 "화학적 흡착"은 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제 - 이는 바람직하게는 유기 설포네이트 실란임 - 가, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 상응하는 코팅 조성물의 건조에서 생기는 (소결된) 실리카 나노입자 코팅 상에 화학적으로 흡착되는 것을 나타내도록 의도된다.

유기 설포네이트 작용기에 의한 실리카 나노입자들의 표면의 다른 적합한 대안적인 작용화 방법에는 예를 들어 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제 - 이는 바람직하게는 유기 설포네이트 실란임 - 와, 실리카 나노입자들의 표면 사이의 문자간 인력 상호작용과 같은 화학적 기작을 포함하는 것이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 제1 실행의 하나의 바람직한 태양에 따르면, 산성화된 실리카 나노입자들의 표면은 산성화된 실리카 나노입자들을 유기 설포네이트 실란, 바람직하게는 유기 설포네이트 알록시 실란과 (화학적으로) 반응시킴으로써 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다.

본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 제1 실행의 다른 바람직한 태양에 따르면, 실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제 - 이는 바람직하게는 유기 설포네이트 실란임 - 를, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물에 첨가함으로써 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다.

[0057] 유기 설포네이트 실란

당업계에 일반적으로 공지된 임의의 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 본 발명의 설명을 고려하여 작용화된 실리카 나노입자 업계의 숙련자에 의해 인식되는 바와 같이, 본 발명에서 사용하기에 적합한 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제는 예를 들어 국제특허 공개 WO 2011/084661 A1호 또는 WO 2011/002838 A1호에 기술된 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 유기 설포네이트 작용기-함유 표면 개질제는 바람직하게는 유기 설포네이트 실

란, 더 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란이다.

[0060] 특정 태양에 따르면, 본 발명은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에 관한 것으로서, 본 방법은

[0061] a) i. 수성의 연속 액체 상;

[0062] ii. 수성의 연속 액체 상에 분산된 산성화된 실리카 나노입자들;

[0063] iii. 유기 설포네이트 실란 - 이는 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란임 -;

[0064] iv. 선택적으로, 친수성 중합체

[0065] 를 포함하는 코팅 조성물을 제공하는 단계; 및

[0066] b) 선택적으로, 산성화된 실리카 나노입자들을 유기 설포네이트 실란과 (화학적으로) 반응시키는 단계;

[0067] c) 기재를 코팅 조성물과 접촉시키는 단계;

[0068] d) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.

[0069] 바람직하게는, 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행에서 사용하기 위한 코팅 조성물은

[0070] a) 수성의 연속 액체 상;

[0071] b) 수성의 연속 액체 상에 분산된 실리카 나노입자들;

[0072] c) 유기 설포네이트 실란, 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란;

[0073] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및

[0074] e) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함한다.

[0075] 더 바람직한 태양에서, 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행에서 사용하기 위한 코팅 조성물은

[0076] a) 0.5 내지 99 중량%의 물;

[0077] b) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6 중량%의 실리카 나노입자들;

[0078] c) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 유기 설포네이트 실란;

[0079] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및

[0080] e) 선택적으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함한다.

[0081] 본 발명과 관련하여, 용어 "유기 설포네이트 실란" 및 "유기 설포네이트 알콕시 실란"은 각각 유기 설포네이트 작용기를 포함하는 실란 및 알콕시 실란을 칭하도록 의도된다.

[0082] 본 발명에서 사용하기 위한 유기 설포네이트 실란의 예에는 미국 특허 제4,152,165호 및 제4,338,377호에 개시된 것이 포함되며, 상기 미국 특허의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0083] 일부 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 유기 설포네이트 실란은 하기 화학식 I로 표시된다:

[화학식 I]



[0086] 상기 식에서,

[0087] 각각의 Q는 독립적으로 하이드록실, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기 및 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시 기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0088] M은 수소, 알칼리 금속, 및 평균 분자량이 150 미만이고 pKa가 11 초과인 강한 유기 염기의 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0089] X는 유기 연결 기이며;

[0090] Y는 수소, 알칼리 토금속 (예를 들어, 마그네슘, 칼슘 등), 평균 분자량이 200 미만이고 pKa가 11 미만인 양성자 부가 약염기 (예를 들어, 4-아미노페리딘, 2-메톡시에틸아민, 벤질아민, 2,4-다이메틸이미다졸, 3-[2-에톡시(2-에톡시에톡시)]프로필아민)의 유기 양이온, 알칼리 금속, 및 평균 분자량이 150 미만이고 pKa가 11 초과인 강한 유기 염기의 유기 양이온 (예를 들어, $^+\text{N}(\text{CH}_3)_4$, $^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)으로 이루어진 군으로부터 선택되어, 단, Y가 수소, 알칼리 토금속 및 상기 양성자 부가 약염기의 유기 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택될 때 M은 수소이고;

[0091] r은 Y의 원자가이며;

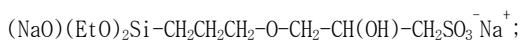
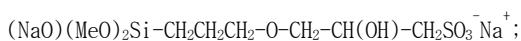
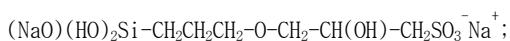
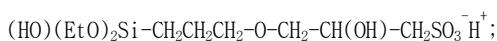
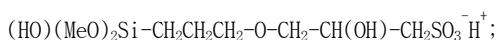
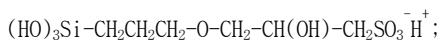
[0092] n은 1 또는 2이다.

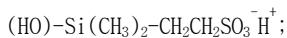
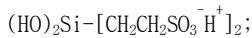
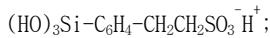
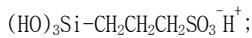
[0093] 바람직하게는, 화학식 I에 따른 유기 설포네이트 실란은 알콕시실란 화합물이며, 여기서 Q는 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시 기이다. 더 바람직하게는, Q는 메톡시 및 에톡시 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0094] 화학식 I의 이들 화합물 중 산소의 중량 백분율은 30% 이상, 그리고 바람직하게는 40% 이상이다. 가장 바람직하게는 이것은 45% 내지 55%의 범위 내이다. 이들 화합물 중 규소의 중량 백분율은 15% 이하이다. 이들 백분율 각각은 무수 산 형태의 당해 화합물의 중량을 기준으로 한다.

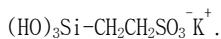
[0095] 화학식 I로 표시되는 유기 연결 기 X는 바람직하게는 알킬렌 기, 사이클로알킬렌 기, 알킬-치환된 사이클로알킬렌 기, 하이드록시-치환된 알킬렌 기, 하이드록시-치환된 모노-옥사 알킬렌 기, 모노-옥사 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 모노-티아 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 모노옥소-티아 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 다이옥소-티아 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 아릴렌 기, 아릴알킬렌 기, 알킬아릴렌 기 및 치환된 알킬아릴렌 기로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, X는 알킬렌 기, 하이드록시-치환된 알킬렌 기 및 하이드록시-치환된 모노-옥사 알킬렌 기로부터 선택된다.

[0096] 본 발명에서 사용하기 위한 그리고 화학식 I로 표시되는 바람직한 유기 설포네이트 실란의 적합한 예에는 예를 들어 하기 화합물이 포함된다:

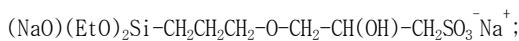
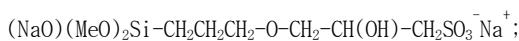
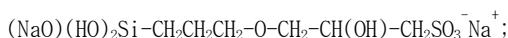
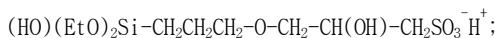
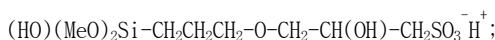
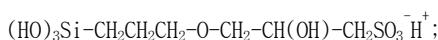




[0108] 및

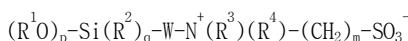


[0110] 본 발명에서 사용하기 위한 그리고 화학식 I로 표시되는 바람직한 유기 설포네이트 실란의 더 바람직한 예에는 하기 화합물이 포함된다:



[0117] 일부 다른 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 유기 설포네이트 실란은 하기 화학식 II로 표시된다:

[화학식 II]



[0120] 상기 식에서,

[0121] 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 메틸 기, 또는 에틸 기이고;

[0122] 각각의 R^2 는 독립적으로 메틸 기 또는 에틸 기이고;

[0123] 각각의 R^3 및 R^4 는 독립적으로 포화 또는 불포화, 직쇄형, 분지형 또는 환형 유기 기이고, 이들은 함께, 선택적으로 기 W의 원자와 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

[0124] W는 유기 연결 기이고;

[0125] p는 1 내지 3의 정수이고;

[0126] m은 1 내지 4의 정수이고,

[0127] q는 0 또는 1이고;

[0128] $p+q=3$ 이다.

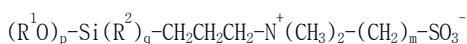
[0129] 화학식 II의 유기 연결 기 W는 바람직하게는 포화 또는 불포화, 직쇄형, 분지형 또는 환형 유기 기로부터 선택된다. 연결 기 W는 바람직하게는 알킬렌 기이며, 이들은 카르보닐 기, 우레탄 기, 우레아 기, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소 및 황 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 적합한 연결 기 W의 예에는 알킬렌 기, 사이클로알킬렌 기, 알킬-치환된 사이클로알킬렌 기, 하이드록시-치환된 알킬렌 기, 하이드록시-치환된 모노-옥사 알킬렌

기, 모노-옥사 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 모노-티아 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 모노옥소-티아 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 다이옥소-티아 골격 치환을 갖는 2가 탄화수소 기, 아릴렌 기, 아릴알킬렌 기, 알킬아릴렌 기 및 치환된 알킬아릴렌 기가 포함된다.

[0130] 화학식 II로 표시되는 유기 설포네이트 실란의 적합한 예는, 예를 들어 미국 특허 제5,936,703호 (미야자키 (Miyazaki) 등) 또는 국제특허 공개 WO 2007/146680호 및 WO 2009/119690호에 기술되어 있다.

[0131] 일부 다른 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 유기 설포네이트 실란은 하기 화학식 III으로 표시된다:

[화학식 III]



[0134] 상기 식에서,

[0135] 각각의 R¹은 독립적으로 수소, 메틸 기, 또는 에틸 기이며;

[0136] 각각의 R²는 독립적으로 메틸 기 또는 에틸 기이고;

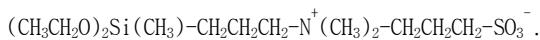
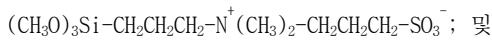
[0137] p는 1 내지 3의 정수이며;

[0138] m은 1 내지 4의 정수이고,

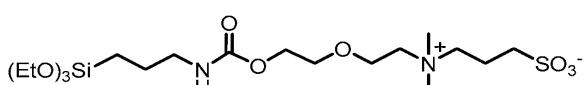
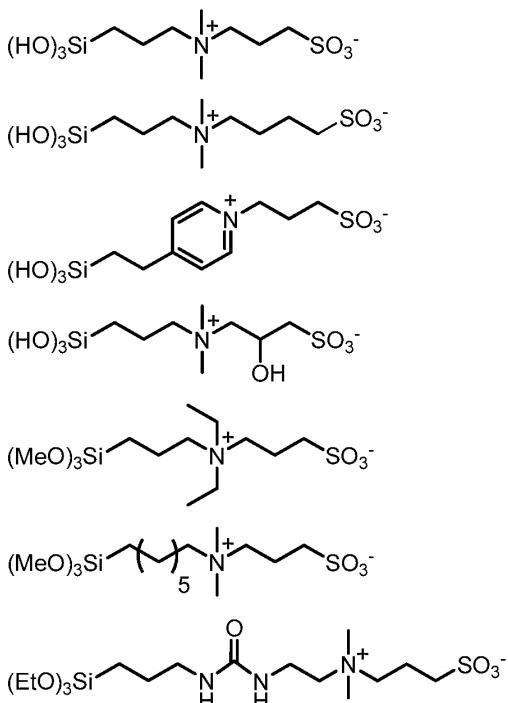
[0139] q는 0 또는 1이며;

[0140] p+q=3이다.

[0141] 본 발명에서 사용하기 위한 그리고 화학식 III으로 표시되는 바람직한 유기 설포네이트 실란의 적합한 예는 예를 들어 미국 특허 제5,936,703호 (미야자키 등)에 기술되어 있으며, 예를 들어 하기 화합물을 포함한다:



[0144] 본 발명에서 사용하기 위한 유기 설포네이트 실란의 다른 예에는 하기 화합물이 포함된다:



[0145]

[0146]

[0147]

[0148]

[0149]

[0150]

[0151]

[0152]

본 발명의 코팅 조성물 및 코팅의 제조에서 사용하기에 적합한 유기 설포네이트 실란의 바람직한 예가 실증 셋션에 기술되어 있다.

유기 설포네이트 작용기에 의한, 산성화된 실리카 나노입자들의 표면의 개질/작용화 방법은 완전히 실리카 나노입자 업계의 숙련자의 실무 내에 있다. 전형적인 예시적인 방법은 유기 설포네이트 실란을 산성화된 실리카 나노입자의 수성 분산액에 첨가하는 단계, 및 유기 설포네이트 실란을 선택적으로 가열 하에 나노입자와 반응/상호작용시키는 단계를 포함한다.

본 발명에 따른 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이 실행의 특정 태양에서, 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 30:70 미만, 더 바람직하게는 20:80 미만, 더욱 더 바람직하게는 10:90 미만이다. 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 일부 태양에서, 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 20:80 내지 2:98, 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 10:90 내지 4:96에 포함된다. 일부 다른 태양에서, 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비는 특히 약 5:95이다.

본 발명에 따른 방법의 이러한 실행의 특정 태양에서, 친수성 중합체가 코팅 조성물에 포함될 경우, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 30:70 미만, 더 바람직하게는 20:80 미만, 더욱 더 바람직하게는 15:85 미만이다. 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 일부 태양에서, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 20:80 내지 2:98, 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 13:87 내지 5:95에 포함된다. 일부 다른 태양에서, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 특히 약 10:90이다.

본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행의 특정 태양에서, 전형적으로 코팅은 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 유기 설포네이트 실란을 포함한다.

본 발명에 따른 방법의 이러한 실행의 특정 태양에서, 친수성 중합체가 코팅 조성물에 포함될 경우, 전형적으로

코팅은 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함한다.

[0153] 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행에서 사용하기 위한 실리카 나노입자 코팅 조성물은 유리하게는 친수성 중합체를 포함할 수 있다.

[0154] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법이 제공되며, 본 방법은

[0155] a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화 중합체를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0156] b) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.

설포네이트화 중합체

[0158] 당업계에 일반적으로 공지된 임의의 설포네이트화 중합체가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 용어 "설포네이트화 중합체"는 본 명세서에서 설포네이트 작용기를 포함하는 임의의 중합체 물질을 나타내도록 의도된다. 바람직하게는, 중합체 물질은 유기 설포네이트 작용기를 포함한다.

[0159] 본 발명에서 사용하기에 적합한 설포네이트화 중합체는 본 발명의 설명을 고려하여 당업자에 의해 인식될 것이다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 설포네이트화 중합체는 구매가능하거나, 대안적으로 당업자에게 잘 알려진 임의의 통상적인 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 그러한 통상적인 기술의 예에는 중합체의 설포네이트화 또는 공중합 기술이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0160] 본 발명에서 사용하기에 적합한 설포네이트화 중합체는 바람직하게는 작용성 설포네이트화 중합체, 반응성 작용성 설포네이트화 중합체, 극성 설포네이트화 중합체 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 설포네이트화 중합체는 (메트)아크릴산계 설포네이트 공중합체, 카르복실산계 설포네이트 공중합체 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 더 바람직하게는 설포네이트화 중합체는 (메트)아크릴레이트/설포네이트 공중합체, 카르복실레이트/설포네이트 공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0161] 예시적인 아크릴레이트/설포네이트 공중합체에는, 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설판산 나트륨 염 (AA/AAPS)으로도 공지된, 아크릴산 및 2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설판산 나트륨 염의 공중합체; 메타크릴산 및 2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설판산 나트륨 염의 공중합체; 알킬 아크릴산 및 2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설판산 나트륨 염의 공중합체; 알킬 메타크릴산 및 2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설판산 나트륨 염의 공중합체; 아크릴산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트 (AA/AMPS)의 공중합체; 메타크릴산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트 공중합체의 공중합체 (MA/AMPS); 알킬 아크릴산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트의 공중합체; 메틸 메타크릴산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트 공중합체의 공중합체 (MMA/AMPS); 2-하이드로프로필 메타크릴산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트 공중합체의 공중합체 (HPMA/AMPS)가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용하기 위한 설포네이트화 중합체는 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설판산 나트륨 염 (AA/AAPS)이며, 이는 예를 들어 아쿠아트리트(Aquatreat) AR-546 (알코케미칼 컴퍼니(Alco Chemical Company)로부터 입수가능함)과 같은 상표명으로 구매가능하다.

[0162] 예시적인 카르복실레이트/설포네이트 공중합체에는 아큐머(Acumer) 2000 및 아큐머 2100 (다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company))과 같은 상표명으로 구매가능한 것이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에서 사용하기 위한 다른 구매가능한 카르복실레이트/설포네이트 공중합체는 맥시놀(Maxinol) C4200 (아쿠아팜 케미칼즈 프라이빗 리미티드(Aquapharm Chemicals Pvt. Limited)) 및 빈트리트(Vintreat) (비나티 오가닉스 리미티드(Vinati Organics Ltd.))와 같은 상표명으로 구매가능한 것을 포함한다.

[0163] 본 발명과 관련하여, 놀랍게도, 상기에 기술된 바와 같은 (소결된) 실리카 나노입자 코팅 충은 다양한 기재 상에 적용될 때 예기치 않은 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기 방지 및/또는 제거 효과를 제공함이 발견되었다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 이것은 설포네이트화 중합체의 존재로 인한 것으로 믿어지는데, 이는 처리된 표면에 비누 찌꺼기 및 다른 유기 오염물질에 대한 높은 반발성을, 라임스케일과 같은 경수 얼룩에 대한 매

우 낮은 점착성과 함께 부여한다. 또한 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 코팅된 기재 상에 제공된 실리카 나노입자 코팅의 연속적인 그리고 무기물적인 성질, 그리고 특히 연속 소결-결합 실리카 나노입자들 또는 실리카 나노입자 응고체의 연속 무기 네트워크의 연루는 비누 찌꺼기 및 다른 미네랄 열록, 예를 들어 라임스케일에 대하여 탁월한 반발성을 제공하는 데 참여하는 것으로 믿어진다.

[0164] 본 발명에 따른 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행에서 사용하기 위한 실리카 나노입자 코팅 조성물은 유리하게는 친수성 중합체를 추가로 포함할 수 있다.

[0165] 특정 태양에 따르면, 본 발명은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법에 관한 것으로서, 본 방법은

[0166] a) 기재를,

[0167] i. 수성의 연속 액체 상;

[0168] ii. 수성의 연속 액체 상에 분산된 산성화된 실리카 나노입자들;

[0169] iii. 바람직하게는 (메트)아크릴산계 설포네이트 공중합체 및 카르복실산계 설포네이트 공중합체의 군으로부터 선택되는 설포네이트화 중합체;

[0170] iv. 선택적으로, 친수성 중합체

[0171] 를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0172] b) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.

[0173] 바람직하게는, 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행에서 사용하기 위한 코팅 조성물은

[0174] a) 수성의 연속 액체 상;

[0175] b) 수성의 연속 액체 상에 분산된 실리카 나노입자들;

[0176] c) 바람직하게는 (메트)아크릴산계 설포네이트 공중합체 및 카르복실산계 설포네이트 공중합체의 군으로부터 선택되는 설포네이트화 중합체;

[0177] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및

[0178] e) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함한다.

[0179] 더 바람직한 태양에서, 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행에서 사용하기 위한 코팅 조성물은

[0180] a) 0.5 내지 99 중량%의 물;

[0181] b) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6 중량%의 실리카 나노입자들;

[0182] c) 바람직하게는 (메트)아크릴산계 설포네이트화 공중합체 및 카르복실산계 설포네이트화 공중합체의 군으로부터 선택되는 설포네이트화 중합체 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%;

[0183] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및

[0184] e) 선택적으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함한다.

[0185] 본 발명에 따른 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이

실행의 특정 태양에서, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 30:70 미만, 더 바람직하게는 20:80 미만, 더욱 더 바람직하게는 10:90 미만이다. 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 일부 태양에서, 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 20:80 내지 2:98, 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 10:90 내지 4:96에 포함된다. 일부 다른 태양에서, 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비는 특히 약 5:95이다.

[0186] 본 발명에 따른 방법의 이러한 실행의 특정 태양에서, 친수성 중합체가 코팅 조성물에 포함될 경우, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 30:70 미만, 더 바람직하게는 20:80 미만, 더욱 더 바람직하게는 10:90 미만이다. 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 일부 태양에서, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 20:80 내지 2:98, 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 10:90 내지 4:96에 포함된다. 일부 다른 태양에서, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 특히 약 5:95이다.

[0187] 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 이러한 실행의 특정 태양에서, 전형적으로 코팅은 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 설포네이트화 중합체를 포함한다.

[0188] 본 발명에 따른 방법의 이러한 실행의 특정 태양에서, 친수성 중합체가 코팅 조성물에 포함될 경우, 전형적으로 코팅은 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함한다.

[0189] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 기재의 표면을 처리하는 방법이 제공되며, 본 방법은

[0190] a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화 중합체를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0191] b) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.

[0192] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 기재의 표면에 친수성을 부여하는 방법이 제공되며, 본 방법은

[0193] a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화 중합체를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0194] b) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.

[0195] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 실리카 나노입자 코팅을 기재의 표면 상에 적용하는 방법이 제공되며, 본 방법은

[0196] a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화 중합체를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0197] b) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.

코팅 조성물

[0199] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기에 적합한 코팅 조성물이 제공되며, 본 코팅 조성물은

[0200] a) 수성의 연속 액체 상;

[0201] b) 수성의 연속 액체 상에 분산된 산성화된 실리카 나노입자들;

[0202] c) 설포네이트화 중합체; 및

[0203] d) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함하며,

[0204] 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설퐐산 나트륨 염인 경우, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이하다.

[0205] 바람직한 태양에서, 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지에 적합한 코

텅 조성물은

[0206] a) 수성의 연속 액체 상;

[0207] b) 수성의 연속 액체 상에 분산된 실리카 나노입자들;

[0208] c) 설포네이트화 중합체;

[0209] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 더 바람직하게는 4 미만, 더욱 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및

[0210] e) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함하며,

[0211] 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설퐤산 나트륨 염인 경우, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이하다.

[0212] 더 바람직한 태양에서, 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지에 적합한 코팅 조성물은

[0213] a) 0.5 내지 99 중량%의 물;

[0214] b) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6 중량%의 실리카 나노입자들;

[0215] c) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 설포네이트화 중합체;

[0216] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및

[0217] e) 선택적으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 폴리비닐 알코올 중합체를 포함하며,

[0218] 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설퐤산 나트륨 염인 경우, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이하다.

[0219] 본 발명에 따른 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지에 적합한 코팅 조성물의 특정 태양에서, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 30:70 미만, 더 바람직하게는 20:80 미만, 더욱 더 바람직하게는 10:90 미만이다. 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 일부 태양에서, 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 20:80 내지 2:98, 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 10:90 내지 4:96에 포함된다. 일부 다른 태양에서, 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비는 특히 약 5:95이다.

[0220] 본 발명에 따른 기재의 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지에 적합한 코팅 조성물의 특정 태양에서, 친수성 중합체가 코팅 조성물에 포함될 경우, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 30:70 미만, 더 바람직하게는 20:80 미만, 더욱 더 바람직하게는 10:90 미만이다. 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지를 위한 방법의 일부 태양에서, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 바람직하게는 20:80 내지 2:98, 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 15:85 내지 3:97, 더욱 더 바람직하게는 10:90 내지 4:96에 포함된다. 일부 다른 태양에서, 친수성 중합체 : 실리카 나노입자의 비는 특히 약 5:95이다.

[0221] 본 발명에 따른 표면으로부터의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 제거 및/또는 방지에 적합한 코팅 조성물의 특정 태양에서, 전형적으로 코팅은 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 설포네이트화 중합체를 포함한다.

[0222] 본 발명에 따른 코팅 조성물의 이러한 실행의 특정 태양에서, 친수성 중합체가 코팅 조성물에 포함될 경우, 전형적으로 코팅은 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%,

더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함한다.

[0223] 친수성 중합체

본 발명의 방법 및 코팅 조성물에서 사용하기 위한 친수성 중합체는 당업계에 일반적으로 공지된 임의의 친수성 중합체일 수 있다. 용어 "친수성 중합체"는 본 명세서에서 물에 대하여 강한 친화성을 갖는 임의의 중합체 물질을 나타내도록 의도된다. 바람직하게는, 중합체 물질은 극성 또는 하전 작용기를 포함하며, 이는 상기 중합체 물질이 물에 용해성이 되게 한다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 친수성 중합체는 본 발명의 설명을 고려하여 당업자에 의해 인식될 것이다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 친수성 중합체는 구매가능하거나, 대안적으로 당업자에게 잘 알려진 임의의 통상적인 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 바람직하게는 본 발명에서 사용하기에 적합한 친수성 중합체는 아크릴계 중합체 및 공중합체, 아민계 중합체 및 공중합체, 에테르계 중합체 및 공중합체, 스티렌계 중합체 및 공중합체, 비닐 산계 중합체 및 공중합체, 비닐 알코올계 중합체 및 공중합체 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 본 발명에서 사용하기 위한 친수성 중합체는 에테르계 중합체 및 공중합체, 비닐 알코올계 중합체 및 공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 더 바람직하게는 친수성 중합체는 폴리비닐 알코올 중합체, 폴리에틸렌 글리콜 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명과 관련하여, 본 발명에서 사용하기 위한 코팅 조성물 내에 친수성 중합체를 첨가하면, 특히 상응하는 조성물의 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 방지 및/또는 제거 성능이 향상됨이 발견되었다.

또 다른 태양에 따르면, 본 발명은 기재 및 상기 기재 상에, 상기에 기술된 바와 같은 코팅 조성물을 포함하는 코팅된 물품에 관한 것이다.

[0228] 기재

상기에 기술된 바와 같은 (소결된) 실리카 나노입자 코팅 층은 다양한 기재, 특히 규산질 기재, 유리 표면, 플라스틱 표면, 열경화성 중합체 표면, 열가소성 중합체 표면, 유기 중합체 기재, 세라믹 표면, 시멘트 표면, 석재 표면, 페인팅된 또는 클리어코팅된(clearcoated) 표면, 금속 표면, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경질 표면을 포함하는 기재 상에 적용될 때 탁월한 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 방지 및/또는 제거 효과를 제공한다.

바람직한 일 태양에서, 기재는 반투명하거나 더 바람직하게는 투명하며, 더욱 더 바람직하게는 유리 표면, 열가소성 중합체 표면, 유기 중합체 기재, 세라믹 표면, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

다른 바람직한 태양에서, 기재는 샤워 서라운드(shower surround), 샤워 캐빈(shower cabin), 욕조, 변기, 싱크(sink), 수도꼭지(faucet), 창문, 거울, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 일 태양에 따른 코팅 조성물에서 사용하기에 적합한 기재, 실리카 나노입자 또는 설포네이트화 중합체는 상기에 기술된 바와 같은 본 발명의 다른 태양에 따른 방법에서 사용되는 것과 동일하거나 상이할 수 있다.

바람직한 실행에 따르면, 코팅된 물품은 실험 섹션에 기술된 내구성 시험 방법에 따라 측정할 때, 정적 물 접촉 각(static water contact angle)이 25° 미만, 바람직하게는 20° 미만, 더 바람직하게는 15° 미만, 더욱 더 바람직하게는 12° 미만, 훨씬 더 바람직하게는 10° 미만이다.

다른 바람직한 실행에 따르면, 코팅된 물품은 실험 섹션에 기술된 습식 마모 절차에 따라 수행되는 1000회의 습식 마모 사이클을 코팅된 물품에 가한 후에, 실험 섹션에 기술된 내구성 시험 방법에 따라 측정할 때, 정적 물 접촉각이 25° 미만, 바람직하게는 20° 미만, 더 바람직하게는 15° 미만, 더욱 더 바람직하게는 10° 미만이다.

[0235] 코팅 공정

바람직하게는, 조성물은 브러시(brush), 바(bar), 룰(roll), 와이프(wipe), 커튼(curtain), 로토그라비어(rotogravure), 스프레이 또는 딥 코팅(dip coating) 기술과 같은 종래의 코팅 기술을 사용하여 물품 상에 코팅된다. 용이성 및 단순성을 위하여, 바람직한 방법은, 적합한 직포 또는 부직포 천, 스펀지 또는 폼(foam)을 사용하여 코팅 제형을 와이핑(wiping)하는 것이다. 그러한 적용 재료는 바람직하게는 내산성이며, 특성이 친수성

또는 소수성, 바람직하게는 친수성일 수 있다. 최종 두께와 생성되는 외관을 제어하는 다른 방법은 임의의 적합한 방법을 이용하여 코팅을 적용하고, 용매의 일부를 증발시킨 후, 수류로 여분의 조성물을 헹구는 한편, 기재를 여전히 완전히 또는 실질적으로 조성물로 습윤시키는 것이다.

[0237] 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물은 코팅에 있어서의 가시광 간섭 색상 변화 및/또는 탁한 외관을 피하기 위하여, 50 내지 700 나노미터(nm)로 변하는, 그리고 더 바람직하게는 500 nm 미만의 균일한 평균 두께의 기재에 적용되지만, 다른 두께가 또한 이용될 수 있다.

[0238] 최적의 평균 건조 코팅 두께는 코팅되는 특정 조성물에 의존하지만, 일반적으로 조성물의 평균 건조 두께는, (예를 들어 원자력 현미경 및/또는 표면 형상측정법(profilometry)으로부터 추정할 때) 5 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 400 nm이지만, 다른 두께가 이용될 수 있다. 이 범위를 초과하면, 건조 코팅 두께 변화는 전형적으로 광학적 간섭 효과를 야기하여, 건조된 코팅의 가시광선 훈색(무지개 효과)을 유발하며, 이는 특히 젖은 기재에서 뚜렷하다. 이 범위 미만의 건조 코팅 두께는 환경적 마찰에 노출되는 대부분의 코팅에 충분한 내구성을 부여하기에 적절하지 않을 수 있다.

[0239] 기재 표면의 코팅 후, 생성된 물품은 열, 방사선 또는 다른 경화 방법의 필요 없이 주위 온도에서 건조될 수 있다. 더 높은 온도는 건조 공정의 속도를 증가시킬 수 있지만, 이러한 온도는 실용적이지 않거나 편리하지 않으며 기재의 손상을 회피하기 위해 주의를 기울여야 한다.

[0240] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은, 액체 형태로 저장될 경우에 안정적이며, 예를 들어, 결화되거나, 불투명하게 되거나, 침전 또는 응집된 미립자를 형성하거나, 달리 유의적으로 악화되지 않는다.

[0241] 본 발명에 따른 방법 및 코팅 조성물은 향상된 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 방지 및/또는 제거 성능; 내구성; 장시간 지속되는 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기의 방지 및/또는 제거 효과; 다음번(next-time)의 세정 효과; 용이한 행굼 효과; 용이한 세정 효과; 청결 유지(stay clean) 효과; 용이한 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기 제거 효과; 내수성 내구성 효과; 수성 환경에서의 내구성의 효과; 향상된 기계적 내구성 (습식 마모 내성) 효과; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 효과를 제공하기에 적합하다.

[0242] 다른 태양에서, 본 발명은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지함에 있어서의 상기에 기술된 바와 같은 코팅 조성물의 용도에 관한 것이다. 바람직하게는 본 발명에서 사용하기 위한 표면은 전형적으로 욕실, 화장실 또는 주방, 더 바람직하게는 욕실에 위치하는 경질 표면들로부터 선택된다.

[0243] 항목 1은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법으로서, 본 방법은

[0244] a) 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0245] b) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함하며,

[0246] 산성화된 실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기로 작용화된다.

[0247] 항목 2는 실리카 나노입자들의 표면은 유기 설포네이트 작용기와 상기 실리카 나노입자들의 표면 사이의 공유 결합을 통해, 바람직하게는 공유적 실록산 결합을 통해 유기 설포네이트 작용기로 작용화되는, 항목 1의 방법이다.

[0248] 항목 3은 산성화된 실리카 나노입자들의 표면이 화학적 흡착에 의해 유기 설포네이트 작용기로 작용화되는, 항목 1의 방법이다.

[0249] 항목 4는 산성화된 실리카 나노입자들의 표면이, 상기 산성화된 실리카 나노입자들을 유기 설포네이트 실란, 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란과 (화학적으로) 반응시킴으로써 유기 설포네이트 작용기로 작용화되는, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.

[0250] 항목 5는 산성화된 실리카 나노입자들의 표면이 유기 설포네이트 실란, 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란을, 산성화된 실리카 나노입자들을 포함하는 코팅 조성물에 부가함으로써 유기 설포네이트 작용기로 작용화되는, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.

[0251] 항목 6은

[0252] a) i. 수성의 연속 액체 상;

- [0253] i.i. 수성의 연속 액체 상에 분산된 산성화된 실리카 나노입자들;
- [0254] i.iii. 유기 설포네이트 실란 - 이는 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란임 -;
- [0255] iv. 선택적으로, 친수성 중합체
- [0256] 를 포함하는 코팅 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0257] b) 선택적으로, 산성화된 실리카 나노입자들을 유기 설포네이트 실란과 (화학적으로) 반응시키는 단계;
- [0258] c) 기재를 코팅 조성물과 접촉시키는 단계;
- [0259] d) 코팅 조성물을 건조되게 하여 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함하는, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.
- [0260] 항목 7은 코팅 조성물이
- [0261] a) 수성의 연속 액체 상;
- [0262] b) 수성의 연속 액체 상에 분산된 실리카 나노입자들;
- [0263] c) 유기 설포네이트 실란, 바람직하게는 유기 설포네이트 알콕시 실란;
- [0264] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및
- [0265] e) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함하는, 항목 6의 방법이다.
- [0266] 항목 8은 코팅 조성물이
- [0267] a) 0.5 내지 99 중량%의 물;
- [0268] b) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6 중량%의 실리카 나노입자들;
- [0269] c) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 유기 설포네이트 실란;
- [0270] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및
- [0271] e) 선택적으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함하는, 항목 6 또는 항목 7 중 어느 한 항목의 방법이다.
- [0272] 항목 9는 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 비가 20:80 미만, 바람직하게는 10:90 미만이며, 더 바람직하게는 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 중량비가 3:97 내지 8:92, 더 바람직하게는 4:96 내지 6:94에 포함되고; 더욱 더 바람직하게는 유기 설포네이트 실란 : 실리카 나노입자의 중량비가 약 5:95인, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.
- [0273] 항목 10은 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한 방법으로서, 본 방법은
- [0274] a) 상기 기재를, 산성화된 실리카 나노입자들 및 설포네이트화 중합체를 포함하는 코팅 조성물과 접촉시키는 단계; 및
- [0275] b) 상기 코팅 조성물을 건조되게 하여 상기 기재 상에 (소결된) 실리카 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0276] 항목 11은 설포네이트화 중합체가 작용성 설포네이트화 중합체, 반응성 작용성 설포네이트화 중합체, 극성 설포네이트화 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 10의 방법이다. 바람직하게는, 설포네이트화 중합체는 (메트)아크릴산계 설포네이트 중합체, 카르복실산계 설포네이트

공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0277] 항목 12는 코팅 조성물이 pH가 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만인 실리카 나노입자들의 수성 분산액을 포함하는, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.

[0278] 항목 13은 코팅 조성물이 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산을, 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 더 바람직하게는 4 미만, 더욱 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양으로 포함하는, 항목 12의 방법이다.

[0279] 항목 14는 코팅 조성물이 친수성 중합체를 추가로 포함하는, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.

[0280] 항목 15는 친수성 중합체가 아크릴계 중합체 및 공중합체, 아민계 중합체 및 공중합체, 에테르계 중합체 및 공중합체, 스티렌계 중합체 및 공중합체, 비닐 산계 중합체 및 공중합체, 비닐 알코올계 중합체 및 공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 14의 방법이다. 바람직하게는, 친수성 중합체는 폴리비닐 알코올 중합체, 폴리에틸렌 글리콜 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0281] 항목 16은 코팅 조성물 중 실리카 나노입자의 농도가 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6 중량%에 포함되며; 가장 바람직하게는 코팅 조성물 중 실리카 나노입자의 농도가 약 5 중량%인, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.

[0282] 항목 17은 실리카 나노입자들의 평균 입자 직경이 40 나노미터 이하, 바람직하게는 20 나노미터 이하, 더 바람직하게는 10 나노미터 이하, 더욱 더 바람직하게는 6 나노미터 이하인, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.

[0283] 항목 18은 코팅된 기재의 행굼 또는 와이핑 단계를 추가로 포함하는, 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법이다.

[0284] 항목 19는 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기에 적합한 코팅 조성물로서, 본 코팅 조성물은

[0285] a) 수성의 연속 액체 상;

[0286] b) 상기 수성의 연속 액체 상에 분산된 산성화된 실리카 나노입자들;

[0287] c) 설포네이트화 중합체; 및

[0288] d) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함하며,

[0289] 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설퐤산 나트륨 염인 경우, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이하다.

[0290] 항목 20은

[0291] a) 수성의 연속 액체 상;

[0292] b) 수성의 연속 액체 상에 분산된 실리카 나노입자들;

[0293] c) 설포네이트화 중합체;

[0294] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및

[0295] e) 선택적으로, 친수성 중합체를 포함하며,

[0296] 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설퐤산 나트륨 염인 경우, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이한, 항목 19의 코팅 조성물이다.

[0297] 항목 21은

[0298] a) 0.5 내지 99 중량%의 물;

- [0299] b) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6 중량%의 실리카 나노입자들;
- [0300] c) 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 설포네이트화 중합체;
- [0301] d) 상기 코팅 조성물의 pH를 바람직하게는 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 더 바람직하게는 3 미만으로 유지하기에 충분한 양의, 바람직하게는 pKa가 5 미만, 더 바람직하게는 3 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0 미만인 산; 및
- [0302] e) 선택적으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.20 내지 5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 내지 1 중량%의 친수성 중합체를 포함하며,
- [0303] 설포네이트화 중합체가 폴리아크릴산-코-2-메틸-2[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판설폰산 나트륨 염인 경우, 설포네이트화 중합체 : 실리카 나노입자들의 중량비는 10:90과는 상이한, 항목 19 또는 항목 20 중 어느 한 항목의 코팅 조성물이다.
- [0304] 항목 22는 설포네이트화 중합체가 작용성 설포네이트화 중합체, 반응성 작용성 설포네이트화 중합체, 극성 설포네이트화 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 19 내지 항목 21 중 어느 한 항목에 따른 코팅 조성물이다. 바람직하게는, 설포네이트화 중합체는 (메트)아크릴산계 설포네이트 중합체, 카르복실산계 설포네이트 공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0305] 항목 23은 친수성 중합체가 아크릴계 중합체 및 공중합체, 아민계 중합체 및 공중합체, 에테르계 중합체 및 공중합체, 스티렌계 중합체 및 공중합체, 비닐 산계 중합체 및 공중합체, 비닐 알코올계 중합체 및 공중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 19 내지 항목 22 중 어느 한 항목에 따른 코팅 조성물이다. 바람직하게는, 친수성 중합체는 폴리비닐 알코올 중합체, 폴리에틸렌 글리콜 중합체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0306] 항목 24는 코팅 조성물이 실리카 나노입자들의 수성 분산액을 포함하는, 항목 19 내지 항목 23 중 어느 한 항목에 따른 코팅 조성물이다.
- [0307] 항목 25는 실리카 나노입자들의 평균 입자 직경이 40 나노미터 이하, 바람직하게는 20 나노미터 이하, 더 바람직하게는 10 나노미터 이하, 더욱 더 바람직하게는 6 나노미터 이하인, 항목 19 내지 항목 24 중 어느 한 항목에 따른 코팅 조성물이다.
- [0308] 항목 26은 기재 및 상기 기재 상에 항목 19 내지 항목 25 중 어느 한 항목에 따른 코팅 조성물을 포함하는, 코팅된 물품이다.
- [0309] 항목 27은 실험 색션에 기술된 내구성 시험 방법에 따라 측정할 때, 정적 물 접촉각이 25° 미만, 바람직하게는 20° 미만, 더 바람직하게는 15° 미만, 더욱 더 바람직하게는 12° 미만, 훨씬 더 바람직하게는 10° 미만인, 항목 26의 코팅된 물품이다.
- [0310] 항목 28은 실험 색션에 기술된 습식 마모 절차에 따라 수행되는 1000회의 습식 마모 사이클을 코팅된 물품에 가한 후에, 실험 색션에 기술된 내구성 시험 방법에 따라 측정할 때, 정적 물 접촉각이 25° 미만, 바람직하게는 20° 미만, 더 바람직하게는 15° 미만, 더욱 더 바람직하게는 10° 미만인, 항목 26 또는 항목 27 중 어느 한 항목의 코팅된 물품이다.
- [0311] 항목 29는 항목 1 내지 항목 18 중 어느 한 항목에 따른 방법 또는 항목 19 내지 항목 25 중 어느 한 항목에 따른 코팅 조성물 또는 항목 26 내지 항목 28 중 어느 한 항목에 따른 코팅된 물품으로서, 기재가 바람직하게는 규산질 기재, 유리 표면, 플라스틱 표면, 열경화성 중합체 표면, 열가소성 중합체 표면, 유기 중합체 기재, 세라믹 표면, 시멘트 표면, 석재 표면, 폐인팅된 또는 클리어코팅된 표면, 금속 표면, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경질 표면인, 방법 또는 코팅 조성물 또는 코팅된 물품이다.
- [0312] 항목 30은 기재가 반투명하거나 바람직하게는 투명하며, 바람직하게는 유리 표면, 열가소성 중합체 표면, 유기 중합체 기재, 세라믹 표면, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 29에 따른 방법 또는 코팅 조성물 또는 코팅된 물품이다.

[0313] 항목 31은 기재가 샤워 서라운드, 샤워 캐빈, 욕조, 변기, 싱크, 수도꼭지, 창문, 거울, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 29 또는 항목 30 중 어느 한 항목에 따른 방법 또는 코팅 조성물 또는 코팅된 물품이다.

[0314] 항목 32는 항목 19 내지 항목 25 중 어느 한 항목에 따른 코팅 조성물의 용도로서, 바람직하게는 전형적으로 욕실, 화장실 또는 주방, 더 바람직하게는 욕실에 위치하는 경질 표면들로부터 선택되는 기재의 표면으로부터 라임스케일 및/또는 비누 찌꺼기를 제거 및/또는 방지하기 위한, 용도이다.

실시예

[0316] 하기 비제한적 실시예들은 본 명세서에 제공된 조성물 및 방법을 추가로 예시하기 위하여 제공된다. 달리 명시되지 않는 한, 백분율은 조성물의 총 질량에 대한 중량 백분율이며 각각의 경우에 100 중량%로 합산된다.

시험 방법:

정적 물 접촉각 측정 [W.C.A.]

[0319] 정적 물 접촉각 측정을 밀리포어 코포레이션(Millipore Corporation)으로부터 획득한 탈이온수를 이용하여, 건조된 (처리된) 샘플에 대해 실시하였다. 사용한 접촉각 분석기는 VCA 옵티마(Optima) (에이에스티 프로덕츠 인크.(AST Products Inc.))로서 입수가능한 비디오 접촉각 분석기이다. 정적 접촉각은 세실 드롭(sessile drop) (1 μL)에 대해, 침착한지 30초 후에 측정한다. 보고된 값들은 4개 이상의 별개 측정치의 평균이다.

투명도 측정

[0321] 샘플을 비와이케이 가드너 헤이즈-가드 플러스(BYK Gardner Haze-Gard Plus) 기기 (비와이케이 가드너)를 이용하여 광 투과율 (T) 및 탁도 (H)에 대하여 시험한다. 명칭이 '투명 플라스틱에 대한 탁도 및 시감 투과율의 표준 시험 방법(Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance for Transparent Plastics)'인 ASTM-D 1003-00에 따라 투과율, 탁도 및 투명도 수준을 수집한다. 이 기기는 측정 중에 공기를 기준으로 한다. 광 투과율 (T) 측정치는 투과율의 백분율로서 제공된다. 탁도 (H)는 시편을 통해 보이는 물체의 콘트라스트(contrast)가 감소되게 하는 시편에 의한 광의 산란이다. 본 명세서에서 탁도는 그 방향이 입사 빔의 방향으로부터 2.5도의 특정 각도를 초과하여 벗어나도록 산란되는 투과 광의 백분율로서 제공된다. 보고된 값들은 얼룩진 코팅된 시험 패널을 얼룩진 비처리 시험 패널과 비교할 때 투과율 및 탁도의 상대적 변화의 백분율을 나타낸다.

비누 찌꺼기 제조

[0323] 파쇄한 아이보리(Ivory)TM 비누 (1.6 g)를 고온 수돗물 (192 g)에 첨가하고, 그 후 상기 혼합물을 60°C에서 30분 동안 초음파 처리한다. 후속적으로, 인공 피지 (1.2 g)를 첨가하고, 상기 혼합물을 추가 10분 동안 초음파 처리한다. 제2 용기를 고온 수돗물 (600 g), 허벌 에센스(Herbal Essence)TM 샴푸 (1.6 g), 및 허벌 에센스TM 컨디셔너 (4.0 g)로 충전시키고, 이를 15초 동안 교반시킨다. 올레산 (1.6 g)을 상기 샴푸 용액에 첨가하고, 추가 15초 동안 교반시킨다. 상기 둘 모두의 용액의 내용물을 배합하고, 추가 2시간 동안 혼합한다.

비누 찌꺼기 제거 시험

[0325] 시험 유리 패널을 세롭게 제조한 비누 찌꺼기 용액 내에 수직으로 침지시킨다. 상기 패널을 비누 찌꺼기 용액 내에 1 내지 2분 동안 둔다. 후속적으로, 상기 패널을 상기 용액에서 들어 올리고, 공기 중에서 5분 동안 건조시킨다. 상기 패널에 궁극적으로 저압 물 스트림을 이용하여 600 mL/min의 속도로 행굼 단계를 가한다. 상기 패널의 표면을 시각적으로 검사하여서, 행굼 후 잔존하는 비누 찌꺼기의 임의의 잔류물의 존재를 점검한다. 물에 의한 코팅 세정성(cleanability)을 시각적으로 검사하고, 처리된 패널의 표면 상에 잔존하는 비누 찌꺼기의 %를 기록한다.

습식 마모 절차

[0327] 습식 마모 시험을 왕복동식 마모시험기(Reciprocating Abraser) (모델 5900, 테이버 인더스트리즈(TABER INDUSTRIES)로부터 입수가능함)에서 수행한다. 습식 마모는 14.5 N의 힘 및 75 사이클/분 (1380 g의 추(weight))의 속도를 이용하여 그리고 탈이온수를 이용하여 행한다. 시험에 사용한 천은 13.5 크록미터 천 (Crockmeter cloth) (크록미터 스퀘어(Crockmeter square), 100% 면)이다.

내구성 시험

[0329] 수성 환경에서의 코팅의 내구성은 처리된 패널을 45°C의 물에 17시간 동안 침지시킴으로써 시험한다. 패널을 킴와이프(KimWipe) 티슈 (김벌리-클라크(Kimberly-Clark)로부터 입수가능함)로 와이핑 건조시키고, 실온으로 냉각시킨 후, 패널의 정적 물 접촉각 및 투과율을 측정하며, 여기서, 선택적으로, 시험 전에 패널에 먼저 습식 마모를 가한다.

시험 패널:

[0331] 유리 시험 패널을 사용한다. 이 시험을 유리의 주석면(tin-side) 반대쪽 면에서 행한다.

시험 패널의 처리

[0333] 나노실리카 입자 조성물 (실시예에서 주어진 조성물)을 탈이온수로 희석시키고, 질산을 이용하여 2 내지 3의 pH로 산성화한다. 첨가제의 수성 용액은 (고체) 첨가제를 탈이온수에 10 중량%의 농도로 분산시킴으로써 제조한다. 그 후, 첨가제의 수성 분산액을 실시예에 열거된 양으로 실리카 나노입자 분산액에 첨가한다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 코팅 분산액은 5 중량%의 고형물을 함유한다.

[0334] 시험 패널들을 두 섹션으로 나누며, 여기서, 한 섹션은 처리되지 않은 채로 있고, 다른 한 섹션은 본 발명에 따른 조성물로 또는 비교용 처리 조성물로 처리한다. 이 방법은 동일 패널에서 대조군을 제공하는데, 그 이유는 하기에 약술된 바와 같이 경수 얼룩의 생성을 위한 스프레이팅 절차가 패널마다 생성되는 얼룩의 양의 차이를 제공할 수 있기 때문이다.

[0335] 시험 패널들 중 일부의 처리는 소량 (0.5 내지 1 mL)의 처리 분산액을 1 mL의 피펫에 의해 시험 패널 상에 놓음으로써 행한다. 상기 분산액을 펴 바르고, 그 후, 패널을 킴와이프 티슈 (김벌리-클라크로부터 입수가능함)를 사용하여 와이핑 건조시킨다. 그 후, 상기 패널을 5분 이상 동안 실온에 둔다. 적당하게 적용될 때, 패널 상의 처리는 보이지 않는다.

경수 얼룩의 생성

[0337] 경수 얼룩은 수직 위치에 유지한 시험 패널 상에 하기에 언급된 용액들 중 어느 하나를 스프레이팅함으로써 생성한다.

용액 A:

[0339] 용액 A는 1%의 CaCl_2 , 0.5%의 MgCl_2 , 12%의 EtOH 및 86.5%의 탈이온수를 함유하였다.

용액 B:

[0341] 용액 B는 1.5%의 NaHCO_3 및 98.5%의 탈이온수를 함유하였다.

[0342] 용액 A를 먼저 시험 패널 상에 3회 스프레이하고, 이어서 용액 B를 스프레이한다. 그 후, 시험 패널을 실온에서 5분 동안 건조시키고, 상기 절차를 2회 반복한다. 이것에 이어서 상기 시험 샘플을, 탈이온수를 이용하여 수도꼭지 아래에서 600 mL/분의 속도로 60초 동안 헹군다. 헹굼 후, 시험 샘플을 실온에서 5분 동안 건조시킨다.

사용한 물질:

약어	조성	구입처
TEOS	테트라에톡시실란, Si(OC ₂ H ₅) ₄	알드리치(ALDRICH)
아큐미 2100	평균 분자량이 11000 인 카르복실레이트/설포네이트 공중합체.	다우(Dow)
아큐미 2000	평균 분자량이 4500 인 카르복실레이트/설포네이트 공중합체.	다우
PVA	Mn 이 31000 대지 50000 인 폴리비닐 알코올.	알드리치
PEG	평균 분자량이 460 대지 550 g/mol 인 2- 메톡시(폴리에틸렌옥시)프로필메톡시실란.	알드리치
AA-AAPS	폴리아크릴산-코-2-메틸-2-[1-옥소-2- 프로페닐]아미노]-1-프로판설푸산 나트륨 염.	알코 케미칼 컴퍼니
SO ₃ -실란	50°C 의 온도에서 16 시간 동안 메탄올 중 아황산나트륨과 (글리시독시프로필)트라이메톡시실란 - 1:1 의 몰비 - 사이의 반응에 의해 합성함.	3-
Z-실란	50°C 의 온도에서 6 시간 동안 3- (다이메틸아미노프로필)트라이메톡시 실란과 1,4-부탄 설푼 - 1:1 의 몰비 - 사이의 반응에 의해 합성한 씨비터이온성 실란.	

[0343]

실리카 나노입자

[0345] SIL-1: 날코 1115 (4 nm, 소듐 안정화됨, 물 중 10 중량%), 날코로부터 입수 가능함.

[0346] SIL-2: 날코 2326 (5 nm, 암모늄 안정화됨, 물 중 10 중량%), 날코로부터 입수 가능함.

[0347] SIL-3: 레바실 500/15 (6 nm의 입자, 물 중 15 중량%), 악조 노벨로부터 입수 가능함.

실시예:실시예 1 및 실시예 2와 비교예 C-1 및 비교예 C-2

[0350] 실시예 1 및 실시예 2에서, 표 1에 주어진 상이한 양들의 Z-실란을 함유하는 산성화된 SIL-3의 5 중량% 수성 분산액을 이용하여, 일반적인 절차에 따라 유리 시험 패널을 처리한다. 비교예 C-1은 산성화된 SIL-3의 5 중량% 수성 분산액으로 처리한 유리 시험 패널로 만드는 반면, 비교예 C-2는 Z-실란의 5 중량% 수성 분산액으로 처리한 유리 시험 패널로 만든다. 경우 얼룩을 상기에 약술한 일반적인 절차에 따라 생성한다. 시험 패널들을 그의 투명도에 대하여 평가한다. 모든 시험 결과가 표 1에 열거되어 있다.

[표 1]

예	처리 조성물	T _{부화} [%]	H _{부화} [%]
실시예 1	SIL-3/Z-실란 (95/5)	+1.6	-82
실시예 2	SIL-3/Z-실란 (90/10)	+1.1	-87
C-1	SIL-3	+0.2	-69
C-2	Z-실란	+0.9	-81

[0352]

실시예 3 및 비교예 C-3

[0354] 표 2에 나타낸 바와 같이 상이한 실리카 나노입자들 및 상이한 설포네이트화 실란을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방식으로 실시예 3 및 비교예 C-3을 만든다. 코팅 조성물의 총 고형물 함량은 5 중량%였다. 경우 얼룩을 상기에 약술한 일반적인 절차에 따라 생성한다. 시험 패널들을 그의 투명도에 대하여 평가한다. 시험 결과가 표 2에 열거되어 있다.

[0355] [표 2]

설포네이트화 실란을 갖는 실리카 나노입자의 평가

예	처리 조성물	T _{부화} [%]	H _{부화} [%]
실시 예 3	SIL-I/SO ₃ -실란 (95/5)	+0.3	-73
C-3	SIL-I	+0.2	-19

[0356]

[0357] 실시 예 4 및 실시 예 5와 비교예 C-4 및 비교예 C-5

실시 예 4 및 실시 예 5에서, 표 3에 주어진 바와 같이, 설포네이트화 실란을 포함하는 산성화된 SIL-2 조성물들 의 5 중량% 수성 분산액을 이용하여, 유리 시험 패널을 일반적인 절차에 따라 처리한다. 비누 찌꺼기 제거 성능은, 염기성 pH 조건에서라는 것을 제외하고는 실시 예 5에서와 동일한 조성물로 처리한 (C-4), 그리고 실리카 나노입자를 포함하지 않는 것을 제외하고는 TEOS를 갖는 설포네이트화 실란의 산성화 조성물로 처리한 (C-5) 유리 패널을 이용하여 평가 및 비교한다. 비누 찌꺼기 제거 데이터가 표 3에 보고되어 있다.

[0359] [표 3]

설포네이트화 실란 및 TEOS를 갖는 산성화된 나노실리카 입자의 비누 찌꺼기 제거 성능

예	처리 조성물	pH	비누 찌꺼기 제거
실시 예 4	[SIL-2/SO ₃ -실란 (90/10)] / TEOS 90/10	<7	2%의 잔류물
실시 예 5	[SIL-2/SO ₃ -실란/PEG (80/10/10)] / TEOS 90/10	<7	0 내지 2%의 잔류물
C-4	[SIL-2/SO ₃ -실란 (90/10)] / TEOS 90/10	>7	5%의 잔류물
C-5	SO ₃ -실란 / TEOS 90/10	<7	5%의 잔류물

[0360]

[0361] 실시 예 6 및 비교예 C-6

실시 예 6 및 비교예 C-6에서, 표 4에 열거된 5 중량%의 수성 분산액을 이용하여, 일반적인 절차에 따라 유리 시험 패널을 처리한다. 건조시킨 기재를 실온으로 냉각시킨 후, 및 습식 마모를 이용한 그리고 습식 마모를 이용하지 않는 습식 내구성 시험 후, 정적 물 접촉각을 측정한다. 경우 얼룩을 상기에 약술한 일반적인 절차에 따라 생성한다. 시험 패널들을 그의 투명도에 대하여 평가한다. 모든 시험 결과가 표 4에 보고되어 있다.

[0363] [표 4]

시험	실시 예 7	C6
	아큐마 2000/SIL-3 (95/5)	아큐마 2000
초기 WCA	6°	7°
WCA (17 시간/45°C 의 물)	10°	13°
WCA (17 시간/45°C 의 물 + 습식 마모 1000 회 사이클)	13°	22°
투과율 (T _{부화} [%])	+1.6	+0.1
탁도 (H _{부화} [%])	-45	-21

[0364]

[0365] 실시 예 7 내지 실시 예 13

실시 예 7 내지 실시 예 13에서, 표 4에 주어진 바와 같이 설포네이트화 중합체를 포함하는 산성화된 나노실리카 나노입자 조성물의 5 중량% 수성 분산액을 이용하여, 일반적인 절차에 따라 유리 시험 패널을 처리한다. 경우 얼룩을 상기에 약술한 일반적인 절차에 따라 생성한다. 시험 패널들을 그의 투명도에 대하여 평가한다. 모든 시험 결과가 표 5에 열거되어 있다.

[0367]

[표 5]

예	처리 조성물	T [mPa] [%]	H [mPa] [%]
실시 예 7	SIL-3/아-큐-머 2100 (95/5)	+0.6	-88
실시 예 8	SIL-1/아-큐-머 2100 (90/10)	+0.4	-28
실시 예 9	SIL-2/아-큐-머 2100 (90/10)	+0	-32
실시 예 10	SIL-2/아-큐-머 2100/PVA (90/5/5)	+0.4	-95
실시 예 11	SIL-1/AA-AAPS (90/10)	+0.3	-84
실시 예 12	SIL-2/AA-AAPS (90/10)	-0.1	-32
실시 예 13	SIL-2/AA-AAPS/PVA (90/5/5)	+0.7	-85

[0368]