



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월19일

(11) 등록번호 10-1738176

(24) 등록일자 2017년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 75/04 (2006.01) C08J 3/215 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01) C08K 9/08 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7025294

(22) 출원일자(국제) 2010년03월16일

심사청구일자 2015년01월22일

(85) 번역문제출일자 2011년10월26일

(65) 공개번호 10-2012-0004476

(43) 공개일자 2012년01월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/027452

(87) 국제공개번호 WO 2010/114700

국제공개일자 2010년10월07일

(30) 우선권주장

61/164,986 2009년03월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2877520 B2*

JP2001106791 A*

WO2008028640 A2

EP00823450 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

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

(72) 발명자

정 나이용

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

장 위판

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

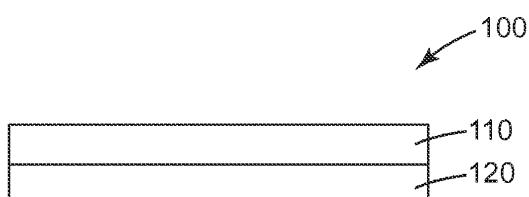
전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 코팅 조성물 및 그 제조 및 사용 방법

(57) 요약

조성물은 수성 연속 액체상 및 수성 연속 액체상에 분산된 코어-쉘 입자를 포함한다. 각각의 코어-쉘 입자는 중합체 코어를 포함하고, 중합체 코어는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자로 본질적으로 이루어지는 쉘에 의해 둘러싸이고, 비다공성 구형 실리카 입자는 체적 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하이다. 기재를 코팅하기 위해 조성물을 제조 및 사용하는 방법 또한 개시된다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

리들 저스틴 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

요르크기티스 엘라인 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

레가트 미셸 엘

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

수성 연속 액체상; 및

수성 연속 액체상에 분산된 코어-쉘 입자를 포함하며,

각각의 코어-쉘 입자는 중합체 코어를 포함하고, 중합체 코어는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자로 본질적으로 이루어지는 쉘에 의해 둘러싸이고, 비다공성 구형 실리카 입자는 체적 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하이고, pH 값이 5 미만인 조성물.

청구항 2

비다공성 구형 실리카 입자를 포함하는 제1 수성 분산물과 중합체 입자를 포함하는 제2 수성 분산물을 조합하여 pH 값이 7보다 큰 알칼리 분산물을 제공하는 단계; 및

알칼리 분산물을 점진적으로 산성화시켜 중합체 입자의 주요 부분이 코어-쉘 입자로 전환되어 코어-쉘 입자 분산물을 제공하도록 하는 단계를 포함하며,

각각의 코어-쉘 입자는 중합체 코어를 포함하고, 중합체 코어는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자로 본질적으로 이루어진 쉘에 의해 둘러싸이고, 비다공성 구형 실리카 입자의 체적 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하이고, 코어-쉘 입자 분산물의 pH 값이 5 미만인 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 넓게는 기재의 코팅에 유용한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용이한 세정, 얼룩 방지, 오래 지속되는 성능, 비누 찌꺼기(soap scum) 침착 억제, 등 중 하나 이상과 같은 바람직한 특성을 가진 유익한 보호층을 제공하기 위하여 기재에 적용될 수 있는 조성물을 개발하기 위해 많은 노력이 있어 왔다. 그러한 응용을 위해 개발된 많은 조성물은 환경 문제를 제공하고/하거나 복잡한 적용 공정에 관련될 수 있는 물질(예를 들어, 휘발성 유기 용매)에 의존한다. 또한, 부적절한 저장 수명에 관련된 문제점들이 그러한 조성물의 제품 개발자를 계속 방해한다.

[0003] 따라서, 많은 제품의 경우, 원하는 성능 특성, 물질의 환경 친화성, 만족스러운 저장 수명, 및 상대적으로 숙련되지 않은 사용자에 의한 사용의 용이성 사이에서 특성의 균형이 전형적으로 문제된다.

[0004] 오염 및 얼룩 축적으로부터 오래 지속되는 보호를 제공하기 위해 기재(예를 들어, 욕실 고정구 또는 창문)에 코팅될 수 있는 저장-안정성의 환경 친화적인 조성물들에 대한 필요가 남아 있으며, 만일 그들이 상대적으로 덜 숙련된 사용자에 의해 쉽게 취급될 수 있다면 특히 그러하다.

발명의 내용

[0005] 일 태양에서, 본 발명은

[0006] 수성 연속 액체상; 및

[0007] 수성 연속 액체상에 분산된 코어-쉘 입자를 포함하는 조성물을 제공하는데, 각각의 코어-쉘 입자는 중합체 코어를 포함하고, 중합체 코어는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자로 본질적으로 이루어지는 쉘에 의해 둘러싸이고, 비다공성 구형 실리카 입자는 체적 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하이다. 일부 실시 형태에서, 중합체 코어는 적어도 하나의 중합체를 포함하며, 조성물 내의 비다공성 구형 실리카 입자의 총량 대조성물 내의 적어도 하나의 중합체의 총량의 중량비는 85:15 내지 95:5의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 조성물은 계면활성제를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 코어는 폴리우레탄 세그먼트를 포함할 수 있는 필름-형성 열가소성 중합체를 포함한다.

[0008] 일부 실시 형태에서, 전술한 조성물의 pH 값은 5 미만이다. 일부 실시 형태에서, 전술한 조성물에는 침상 실리카 입자가 없다.

[0009] 다른 태양에서, 본 발명은 기재 표면에 조성물을 적용하는 단계 및 조성물을 적어도 부분적으로 건조시키는 단계를 포함하는 용품의 제조 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 표면은 유리, 금속, 섬유유리, 또는 세라믹 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 기재는 샤워 서라운드(shower surround), 욕조, 변기, 싱크

대, 수도꼭지, 창문, 및 거울로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 기재는 폐인팅된 표면 또는 클리어코트(clearcoat) 표면을 포함한다.

[0010] 또 다른 태양에서, 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조된 용품을 제공한다.

[0011] 또 다른 태양에서, 본 발명은

[0012] 비다공성 구형 실리카 입자를 포함하는 제1 수성 분산물 및 중합체 입자를 포함하는 제2 수성 분산물을 조합하여 pH 값이 7보다 큰 알칼리 분산물을 제공하는 단계; 및

[0013] 알칼리 분산물을 점진적으로 산성화시켜 중합체 입자의 주요 부분이 코어-쉘 입자로 전환되어 코어-쉘 입자 분산물을 제공하도록 하는 단계를 포함하는 방법을 제공하는데, 각각의 코어-쉘 입자는 중합체 코어를 포함하고, 중합체 코어는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자로 본질적으로 이루어지는 쉘에 의해 둘러싸이고, 비다공성 구형 실리카 입자는 체적 평균 입자 직경이 60 나노미터 이하이다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 조성물을 양성자화 양이온 교환 수지와 접촉시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0014] 일부 실시 형태에서, 코어-쉘 입자 분산물은 코어-쉘 입자 분산물의 총 중량을 기준으로 침상 실리카 입자 0.1 중량% 미만을 함유한다. 전술한 방법의 일부 실시 형태에서, 코어-쉘 입자 분산물에는 침상 실리카 입자가 없다.

[0015] 유리하게는, 본 발명에 따른 조성물은 단단한 표면을 가진 통상의 기재, 예를 들어, 가정 또는 사무실 내에서 또는 그 주변에서 발견될 수 있는 것들에 적용될 때 얼룩 미네럴 및 비누 침착물로부터 오래 지속되는 유용한 보호 수준을 제공한다. 더욱이, 조성물은 휘발성 유기 용매를 거의 또는 전혀 함유하지 않도록 조제될 수 있으며, 전형적으로는 적용하기 용이하며, 연장된 저장 안정성을 나타낼 수 있다.

[0016] 본 출원에서,

[0017] 용어 "폴리우레탄"은 적어도 하나의 폴리우레탄 세그먼트를 가진 임의의 중합체 물질을 포함하며;

[0018] 용어 "폴리우레탄 세그먼트"는 유기 기에 의해 연결된 적어도 두 개의 우레탄 및/또는 우레아 기를 말한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 예시적인 용품의 개략적인 단면도.

도 2는 실시예 112의 조성물의 현미경사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명에 따른 조성물은 수성 연속 액체상, 및 실리카 입자 쉘이 위에 있는 분산된 유기 중합체 입자를 포함하며, 여기서 실리카 입자의 평균 입자 크기는 60 nm 이하이다.

[0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "쉘"은 중합체 코어의 표면 상에 배치되며 그 표면을 덮는 (예를 들어, 조밀하게 덮는) 비다공성 구형 실리카 입자의 조립체를 말한다. 비다공성 구형 실리카 입자는 선택적으로 서로 공유 결합될 수 있다.

[0022] 수성 연속 액체상은 적어도 5 중량%의 물을 포함하며, 예를 들어, 수성 연속 액체상은 적어도 50, 60, 70, 80, 또는 90 중량%의 물, 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 수성 연속 액체상에는 바람직하게는 유기 용매, 특히 휘발성 유기 용매가 본질적으로 없는 한편 (즉, 수성 연속 액체상의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만을 함유하는 한편), 원한다면 유기 용매는 선택적으로 소량으로 포함될 수 있다. 만일 존재한다면, 유기 용매는 바람직하게는 그가 사용되는 양에서 수-흔화성이거나, 또는 적어도 수용성이어야 하지만, 이는 필요조건이 아니다. 유기 용매의 예에는 아세톤 및 저분자량 에테르 및/또는 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올, 글리세린, 에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르, 다이에틸렌 또는 다이프로필렌 글리콜 메틸 또는 에틸 에테르, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르, 및 트라이에틸렌 또는 트라이프로필렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르, n-부탄올, 아이소부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 및 메틸 아세테이트가 포함된다.

[0023] 탁도(haze)를 최소화하기 위하여, 비다공성 구형 실리카 입자는 체적 평균 입자 직경(즉, D_{50})이 60 나노미터(nm) 이하이다. 바람직하게는, 비다공성 구형 실리카 입자는 체적 평균 입자 직경이 2 내지 60 nm 범위, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 nm 범위, 그리고 더욱 더 바람직하게는 2 내지 10 nm 범위이다. 실리카 입자

는 상기 60 nm 체적 평균 입자 직경과 일치하는 임의의 입자 크기 분포를 가질 수 있으며, 예를 들어, 입자 크기 분포는 모노모달(monomodal) 또는 폴리모달(polymodal)일 수 있다.

[0024] 수성 매질(졸) 내의 비다공성 구형 실리카 입자는 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 예를 들어 물 중의 실리카 졸 또는 수성 알코올 용액으로서 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Co.) (미국 렐라웨어주 월밍턴 소재)로부터의 상표명 루독스(LUDOX), 미국 매사추세츠주 애쉬랜드 소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.)로부터의 상표명 니아콜(NYACOL), 또는 미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터의 상표명 날코(NALCO)로 구매가능하다. 체적 평균 입자 크기가 5 nm이고 pH가 10.5이며 공칭 고형물 함량이 15 중량%인 한 가지 유용한 실리카 졸은 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 2326으로 입수가능하다. 다른 유용한 구매가능한 실리카 졸에는 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 1115 및 날코 1130으로, 미국 뉴욕 유티카 소재의 레멧 코포레이션(Remet Corp.)으로부터 레마졸(REMASOL) SP30으로, 그리고 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 루독스 SM으로 입수가능한 것들이 포함된다.

[0025] 비수성 구형 실리카 졸은 액체상이 유기 용매인 구형 실리카 졸 분산물이다. 전형적으로, 실리카 졸은 그 액체상이 연속 액체상의 나머지 성분과 상용성이도록 선택된다. 전형적으로, 소듐-안정화 비다공성 구형 실리카 입자는 에탄올과 같은 유기 용매로 희석하기 전에 먼저 산성화되어야 하는데, 이는 산성화 전의 희석이 열등하거나 불균일한 코팅을 생성할 수 있기 때문이다. 일반적으로 암모늄-안정화 실리카 나노입자는 임의의 순서로 희석 및 산성화될 수 있다.

[0026] 중합체 코어는 임의의 중합체, 전형적으로는 라텍스로 제조될 수 있는, 보다 전형적으로는 알칼리 pH 안정성 라텍스로 제조될 수 있는 것을 포함할 수 있다. 예시적인 중합체에는 아크릴 중합체, 스티렌 중합체, 비닐 아세테이트-에틸렌 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 스티렌-부타다이엔 고무, 폴리우레탄(우레탄-아크릴 중합체 포함), 폴리에스테르, 및 폴리아미드가 포함된다. 바람직하게는, 중합체는 필름-형성 중합체이다. 중합체는 열경화성 또는 열가소성일 수 있다. 바람직하게는, 중합체는 (전형적으로 폴리우레탄 및 폴리아크릴 세그먼트를 갖는) 폴리우레탄 또는 우레탄-아크릴 중합체의 경우에서와 같이 폴리우레탄 세그먼트를 포함한다. 적합한 중합체 라텍스 및 그 제조 방법이 본 기술 분야에 널리 알려져 있으며, 다수가 구매가능하다.

[0027] 구매가능한 중합체 라텍스의 예에는 미국 매사추세츠주 월밍턴 소재의 디에스엠 네오레진스, 인크.(DSM NeoResins, Inc.)로부터 네오레즈(NEOREZ) R-960, 네오레즈 R-967, 네오레즈 R-9036, 및 네오레즈 R-9699로서 입수가능한 그 수성 지방족 폴리우레탄 에멀젼; 미국 위스콘신주 머튼 소재의 에센셜 인더스트리즈, 인크.(Essential Industries, Inc.)로부터 에센셜(ESSENTIAL) CC4520, 에센셜 CC4560, 에센셜 R4100, 및 에센셜 R4188로서 입수가능한 수성 음이온성 폴리우레탄 분산물; 미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리졸, 인크.(Lubrizol, Inc.)로부터 산큐어(SANCURE) 843, 산큐어 898, 및 산큐어 12929로서 입수가능한 폴리에스테르 폴리우레탄 분산물; 루브리졸, 인크.로부터 투르보셋(TURBOSET) 2025로서 입수가능한 수성 지방족 자기-가교결합 폴리우레탄 분산물; 및 미국 펜실베니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼 사이언스, 엘엘씨(Bayer Material Science, LLC)로부터 베이하이드롤(BAYHYDROL) PR240으로 입수가능한 수성 음이온성이고 무공용매의 지방족 자기-가교결합 폴리우레탄 분산물이 포함된다.

[0028] 중합체의 조합이 중합체 코어 내에 포함될 수 있다. 예를 들어, 개별 중합체 코어는 둘 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 또한, 조성물은 두 가지 유형의 중합체 코어를 함유할 수 있으며, 각각은, 예를 들어 아크릴 라텍스와 폴리우레탄 라텍스를 혼합하여 얻어지는 것과 같이, 상이한 유형의 중합체를 포함한다. 전형적으로, 중합체 라텍스 내의 입자는 실질적으로 형상이 구형이다. 전형적으로, 중합체 코어는 하나 이상의 수불용성 중합체를 포함하지만, 이는 필요조건은 아니다.

[0029] 유용한 중합체 입자 크기는 라텍스 및 다른 분산물 또는 에멀젼의 전형적인 크기를 포함한다. 전형적인 중합체 입자 크기는 약 0.01 마이크로미터 내지 100 마이크로미터 범위, 바람직하게는 0.01 내지 0.2 마이크로미터 범위이지만, 이것은 필요조건은 아니다.

[0030] 코어-쉘 입자는 전형적으로 알칼리 pH 안정성 중합체 입자 분산물 및 알칼리 구형 실리카 졸로부터 제조될 수 있다. 전형적으로, 그러한 중합체 입자 분산물은 5 이하의 pH 값으로 산성화될 경우 불안정해진다. 따라서, 수성 중합체 입자 분산물에 알칼리 비다공성 구형 실리카 졸을 첨가함으로써, 산성화로, 낮은 pH 값에서 안정한 코어-쉘 입자가 생성될 것으로 예상되지는 않는다.

[0031] 쉘 형성을 이루기 위해, 비다공성 구형 실리카 입자는 전형적으로 중합체 코어보다 작아야 하지만, 이는 필요조건은 아니다. 예를 들어, 중합체 입자의 체적 평균 입자 직경(D50)은 구형 실리카 입자의 체적 평균 입자 직경

(D50)보다 적어도 3배 더 큰 정도일 수 있다. 보다 전형적으로, 중합체 입자의 체적 평균 입자 직경은 구형 실리카 입자의 체적 평균 입자 직경의 적어도 5배, 적어도 10배, 또는 심지어 적어도 50배 더 큰 정도이어야 한다. 전형적인 중합체 입자 크기의 경우, 비다공성 구형 실리카 입자 대 하나 이상의 중합체 입자의 중량비는 30:70 내지 97:3, 바람직하게는 80:20 내지 95:5, 그리고 더욱 바람직하게는 85:15 내지 95:5 범위이다.

[0032] 이론에 구애되는 것을 원하지 않고, 수성 액체 비히클 내의 중합체 입자(예를 들어, 라텍스 입자)와 비다공성 구형 실리카 입자의 그러한 분산물의 점진적 산성화 동안, 비다공성 구형 실리카 입자는 중합체 라텍스 입자의 표면 상에 침착하여, 결국에는 분산물을 안정화시키고 중합체 입자의 응집 및 침전을 감소시키거나 방지하는 역할을 하는 쉘(전형적으로 구형 실리카 입자의 적어도 단층(monolayer))을 형성하기에 충분한 양으로 되는 것이라고 믿어진다. 또한 pH를 상승시키기 위해 염기 첨가시, 비다공성 구형 실리카 입자는 중합체 라텍스 입자로부터 해리되어 두 가지 유형의 입자의 혼합물을 재생하는 것으로 더욱 믿어진다.

[0033] 각각의 코어-쉘 입자는 중합체 코어를 포함하는데, 중합체 코어는 중합체 코어 상에 배치된 비다공성 구형 실리카 입자로 본질적으로 이루어지는 쉘에 의해 둘러싸인다. 따라서, 쉘에는 다른 미립자 물질이 실질적으로 없으며, 특히 침상 실리카 입자가 없다.

[0034] 또한, 코팅을 촉진하기 위하여, 본 발명에 따른 코팅 조성물은 바람직하게는 pH가 5 미만, 더욱 바람직하게는 4 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 3 미만이다. 취급을 용이하게 하기 위하여, 코팅 조성물은 pH가 바람직하게는 적어도 1, 더욱 바람직하게는 적어도 2이다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 산성 민감성 기재에 관련된 경우, pH를 약 5 내지 약 7.5의 값으로 조정하는 것이 바람직할 수 있으나, 이것은 코어-쉘 입자 구조를 파괴하는 경향이 있을 수 있다.

[0035] 조성물은 pK_a 가 5 미만, 바람직하게는 2.5 미만, 그리고 더욱 바람직하게는 1 미만인 산을 이용하여 원하는 pH 수준으로 산성화될 수 있다. 유용한 산에는 유기산 및 무기산, 예를 들어, 옥살산, 시트르산, 벤조산, 아세트산, 메톡시아세트산, 포름산, 프로피온산, 벤젠설폰산, H_2SO_3 , H_3PO_4 , HCl , HBr , HI , $HBrO_3$, HNO_3 , $HCIO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , CF_3CO_2H , 및 CH_3OSO_3H 가 포함된다. 바람직한 산에는 HCl , H_2SO_4 , 및 H_3PO_4 가 포함된다. 유기 산과 무기산의 조합 또한 사용될 수 있다. pK_a 가 5보다 큰 약산을 이용하면 투과성, 세정성 및/또는 내구성과 같은 바람직한 특성을 가진 균일한 코팅을 야기하지 않을 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 조성물은 선택적으로 적어도 하나의 계면활성제를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 용어 "계면활성제"는, 조성물의 표면 장력을 감소시킬 수 있는, 동일한 문자 상에 친수성(극성) 및 소수성(비극성) 세그먼트를 가진 분자를 기술한다. 유용한 계면활성제의 예에는 음이온성 계면활성제, 예를 들어, 소듐 도데실 벤젠설포네이트, 소듐 설포석신산의 다이옥틸 에스테르, 폴리에톡실화 알킬(C12) 에테르 설페이트, 암모늄 염, 및 지방족 황산수소염의 염; 양이온성 계면활성제, 예를 들어, 알킬다이메틸벤질암모늄 클로라이드 및 다이-탈로우다이메틸암모늄 클로라이드; 비이온성 계면활성제, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜의 블록 공중합체, 폴리옥시에틸렌 (7) 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 (9) 라우릴 에테르, 및 폴리옥시에틸렌 (18) 라우릴 에테르; 및 양쪽성 계면활성제, 예를 들어, N-코코-아미노프로파온산이 포함된다. 실리콘 및 불소화합물계 계면활성제, 예를 들어, 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 플루오라드(FLUORAD)로 입수가능한 것들이 또한 사용될 수 있다. 만일 존재한다면, 계면활성제의 양은 전형적으로 조성물의 약 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 조성물의 약 0.003 내지 약 0.05 중량%의 양이다.

[0037] 조성물은 또한 선택적으로 항미생물제를 함유할 수 있다. 많은 항미생물제가 구매가능하다. 예에는 미국 펜실 베니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm and Haas Co.)로부터 입수가능한 카톤(Kathon) CG 또는 LX로 입수가능한 것들; 1,3-다이메틸올-5,5-다이메틸하이단토인; 2-페녹시에탄올; 메틸-p-하이드록시벤조에이트; 프로필-p-하이드록시벤조에이트; 알킬다이메틸벤질암모늄 클로라이드; 및 벤즈아이소티아졸리논이 포함된다.

[0038] 본 발명에 따른 조성물은 임의의 적합한 혼합 기술에 의해 제조될 수 있다. 한 가지 유용한 기술은 알칼리 중합체 라텍스를 적절한 입자 크기의 알칼리 구형 실리카 줄과 조합한 후, pH를 최종 원하는 수준으로 조정하는 것을 포함한다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 조성물에는 비구형 실리카 입자, 다공성 실리카 입자, 및 첨가된 가교결합제(예를 들어, 폴리아지리딘 또는 오르토실리케이트)를 비롯한 다양한 불순물이 없다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 0.1 중량% 미만 또는 0.01 중량% 미만의 침상 실리카 입자를 함유할 수 있으며, 원한다면, 침상 실리카 입자가 없을

수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 기재 코팅에 유용하다. 이제 도 1을 참고하면, 용품(100)은 총(110)이 위에 배치된 기재(120)를 포함한다. 총(110)은 본 발명에 따른 조성물을 기재 표면에 적용하고 조성물로부터 수성 연속 액체상을 적어도 부분적으로 제거함으로써 형성된다.

[0041] 적합한 기재에는, 예를 들어 유리(예를 들어, 창문(건축물 창문 및 모터 차량 창문 포함) 및 광학 요소, 예를 들어, 렌즈 및 거울), 세라믹(예를 들어, 세라믹 타일), 시멘트, 석재, 페인팅되고/되거나 클리어코팅된 표면(예를 들어, 자동차 또는 트럭 몸체 또는 마감 패널(closure panels), 보트 표면, 모터사이클 부품, 트럭 트랙터, 스노우모빌, 제트스키, 오프로드 차량, 및 트랙터 트레일러), 가정용 기기, 감압 접착제로 배킹된 플라스틱 보호 필름, 금속(예를 들어, 건축물 기둥, 배관 고정구), 섬유유리, 열경화성 중합체, 시트 성형 배합물, 열가소성 물질(예를 들어, 폴리카보네이트, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아미드, 폐놀 수지, 셀룰로오스 다이아세테이트, 셀룰로오스 트라이아세테이트, 폴리스티렌, 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체), 및 그 조합이 포함된다. 추가의 예시적인 기재에는 육조, 변기, 싱크대, 수도꼭지, 거울, 창문이 포함된다.

[0042] 본 발명에 따른 조성물은 페인팅되거나 클리어코팅된 표면을 가진 자동차 패널의 코팅에 특히 유용하며, 예를 들어, 그 예에는 폴리아크릴-폴리올-폴리아이소시아네이트 조성물(예를 들어, 미국 특허 제5,286,782호(램(Lamb), 등)에 설명됨); 하이드록시 작용성 아크릴-폴리올-폴리아이소시아네이트 조성물(예를 들어, 미국 특허 제5,354,797호(앤더슨(Anderson) 등)에 설명됨); 폴리아이소시아네이트-카보네이트 멜라민 조성물(예를 들어, 미국 특허 제6,544,593호(나가타(Nagata) 등)에 설명됨); 고 고형물 폴리실록산 조성물(예를 들어, 미국 특허 제6,428,898호(바르소티(Barsotti) 등)에 설명됨)이 포함된다. 클리어코트는 보호 및/또는 광택을 향상시키기 위해 페인트층 위에 적용되는 투명한 보호 코팅(전형적으로 유기 중합체를 포함하는 가교결합된 코팅)이다. 클리어코트의 예에는 미국 웬실베니아주 피츠버그 소재의 피피지 인더스트리즈(PPG Industries)로부터 세라미클리어(CERAMICLEAR)로 입수가능한 것, 및 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가능한 우레탄 아크릴레이트 클리어코트인 RK8014가 포함된다.

[0043] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물은, 기재 상에 코팅되어 적어도 부분적으로 건조될 경우, 먼지 및 기타 오염물의 축적이 감소되는 경향에 의해 개선된 세정성을 제공한다. "세정할 수 있는"은, 본 발명에 따른 조성물이, 건조 및 경화된 경우에, 흐르는 물 또는 물 스프레이와의 접촉에 의해 세정되어 덮인 오염물을 용이하게 축출함으로써 오염물의 실질적인 부분을 코팅으로부터 제거하기가 더 용이한 코팅을 제공함을 의미한다. 물 시팅(water sheeting) 효과는 도로 스프레이(road spray), 눈, 진창 흙(slush dirt), 비누 찌꺼기, 및 빗물과 린스 물 내의 얼룩 미네랄이 실질적으로 기재 표면에서 시트 형상으로 되면서 제거되도록 하여, 물이 건조된 후 침착되는 오염물의 양과 국소화된 농도를 상당히 감소시킨다.

[0044] 일부 실시 형태에서 조성물은 극히, 마모 및 용매와 같은 원인에 의한 손상으로부터 기재를 보호하는 것을 돋는 내마모충을 제공한다.

[0045] 바람직하게는, 브러쉬(brush), 바(bar), 롤(roll), 와이프(wipe), 커튼(curtain), 로토그라비어(rotogravure), 스프레이 또는 침지 코팅 기술과 같은 종래의 코팅 기술을 사용하여 조성물을 물품에 코팅한다. 용이성 및 단순성을 위하여, 바람직한 방법은, 적합한 직포 또는 부직포 천, 스펀지 또는 폼(foam)을 사용하여 코팅 계형을 와이핑하는 것이다. 그러한 적용 재료는 바람직하게는 내산성이며 특성이 친수성 또는 소수성이며, 바람직하게는 친수성이다. 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.

[0046] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 코팅에서 가시적인 간접 색상 변화를 피하기 위하여, 0.5 내지 50 마이크로미터, 그리고 더욱 바람직하게는 1 내지 10 마이크로미터로 변하는 균일한 평균 습윤 두께로 기재에 적용되지만, 다른 두께도 또한 사용될 수 있다.

[0047] 최적의 평균 건조 코팅 두께는 코팅되는 특정 조성물에 의존하지만, 일반적으로 조성물 코팅 두께의 평균 두께는, 예를 들어 원자력 현미경 및/또는 표면 형상측정법(profilometry)으로부터 추정할 때, 0.05 내지 5 마이크로미터, 바람직하게는 0.05 내지 1 마이크로미터이다. 이 범위를 초과하면, 건조 코팅 두께 변화는 전형적으로 광학적 간접 효과를 야기하여, 건조된 코팅의 가시광선 훈색(무지개 효과)을 유발하며, 이는 특히 짙은 기재에서 뚜렷하다. 이 범위 미만의 건조 코팅 두께는 환경적 마멸에 노출되는 대부분의 코팅에 충분한 내구성을 부

여하기에 적절하지 않을 수 있다.

[0048] 기재 표면의 코팅 후, 생성된 용품은 전형적으로 고온 열, 방사선 또는 다른 경화 방법의 필요없이 주위 온도 또는 따뜻한 온도에서 건조된다. 더 높은 온도는 건조 공정의 속도를 증가시킬 수 있지만, 이러한 온도는 통상적으로 실용적이거나 편리하지 않으며 기재의 손상을 피하기 위해 주의를 기울여야 한다.

[0049] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은, 액체 형태로 저장될 경우에 안정적이며, 예를 들어, 결화되거나, 불투명하게 되거나, 침전 또는 응집된 미립자를 형성하거나, 또는 달리 유의적으로 악화되지 않는다.

[0050] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

실시예

[0052] 달리 언급되지 않으면, 실시예 및 명세서의 나머지에서 모든 부, 백분율, 비, 등은 중량 기준이다. 실시예에서 기록된 모든 접촉각은 도(degree)로 기록된 정적 접촉각이다.

[0053] 이하의 약어는 실시예에서 사용된다.

[0054] NPS1: 미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 2326으로 입수가능한, 16.2% 고형물(공청 15% 고형물) 수성 콜로이드 구형 실리카 분산물;

[0055] NPS2: 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 1115로 입수가능한 16.5% 고형물(공청 15% 고형물) 수성 콜로이드 구형 실리카 분산물;

[0056] NPS3: 날코 케미칼 컴퍼니로부터 날코 1050으로 입수가능한 50% 고형물 수성 콜로이드 구형 실리카 분산물;

[0057] NPS4: 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 니산 케미칼 아메리카 코포레이션(Nissan Chemical America Corporation)으로부터 ST-UP로 입수가능한, 20% 고형물 수성 콜로이드 비구형 실리카 분산물;

[0058] NPS5: 니산 케미칼 아메리카 코포레이션으로부터 ST-PS-S로 입수가능한 20% 고형물 수성 콜로이드 비구형 실리카 분산물;

[0059] NPS6: 니산 케미칼 아메리카 코포레이션으로부터 ST-PS-M으로 입수가능한 20% 고형물 수성 콜로이드 비구형 실리카 분산물;

[0060] PU1: 미국 매사추세츠주 월밍턴 소재의 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오레즈 R-960으로 입수가능한, 33% 고형물 수성 지방족 폴리우레탄 에멀젼;

[0061] PU2: 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오레즈 R-967로 입수가능한, 40% 고형물 수성 지방족 폴리우레탄 에멀젼;

[0062] PU3: 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오레즈 R-9036으로 입수가능한, 40% 고형물 수성 지방족 폴리우레탄 에멀젼;

[0063] PU4: 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오레즈 R-9699로 입수가능한, 40% 고형물 수성 지방족 폴리우레탄 에멀젼;

[0064] PU5: 미국 위스콘신주 머튼 소재의 에센셜 인더스트리즈, 인크.로부터 에센셜 CC4520으로 입수가능한, 35% 고형물 수성 음이온성 폴리우레탄 분산물;

[0065] PU6: 에센셜 인더스트리즈, 인크.로부터 에센셜 CC4560으로 입수가능한, 32% 고형물 수성 음이온성 폴리우레탄 분산물;

[0066] PU7: 에센셜 인더스트리즈, 인크.로부터 에센셜 R4100으로 입수가능한, 33% 고형물 수성 음이온성 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄 분산물;

[0067] PU8: 에센셜 인더스트리즈, 인크.로부터 에센셜 R4188로 입수가능한, 38% 고형물 수성 음이온성 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄 분산물;

[0068] PU9: 미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 루브리콜, 인크.로부터 산큐어 843으로 입수가능한, 32% 고형물 수성 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄 분산물;

- [0069] PU10: 루브리졸, 인크.로부터 산큐어 898로 입수 가능한, 32% 고형물 수성 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄 분산물;
- [0070] PU11: 루브리졸, 인크.로부터 산큐어 12929로 입수 가능한, 40% 고형물 수성 지방족 폴리에스테르 폴리우레탄 분산물;
- [0071] PU12: 루브리졸, 인크.로부터 투르보셋 2025로 입수 가능한, 36% 고형물 수성 지방족 자기-가교결합 폴리우레탄 분산물;
- [0072] PU13: 미국 웬실베니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼 사이언스, 엘엘씨로부터 베이하이드를 PR240으로 입수 가능한, 40% 고형물 수성 음이온성이고 무공용매의 지방족 자기-가교결합 폴리우레탄 분산물;
- [0073] PU14: 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오레즈 R-2180으로 입수 가능한, 35% 고형물 수성 지방족 폴리우레탄 에멀젼;
- [0074] PA1: 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오크릴(NEOCRYL) A-633으로 입수 가능한, 42% 고형물 수성 지방족 아크릴산 에멀젼;
- [0075] PA2: 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오크릴 A-655로 입수 가능한, 44% 고형물 수성 지방족 아크릴산 에멀젼;
- [0076] PA3: 디에스엠 네오레진스, 인크.로부터 네오크릴 XK-90으로 입수 가능한, 45% 고형물 수성 지방족 아크릴산 에멀젼;
- [0077] PS1: 10.1% 고형물 수성 폴리스티렌 에멀젼;
- [0078] HC1: 염산, 달리 언급되지 않으면 36.5 - 38.0%;
- [0079] OA: 옥살산
- [0080] TP1: 하기 코팅을 가진 알루미늄 시험 패널: 코르맥스(CORMAX) 6EP e-코트, 708DM730 프라이머, 648DN027 블랙 베이스 코트 및 듀폰 RK8014 클리어 코트, 미국 미시간주 힐스데일 소재의 에이씨티 래보래토리즈(Act Laboratories)로부터 입수;
- [0081] TP2: 하기 코팅을 가진 알루미늄 시험 패널: 코르맥스 6EP e-코트, 708DM730 프라이머, 648DN027 화이트 베이스 코트 및 듀폰 RK8014 클리어 코트, 에이씨티 래보래토리즈로부터 입수;
- [0082] TP3: 하기 코팅을 가진 알루미늄 시험 패널: PC8000 e-코트, 615S 프라이머, 듀폰 임론(IMRON) 6000 L0006H 화이트 베이스 코트 및 듀폰 3440S 클리어 코트, 에이씨티 래보래토리즈로부터 입수;
- [0083] TP4: 하기 코팅을 가진 강철 시험 패널: 비특정 자동차 e-코트, 765224EH 프라이머, 270AB921 블랙 베이스 코트 및 듀폰 RK8148 클리어 코트, 에이씨티 래보래토리즈로부터 입수;
- [0084] TP5: 폴리(메틸 메타크릴레이트) 시험 패널;
- [0085] TP6: 폴리스티렌-섬유유리 시험 패널;
- [0086] TP7: 미국 미네소타주 에텐 프레리 소재의 카디널 글래스(Cardinal Glass)로부터의 플로트 유리.
- [0087] 접촉각 측정
- [0088] 정적 물 접촉각 측정(SWCA)을 미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠 사이언스(EM Science)로부터 옴니솔브(OMNISOLV)로 입수 가능한 정제 및 여과된 물을 이용하여 수행하였다. 접촉각 분석기는 미국 뉴욕주 홀콤 소재의 벨멕스, 인크(Velmex, Inc.)에 의해 제조된 모델 번호 유니슬라이드 시리즈(UNISLIDE SERIES) A2500의 수평 위치설정 장치에 장착된, 미국 일리노이주 시카고 소재의 개르트너 사이언티픽 코포레이션(Gaertner Scientific Corporation)으로부터 입수한 측각기-현미경을 구비한 맞춤제작된 수동 장비를 이용하였다. 체적이 대략 0.5 마이크로리터($\mu\ell$)인 수적을 미국 매사추세츠주 아틀 소재의 엘. 에스. 스타렛(L. S. Starrett)으로부터의 마이크로미터 심블(micrometer thimble), 배럴, 및 스펀들, 부품 번호 263을 이용하여, 독일 투틀링거 소재의 헨케사스 볼프 게엠베하(Henke Sass Wolf GmbH)로부터 입수한 평탄-팁 바늘을 가진 1 세제곱 센티미터(cm^3) 시린지로부터 분배하였다. 시린지 바늘의 팁은 미세 그릿 샌드페이퍼를 이용하여 평탄화시켰다. 스크루 크랭크(screw crank)를 통해 내려가는 이중-아암 홀더(double-armed holder)에 시린지를 탑재하여, 그것이 조정 가능한 플랫폼에 정지할 때 시험 표본에 수적을 놓았다. 액적은 작은 램프를 이용하여 반투명한 종이 스크린을 통해 백라이

트 조명을 하였다. 원형의 불스-아이 수평계로 접촉각 기기의 수평화를 모니터링하였으며, 4개의 수평화 스크루로 조정할 수 있었다. 접촉각은 침착 후 대략 30초에 세실 수직(sessile water drop)에서 측정하였으며, 기록된 값은 각 시험 패널에서 적어도 3개의 별도 액적에서 이루어진 측정값의 평균이다.

[0089] 비누 찌꺼기 혼합물

[0090] 암착 분쇄된 아이보리(IVORY) 비누(미국 오하이오주 신시내티 소재의 더 프록터 앤드 캠블 컴퍼니(The Procter and Gamble Co.), 1.6 그램)를 첫 번째 용기 내의 뜨거운 수돗물(192 그램)에 첨가한 후 혼합물을 30분 동안 60°C에서 초음파처리 하였다. 이어서, 인공 피지(1.2 그램)를 첨가하고 혼합물을 추가 10분 동안 초음파처리하였다. 두 번째 용기에 뜨거운 수돗물(600 그램), 클레롤 토탈리 트위스티드 허벌 에센스(CLAIROL TOTALLY TWISTED HERBAL ESSENCE) 샴푸(더 프록터 앤드 캠블 컴퍼니, 1.6 그램), 클레롤 컬러 미 해피 허벌 에센스(CLAIROL COLOR ME HAPPY HERBAL ESSENCE) 컨디셔너(더 프록터 앤드 캠블 컴퍼니, 4.0 그램)를 충전한 후, 15초 동안 교반하였다. 올레산(1.6 그램)을 샴푸 용액에 첨가하고 용액을 추가 15초 동안 교반하였다. 그 다음, 두 용액의 내용물을 조합시키고 추가 2시간 동안 혼합하였다.

[0091] 실시예 1

[0092] NPS1(1.992 그램(g))을 4.404 g의 탈이온수와 수동으로 혼합하였다. 5.125 g의 PU1을 32.113 g의 탈이온수와 22°C에서 균질해질 때까지 수동으로 혼합하여 4.5% 고형물 폴리우레탄 분산물을 마스터 배치를 제조하였다. 9:1의 실리카:폴리우레탄 비를 가진 분산물을, 희석된 NPS를 0.787 g의 4.5% 고형물 PU1과 균질해질 때까지 22°C에서 수동으로 혼합하여 제조하였다. 여기에 2방울의 HCl을 첨가하고, 혼합물을 교반하였다. 이어서 분산물을 탈이온수를 이용하여 0.5 중량%의 총 고형물 함량으로 희석하고, pH 시험지를 이용하여 pH를 측정하였다.

[0093] 실시예 2 내지 실시예 11

[0094] 실시예 1에서 설명된 것과 유사한 공정을 이용하여, 30.013 g의 NPS1을 66.014 g의 탈이온수와 22°C에서 균질해질 때까지 수동으로 혼합하여 5.32% 고형물 NPS1의 마스터 배치를 제조하였다. 5.32% 고형물 NPS1 마스터 배치의 분취물(대략 각각 6.4 g)을 적합한 양의 4.5% 고형물 폴리우레탄 분산물 PU2 및 PU5 - PU13과 조합시켰다. 표 1에 나타난 바와 같이, HCl 액적을 이들 혼합물을 첨가하고, 그 후 각각의 NPS:PU 분산물을 0.50 - 1.00%의 총 고형물 함량 및 9:1 내지 7:3의 실리카:폴리우레탄 비로 희석하였다. 실시예 1 내지 실시예 11의 조성이 (하기) 표 1에 기록되어 있다.

[0095] [표 1]

실시예	폴리우레탄 분산물	실리카/우레탄 비	HCL 액적	총 고형물, %	pH
1	PU1	9:1	2	0.50	2.5
2	PU2	8:2	1	0.75	4.0
3	PU5	9:1	0	0.50	8.5
4	PU6	7:3	0	0.50	8.5
5	PU7	7:3	2	0.50	3.0
6	PU8	8:2	1	0.75	4.0
7	PU9	8:2	1	0.75	4.0
8	PU10	7:3	0	1.00	9.5
9	PU11	9:1	2	1.00	2.0
10	PU12	9:1	0	1.00	9.0
11	PU13	7:3	2	1.00	2.5

[0096]

[0097] 시험 패널 TP1, TP2 및 TP3의 2.54 × 5.08 센티미터(cm)(1인치 × 2인치) 알루미늄 쿠폰에 에탄올을 스프레이하고 건조하게 닦아낸 후 시험 분산물을 적용하였다. 코팅 공정에서는, 한 방울의 각 시험 분산물을 시험 패널 상에 놓은 후 큰 직사각형 폼 패드 스왑(swab)인, 미국 웬실베니아주 웨스트 채스터 소재의 브이더블유알 사이언티픽(VWR Scientific)으로부터의 유형 크리티컬 스왑(CRITICAL SWAB), 카탈로그 번호 89022-984로 몇 차례 왕복 운동함으로써 패널의 장축으로 닦아냈다. 쿠폰을 평평하게 놓고 24시간 동안 22°C에서 건조시켰다. 이어서 정적 물 접촉각(SWCA)을 각 쿠폰의 장축을 따라 균일한 간격의 세 개의 분리된 액적의 각각에 대해 측정하였다. 이어서, 미국 매릴랜드주 컬럼비아 소재의 비와이케이-가드너 컴퍼니(BYK-Gardner Company)로부터 입수한 비와이케이-가드너 마모 시험기를 이용하여 두 개의 습윤 스폰지 마모 사이클을 쿠폰에 대해 수행하였다. SWCA를 다시 측정한 후, 다시 8회의 마모 사이클을 쿠폰에 대해 수행하였으며 SWCA를 다시 측정하였다. 모든 시험

쿠폰으로부터의 평균(AVG.) 및 표준편차(SD)로 나타낸 결과가 (하기) 표 2에 기록되어 있다.

[0098] [표 2]

실시 예	SWCA(도)		
	초기 (AVG./SD)	2 회 마모 사이클 후 (AVG./SD)	10 회 마모 사이클 후 (AVG./SD)
1	6.8/8.6	15.9/7.5	23.5/8.5
2	64.5/11.8	57.5/15.9	59.3/4.6
3	63.5/8.2	62.6/7.1	54.8/9.5
4	71.6/2.2	64.3/7.0	54.9/11.9
5	58.5/10.6	53.5/13.4	51.9/6.8
6	30.4/24.1	41.2/16.7	40.9/13.8
7	30.3/22.5	42.9/22.1	42.1/13.5
8	69.7/2.6	60.5/10.9	57.5/5.8
9	3.4/4.9	14.6/5.4	21.1/6.1
10	63.6/6.3	66.3/3.2	63.5/7.3
11	48.0/4.3	50.9/7.8	56.3/9.7

[0099] [0100] 실시 예 12 내지 실시 예 15 및 비교 예 A 및 비교 예 B

[0101] NPS1(2.069 g)을 플라스틱 병에서 4.226 g 탈이온수와 혼합하였다. 여기에 PU1의 5.0% 고형물 수용액 0.655 g을 첨가하고, 분산물을 균질해질 때까지 22°C에서 수동으로 혼합하였다. 한 방울의 HCl을 첨가하고 분산물을 다시 균질해질 때까지 수동으로 혼합하였다. pH 시험지를 이용하여 3의 pH가 기록되었다. 이러한 분산물로부터, 0.5 g을 2.5081 g 탈이온수로 희석하여 0.885%의 총 고형물 농도를 가진 시험 용액을 제공하였다. 이어서 이 시험 용액을 미국 조지아주 로스웰 소재의 킴벌리-클락 코포레이션(Kimberly-Clark Corp.)으로부터의, 보풀이 없는 와이퍼인 유형 킴-와이프(KIM-WIPE) EX-L을 이용하여, 7.62 × 10.16 cm(3 인치 × 4 인치) 크기의 시험 패널 TP3 및 TP4의 1/2에 적용하였다. 패널을 22°C에서 전조시킨 후, 차량의 하부 후방측에 부착시켰다. 30일 동안 차량을 운전한 후, 미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재의 비와이케이-가드너 컴퍼니로부터의 광택계, 모델 마이크로 트리글로스(MICRO TRIGLOSS)를 이용하여 시험 패널에 대해 광택 측정을 실시하였다. 결과는 (하기) 표 3에 기록되어 있다.

[0102] [표 3]

실시 예	시험 패널	처리	일수	60-도 광택	85-도 광택
비교 예 A	TP3	아니오	0	91.3	98.4
12	TP3	아니오	30	72.5	59.4
13	TP3	예	30	78.8	76.4
비교 예 B	TP4	아니오	0	93.0	99.0
14	TP4	아니오	30	74.3	61.3
15	TP4	예	30	80.0	69.7

[0103]

[0104] [0105] 실시 예 16

NPS1(9.998 g)을 플라스틱 병에서 21.992 g 탈이온수와 혼합하였다. 여기에 PU1의 4.5% 고형물 수용액 3.939 g을 첨가하고, 분산물을 균질해질 때까지 22°C에서 수동으로 혼합하였다. 10 방울의 HCl을 첨가하고 분산물을 다시 균질해질 때까지 수동으로 혼합하였다. pH 시험지를 이용하여 1 내지 1.5의 pH가 기록되었다. 이어서, 이러한 분산물 9.997 g을 40.002그램의 탈이온수로 희석하여 0.885% 고형물의 총 고형물 농도를 가진 시험 용액을 제공하였다. pH 시험지를 이용하여 1.5의 pH가 기록되었다. 대한민국의 대고 컴퍼니, 엘티디.(Daego Company, Ltd.)로부터 입수한 폴리에스테르/레이온 치즈클로스를 이용하여 차량의 후드의 운전석 측에 분산물을 적용하였다. 후드의 조수석 측에는 쓰리엠 다목적 마이크로섬유 천을 이용하여, 비교 물질인, 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터의 쓰리엠 퍼포먼스 피니쉬(PERFORMANCE FINISH)를 적용하였다. 33일의 운전 후, 후드를 스프레이 호스를 이용하여 물로 헹구고, 닦아내지 않고 22°C에서 전조시켰다. 전후의 광택 측정값이 (하기) 표 4에 기록되어 있다.

[0106]

[표 4]

후드 색션	처리	일수	60-도 광택 (AVG./SD)	85-도 광택 (AVG./SD)
조수석 측	아니오	0	88.4/1.1	98.6/2.0
조수석 측	비교 물질	0	87.6/1.2	98.8/1.5
조수석 측	비교 물질	33	73.5/3.2	73.8/3.0
운전석 측	아니오	0	89.7/1.3	99.2/1.2
운전석 측	실시예 16	0	84.3/1.1	99.4/1.2
운전석 측	실시예 16	33	80.2/1.9	91.9/1.5

[0107]

[0108]

실시예 17 내지 실시예 26

[0109]

31.049 g의 NPS1을 63.389 g의 탈이온수와 22°C에서 균질해질 때까지 수동으로 혼합하여 5.33% 고형물 NPS1 분산물을 마스터 배치를 제조하였다. 5% 고형물을 함유한 폴리우레탄 PU2 및 PU5 – PU11의 분산물을, 받은 그대로의 분산물을 적절한 양의 탈이온수로 희석하여 제조하였다. 이어서, 대략 0.65 g의 희석된 폴리우레탄을 대략 6.3 g의 5.33% 고형물 NPS1 마스터 배치와 혼합하여 5.25% 고형물의 총 고형물 함량을 가진 혼합물을 제공하였다. 한 방울의 HCl을 이들 나노입자 실리카-폴리우레탄 분산물의 각각에 첨가하고 pH 시험지를 이용하여 pH를 기록하였다. 이들 실시예의 접촉각은 캠-와이프 EX-L 와이프를 이용하여 각 코팅의 두 개의 적용된 액적을 닦아냄으로써 코팅되었던 2.54 cm × 5.08 cm(1인치 × 2 인치) TP2 시험 패널에서 측정하였다. 분산물을 2.5% 고형물로 희석하고 추가 시험 패널을 코팅하였다. 접촉각을 다시 측정하였다. 결과가 (하기) 표 5에 기록되어 있다.

[0110]

[표 5]

실시예	PU	5.3% 총 고형물		2.5% 총 고형물	
		pH	정적 물 접촉각	pH	정적 물 접촉각
17	PU2	1.5 - 2	39.3	2	47.3
18	PU5	2.5	17.3	4	16.8
19	PU6	2	7.9	2.5	12.5
20	PU7	2	5.7	2	10.9
21	PU8	2	21.5	5.5	26.9
22	PU9	2	6.9	2.5	15.7
23	PU10	2	4.1	2	8.6
24	PU11	1.5 - 2	19.3	2	26.2
25	PU12	2	3.9	2	0
26	PU13	2	19.1	2.5	20.8

[0111]

실시예 27

[0112]

9.042 g의 5.33% 고형물 NPS1 분산물을 1.010 그램의 5% 고형물 PU8과 혼합하였다. 이 혼합물 한 방울을 시험 패널 TP3의 2.54 × 5.08 cm(1인치 × 2인치) 알루미늄 쿠폰에 적용하고 캠-와이프 EX-L 와이프를 이용하여 퍼 발랐다. 액적은 시험 쿠폰 상에 비드로 형성되었으며 시험 쿠폰을 습윤시키지 않았다. 이어서, 혼합물을 6.65% 고형물 옥살산 용액을 이용하여, pH 시험지로 측정할 때, 2.5의 pH로 산성화시켰다. 산성화된 혼합물 액적은 캠-와이프 EX-L 와이프를 이용하여 두 번째 TP3 쿠폰에 쉽게 퍼졌다. 코팅된 쿠폰의 평균 정적 물 접촉각은 23.0도로 측정되었다.

[0113]

실시예 101 내지 실시예 109 및 비교예 C

[0114]

PU1, NPS1, NPS2 및 NPS3의 5% 고형물 수성 분산물을 제조하고 이어서 혼합하여 9:1, 8:2의 실리카:폴리우레탄 비를 제공하였다. 이어서, HCl(1.0 N)로 적가하여 pH를 조정하였다. 입자 크기(Z-평균) 및 다분산 지수(PDI)를 영국 워스터셔 소재의 맬버른 인스트루먼츠 엘티디.(Malvern Instruments Ltd.)로부터의 동적 광 산란(DLS) 장비 모델 맬버른 제타사이저 나노(MALVERN ZETASIZER NANO) ZS 시리즈로 얻었다. 측정은 물질의 굴절률($n = 1.47$)을 가정하여 석영(1 cm) 큐벳으로 이루어졌다. 모든 샘플은 25°C에서 물($n=1.33$)에서 측정하였다. 결과

가 (하기) 표 6에 기록되어 있다.

[표 6]

실시예	NPS	실리카 폴리우레탄 비	pH	Z-평균 직경, NM	PDI
비교예 C	없음	PU1	8	41	0.26
101	NPS2	9:1	4.0	113	0.199
102	NPS2	8:2	3	638.1	0.501
103	NPS2	8:2	2.5	830	0.539(HCl)
104	NPS1	9:1	3	201.0	0.265
105	NPS1	9:1	2.5	220	0.383(HCl)
106	NPS1	8:2	3	1023	0.968(HCl)
107	NPS3	9:1	4.0	102	0.293(IEX)
108	NPS3	1:9	5	172.2	0.262(HCl)
109	NPS3	8:2	5	1213	0.863

[0117]

실시예 110 내지 실시예 113 및 비교예 D

[0119]

NPS2 및 PU1의 4개의 분산물을 일반적으로 실시예 101에서 설명된 방법에 따라 9:1의 실리카:폴리우레탄 비로 제조하고, HCl(1.0N)을 이용하여 각각 1.5, 2.5, 3.0 및 4.0의 pH 값으로 조정하였다. 입자 크기 및 PDI 값이 표 7에 기록되어 있다. 도 2에 도시된 9:1 NPS2:PU1 샘플(실시예 112)의 투과 전자 현미경사진(TEM)은 입자의 코어-쉘 특성을 확인한다.

[0120]

[표 7]

실시예	pH	Z-평균 직경, NM	PDI
비교예 D	8.0	41	0.264
110	4.0	113	0.199
111	3	144.6	0.233
112	2.5	121.9	0.215
113	1.5	123	0.220

[0121]

실시예 114 내지 실시예 117

[0123]

유리솜(glass wool)을 5 밀리리터(ml) 일회용 시린지에 패킹하고, 이어서 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 앰버라이트(AMBERLITE) IR-120 PLUS(H)로 입수 가능한 이온 교환 수지를 패킹하여 양이온성 이온 교환 컬럼을 제조하였다. 이어서, 패킹된 수지 베드를 2 밀리리터(ml)의 탈이온수로 2회 헹구었다. 9:1, 8:2, 7:3 및 6:4의 비를 갖는, 일련의 실리카(NPS2):폴리우레탄(PU1) 분산물들을 일반적으로 실시예 101에서 설명된 방법에 따라 제조하였다. 각 분산물의 분액(10 g)을 pH가 3.0에 도달할 때까지 양이온성 이온 교환 컬럼에 반복적으로 통과시켰다. 생성되는 코어-쉘 입자 크기와 PDI 값이 (하기) 표 8에 기록되어 있다.

[0124]

[표 8]

실시예	실리카: 폴리우레탄 비	pH	Z-평균 직경, NM	PDI
114	9:1	3.0	62.4	0.256
115	8:2	3.0	56.0	0.283
116	7:3	3.0	102.2	0.515
117	6:4	3.0	166.2	0.890

[0125]

실시예 118 내지 실시예 121과 비교예 E 및 비교예 F

[0127]

5% 고형물 농도의, PU1을 가진 NPS1 또는 NSP2의 실리카:폴리우레탄(9:1) 분산물을 실시예 102에서 설명된 방법에 따라 제조하였다. pH를 HCl(1.0 N)을 이용하여 2.0으로 조정하였다. 캠-와이프 EX-L 와이퍼를 이용하여 분산물을 시험 패널 TP5 및 TP6에 적용하고 2시간 동안 22°C에서 건조시켰다. 이어서, 시험 패널을 비누 찌꺼기

혼합물 내로 침지하고, 꺼낸 후, 15분 동안 22°C에서 건조시켰다. 침지 공정을 각 패널에 대해 3회 더 반복한 후, 패널을 600 mL 탈이온수에서 행구었다.

[0128] 이어서, 600 mL/분의 속도의 저압 수류를 이용한 3회 행굼 사이클을 샘플에 대해 수행하였다. 샘플을 각 사이클 후 압축 공기 스트림으로 건조시켰다. 이어서, 샘플 표면을 시각적으로 검사하여 임의의 비누 찌꺼기 잔류물이 행굼 후 남아 있는지를 판정하였다. 각 코팅의 세정 능력은 하기에 정의된 바와 같이 1-5의 등급으로 시각적으로 평가하였다.

[0129] 5: 탁월함(비누 찌꺼기가 완전히 제거됨)

[0130] 4: 매우 우수함(비누 찌꺼기가 표면적 내에 2% 미만으로 남아 있음)

[0131] 3: 우수함(비누 찌꺼기가 표면적 내에 5% 미만으로 남아 있음)

[0132] 2: 양호함(비누 찌꺼기가 표면적 내에 10% 미만으로 남아 있음)

[0133] 1: 열등함(비누 찌꺼기가 표면적 내에 15-20% 초과로 남아 있음)

[0134] 결과가 (하기) 표 9에 기록되어 있다.

[0135] [표 9]

실시예	NPS	시험 패널	세정 능력 등급(제 1 사이클)	세정 능력 등급(제 2 사이클)	세정 능력 등급(제 3 사이클)
118	NPS2	TP5	4.5	4.5	4.5
119	NPS1	TP5	4.5	4.5	4.5
120	NPS2	TP6	4.5	4.5	4.5
121	NPS1	TP6	4.5	4.5	4.5
비교예 E	탈이온수 단독	TP5	1	1	1
비교예 F	탈이온수 단독	TP6	1	1	1

[0136]

[0137] 실시예 122 내지 실시예 126 및 비교예 G

[0138] 실시예 122 내지 실시예 126(10 g 샘플)을 표 10에서 설명된 비로 개별적으로 PU1을 NPS2와 혼합하여 제조하였다. 혼합물을 이온 교환(IEX)에 의해 또는 산 첨가에 의해 표 10에 나타낸 pH 값으로 산성화시켰다.

[0139] IEX 절차(산성화 방법 A)를 위하여, 일회용 시린지(5 mL)를 유리솜 및 이어서 1-2 mL의 앰버라이트 IR-120 PLUS(H) 이온 교환 수지로 패킹하였다. 원하는 pH 값을 얻을 때까지 코팅 분산물 10 그램 샘플을 수지 비드로 통과시키기 전에 패킹된 비드 베드를 탈이온수(2 × 2 mL 분액)로 행구었으며, 때때로 여러번의 통과를 필요로 하였다. 각 통과 후에 pH를 pH 시험지로 모니터링하였다.

[0140] 대안적으로, 자기 교반기를 가진 교반 플레이트에서 혼합하면서 코팅 분산물을 언급된 pH로 H₃PO₄(1.0 M)을 이용하여 산성화시켰다(산성화 방법 B).

[0141] 비누 찌꺼기 시험을 위한 시험 샘플을 킴-와이프 EX-L 종이 와이퍼를 이용하여 실시예 용액으로 플로트 유리 패널(7.6 cm × 15.2 cm(3 인치 × 6 인치))을 코팅함으로써 제조하였다. 코팅 전에, 유리 패널을 제조사의 설명서에 따라 물에 용해된 세정 용액(미국 뉴욕주 화이트 플레인스 소재의 알코녹스, 인크.(Alconox, Inc.)로부터의 알코녹스 파우더드 프리시전 클리너(ALCONOX POWDERED PRECISION CLEANER))으로 세정하였다. 시험을 실시하기 전에 2시간 보다 긴 기간 동안 샘플을 공기 건조시켰다. 스프레이 병을 이용하여 제조된 비누 찌꺼기 혼합물의 3회 스프레이를 각 샘플에 적용하였다. 샘플을 15분 동안 공기 건조시킨 후 추가 3회 스프레이를 적용하였다. 이러한 공정을 총 3회 적용에 대해 반복한 후 샘플을 탈이온수(600 mL/min)로 행구고 건조하여 한 사이클을 완료하였다. 세정 능력 등급은 실시예 121에서와 같이 판정하였으며, 표 10에서 기록되어 있으며, 여기서

[0142] 방법 A = 혼합물을 IEX 수지 산성화시키고 5일 동안 25°C에서 유지하였다.

[0143] 방법 B = 혼합물을 H_3PO_4 (1.0 M)로 산성화시키고 즉시 사용하였다.

[0144] 방법 C = 혼합물을 IEX 수지 산성화시키고 12일 동안 48°C에서 유지하였다.

[0145] [표 10]

실시예	시험 폐널	조성물	산성화 방법	pH	세정 능력 등급
122	TP7	5% (9:1)- NPS2/PU1	A	4	3
123	TP7	5% (9:1)- NPS2/PU1	A	4.5	3
124	TP7	5% (9:1)- NPS2/PU1	B	4	3
125	TP7	5% (9:1)- NPS2/PU1	C	4.5	3
126	TP7	5% (9:1)- NPS2/PU1	A	4	2.5
비교예 G		탈이온수	-	-	1

[0146]

실시예 127 내지 실시예 130 및 비교예 H 내지 비교예 J

[0148] 세정 능력에 대한 숙성의 효과를 평가하기 위하여, 표 11의 샘플 용액 130-133(10 g)을 (상기) 표 10에서 설명된 것과 동일한 방식으로 제조하고 시험하였으나, (하기) 표 11에 표시된 기간 동안 숙성시켰으며, 여기서:

[0149] 방법 A = 혼합물을 IEX 수지 산성화시키고 5일 동안 25°C에서 유지하였다.

[0150] 방법 B = 혼합물을 H_3PO_4 (1.0 M)로 산성화시키고 즉시 사용하였다.

[0151] 방법 C = 혼합물을 IEX 수지 산성화시키고 12일 동안 48°C에서 유지하였다.

[0152] [표 11]

실시예	조성물	산성화 방법	pH	세정 능력 등급
123	5% (9:1)-NPS2/PU1	A	4	3.5
124	5% (9:1)- NPS2/PU1	C	5	3.5
125	5% (9:1)- NPS2/PU1	B	4	3.5
126	5% (9:1)- NPS1/PU1	C	4.5	3.0
비교예 H	탈이온수	-	-	1

[0153]

실시예 134 내지 실시예 159 및 비교예 H 내지 비교예 J

[0155] 조성물은 일반적으로 하기 표 12 내지 표 16에 나타난 바와 같이 실시예 118의 방법에 따라 제조하여 시험하였다. 표 12 내지 표 15에서, 정적 물 접촉각 측정은 미국 매사추세츠주 빌리리카 소재의 에이에스티 프로덕츠(AST Products)로부터 제품 번호 VCA-2500XE로 입수 가능한 비디오 접촉각 분석기에서, 미국 매사추세츠주 빌리리카 소재의 밀리포어 코포레이션(Millipore Corporation)으로부터 입수한 여과 시스템을 통해 여과된 받은 그대로의 탈이온수를 이용하여, 건조된 코팅 샘플에 대해 실시하였다. 기록된 값은 액적의 좌측 및 우측에서 측정된 적어도 3개 액적의 측정치 평균이다. 액적 체적은 정적 측정을 위해서 1 마이크로리터였다. (하기) 표 12 내지 표 15에서, pH는 0.1 N HCl을 이용하여 조정하였다.

[0156]

[표 12]

실시 예	조성물	pH	접촉각 (초기)	접촉각 (제 1 사이클)	접촉각 (제 2 사이클)	접촉각 (제 3 사이클)	세정 능력 등급 제 3 사이클 후
127	5%-(9:1)-NPS2/PU1	2	9.2	23.0	32.6	33.8	3.5
128	5%-(9:1)-NPS2/PU3	5	24.2	33.4	40.0	39.6	3.5
129	5%-(9:1)- NPS2/PU14	5	14.6	29.4	36.8	35.9	3.5
130	5%-(9:1)-NPS2/PU2	5	12.7	24.8	34.2	37.3	4.0
131	5%-(9:1)- NPS2/PU4	5	19.1	23.7	38.0	38.1	4
132	5%-(9:1)- NPS5/PU1	5	7.2	17.3	20.2	24.8	4.5
133	5%-(9:1)- NPS6/PU1	5	6.4	19.8	26.1	53.8	3.5
134	5%-(9:1)- NPS3/PU1	5	11.5	16.8	20.8	29.1	2.5
비교 예	탈이온수		16.0	55.4	66.3	70.3	1
H							

[0157]

[0158]

[표 13]

실시 예	조성물	pH	접촉각 (초기)	접촉각 (제 1 사이클)	접촉각 (제 2 사이클)	접촉각 (제 3 사이클)	세정 능력 등급 제 3 사이클 후
135	5%-(95:5)- NPS2/PU1	5	20	31	34	38	3.5
136	5%-(9:1)- NPS2/PU1	2	9.2	23.0	32.6	33.8	3.5
137	5%-(85:15)- NPS2/PU1	5	11	25	27	32	3.5
138	5%-(70:30)- NPS2/PU1	5	13	26	28	29	3.5
139	5%-(60:40)- NPS2/PU1	5.5	21	28	32	50	2.5
비교 예	탈이온수		16	55	66	70	1
H							

[0159]

[0160]

[표 14]

실시 예	조성물	pH	접촉각 (초기)	접촉각 (제 1 사이클)	접촉각 (제 2 사이클)	접촉각 (제 3 사이클)	세정 능력 등급 제 3 사이클 후
140	5%-(9:1)- NPS2/PU1	10	46	58	61	63	3
141	5%-(9:1)- NPS2/PU1	8	21	33	32	36	3
142	5%-(9:1)- NPS2/PU1	5	22	28	33	33	3
143	5%-(9:1)- NPS2/PU1	3	10	24	30	34	3.5
144	5%-(9:1)- NPS2/PU1	1.5	10	26	30	38	3.5
비교 예	탈이온수		16	55	66	70	1
H							

[0161]

[0162]

[표 15]

실시 예	조성물	pH	접촉 각 (초기)	접촉 각 (제 1 사이클)	접촉 각 (제 2 사이클)	접촉 각 (제 3 사이클)	세정 능력 등급 제 3 사이클 후
145	5%-(9:1)- 1115/R960	2	15	26	32	41	3.5
146	5%-(9:1)-1115/PS, PS1	2	13	33	37	42	3.0
147	5%-(9:1)-1115/A- PA2	2	10	33	42	51	3.5
148	5%-(9:1)-1115/A- PA1	2	10	33	45	45	3.0
149	5%-(9:1)- 1115/PA3	2	23	39	43	50	3.5
150	5%-(9:1)- 1115/R2180	2	15	37	42	42	4.0
151	5%-(9:1)- 1115/R967	2	12	33	35	40	4.0
비교 예 H	탈이온수		16	55	66	70	1

[0163]

[0164]

[표 16]

실시 예	기판	조성물	pH	세정 성능 등급
152	TP5	5%-(9:1)-1115/R960	2	5
153	TP6	5%-(9:1)-1115/R960	2	5
154	TP5	5%-(7:3)-1115/R960	5	5
155	TP6	5%-(7:3)-1115/R960	5	5
156	TP5	5%-(9:1)-2326/R960	1.5	5
157	TP6	5%-(9:1)-2326/R960	1.5	5
158	TP5	5%-(4:1)-ST-UP/R960	6	2
159	TP6	5%-(4:1)-ST-UP/R960	6	3
비교 예 I	TP5	탈이온수		1
비교 예 J	TP6	탈이온수		1

[0165]

실시 예 160 내지 실시 예 169

[0166]

일회용 시린지(5 ml)를 유리솜 및 이어서 이온 교환 수지로 패킹하였다. 패킹된 비드 베드를 탈이온수(2 × 2 ml)로 헹군 후 언급된 pH(표 17에서 IEX로 표시됨)까지 10 g의 조성물 용액을 수지 비드에 통과시켰다. 대안적으로, 조성물은 개별 성분들을 조합시켜 제조하고 자기 교반기를 갖춘 교반 플레이트에서 혼합하면서 HCl(1.0 N)로 산성화시켰다(표 17에 표시된 HCl). 안정성 또는 겔화에 대해 실온에서 보관하는 동안 샘플을 주기적으로 모니터링하였다. (하기) 표 17에서, S는 쉽게 유동가능함을 의미하며, G는 겔화됨을 의미하며, T는 두께가 두꺼워짐을 의미한다.

[0168]

[표 17]

실험 예	조성물	산성화 방법	pH	외양	
				초기	13 일
160	5% (90:10)-NPS2/PU1	IEX	3	s	s
161	5% (80:20)- NPS2/PU1	IEX	3	s	s
162	5% (70:30)- NPS2/PU1	IEX	3	s	s
163	5% (60:40)- NPS2/PU1	IEX	3	s	s
164	5% (50:50)- NPS2/PU1	IEX	3	s	s
165	5% (50:50)- NPS2/PU1	HCl	5	G	-
166	5% (50:50)- NPS2/PU1	HCl	5.5	t	G
167	5% (50:50)- NPS2/PU1	HCl	6	s	G
168	10%(90:10)- NPS3/PU1	IEX	4	s	s
169	10%(90:10)- NPS3/PU1	HCl	4	t	G

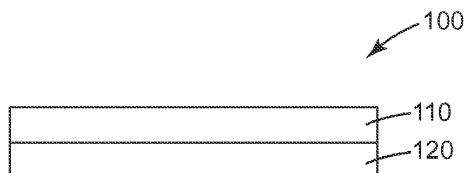
[0169]

[0170]

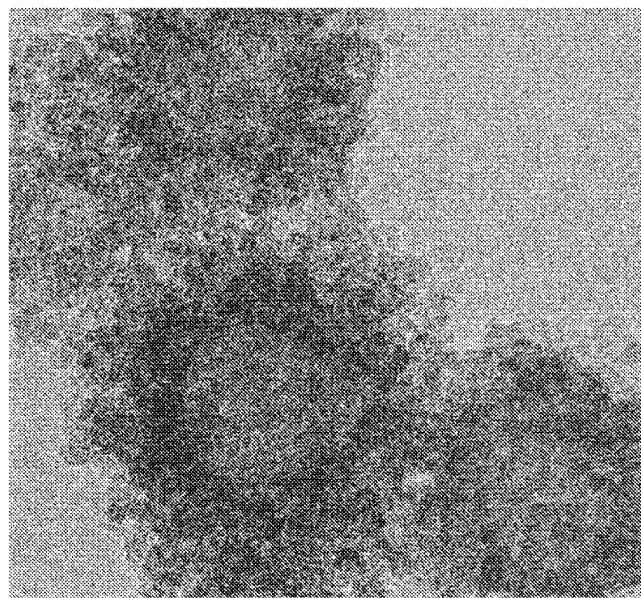
본 명세서에서 언급된 모든 특히 및 간행물은 인용함으로써 그 전체 내용이 본 명세서에 포함된다. 본 개시 내용의 다양한 수정 및 변경이 본 개시 내용의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 행해질 수 있으며, 본 개시 내용이 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되지 않는다는 것을 잘 알 것이다.

도면

도면1



도면2



20 nm