



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월10일

(11) 등록번호 10-1602154

(24) 등록일자 2016년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/08 (2006.01) C08G 77/22 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7011010

(22) 출원일자(국제) 2009년10월07일
심사청구일자 2014년07월04일

(85) 번역문제출일자 2011년05월13일

(65) 공개번호 10-2011-0081845

(43) 공개일자 2011년07월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/063054

(87) 국제공개번호 WO 2010/043529

국제공개일자 2010년04월22일

(30) 우선권주장

08166758.6 2008년10월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019980063670 A*

KR1020080076900 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
로드 2200

(72) 발명자

차슈트라우 칼프

독일 66386 생 잉베르트 칼-울-슈트라쎄 9

단체브링크 롤프

독일 66386 생 잉베르트 뢰머슈트라쎄 38
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

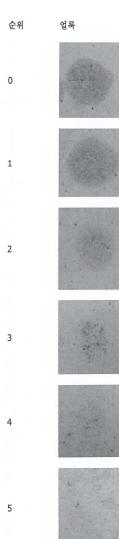
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 실란 블렌드

(57) 요 약

본 발명은 2종 이상의 플루오로실란과 1종 이상의 아미노실란을 포함하는 조성물, 상기 플루오로실란과 상기 아미노실란과의 축합 생성물, 및 이들로 제조된 표면 보호제에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

휴필드 피터 체셔

영국 트레바우한 에스에이33 6에이에이 카마텐 트
레바우한 헨프위치 로드 파크-와이-겔리

리드 사만다 제이.

영국 카디프 시에프10 5에프지 카디드 카디프 베트
스트리트 시락 웨어하우스 플랫 9

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 각각 동일한 화학식 I을 갖는 2종 이상의 상이한 플루오로실란들,
 (b) 1종 이상의 화학식 IV의 아미노실란, 및
 산 20 내지 50중량%를 포함하는, 비수성 반응성 조성물.

[화학식 I]



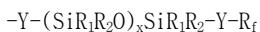
위의 화학식 I에서,

X는 알콕시, 할라이드, 옥심, 카복실, 페녹사이드 및 폴리에테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
 R_{tf} 는 화학식 II 또는 III의 직쇄형, 분지형 또는 환형 잔기이다.

[화학식 II]



[화학식 III]



위의 화학식 II 및 III에서,

Y는 $-(CH_2)_n-$, $-CO_2-$, $-O-$, $-CONH-$, $-Ph-$, $-SO_2-$ 및 $-SO_2NH-$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 유기 잔기이고, 여기서, n은 1 내지 30의 정수이고,

R_f 는 C2 내지 C7 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 그룹이고, 여기서, 상기 플루오로실란들은 이들의 R_f 의 탄소수가 2 이상 상이하고,

R_1 및 R_2 는 1가 유기 잔기들로부터 독립적으로 선택되고,

x는 0 내지 5의 정수이다.

[화학식 IV]



위의 화학식 IV에서,

R_a 는 하나 이상의 1급, 2급, 3급 또는 4급의 아미노 그룹을 포함하는 탄소수 1 내지 7의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이고,

R_3 및 R_4 는 독립적으로 $-R_a$, $-OR_6$ 및/또는 $-R_6$ 으로부터 선택되고,

R_5 는 $-OR_6$ 이고,

R_6 은 탄소수 1 내지 3의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2종의 상이한 플루오로실란들이, 탄소수가 더 많은 R_f 그룹을 갖는 플루오로실란에 대한 탄

소수가 더 적은 R_f 그룹을 갖는 플루오로실란의 중량비 0.7 내지 1.3으로 존재함을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, R_f 가 각각 2종 이상의 상이한 실란들에 대해 C4 및 C6 그룹임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, X가

F, Br, Cl 및 I로 이루어진 그룹으로부터 선택된 할라이드,

알콕사이드 OR_7 (여기서, R_7 은 C1 내지 C22 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹이다),

옥심 $R_8R_9C=N-O$ (여기서, R_8 및 R_9 는 C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, R_8 및 R_9 는 동일하거나 상이할 수 있다),

카복실 잔기 $R_{10}CO_2$ (여기서, R_{10} 은 C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹이다),

페녹사이드 $M-Ph-O-$ (여기서, M은 수소 또는 1가 유기 그룹이다), 또는

C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹에 의해 말단화되고 반복 구조 단위 $(CH_2CH_2O)_q$ 또는 $(CH_3CH_2O)_q$ 중의 하나 이상을 함유하는 폴리알킬렌 옥사이드들(여기서, q는 1 내지 100의 범위의 값이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 폴리에테르임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, Y가 $-(CH_2)_o-$, $-CO_2-$, $-(CH_2)_o-CO_2-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-CONH-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-Ph-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-SO_2-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-SO_2NH-(CH_2)_m-$, $-SO_2-O-$ 및 $-SO_2NH$ 로 이루어진 그룹(여기서, o는 1 내지 30 범위의 수이고, m은 0 내지 30 범위의 수이다)으로부터 선택된 잔기임을 특징으로 하는, 조성물.

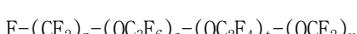
청구항 6

제1항에 있어서, R_f 가

(a) CF_3CF_2- , $CF_3(CF_2)_3-$, C_3F_7- , $(CF_3)_2CF-$, C_4F_9- , $C_5F_{11}-$ 또는 $C_6F_{13}-$ 의 그룹으로부터 선택되거나,

(b) 화학식 V의 폐플루오로화 폴리에테르임을 특징으로 하는, 조성물.

화학식 V



위의 화학식 V에서,

r은 1 내지 3의 범위의 정수이고,

s, t 및 u는 독립적으로 0 내지 200의 범위의 정수이다.

청구항 7

제1항에 있어서, R_1 또는 R_2 가 C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹, 방향족 함유 그룹, 아미노알킬 함유 그룹, 및 플루오로알킬 함유 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택됨을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, X, R_3 , R_4 및/또는 R_5 가 알콕시 그룹들로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택됨을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 화학식 I의 R_f 그룹 대 화학식 IV에 존재하는 아미노 그룹의 몰 비가 2:1 내지 6:1의 범위임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 조성물이 화학식 VI에 따르는 친수성 실란을 추가로 포함함을 특징으로 하는, 조성물.

화학식 VI



위의 화학식 VI에서,

R_{11} 및 R_{12} 는 R_3 또는 Me의 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

Z는 극성 1가 유기 그룹이다.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 산을 30 내지 40중량%의 범위로 포함함을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 12

화학식 II 및/또는 화학식 III으로 정의된 바와 같은 잔기를 갖는 제1항에 기재된 화학식 I의 플루오로실란과 화학식 IV의 아미노실란의 혼합물의 산처리에 의한 촉매적 촉진 처리에 의해 수득 가능한 상기 플루오로실란과 상기 아미노실란의 축합 생성물.

[화학식 I]



위의 화학식 I에서,

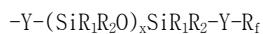
X는 알콕시, 할라이드, 옥심, 카복실, 폐녹사이드 및 폴리에테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

R_{tf} 는 화학식 II 또는 III의 직쇄형, 분지형 또는 환형 잔기이다.

[화학식 II]



[화학식 III]



위의 화학식 II 및 III에서,

Y는 $-(CH_2)_n-$, $-CO_2-$, $-O-$, $-CONH-$, $-Ph-$, $-SO_2-$ 및 $-SO_2NH-$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 유기 잔기이고, 여기서, n은 1 내지 30의 정수이고,

R_f 는 C2 내지 C7 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 그룹이고, 여기서, 상기 플루오로실란들은 이들의 R_f 의 탄 소수가 2 이상 상이하고,

R_1 및 R_2 는 1가 유기 잔기들로부터 독립적으로 선택되고,

x는 0 내지 5의 정수이다.

[화학식 IV]



위의 화학식 IV에서,

R_a 는 하나 이상의 1급, 2급, 3급 또는 4급의 아미노 그룹을 포함하는 탄소수 1 내지 7의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이고,

R_3 및 R_4 는 독립적으로 $-R_a$, $-OR_6$ 및/또는 $-R_6$ 으로부터 선택되고,

R_5 는 $-OR_6$ 이고,

R_6 은 탄소수 1 내지 3의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이다.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 산이 3 내지 7 범위의 pK_a 값을 나타냄을 특징으로 하는, 축합 생성물.

청구항 14

제1항에 기재된 조성물 및/또는 제12항에 기재된 축합 생성물을 포함하며 표면 보호제용의 첨가제들을 추가로 포함하는, 표면 보호제.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 표면 보호제가 실리콘/실록산, 아크릴 화합물, 멜라민 유도체, 및 왁스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 0.5 내지 5중량% 포함함을 특징으로 하는, 표면 보호제.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

발명의 내용

[0001] 본 발명은 2종 이상의 상이한 플루오로실란들과 아미노실란을 포함하는 조성물, 상기 플루오로실란들과 상기 아미노실란과의 축합 생성물, 및 이들로 제조된 표면 보호제에 관한 것이다.

[0002] 실란은 대리석, 사암, 콘크리트, 화강암, 모래-석회암, 테라코타, 클링커, 스플릿-페이스 블럭(split-face block) 또는 벽돌과 같은 기판 위에 부식 방지제, 낙서 방지제(anti-graffiti-agent) 및 발수제로서 건축물 보호를 위해 사용된다. 이러한 용도들을 위해, 처리 제품은 바람직하게는 수제이고 약간 산성일 필요가 있다.

[0003] 플루오로화 실란은 동시적인 발수성 및 발유성에 대해 최상의 성능을 나타낸다. 이러한 플루오로화 실란은 이제까지 몇 가지 단점들을 갖는다. 우선, 이는 20°C에서 30을 초과하는 유전 상수를 갖는 용매에 의해 안정한 용액, 애멸전 또는 분산액을 용이하게 형성하지 않는다. 두 번째로, 건축물 보호에 사용되는 대부분의 플루오로화 실란은 과플루오로-옥탄산(PFOA)을 방출할 수 있으며, 이는 동물 및 사람 조직 내에 잔존하여 생체내 축적되고, 간에 축적되어 글루타티온 퍼옥시다제, 갑상선 호르몬 전환에 필수적인 셀레노프로테인을 억제하여 암을 유발하는 것으로 밝혀졌다[참조: Occup Environ Med 60(10):722-9 (2003); Int J Cancer 78(4):491-5 (1998)].

[0004] US 제6,054,601 A호에는 수성 매질 중에서 반응하는 장체 퍼플루오로화 실란과 아미노실란의 조성물이 기재되어 있다.

- [0005] EP 제0738771 A1호에는 장쇄 폴리우로화 실란과 아미노실란을 포함하는 수성 조성물이 기재되어 있다. 물을 90% 미만 포함하는 조성물은 저장 불안정성을 갖는 것으로 기재되어 있다.
- [0006] US 제5,442,011 A호에는 수성 매질 중에서 반응하는 장쇄 폴리우로화 실란과 아미노실란의 조성물이 기재되어 있다.
- [0007] WO 제2007/048745 A1호에는 플루오로실란과 아미노실란과의 혼합물이 기재되어 있다.
- [0008] 따라서, 본 발명의 해결과제는, 최종적으로, 높은 유전 상수를 갖는 용매 시스템에서 도달 가능한 양호한 발수성 및 발유성을 발생시키는 안정하고 비독성인 표면 보호제를 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 제1 양태에서, 본 발명의 해결과제는,
- [0010] (a) 각각 동일한 화학식 I을 갖는 2종 이상의 상이한 플루오로실란들과
- [0011] (b) 1종 이상의 화학식 IV의 아미노실란을 포함하는, 특히 이들로 이루어진 반응성 조성물에 의해 해결된다.
- [0012] [화학식 I]
- [0013] $R_{tf}-SiX_3$
- [0014] 위의 화학식 I에서,
- [0015] X는 알콕시, 할라이드, 옥심, 카복실, 폐녹사이드 및 폴리에테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0016] R_{tf} 는 화학식 II 또는 III의 직쇄형, 분지형 또는 환형 잔기이다.
- [0017] [화학식 II]
- [0018] $-Y-R_f$
- [0019] [화학식 III]
- [0020] $-Y-(SiR_1R_2O)_xSiR_1R_2-Y-R_f$
- [0021] 위의 화학식 II 및 III에서,
- [0022] Y는 $-(CH_2)_n-$, $-CO_2-$, $-O-$, $-CONH-$, $-Ph-$, $-SO_2-$ 및 $-SO_2NH-$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 유기 잔기이고, 여기서, n은 1 내지 30의 정수이고,
- [0023] R_f 는 C2 내지 C7 선형 또는 분지형 과플루오로알킬렌 그룹이고, 여기서, 상기 플루오로실란들은 이들의 R_f 의 탄소수가 2 이상 상이하고,
- [0024] R_1 및 R_2 는 독립적으로 1가 유기 잔기들로부터 선택되고,
- [0025] x는 0 내지 5의 정수이다.
- [0026] [화학식 IV]
- [0027] $R_a-SiR_3R_4R_5$
- [0028] 위의 화학식 IV에서,
- [0029] R_a 는 하나 이상의 1급, 2급, 3급 또는 4급의, 바람직하게는 양성자화된 아미노 그룹을 포함하는 탄소수 1 내지 7의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이고,
- [0030] R_3 및 R_4 는 독립적으로 $-R_a$, $-OR_6$ 및/또는 $-R_6O$ 이고,
- [0031] R_5 는 $-OR_6$ 이고,
- [0032] R_6 은 탄소수 1 내지 3의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이다.

[0033] 본 발명의 의미에서 양성자화(protonation)는 반드시 질소 원자에 대한 양전하를 의미하는 것은 아니다. 이는 하나 이상의 수소 원자가 질소 원자에 연결됨을 의미할 뿐이다.

[0034] 유리하게는, 탄소수가 더 많은 R_f 그룹을 갖는 플루오로실란에 대한 탄소수가 더 적은 R_f 그룹을 갖는 플루오로실란의 중량비 0.7 내지 1.3으로, 2종의 상이한 플루오로실란들이 존재한다. 놀랍게도, 이러한 플루오로실란들의 혼합물로 인하여 예상보다 훨씬 더 양호한 소수성 및 소유성이 발생되는 것으로 밝혀졌다.

[0035] 이제까지, 예를 들면, R_f 가 C_6F_{13} 인 본 발명에 따르는 플루오로실란이 R_f 가 C_4H_9 인 본 발명에 따르는 플루오로실란 보다 훨씬 더 양호하게 작용한다는 것이 공지되었다. 그러나, 탄소수가 짹수인 플루오로실란은 탄소 쇄가 길수록 더 고가라는 것도 공지되어 있다. 플루오로실란들의 혼합물의 소수성 및 소유성 성능에 관한 한, 상기 성능은 상이한 실란들의 중량비에 따라 선형적으로 거동한다고 예상되어야 한다.

[0036] 놀랍게도, 본 발명자들은 예를 들면, R_f 가 C_6F_{13} 인 본 발명에 따르는 플루오로실란과 R_f 가 C_4H_9 인 본 발명에 따르는 플루오로실란의 동 중량의 혼합물이 R_f 가 오로지 C_6F_{13} 인 본 발명에 따르는 플루오로실란만큼 거의 양호하게 작용하며 상기 2개 실란 사이의 중간쯤의 예상되는 성능 수준보다는 훨씬 양호하게 작용함을 밝혀내었다. 이러한 발견은 수행된 다수의 실험으로 확인되어 있으며 "실시예" 부분에서 보고되어 있다.

[0037] 바람직하게는, R_f 는 선형 과플루오로알킬렌 그룹이고, 독립적으로 이로부터 각각 2종 이상의 상이한 실란들에 대해 C_4 및 C_6 그룹이다.

[0038] 본 발명에 따르는 조성물은 바람직하게는 비수성이고, 본 발명의 의미에서 "비수성(non-aqueous)"은 추가의 물이 첨가되지 않음을 의미한다. 이는 출발 물질 속의 통상의 미량의 물은 배제시키지 않지만, 반응 시스템에 물을 첨가하는 것은 배제시킨다는 것이다. 특히 청구범위는 물이 첨가되지 않은 희석되지 않은 조성물에 관한 것이다. 이는 또한 이후의 단계에서 물의 첨가를 배제하지 않는다. 이는, 이러한 공지된 조성물이 물에 의한 희석 없이는 수득될 수 없기 때문에, 선행 기술의 조성물보다 경량이고 취급이 더 용이하다는 이점이 있다. 또한, 놀랍게도 보관 수명이 물을 첨가하지 않고도 훨씬 더 양호한 것으로 밝혀졌다.

[0039] 바람직하게는, 상기 조성물은 물을 1중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1중량% 미만 포함한다. 이는, 물을 포함하는 조성물이 대부분 비가수분해성 축합 생성물 및 표면 보호제를 유도하는 것으로 밝혀졌기 때문에, 특히 유리하다. EP 제0738771 A1호의 발견과 비교하면, 놀랍게도 EP 제0738771 A1호의 조성물과 같이 플루오로화 쇄 중에 탄소수 8 이상의 플루오로실란을 갖는 수중 안정한 용액과 비교하여, 본 발명에 따르는 비수성 조성물은 이의 저 수분 함량으로 인하여 탄소수 8 미만의 탄소 쇄 길이를 갖는 플루오로화 알킬실란에 의해 높은 안정성 및 보관 수명을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0040] R_5 및 R_6 은 바람직하게는 동일하거나 상이하다. 이들 그룹의 예는 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹, 방향족 함유 그룹, 아미노알킬 함유 그룹, 및 플루오로알킬 함유 그룹이다.

[0041] 유리하게는, X는 F, Br, Cl 및 I 그룹으로부터 선택된 할라이드, 알콕사이드 OR_f (여기서, R_f 는 C_1 내지 C_{22} 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹이다), 옥심 $R_8R_9C=N-O$ (여기서, R_8 및 R_9 는 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, R_8 및 R_9 는 동일하거나 상이할 수 있다), 카복실 잔기 $R_{10}CO_2$ (여기서, R_{10} 은 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹이다), 페녹사이드 $M-Ph-O-$ (여기서, M은 수소 또는 1가 유기 그룹이다), 또는 폴리에테르(이는, C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬렌 그룹에 의해 말단화되고 반복 구조 단위 $(CH_2CH_2O)_q$ 또는 $(CH_3CHCH_2O)_q$ 중의 하나 이상을 함유하는 폴리알킬렌 옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 여기서, q는 1 내지 100의 범위의 값이다)이다.

[0042] 바람직하게는, Y는 $-(CH_2)_o-$, $-CO_2-$, $-(CH_2)_o-CO_2-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-CONH-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-Ph-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-SO_2-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-SO_2NH-(CH_2)_m-$, $-SO_2-O-$, $-SO_2NH-$, $-CH_2=CH-$ 및 $-CH_2=CH-(CH_2)_o-$ 그룹(여기서, o는 1 내지 30 범위의 수이고, m은 0 내지 30 범위의 수이고, 특히 상기 2가 유기 그룹은 분지형 알킬렌 그룹을 함유할 수도 있다)으로부터 선택된 잔기이다.

[0043] $Y-R_f$ 는 바람직하게는 출발 올레핀의 단위를 포함하며, 바람직하게는 $(CH_2)_2R_f$, $CH_2=CH-R_f$, $(CH_2)_oR_f$, $CH_2=CH(CH_2)_4R_f$, $(CH_2)_3O(CH_2)_2R_f$, $CH_2=CHCH_2O(CH_2)_2R_f$, $(CH_2)_{10}CO_2(CH_2)_2R_f$, $CH_2=CH(CH_2)_8CO_2(CH_2)_2R_f$, $(CH_2)NHCOR_f$ 및

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHCO}R_f$ 그룹으로부터 선택된 잔기이다.

[0044] R_f 는 C2 내지 C7 선형 또는 분지형 과플루오로알킬렌 그룹이고, 특히 CF_3CF_2 , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$, C_4F_9^- 또는 $\text{C}_6\text{F}_{13}^-$ 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, R_f 는 탄소수가 3 내지 7이다.

[0045] 본 발명은, R_f 의 탄소수가 각각의 플루오로실란에 대해 각각 4 내지 6인 경우, 수득한 표면 보호제가 명백히 PFOA를 방출하지 않기 때문에, 및 발유성이 이러한 범위에서 최상인 것으로 밝혀졌기 때문에, 특히 유리하다.

[0046] 바람직하게는, 상기 조성물에서 화학식 I의 R_f 그룹 대 화학식 IV에 존재하는 아미노 그룹의 몰 비는 2:1 내지 6:1, 특히 2.5:1 내지 4:1의 범위이다. 이러한 비는, 이러한 몰 비의 경우 20°C에서 측정된 유전 상수가 30 이상인 용매를 갖는 용액 중에서 특히 안정한 것으로 밝혀졌다.

[0047] R_a 는 유리하게는 탄소수가 상기 플루오로실란의 최장 잔기와 적어도 동일하게 많은데, 그 이유는, 가장 안정한 용액, 에멀젼 또는 분산액을 수득하는 것으로 밝혀졌다.

[0048] 바람직하게는, 잔기 X 중의 하나 이하는 R_f 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-R_f$ 이고, 특히 잔기 X 중의 어느 것도 R_f 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-R_f$ 가 아니고, 특히 R_3 , R_4 및 R_5 중의 어느 것도 R_a 가 아닌데, 그 이유는, 처리된 표면 재료의 높은 소수성이, 처리 용액, 에멀젼 또는 분산액의 양호한 안정성과 함께 수득될 수 있기 때문이다.

[0049] 상기 플루오로실란은 유리하게는 40 내지 75중량% 범위로 조성물에 존재할 수 있고, 상기 아미노실란은 유리하게는 10 내지 30중량%의 범위로 조성물에 존재할 수 있다.

[0050] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 조성물은 1종 이상의 산을 1 내지 90중량%, 보다 더 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 40중량%의 범위로 포함한다.

[0051] 본 발명에 따르는 조성물은 단일 용매 또는 용매들의 혼합물을 포함하는 추가의 용매 시스템(여기서, 20°C에서 측정된 상기 용매 시스템의 유전 상수는 30 이상이다)을 포함할 수 있다. 알콜, 아세톤, 물, 에테르 또는 N-메틸포름아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 용매 또는 용매 혼합물이 특히 유리하다. 상기 용매 시스템은 바람직하게는 4 내지 20중량%의 범위로 조성물에 존재할 수 있다.

[0052] X, R_3 , R_4 및/또는 R_5 는 바람직하게는 알콕시 그룹, 특히 에톡시 또는 메톡시 그룹인데, 그 이유는, 수득한 축합 생성물이, 상기 플루오로실란과 상기 아미노실란 사이의 더 양호한 가교결합으로 인하여 더 높은 안정성을 나타내기 때문이다.

[0053] 상기 아미노 그룹은 상기 잔기가 환형이 아닌 경우 바람직하게는 말단 그룹이며, 즉 상기 아미노 그룹은 또 다른 탄소 원자에 대해 1개의 결합만을 갖는 1급 탄소 원자에 부착된다. 상기 아미노 그룹은 바람직하게는 $-\text{NH}_2$ 일 수 있거나, 특히 1 또는 2개의 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 페닐 그룹 또는 사이클로헥실 그룹으로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 상기 아미노 그룹은 선형 알킬 쇄에 부착된다. 이를 특징은 특히 안정한 용액, 에멀젼 또는 분산액을 수득하도록 한다.

[0054] 본 발명에 따르는 상기 아미노실란은 바람직하게는 완전한 분자 중에 4 내지 17개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 질소 원자, 2 내지 5개의 산소 원자, 및 13 내지 37개의 수소 원자를 포함한다. 이의 비점은 바람직하게는 100 내지 280°C의 범위인 한편, 이의 분자량은 바람직하게는 170 내지 270g/mol의 범위이다. 이의 인화점은 바람직하게는 70 내지 120°C의 범위이다. 이러한 아미노실란은, 통상의 취급 동안 화재 위험이 없고 이와 동시에 플루오로실란과 함께 수득한 도료의 최적의 소수성이 발생되기 때문에, 유리하다.

[0055] 추가의 양태에서, 본 발명의 해결과제는, 각각 본 발명의 조성에 따라 플루오로실란과 아미노실란을 배합한 다음 산 처리에 의해 반응성 조성물을 제조하는 방법에 의해 해결된다. 양성자화에 대한 반응 시간은 바람직하게는 1 내지 20분, 보다 더 바람직하게는 5 내지 15분의 범위이다. 반응 온도는 바람직하게는 40 내지 80°C, 보다 더 바람직하게는 60 내지 75°C의 범위이다.

[0056] 추가의 양태에서, 본 발명의 해결과제는, 플루오로실란과 아미노실란의 혼합물의 촉매적 촉진된 처리에 의해, 특히 산처리에 의해 수득 가능한, 화학식 I의 플루오로실란과 화학식 II 및/또는 화학식 III으로 정의된 잔기 및 화학식 IV의 아미노실란과의 축합 생성물(마스터 배치)에 의해 해결된다.

[0057] 바람직하게는, 이러한 축합 생성물은 비수성이다. 바람직하게는, 상기 축합 생성물은 물을 1중량% 미만, 특히

바람직하게는 0.1중량% 미만 포함하는 화학 시스템에만 존재한다. 놀랍게도, 비수성 반응 생성물만이 이후 단계에서 수 가수분해성(예를 들면, 표면 보호제의 일부로서)인 것으로 밝혀졌다. 또한, 이러한 반응 생성물은 수성 시스템에서 생성된 축합 생성물과 비교하여 훨씬 더 안정성(보관 수명)인 것으로 밝혀졌다.

[0058] 바람직하게는, 상기 축합 생성물은 투명하며 10% 이하의 헤이즈 값(haze value)을 나타낸다. 헤이즈는 10mm 두께의 용액 샘플, 예를 들면, 큐벳 속의 샘플을 사용하여 ASTM D 1003에 따라 측정할 수 있다.

[0059] 플루오로실란들 중의 1종 이상이 추가의 친수성 실란의 존재하에 축합 반응하는 경우가 특히 유리하다. 플루오로실란들 중의 1종 이상이 추가의 물의 부재하에, 즉 비수성 시스템하에 축합 반응하는 경우가 또한 특히 유리하다. 바람직하게는 이러한 친수성 실란은 유전 상수가 5 이상인 극성 물질이다. 바람직하게는 이러한 실란은 또한 애폭사이드 그룹과 같은 1가 유기 그룹 Z를 포함할 수도 있다. 플루오로실란 대 친수성 실란의 몰 비는 바람직하게는 20 내지 1의 범위이다. 친수성 실란은 화학식 VI에 따른다.

[0060] 화학식 VI

R₁₁R₁₂MeSi-Y-Z

[0062] 위의 화학식 VI에서,

[0063] R₁₁ 및 R₁₂는 R₃ 및 Me의 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

[0064] Z는 극성 1가 유기 그룹이다.

[0065] 본 발명에 따르는 상기 축합 생성물은, 서로 가교결합된 플루오로실란 및 아미노실란으로 인하여 화학적 환경에 대해 높은 안정성을 나타내고, 이와 동시에, 이의 매우 안정한 용액, 에멀젼 또는 분산액을 발생시키는 한편, 이러한 축합 생성물로 처리된 매우 소수성이고 소유성인 표면 재료를 여전히 제공한다.

[0066] 바람직하게는, 사용된 산은 3 내지 7의 범위, 특히 3.5 내지 5.5 범위의 pK_a 값을 나타낸다. pK_a 값이 지나치게 적은 경우 가교결합도는 지나치게 커져서, 지나치게 큰 크기를 갖는 불용성 또는 비분산성 입자가 축적된다. pK_a 값이 지나치게 큰 경우, 가교결합도는 안정한 용액, 에멀젼 및 분산액을 형성하기에 불충분하다.

[0067] 상기 산은 바람직하게는 봉산, 아세토 아세트산, 시트르산, 크로톤산, 포름산, 푸마르산, 글리세르산, 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산 및/또는 아세트산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 루이스산 또는 브뢴스테드 산이다.

[0068] 축합 생성물의 형상은 바람직하게는 입자, 특히 중간 입자 크기가 1 내지 1000nm의 범위, 특히 5 내지 100nm의 범위인 입자이다. 축합 생성물의 단분산도는 바람직하게는 1 내지 15nm의 범위이다. 상기 입자 크기가 지나치게 큰 경우, 피복되는 기판으로의 투과도는 불량하게 된다. 또한, 바람직한 입자보다 큰 입자를 함유하는, 예를 들면 표면 보호제 형태의 분산액의 안정성이 손해를 입는다.

[0069] 축합 생성물은 바람직하게는 용매 시스템 내에 존재한다. 이러한 용매 시스템은 바람직하게는 4 내지 5 범위의 pH를 나타낸다. 이러한 pH는 바람직하게는 루이스산 또는 브뢴스테드 산을 첨가함으로써 달성된다.

[0070] 추가의 양태에서, 본 발명의 해결과제는, 본 발명에 따르는 조성물에 산을 첨가하는 단계를 적어도 포함함을 특징으로 하는, 본 발명에 따르는 축합 생성물의 수득 방법에 의해 해결된다.

[0071] 바람직하게는, 상기 방법은 비수성 공정, 즉 추가의 물을 첨가하지 않는 공정이다.

[0072] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 조성물에 첨가되는 산의 중량비는 1:1 내지 1:4, 특히 1:1.5 내지 1:2.5의 범위이다. 발열 가교결합 반응의 관점에서, 바람직하게는 산을 첨가하는 동안 또는 산을 첨가하기 전에 추가의 열이 제공되지 않아, 상기 조성물에도 존재하는 민감한 성분들의 분해를 방지한다.

[0073] 추가의 양태에서, 본 발명의 해결과제는, 불포화 C-C 또는 C-O 결합의 하이드로실화 및 하이드로실릴화 이후에 규소 원자에 부착된 잔기들의 알콕시화 치환 단계를 특징으로 하는, 화학식 II 및/또는 화학식 III으로 정의된 바와 같은 잔기를 갖는 화학식 I에 따르는 플루오로실란의 제조방법에 의해 해결된다.

[0074] 추가의 양태에서, 본 발명의 해결과제는, 본 발명에 따르는 상기 조성물 및/또는 본 발명에 따르는 축합 생성물을 포함하며 표면 보호제용의 일반적인 첨가제들을 추가로 포함하는 표면 보호제에 의해 해결된다.

[0075] 처음으로, 고도로 극성인 용매 시스템에 적합한 플루오로실란을 포함하는 표면 보호제가 제공된다.

- [0076] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 표면 보호제는 활성 성분을 20 내지 40중량%의 범위로 포함한다. 활성 성분은 바람직하게는 본 발명에 따르는 축합 생성물이다.
- [0077] 본 발명에 따르는 상기 표면 보호제는 바람직하게는 용매 또는 용매들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기서, 20°C에서 측정한 용매 또는 용매 혼합물의 유전 상수는 30 이상이다. 알콜, 아세톤, 물, 에테르 또는 N-메틸포름아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 용매 또는 용매 혼합물이 특히 유리하다. 이러한 높은 유전 상수 용매 시스템은 예를 들면 콘크리트 또는 석회암과 같은 최상의 극성 표면 재료를 흡착하여 스며드는 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 상기 용매 또는 용매들의 혼합물은 60 내지 80중량% 범위의 양으로 표면 보호제 중에 존재한다.
- [0078] 이를 위해, 본 발명에 따르는 표면 보호제는 바람직하게는 20°C에서 측정된 유전 상수가 29 이하인 용매를 5중량% 이하 포함하며, 이와 동시에, 20°C에서 측정된 유전 상수가 30 이상인 용매를 10중량% 이상, 특히 90중량% 이상 포함한다.
- [0079] 상기 표면 보호제는, 표면 재료에 대한 더 양호한 접착성 뿐만 아니라 함침된 표면 재료의 개선된 소수성 및 소유성을 위한 공지된 첨가제(예를 들면, 실리콘/실록산, 아크릴 화합물, 멜라민 유도체, 및 왁스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물 또는 화합물들의 혼합물)를 바람직하게는 0.1 내지 10중량% 포함한다.
- [0080] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 표면 보호제는 3 내지 6.5 범위의 pH 값을 나타내어, 예를 들면 사암, 석회암 또는 콘크리트와 같은 기판과의 최상의 혼화성 및 상기 기판에 대한 효율을 갖는다.
- [0081] 본 발명은, 첨가제가 아크릴, 왁스, 실리콘, 중량제 및 폴리우레탄 그룹으로부터 선택되는 경우 특히 유리하다. 바람직하게는, 상기 첨가제는 0.5 내지 5중량%의 양으로 존재하여 전체적인 성능을 개선시킨다.
- [0082] 상기 표면 보호제는 바람직하게는, 함침된 표면 재료의 최상의 소수성 및 소유성을 위해 그리고 이와 동시에 안정한 용액, 에멀젼 또는 분산액으로서 표면 보호제를 제공하기 위해, 본 발명에 따르는 조성물 및/또는 축합 생성물의 희석 용액, 에멀젼 또는 분산액을 포함한다. 바람직하게는, 상기 표면 보호제는 플루오로화 화합물, 즉 상기 플루오로실란을 또는 마스터 배치 또는 본 발명에 따르는 조성물 또는 축합 생성물을 0.1 내지 15중량%, 바람직하게는 1 내지 7중량%의 양으로 포함한다.
- [0083] 본 발명의 의미에서 안정한 용액, 에멀젼 또는 분산액은, 실온에서 통상의 압력하에 7일 동안, 바람직하게는 5주 동안의 저장(보관 수명) 동안 현저한 침전 또는 상 분리를 나타내지 않는 용액, 에멀젼 또는 분산액을 말한다.
- [0084] 추가의 양태에서, 본 발명의 해결과제는, 상기 조성물 또는 축합 생성물을 20°C에서 측정된 유전 상수가 30 이상인 용매 시스템 및 추가의 첨가제들과 혼합하는 단계를 적어도 포함하는 본 발명에 따르는 표면 보호제의 수득 방법에 의해 해결된다.
- [0085] 마지막 양태에서, 본 발명의 해결과제는, 본 발명에 따르는 상기 표면 보호제로 처리된 표면 재료에 의해 해결된다.
- [0086] 상기 표면 재료는 바람직하게는 천연 석재, 대리석, 사암, 콘크리트, 화강암, 모래 석회암, 테라코타, 클링커, 스플릿-페이스 블럭 또는 벽돌로부터 선택된다.
- [0087] 본 발명에 따르는 조성물은 천연 또는 인공 석재, 벽과 같은 장식 구성 요소, 가정용 가구, 직물, 부직물 또는 카페트와 같은 텍스타일 재료, 피혁, 플라스틱, 유리, 금속(예: 이형 피복물로서), 세라믹, 목재 또는 종이 등의 (예를 들면, 내유성(greaseproof), 식품 방출성, 세정 용이성, 내오염성, 발유성 또는 발수성 효과를 갖는) 피복물로 사용될 수 있다. 본 발명에 따르는 표면 보호제는 특히 건축물 보호제로서 유용하다.
- [0088] 상기 처리된 표면 재료의 소유성 및 소수성은 접촉각 측정을 사용하여 평가한다. 처리된 표면 재료 위의 공기에 대한 아마인유의 접촉각은 50° 이상인 반면, 처리된 표면 재료 위의 공기에 대한 물의 접촉각은 100° 이상이다. 접촉각은 DSA 100(Kruess GmbH)을 사용하여 용적 0.5mℓ의 액적에 대한 세실 드롭(sessile drop) 측정법을 사용하여 실온에서 통상의 압력하에 측정할 수 있다.
- [0089] 실시예:
- [0090] 약어:

- [0091] FTS = 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란 ($R_f = C_6F_{13}$)
- [0092] 3958 = 노나플루오로헥실-1,1,2,2-H-트리메톡시실란 ($R_f = C_4F_9$)
- [0093] AMMO = 3-아미노프로필트리메톡시실란
- [0094] HAC = 아세트산 (100% 빙초산)
- [0095] B2858 = 헵타플루오로이소헥실-1,1,2,2,3,3-H-트리메톡시실란
- [0096] FPM938 = 3958 48중량%, AMMO 16중량% 및 HAC 36중량% 함유
- [0097] BPS939 = FTS 48중량%, AMMO 16중량% 및 HAC 36중량% 함유
- [0098] FPM938, BPS939 및 이들의 혼합물의 10개의 상이한 배치들을, 이들의 소수성 및 소유성 성능에 대해 비교한다.
- [0099] 일반적인 지침으로서, 상기 배치들은 대략적으로
- [0100] 탈염수 94.9g,
- [0101] 플루오로실란(들) 2.5g,
- [0102] 펄라이트(Perlite) 1.3g 및
- [0103] 플렉스톨(Plestol) 1.3g으로 구성된다.
- [0104] 펄라이트는 다양한 판매사로부터 입수 가능하며 화산 유리(volcanic glass)이다.
- [0105] 플렉스톨은 열가소성 아크릴 중합체의 수성 혼탁액이다.
- [0106] 다음의 표들은 실란의 상이한 배치들의 조성을 나타낸다.
- [0107] BPS939-배치:

배치 번호	m(풀)	m(BPS 939)	m(펄라이트)	m(플렉스톨)
001	94.92g	2.50g	1.40g	1.35g
002	94.95g	2.60g	1.36g	1.40g
003	95.02g	2.54g	1.30g	1.38g
004	94.90g	2.57g	1.35g	1.40g
005	94.89g	2.62g	1.30g	1.32g
006	94.90g	2.51g	1.31g	1.28g
007	94.96g	2.50g	1.31g	1.39g
008	94.96g	2.48g	1.39g	1.33g
009	94.92g	2.47g	1.30g	1.42g
010	94.91g	2.60g	1.30g	1.36g

[0108]

[0109]

FRM338 배치:

배치 번호	m(탈염수)	m(FPM 938)	m(펄라이트)	m(플렉스톨)
011	94.96g	2.50g	1.28g	1.30g
012	94.90g	2.45g	1.27g	1.40g
013	94.91g	2.51g	1.29g	1.43g
014	94.90g	2.60g	1.32g	1.28g
015	94.95g	2.58g	1.30g	1.25g
016	94.99g	2.48g	1.31g	1.25g
017	94.93g	2.46g	1.35g	1.39g
018	94.95g	2.55g	1.29g	1.33g
019	95.01g	2.48g	1.30g	1.28g
020	94.97g	2.43g	1.29g	1.30g

[0110]

[0111] 블렌드 배치:

배치 번호	m(풀)	m(BPS 939/FPM 938)	m(펄라이트)	m(플렉스풀)
021	94.91g	1.32g/1.30g	1.35g	1.37g
022	95.00g	1.25g/1.23g	1.35g	1.37g
023	94.87g	1.21g/1.30g	1.25g	1.25g
024	94.89g	1.23g/1.26g	1.33g	1.30g
025	94.90g	1.30g/1.25g	1.39g	1.32g
026	94.92g	1.21g/1.30g	1.27g	1.25g
027	94.94g	1.27g/1.25g	1.31g	1.28g
028	94.95g	1.32g/1.30g	1.32g	1.41g
029	94.94g	1.22g/1.28g	1.26g	1.30g
030	94.96g	1.29g/1.24g	1.35g	1.35g

[0112]

[0113] 규회 벽돌의 피복을 위해, 먼저 이를 털어낸다. 8cm×11cm인, 3개의 균일한 간격의 면적을 벽돌 위에 규정시킨다. 각각의 벽돌 위에, 배치 BPS339, 배치 FPM338 및 블렌드의 배치를 피복한다. 각각의 배치에 대하여, 2개의 벽돌을 동일한 배치로 피복한다. 각각의 배치를 2회의 통과로 벽돌로 피복한다. 첫 번째 통과 동안, 폐인트 브러쉬를 사용하여 4.2 내지 7.2g의 양을 피복한다. 약 5분 후 두 번째 통과에서, 0.9 내지 3.0g의 양을 폐인트 브러쉬로 벽돌 위로 피복한다.

[0114] 다음 표는 상기 실험을 나타낸다. 컬럼 "번호"는 각각의 배치에 대한 2개의 상이한 벽돌들을 나타낸다. 다음의 컬럼들은 첫 번째 및 두 번째 통과 동안 피복된 배치들의 중량을 나타내는 2개의 상이한 중량들을 함유한다.

배치	번호	m (BPS 339)	m (FPM 338)	m (블렌드)
001, 011, 021	1	5.42g / 1.16g	4.33g / 0.91g	4.38g / 0.91g
	2	6.48g / 1.08g	4.88g / 1.13g	5.20g / 1.84g
002, 012, 022	1	7.18g / 0.93g	6.29g / 0.98g	5.87g / 0.90g
	2	6.73g / 1.68g	5.44g / 1.18g	6.07g / 1.38g
003, 013, 023	1	6.40g / 1.28g	5.53g / 0.95g	6.32g / 0.90g
	2	6.28g / 1.20g	6.18g / 1.01g	4.88g / 1.12g
004, 014, 024	1	6.12g / 0.93g	5.64g / 0.91g	5.17g / 0.91g
	2	6.47g / 1.11g	5.34g / 0.98g	6.84g / 0.93g
005, 015, 025	1	5.60g / 1.12g	5.08g / 1.24g	5.39g / 1.38g
	2	6.35g / 1.20g	4.65g / 1.65g	5.36g / 1.20g
006, 016, 026	1	6.75g / 0.95g	5.39g / 0.90g	6.18g / 1.04g
	2	5.58g / 1.99g	4.85g / 1.39g	5.70g / 1.75g
007, 017, 027	1	6.67g / 1.15g	6.03g / 1.08g	6.07g / 0.98g
	2	6.66g / 1.92g	5.80g / 1.10g	5.56g / 1.05g
008, 018, 028	1	5.65g / 0.90g	5.32g / 0.90g	5.51g / 0.99g
	2	7.05g / 1.64g	6.18g / 1.20g	6.35g / 1.08g
009, 019, 029	1	6.88g / 0.92g	4.64g / 0.96g	5.82g / 0.92g
	2	7.18g / 1.02g	5.37g / 1.60g	5.41g / 0.96g
010, 020, 030	1	4.57g / 0.91g	4.23g / 0.90g	4.31g / 1.16g
	2	4.66g / 1.36g	4.83g / 1.23g	4.34g / 1.44g

[0115]

[0116] 실온에서 24시간 동안 저장 후, 상기 성능 시험을 수행하였다.

[0117] 물 3 액적과 해바라기유 3 액적을 각각의 벽돌 위의 3개의 각각의 영역 위에 위치시켰다. 5분 후, 포(cloth) 또는 종이 타월로 액적들을 적셔서 액적들을 제거하였다. 각각의 액적의 잔부를 다음 방법으로 평가하였다:

[0118] 0 코로나가 있는 가시적인 얼룩, 습한 외형

[0119] 1 코로나가 거의 없는 가시적인 얼룩, 습한 외형

[0120] 2 가시적인 얼룩, 코로나 없음

[0121] 3 벽돌의 부분적 변색

[0122] 4 번색 거의 없음

[0123] 5 가시적인 얼룩 없음

[0124] 상이한 평가에 대한 얼룩의 예는 도 1에 나타낸다.

[0125] 각각의 얼룩에 대한 평가의 합을 계산한다. 3개 액적은, 물에 대한 달성 가능한 최대 15개 지점 및 해바라기유에 대한 달성 가능한 최대 15개 지점을 의미한다. 각각의 배치에 대한 총 스코어는 물- 및 오일- 순위의 합이다.

[0126] 다음은 모든 배치에 대한 결과의 표이다. 컬럼 "번호"는 벽돌을 나타낸다. 표의 다음 셀 각각에서의 3개의 숫자는 각각의 액적에 대한 순위를 나타낸다.

배치	번호	BPS 339		FPM 338		블랜드	
		물	오일	물	오일	물	오일
		1/2/3	1/2/3	1/2/3	1/2/3	1/2/3	1/2/3
001,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
011, 021	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
002,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/4/4	5/5/5	5/5/5
012, 022	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
003,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
013, 023	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
004,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
014, 024	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
005,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/4/4	5/5/5	5/5/5
015, 025	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/4	5/5/5	5/5/5
006,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/5/4	5/5/5	4/5/4
016, 026	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/4	5/5/5	4/5/5
007,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/4/4	5/5/5	5/5/5
017, 027	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
008,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/5/5	5/5/5
018, 028	2	5/5/5	5/4/5	5/5/5	3/3/3	5/5/5	5/4/4
009,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
019, 029	2	5/5/5	4/5/5	5/5/5	5/5/4	5/5/5	5/4/5
010,	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
020, 030	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5

[0127]

[0128] 다음 표는 각각의 배치에 대한 최종 스코어를 나타낸다:

배치	번호	총 스코어		
		BPS 339	FPM 338	블렌드
001, 011, 021	1	30	30	30
	2	30	30	30
002, 012, 022	1	30	27	30
	2	30	30	30
003, 013, 023	1	30	30	30
	2	30	30	30
004, 014, 024	1	30	30	30
	2	30	30	30
005, 015, 025	1	30	27	30
	2	30	29	30
006, 016, 026	1	30	28	28
	2	30	28	29
007, 017, 027	1	30	27	30
	2	30	30	30
008, 018, 028	1	30	29	30
	2	29	24	28
009, 019, 029	1	30	30	30
	2	29	29	29
010, 020, 030	1	30	30	30
	2	30	30	30

[0129]

[0130]

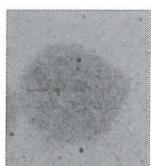
상기 표로부터, 상기 블렌드가 그 자체로 거의 BPS 339만큼 양호하며 2개의 상이한 실란들의 약 1:1 혼합률로부터 예상된 것보다 훨씬 양호하게 재현성 있게 작용함을 알 수 있다.

도면

도면1

순위 얼룩

0



1



2



3



4



5

