(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월31일
(11) 등록번호 10-2788384
(24) 등록일자 2025년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/34 (2006.01) *B05D 3/10* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C08J 7/04* (2020.01)
C08J 7/054 (2020.01) *C09D 183/04* (2006.01)
G02B 1/14 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C03C 17/3405 (2013.01)
B05D 3/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7038092
(22) 출원일자(국제) 2020년04월22일
심사청구일자 2023년03월20일
(85) 번역문제출일자 2021년11월22일
(65) 공개번호 10-2022-0005504
(43) 공개일자 2022년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/017341
(87) 국제공개번호 WO 2020/218342
국제공개일자 2020년10월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-086595 2019년04월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP09258003 A*
JP2010217630 A*
WO2017122616 A1*
WO2018155324 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 니콘. 에시로루
일본국 도쿄도 스미다쿠 료고쿠 2쵸메 10반 8고
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1고
(72) 발명자
다케시타 가츠요시
일본국 도쿄도 스미다쿠 료고쿠 2쵸메 10반 8고 가부시키가이샤 니콘. 에시로루 내
와키야스 히데유키
일본국 도쿄도 스미다쿠 료고쿠 2쵸메 10반 8고 가부시키가이샤 니콘. 에시로루 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 **적층체 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

기재, 중간층, 발수층이 이 순서로 적층된 적층체로서, 내마모성이 우수한 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체로서, 상기 중간층(c)은, 규소 원자를 가짐과 함께, 아미노기, 및/또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물(C)의 혼합 조성물(cc)의 경화층 또는 상기 유기 규소 화합물(C)의 증착층이고, 상기 발수층(r)은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기가 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 규소 원자에 결합함과 함께, 당해 규소 원자에 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 가수분해성기가 결합하고 있는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)의 경화층이며, 이하의 (1)의 요건을 만족하는 것을 특징으로 하는 적층체.

(1) 상기 적층체의 발수층(r)측 표면에, 1.5㎝×1.5㎝의 면적당 200g의 하중을 걸어서 20,000회 문지르는 내마모 시험 후의 물의 활락각이 50° 이하이다.

(52) CPC특허분류
B05D 7/24 (2013.01)
C08J 7/042 (2022.01)
C08J 7/054 (2022.01)
C09D 183/04 (2013.01)
G02B 1/14 (2020.05)
C03C 2217/73 (2013.01)

(72) 발명자
이토 도모히로
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
미야모토 도모노리
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
도쿠다 마사요시
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

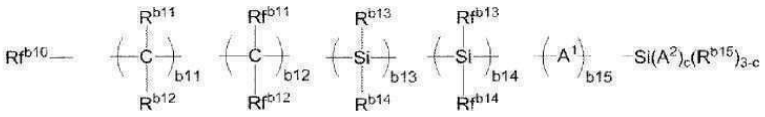
청구항 1

반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체로서,

상기 중간층(c)은, 규소 원자를 가짐과 함께, 아미노기, 및/또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물(C)의 혼합 조성물(cc)의 경화층 또는 상기 유기 규소 화합물(C)의 증착층이고,

상기 발수층(r)은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기가 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 규소 원자에 결합함과 함께, 당해 규소 원자에 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 가수분해성기가 결합하고 있는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)의 경화층이며,

상기 혼합 조성물(ca)이 하기 식(b1)로 나타내어지는 적어도 1종류의 유기 규소 화합물(B)을 더 함유하고,



· · · (b1)

[상기 식(b1) 중,

Rf^{b10}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

R^{b11}, R^{b12}, R^{b13} 및 R^{b14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b11}이 각각 상이해도 되고, R^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b12}가 각각 상이해도 되고, R^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b13}이 각각 상이해도 되고, R^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b14}가 각각 상이해도 되고,

Rf^{b11}, Rf^{b12}, Rf^{b13} 및 Rf^{b14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14}가 각각 상이해도 되고,

R^{b15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{b15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15}가 각각 상이해도 되고,

A^1은, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR-, -NRC(=O)-, 또는 -C(=O)NR-이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이고, A^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 A^1이 각각 상이해도 되고,

A^2는, 가수분해성기이고, A^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2가 각각 상이해도 되고,

b11, b12, b13, b14 및 b15는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이고,

c는, 1~3의 정수이고,

Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, b11개의 $-\{C(R^{b11})(R^{b12})\}-$, b12개의 $-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}-$, b13개의 $-\{Si(R^{b13})(R^{b14})\}-$, b14개의 $-\{Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})\}-$, b15개의 $-A^1-$은, Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$가 말단이 되고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않으며, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.]

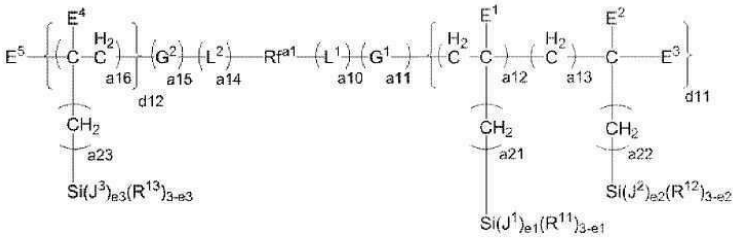
이하의 (1)의 요건을 만족하는 것을 특징으로 하는 적층체.

(1) 상기 적층체의 발수층(r)측 표면에, 1.5㎝×1.5㎝의 면적당 200g의 하중을 걸어서 20,000회 문지르는 내마모 시험 후의 물의 활락각이 50° 이하이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 규소 화합물(A)가, 하기 식(a1)로 나타내어지는 적어도 1종류의 유기 규소 화합물인, 적층체.



• • • (a1)

상기 식(a1) 중,

Rf^{a1}은, 양단이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이고,

R^{11}, R^{12}, 및 R^{13}은, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{11}이 각각 상이해도 되고, R^{12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12}가 각각 상이해도 되고, R^{13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13}이 각각 상이해도 되고,

E^1, E^2, E^3, E^4, 및 E^5는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1이 각각 상이해도 되고, E^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2가 각각 상이해도 되고, E^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3이 각각 상이해도 되고, E^4가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4가 각각 상이해도 되고,

G^1 및 G^2는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~10가의 오르가노실록산기이고,

J^1, J^2, 및 J^3은, 각각 독립적으로, 가수분해성기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$이고, e6은 1~5이고, R^{14}는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^1이 각각 상이해도 되고, J^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 J^2가 각각 상이해도 되고, J^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^3이 각각 상이해도 되고,

L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의 연결기이고, L^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 L^1이 각각 상이해도 되고, L^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 L^2가 각각 상이해도 되고,

d11은, 1~9이고,

d12는, 0~9이고,

a10 및 a14는, 각각 독립적으로 0~10이고,

a11 및 a15는, 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

a12 및 a16은, 각각 독립적으로 0~9이고,

a13은, 0 또는 1이고,

a21, a22, 및 a23은, 각각 독립적으로 0~2이고,

e1, e2, 및 e3은, 각각 독립적으로 1~3이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 혼합 조성물(ca)에 있어서의, 상기 유기 규소 화합물(A)에 대한 상기 유기 규소 화합물(B)의 질량비가 0.05~2.0인 적층체.

청구항 4

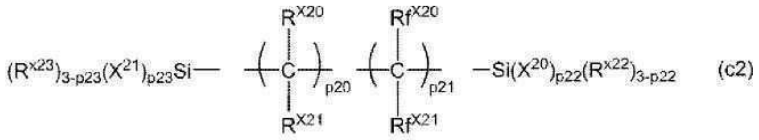
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기 규소 화합물(C)에 있어서의 적어도 1개의 규소 원자에는, 가수분해성기 또는 히드록시기가 결합하고 있는 적층체.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기 규소 화합물(C)은, 하기 식(c2) 및 (c3) 중 어느 것으로 나타내어지는 유기 규소 화합물인 적층체.



(c2)

상기 식(c2) 중,

R^{x20} 및 R^{x21}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x20}이 각각 상이해도 되고, R^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x21}이 각각 상이해도 되고,

Rf^{x20} 및 Rf^{x21}은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x20}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x21}이 각각 상이해도 되고,

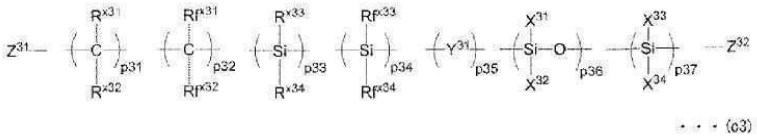
R^{x22} 및 R^{x23}은 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x22} 및 R^{x23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x22} 및 R^{x23}이 각각 상이해도 되고,

X^{20} 및 X^{21}은 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{20} 및 X^{21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{20} 및 X^{21}이 각각 상이해도 되고,

p20은, 각각 독립적으로 1~30의 정수이고, p21은, 각각 독립적으로 0~30의 정수이고, p20 또는 p21을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위 중 적어도 1개는, 아민 골격 $-NR^{100}-$으로 치환되어 있고, 상기 아민 골격에 있어서의 R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고,

p22 및 p23은 각각 독립적으로, 1~3의 정수이고,

p20개의 $-\{C(R^{x20})(R^{x21})\}-$, p21개의 $-\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$은, p20개 또는 p21개가 연속일 필요는 없고, 임의의 순서로 나열되어 결합하며, 양 말단이 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 및 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$이 된다.



(c3)

상기 식(c3) 중,

Z^{31}, Z^{32}는, 각각 독립적으로, 가수분해성기 및 히드록시기 이외의, 반응성 관능기이고,

R^{x31}, R^{x32}, R^{x33}, R^{x34}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x31}이 각각 상이해도 되고, R^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x32}가 각각 상이해도 되고, R^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x33}이 각각 상이해도 되고, R^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x34}가 각각 상이해도 되고,

Rf^{x31}, Rf^{x32}, Rf^{x33}, Rf^{x34}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x31}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x32}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x33}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x34}가 각각 상이해도 되고,

Y^{31}은, -NH-, $-N(CH_3)-$ 또는 -O-이고, Y^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{31}이 각각 상이해도 되고,

X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}는, 각각 독립적으로, $-OR^c$(R^c는, 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 아미노C_{1-3}알킬디C_{1-3}알콕시실릴기임)이고, X^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{31}이 각각 상이해도 되고, X^{32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{32}가 각각 상이해도 되고, X^{33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{33}이 각각 상이해도 되고, X^{34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{34}가 각각 상이해도 되고,

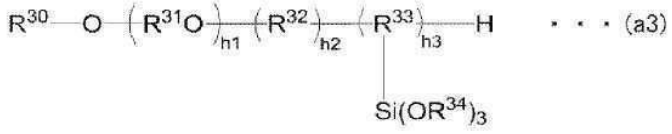
p31은, 0~20의 정수이고, p32, p33, p34는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p35는, 0~5의 정수이고, p36은, 1~10의 정수이고, p37은 0 또는 1이고,

Z^{31} 및 Z^{32} 중 적어도 일방이 아미노기이거나, 또는 Y^{31} 중 적어도 하나가 -NH- 또는 $-N(CH_3)-$라는 조건을 만족시키고, 또한 말단이 $Z^{31}-$ 및 $Z^{32}-$이고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, p31개의 $-\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$, p32개의 $-\{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$, p33개의 $-\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$, p34개의 $-\{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$, p35개의 $-Y^{31}-$, p36개의 $-\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$, p37개의 $-\{Si(X^{33})(X^{34})\}-$가 임의의 순서로 나열되어 결합하여 구성된다.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

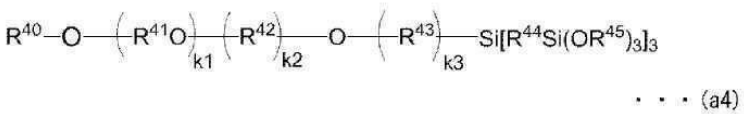
상기 유기 규소 화합물(A)이 하기 식(a3) 또는 (a4)로 나타내어지는 화합물이고, 또한 상기 유기 규소 화합물(C)이 하기 (c2-2)로 나타내어지는 화합물인 적층체.



$$R^{30}-O-\left(R^{31}O\right)_{h1}-\left(R^{32}\right)_{h2}-\left(R^{33}\right)_{h3}-H \quad \cdots (a3)$$

$$Si(OR^{34})_3$$

상기 식(a3) 중, R^{30}은 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬기이고, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로 모두 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{33}은 탄소수가 2~6의 3가의 포화탄화수소기이고, R^{34}는 탄소수가 1~3의 알킬기이다.



$$R^{40}-O-\left(R^{41}O\right)_{k1}-\left(R^{42}\right)_{k2}-O-\left(R^{43}\right)_{k3}-Si[R^{44}Si(OR^{45})_3]_3 \quad \cdots (a4)$$

상기 식(a4) 중, R^{40}은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬기이고, R^{41}은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬렌기이고,

R^{42}는 탄소수 2~5의 알킬렌기의 수소 원자의 일부가 불소로 치환된 플루오로알킬렌기이고, R^{43}, R^{44}는 각각 독립적으로 탄소수가 2~5의 알킬렌기이고, R^{45}는 메틸기 또는 에틸기이다. k1, k2, k3은 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.

$$(R^{x25})_{3-p25}(X^{23})_{p25}Si-C_wH_{2w}-Si(X^{22})_{p24}(R^{x24})_{3-p24} \quad (c2\text{-}2)$$

상기 식(c2-2) 중, X^{22} 및 X^{23}은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{22} 및 X^{23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{22} 및 X^{23}이 각각 상이해도 되고, R^{x24} 및 R^{x25}는, 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x24} 및 R^{x25}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x24} 및 R^{x25}가 각각 상이해도 되고, $-C_wH_{2w}-$는, 그 일부의 메틸렌기 중 적어도 1개가 아민 골격 $-NR^{100}-$으로 치환되어 있고, R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고, w는 1~30의 정수이고(단, 아민 골격으로 치환된 메틸렌기의 수를 제외함), p24 및 p25는, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이다.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 발수층측 표면에서 측정한 특성이, 추가로 하기 (1') 및 (3)의 요건 중 적어도 1개를 만족하는 적층체.

(1') 상기 내마모 시험 후의 물의 접촉각이 90° 이상이다.

(3) 물의 초기 활락각이 21° 이하이다.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 발수층측 표면에서 측정한 특성이, 추가로 하기 (4)의 요건을 만족하는 적층체.

(4) 상기 내마모 시험 후의 동마찰 계수가 0.40 이하이다.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 적층체의 발수층(r)측 표면의 XPS 측정에 의한 표면의 F량이 5원자% 이상이고, N량이 0.15원자% 이상인 적층체.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중간층(c)이 적층되기 전의 상기 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa(s))의 절대값에 대한 상기 발수층(r)이 적층되기 전의 상기 중간층(c)의 산술 평균 높이(Sa(c))의 절대값의 비(Sa(c)의 절대값/Sa(s)의 절대값)가 100% 미만인 적층체.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 기재(s)는, 유리층 또는 수지층의 위에 반사 방지층이 형성된 것인 적층체.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 적층체를 포함하는 안경용 렌즈.

청구항 13

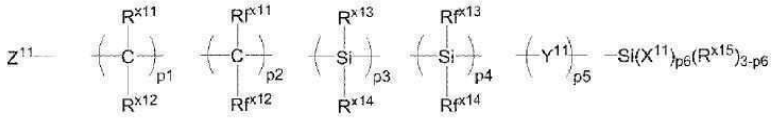
반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체의 제조 방법으로서,

상기 반사 방지층을 가지는 기재(s)의 반사 방지층면에, 하기 식(c1)~(c3) 중 어느 것으로 나타내어지는 유기 규소 화합물(C)의 혼합 조성물(cc)을 도포하는 공정,

상기 혼합 조성물(cc)의 도포면에, 하기 식(a1)로 나타내어지는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)을 도포하는 공정, 및

상기 혼합 조성물(cc)와 상기 혼합 조성물(ca)을 경화시켜, 상기 혼합 조성물(cc)의 도포층으로부터 상기 중간층(c)을 형성하고, 상기 혼합 조성물(ca)의 도포층으로부터 상기 발수층(r)을 형성하는 공정을 포함하고,

상기 혼합 조성물(ca)이 하기 식(b1)로 나타내어지는 적어도 1종류의 유기 규소 화합물(B)을 더 함유하는 적층체의 제조 방법.



· · · (c1)

상기 식(c1) 중,

R^{x11}, R^{x12}, R^{x13}, R^{x14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x11}이 각각 상이해도 되고, R^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x12}가 각각 상이해도 되고, R^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x13}이 각각 상이해도 되고, R^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x14}가 각각 상이해도 되고,

Rf^{x11}, Rf^{x12}, Rf^{x13}, Rf^{x14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x14}가 각각 상이해도 되고,

R^{x15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x15}가 각각 상이해도 되고,

X^{11}은, 가수분해성기이고, X^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{11}이 각각 상이해도 되고,

Y^{11}은, -NH-, 또는 -S-이고, Y^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{11}이 각각 상이해도 되고,

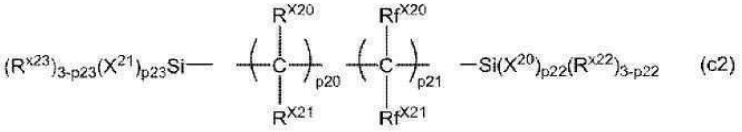
Z^{11}은, 비닐기, α-메틸비닐기, 스티릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 아미노기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 에폭시기, 우레이도기, 또는 메르캅토기이고,

p1은, 1~20의 정수이고, p2, p3, p4는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p5는, 1~10의 정수이고,

p6은, 1~3의 정수이고,

Z^{11}이 아미노기가 아닌 경우에는 Y^{11} 중 적어도 1개가 -NH-이고, Y^{11}이 모두 -S-인 경우에는 Z^{11}이 아미노기이고,

Z^{11}-, $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$, p1개의 $-\{C(R^{x11})(R^{x12})\}-$, p2개의 $-\{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\}-$, p3개의 $-\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}-$, p4개의 $-\{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\}-$, p5개의 $-Y^{11}-$은, Z^{11}- 및 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$이 말단이 되고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.



(c2)

상기 식(c2) 중,

R^{x20} 및 R^{x21}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x20}이 각각 상이해도 되고, R^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x21}이 각각 상이해도 되고,

Rf^{x20} 및 Rf^{x21}은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x20}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x21}이 각각 상이해도 되고,

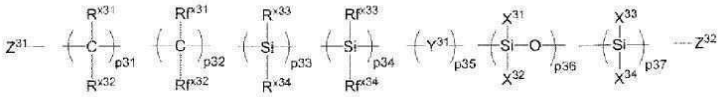
R^{x22} 및 R^{x23}은 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x22} 및 R^{x23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x22} 및 R^{x23}이 각각 상이해도 되고,

X^{20} 및 X^{21}은 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{20} 및 X^{21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{20} 및 X^{21}이 각각 상이해도 되고,

p20은, 각각 독립적으로 1~30의 정수이고, p21은, 각각 독립적으로 0~30의 정수이고, p20 또는 p21을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위 중 적어도 1개는, 아민 골격 $-NR^{100}-$으로 치환되어 있고, 상기 아민 골격에 있어서의 R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고,

p22 및 p23은 각각 독립적으로, 1~3의 정수이고,

p20개의 $-\{C(R^{x20})(R^{x21})\}-$, p21개의 $-\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$은, p20개 또는 p21개가 연속일 필요는 없고, 임의의 순서로 나열되어 결합하며, 양 말단이 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 및 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$이 된다.



· · · (c3)

상기 식(c3) 중,

Z^{31}, Z^{32}는, 각각 독립적으로, 가수분해성기 및 히드록시기 이외의, 반응성 관능기이고,

R^{x31}, R^{x32}, R^{x33}, R^{x34}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x31}이 각각 상이해도 되고, R^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x32}가 각각 상이해도 되고, R^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x33}이 각각 상이해도 되고, R^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x34}가 각각 상이해도 되고,

Rf^{x31}, Rf^{x32}, Rf^{x33}, Rf^{x34}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x31}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x32}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x33}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x34}가 각각 상이해도 되고,

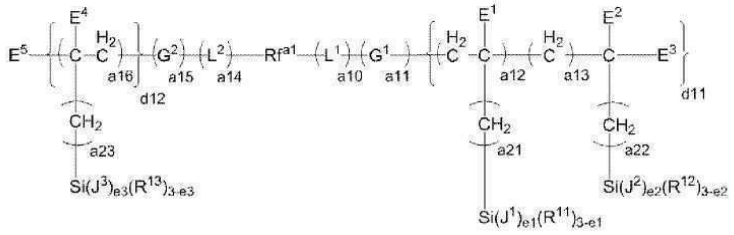
Y^{31}은, -NH-, $-N(CH_3)-$ 또는 -O-이고, Y^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{31}이 각각 상이해도 되고,

X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}는, 각각 독립적으로, $-OR^c$(R^c는, 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 아미노C_{1-3}알킬디C_{1-3}알콕시실릴기임)이고, X^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{31}이 각각 상이해도 되고, X^{32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{32}가 각각 상이해도 되고, X^{33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{33}이 각각 상이해도 되고, X^{34}가 복수

존재하는 경우는 복수의 X^{34}가 각각 상이해도 되고,

p31은, 0～20의 정수이고, p32, p33, p34는, 각각 독립적으로, 0～10의 정수이고, p35는, 0～5의 정수이고, p36은, 1～10의 정수이고, p37은 0 또는 1이고,

Z^{31} 및 Z^{32} 중 적어도 일방이 아미노기이거나, 또는 Y^{31} 중 적어도 하나가 -NH- 또는 $-N(CH_3)-$라는 조건을 만족시키고, 또한 말단이 Z^{31}- 및 Z^{32}-이고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, p31개의 $-\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$, p32개의 $-\{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$, p33개의 $-\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$, p34개의 $-\{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$, p35개의 $-Y^{31}-$, p36개의 $-\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$, p37개의 $-\{Si(X^{33})(X^{34})\}-$가 임의의 순서로 나열되어 결합하여 구성된다.



· · · (a1)

상기 식(a1) 중,

Rf^{a1}은, 양단이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이고,

R^{11}, R^{12}, 및 R^{13}은, 각각 독립적으로 탄소수 1～20의 알킬기이고, R^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{11}이 각각 상이해도 되고, R^{12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12}가 각각 상이해도 되고, R^{13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13}이 각각 상이해도 되고,

E^1, E^2, E^3, E^4, 및 E^5는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1이 각각 상이해도 되고, E^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2가 각각 상이해도 되고, E^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3이 각각 상이해도 되고, E^4가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4가 각각 상이해도 되고,

G^1 및 G^2는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2～10가의 오르가노실록산기이고,

J^1, J^2, 및 J^3은, 각각 독립적으로, 가수분해성기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$이고, e6은 1～5이고, R^{14}는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^1이 각각 상이해도 되고, J^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 J^2가 각각 상이해도 되고, J^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^3이 각각 상이해도 되고,

L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1～12의 2가의 연결기이고, L^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 L^1이 각각 상이해도 되고, L^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 L^2가 각각 상이해도 되고,

d11은, 1～9이고,

d12는, 0～9이고,

a10 및 a14는, 각각 독립적으로 0～10이고,

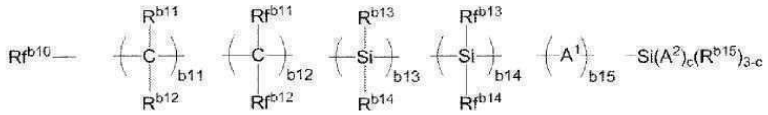
a11 및 a15는, 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

a12 및 a16은, 각각 독립적으로 0～9이고,

a13은, 0 또는 1이고,

a21, a22, 및 a23은, 각각 독립적으로 0~2이고,

e1, e2, 및 e3은, 각각 독립적으로 1~3이다.



· · · (b1)

상기 식(b1) 중,

Rf^{b10}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

R^{b11}, R^{b12}, R^{b13} 및 R^{b14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b11}이 각각 상이해도 되고, R^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b12}가 각각 상이해도 되고, R^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b13}이 각각 상이해도 되고, R^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b14}가 각각 상이해도 되고,

Rf^{b11}, Rf^{b12}, Rf^{b13} 및 Rf^{b14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14}가 각각 상이해도 되고,

R^{b15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{b15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15}가 각각 상이해도 되고,

A^1은, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR-, -NRC(=O)-, 또는 -C(=O)NR-이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이고, A^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 A^1이 각각 상이해도 되고,

A^2는, 가수분해성기이고, A^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2가 각각 상이해도 되고,

b11, b12, b13, b14 및 b15는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이고,

c는, 1~3의 정수이고,

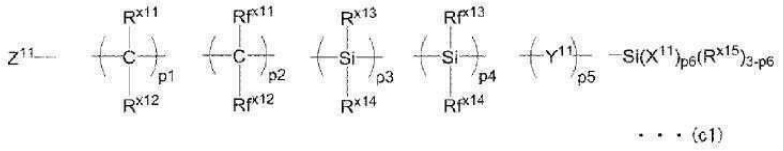
Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, b11개의 $-\{C(R^{b11})(R^{b12})\}$-, b12개의 $-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}$-, b13개의 $-\{Si(R^{b13})(R^{b14})\}$-, b14개의 $-\{Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})\}$-, b15개의 $-A^1$-은, Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$가 말단이 되고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않으며, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.

청구항 14

반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체의 제조 방법으로서,

상기 반사 방지층을 가지는 기재(s)의 반사 방지층면에, 하기 식(c1)~(c3) 중 어느 것으로 나타내어지는 유기 규소 화합물(C)을 증착하여 상기 중간층(c)을 형성하는 공정, 상기 중간층(c) 상에, 하기 식(a1)로 나타내어지는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)을 도포하여 경화시켜, 상기 혼합 조성물(ca)의 도포층으로부터 상기 발수층(r)을 형성하고,

상기 혼합 조성물(ca)이 하기 식(b1)로 나타내어지는 적어도 1종류의 유기 규소 화합물(B)을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.



· · · (c1)

상기 식(c1) 중,

R^{x11}, R^{x12}, R^{x13}, R^{x14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x11}이 각각 상이해도 되고, R^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x12}가 각각 상이해도 되고, R^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x13}이 각각 상이해도 되고, R^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x14}가 각각 상이해도 되고,

Rf^{x11}, Rf^{x12}, Rf^{x13}, Rf^{x14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x14}가 각각 상이해도 되고,

R^{x15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x15}가 각각 상이해도 되고,

X^{11}은, 가수분해성기이고, X^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{11}이 각각 상이해도 되고,

Y^{11}은, -NH-, 또는 -S-이고, Y^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{11}이 각각 상이해도 되고,

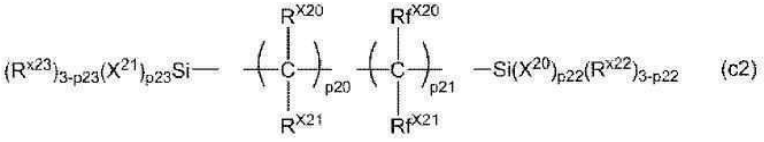
Z^{11}은, 비닐기, α-메틸비닐기, 스티릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 아미노기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 에폭시기, 우레이도기, 또는 메르캅토기이고,

p1은, 1~20의 정수이고, p2, p3, p4는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p5는, 1~10의 정수이고,

p6은, 1~3의 정수이고,

Z^{11}이 아미노기가 아닌 경우는 Y^{11} 중 적어도 1개가 -NH-이고, Y^{11}이 모두 -S-인 경우에는 Z^{11}이 아미노기이고,

Z^{11}-, $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$, p1개의 $-\{C(R^{x11})(R^{x12})\}-$, p2개의 $-\{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\}-$, p3개의 $-\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}-$, p4개의 $-\{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\}-$, p5개의 $-Y^{11}-$은, Z^{11}- 및 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$이 말단이 되고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.



(c2)

상기 식(c2) 중,

R^{x20} 및 R^{x21}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x20}이 각각 상이해도 되고, R^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x21}이 각각 상이해도 되고,

Rf^{x20} 및 Rf^{x21}은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x20}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x21}이 각각 상이해도 되고,

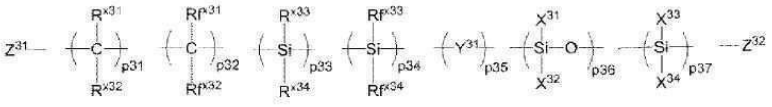
R^{x22} 및 R^{x23}은 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x22} 및 R^{x23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x22} 및 R^{x23}이 각각 상이해도 되고,

X^{20} 및 X^{21}은 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{20} 및 X^{21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{20} 및 X^{21}이 각각 상이해도 되고,

p20은, 각각 독립적으로 1~30의 정수이고, p21은, 각각 독립적으로 0~30의 정수이고, p20 또는 p21을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위 중 적어도 1개는, 아민 골격 $-NR^{100}-$으로 치환되어 있고, 상기 아민 골격에 있어서의 R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고,

p22 및 p23은 각각 독립적으로, 1~3의 정수이고,

p20개의 $-\{C(R^{x20})(R^{x21})\}-$, p21개의 $-\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$은, p20개 또는 p21개가 연속일 필요는 없고, 임의의 순서로 나열되어 결합하며, 양 말단이 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 및 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$이 된다.



. . . (c3)

상기 식(c3) 중,

Z^{31}, Z^{32}는, 각각 독립적으로, 가수분해성기 및 히드록시기 이외의, 반응성 관능기이고,

R^{x31}, R^{x32}, R^{x33}, R^{x34}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x31}이 각각 상이해도 되고, R^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x32}가 각각 상이해도 되고, R^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x33}이 각각 상이해도 되고, R^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x34}가 각각 상이해도 되고,

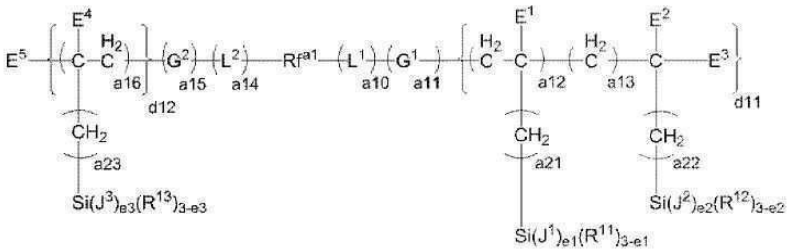
Rf^{x31}, Rf^{x32}, Rf^{x33}, Rf^{x34}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x31}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x32}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x33}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x34}가 각각 상이해도 되고,

Y^{31}은, -NH-, $-N(CH_3)-$ 또는 -O-이고, Y^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{31}이 각각 상이해도 되고,

X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}는, 각각 독립적으로, $-OR^c$(R^c는, 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 아미노C_{1-3}알킬디C_{1-3}알콕시실릴기임)이고, X^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{31}이 각각 상이해도 되고, X^{32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{32}가 각각 상이해도 되고, X^{33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{33}이 각각 상이해도 되고, X^{34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{34}가 각각 상이해도 되고,

p31은, 0~20의 정수이고, p32, p33, p34는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p35는, 0~5의 정수이고, p36은, 1~10의 정수이고, p37은 0 또는 1이고,

Z^{31} 및 Z^{32} 중 적어도 일방이 아미노기이거나, 또는 Y^{31} 중 적어도 하나가 -NH- 또는 $-N(CH_3)-$라는 조건을 만족시키고, 또한 말단이 $Z^{31}-$ 및 $Z^{32}-$이고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, p31개의 $-\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$, p32개의 $-\{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$, p33개의 $-\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$, p34개의 $-\{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$, p35개의 $-Y^{31}-$, p36개의 $-\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$, p37개의 $-\{Si(X^{33})(X^{34})\}-$가 임의의 순서로 나열되어 결합하여 구성된다.



· · · (a1)

상기 식(a1) 중,

Rf^{a1}은, 양단이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이고,

R^{11}, R^{12}, 및 R^{13}은, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{11}이 각각 상이해도 되고, R^{12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12}가 각각 상이해도 되고, R^{13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13}이 각각 상이해도 되고,

E^1, E^2, E^3, E^4, 및 E^5는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1이 각각 상이해도 되고, E^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2가 각각 상이해도 되고, E^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3이 각각 상이해도 되고, E^4가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4가 각각 상이해도 되고,

G^1 및 G^2는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~10가의 오르가노실록산기이고,

J^1, J^2, 및 J^3은, 각각 독립적으로, 가수분해성기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$이고, e6은 1~5이고, R^{14}는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^1이 각각 상이해도 되고, J^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 J^2가 각각 상이해도 되고, J^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^3이 각각 상이해도 되고,

L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의 연결기이고, L^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 L^1이 각각 상이해도 되고, L^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 L^2가 각각 상이해도 되고,

d11은, 1~9이고,

d12는, 0~9이고,

a10 및 a14는, 각각 독립적으로 0~10이고,

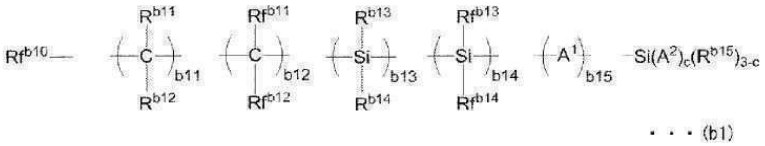
a11 및 a15는, 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

a12 및 a16은, 각각 독립적으로 0~9이고,

a13은, 0 또는 1이고,

a21, a22, 및 a23은, 각각 독립적으로 0~2이고,

e1, e2, 및 e3은, 각각 독립적으로 1~3이다.



· · · (b1)

상기 식(b1) 중,

Rf^{b10}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

R^{b11}, R^{b12}, R^{b13} 및 R^{b14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b11}이 각각 상이해도 되고, R^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b12}가 각각 상이해도 되고, R^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b13}이 각각 상이해도 되고, R^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b14}가 각각 상이해도 되고,

Rf^{b11}, Rf^{b12}, Rf^{b13} 및 Rf^{b14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14}가 각각 상이해도 되고,

R^{b15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{b15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15}가 각각 상이해도 되고,

A^1은, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR-, -NRC(=O)-, 또는 -C(=O)NR-이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이고, A^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 A^1이 각각 상이해도 되고,

A^2는, 가수분해성기이고, A^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2가 각각 상이해도 되고,

b11, b12, b13, b14 및 b15는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이고,

c는, 1~3의 정수이고,

Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, b11개의 $-\{C(R^{b11})(R^{b12})\}-$, b12개의 $-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}-$, b13개의 $-\{Si(R^{b13})(R^{b14})\}-$, b14개의 $-\{Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})\}-$, b15개의 $-A^1-$은, Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$가 말단이 되고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않으며, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

혼합 조성물(cc)의 도포 전 또는 상기 유기 규소 화합물(C)의 증착 전에, 상기 기재(s)의 반사 방지층에 친수화 처리를 실시하고, 당해 친수화 처리면에 혼합 조성물(cc)을 도포하거나 또는 상기 유기 규소 화합물(C)을 증착하는 적층체의 제조 방법.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 적층체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 화합물을 포함하는 조성물로 형성되는 피막으로 대표되는 불소계 발수성 피막은, 그 표면 자유 에너지가 매우 작기 때문에, 터치 패널 디스플레이 등의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 자동차나 건물의 창유리 등의 다양한 분야에 있어서 방오 코팅, 또는 발수 발유 코팅 등으로서 이용되고 있다.

[0003] 발수성의 피막은, 통상, 기재(基材)의 위에 형성하여 이용되고, 발수성 피막 형성용 조성물을 기재에 도포할 때에는, 기재에 미리 프라이머층 등의 다른 층을 형성한 후에, 상기 조성물을 도포하여 방오 코팅 또는 발수 발유

코팅을 형성하는 경우가 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 기재의 적어도 일방의 면에 하드 코트층(X), 프라이머층(Y) 및 표면층(Z)이 차례로 적층된 하드 코트 필름으로서, 상기 표면층(Z)이 110° 이상의 물 접촉각을 가지는 하드 코트 필름이 개시되어 있다. 상기 표면층(Z)을 형성하기 위해서는, 폴리퍼플루오로폴리에테르쇄를 가지는 불소계 화합물을 이용하는 것이 바람직한 것, 또한 프라이머층(Y)을 형성하기 위해서는, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 실란 화합물이 바람직한 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2015-120253호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 기재의 위에 발수층을 구비한 적층체에서는, 양호한 발수성을 유지하기 위하여, 표면측에 노출되는 발수층측으로부터 평가했을 때의 내마모성이 요구된다. 그래서, 본 발명은, 기재, 중간층, 발수층이 이 순서로 적층된 적층체로서, 내마모성이 우수한 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 달성한 본 발명은 이하와 같다.

[0008] [1] 반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체로서,

[0009] 상기 중간층(c)은, 규소 원자를 가짐과 함께, 아미노기, 및/또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물(C)의 혼합 조성물(cc)의 경화층 또는 상기 유기 규소 화합물(C)의 증착층이고,

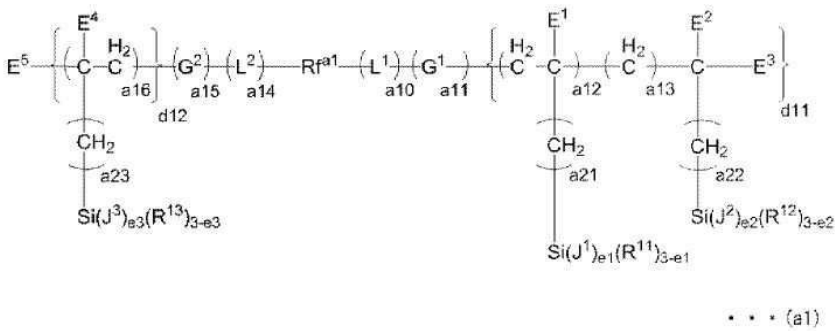
[0010] 상기 발수층(r)은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기가 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 규소 원자에 결합함과 함께, 당해 규소 원자에 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 가수분해성기가 결합하고 있는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)의 경화층이며,

[0011] 이하의 (1)의 요건을 만족하는 것을 특징으로 하는 적층체.

[0012] (1) 상기 적층체의 발수층(r)측 표면에, 1.5㎝×1.5㎝의 면적당 200g의 하중을 걸어서 20,000회 문지르는 내마모 시험 후의 물의 활락각(滑落角)이 50° 이하이다.

[0013] [2] 상기 유기 규소 화합물(A)가, 하기 식(a1)로 나타내어지는 적어도 1종류의 유기 규소 화합물인, [1]에 기재된 적층체.

[0014] [화학식 1]



• • • (a1)

[0015]

[0016] 상기 식(a1) 중,

[0017] Rf^{a1}은, 양단이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이고,

[0018] R^{11}, R^{12}, 및 R^{13}은, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{11}이 각각 상이해도 되고, R^{12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12}가 각각 상이해도 되고, R^{13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13}이 각각 상이해도 되고,

[0019] E^1, E^2, E^3, E^4, 및 E^5는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1이 각각 상이해도 되고, E^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2가 각각 상이해도 되고, E^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3이 각각 상이해도 되고, E^4가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4가 각각 상이해도 되고,

[0020] G^1 및 G^2는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~10가의 오르가노실록산기이고,

[0021] J^1, J^2, 및 J^3은, 각각 독립적으로, 가수분해성기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$이고, e6은 1~5이고, R^{14}는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^1이 각각 상이해도 되고, J^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 J^2가 각각 상이해도 되고, J^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^3이 각각 상이해도 되고,

[0022] L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의 연결기이고, L^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 L^1이 각각 상이해도 되고, L^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 L^2가 각각 상이해도 되고,

[0023] d11은, 1~9이고,

[0024] d12는, 0~9이고,

[0025] a10 및 a14는, 각각 독립적으로 0~10이고,

[0026] a11 및 a15는, 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[0027] a12 및 a16은, 각각 독립적으로 0~9이고,

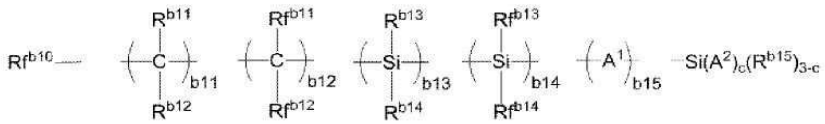
[0028] a13은, 0 또는 1이고,

[0029] a21, a22, 및 a23은, 각각 독립적으로 0~2이고,

[0030] e1, e2, 및 e3은, 각각 독립적으로 1~3이다.

[0031] [3] 상기 혼합 조성물(ca)이 하기 식(b1)로 나타내어지는 적어도 1종류의 유기 규소 화합물(B)을 더 함유하는 [1] 또는 [2]에 기재된 적층체.

[0032] [화학식 2]



[0033] ... (b1)

[0034] 상기 식(b1) 중,

[0035] Rf^{b10}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

[0036] R^{b11}, R^{b12}, R^{b13} 및 R^{b14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b11}이 각각 상이해도 되고, R^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b12}가 각각 상이해도 되고, R^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b13}이 각각 상이해도 되고, R^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b14}가 각각 상이해도 되고,

[0037] Rf^{b11}, Rf^{b12}, Rf^{b13} 및 Rf^{b14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14}가 각각 상이해도 되고,

[0038] R^{b15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{b15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15}가 각각 상이해도 되고,

[0039] A^1은, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR-, -NRC(=O)-, 또는 -C(=O)NR-이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이고, A^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 A^1이 각각 상이해도 되고,

[0040] A^2는, 가수분해성기이고, A^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2가 각각 상이해도 되고,

[0041] b11, b12, b13, b14 및 b15는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이고,

[0042] c는, 1~3의 정수이고,

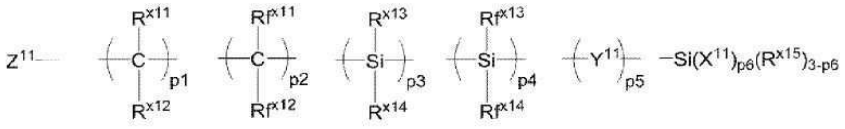
[0043] Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, b11개의 $-\{C(R^{b11})(R^{b12})\}-$, b12개의 $-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}-$, b13개의 $-\{Si(R^{b13})(R^{b14})\}-$, b14개의 $-\{Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})\}-$, b15개의 $-A^1-$은, Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$가 말단이 되고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않으며, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.

[0044] [4] 상기 혼합 조성물(ca)에 있어서의, 상기 유기 규소 화합물(A)에 대한 상기 유기 규소 화합물(B)의 질량비가 0.05~2.0인 [3]에 기재된 적층체.

[0045] [5] 상기 유기 규소 화합물(C)에 있어서의 적어도 1개의 규소 원자에는, 가수분해성기 또는 히드록시기가 결합하고 있는 [1]~[4] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0046] [6] 상기 유기 규소 화합물(C)은, 하기 식(c1)~(c3) 중 어느 것으로 나타내어지는 유기 규소 화합물인 [1]~[5] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0047] [화학식 3]



[0048] ··· (c1)

[0049] 상기 식(c1) 중,

[0050] R^{x11}, R^{x12}, R^{x13}, R^{x14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x11}이 각각 상이해도 되고, R^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x12}가 각각 상이해도 되고, R^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x13}이 각각 상이해도 되고, R^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x14}가 각각 상이해도 되고,

[0051] Rf^{x11}, Rf^{x12}, Rf^{x13}, Rf^{x14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x14}가 각각 상이해도 되고,

[0052] R^{x15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x15}가 각각 상이해도 되고,

[0053] X^{11}은, 가수분해성기이고, X^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{11}이 각각 상이해도 되고,

[0054] Y^{11}은, -NH-, 또는 -S-이고, Y^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{11}이 각각 상이해도 되고,

[0055] Z^{11}은, 비닐기, α-메틸비닐기, 스티릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 아미노기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 에폭시기, 우레이도기, 또는 메르캅토기이고,

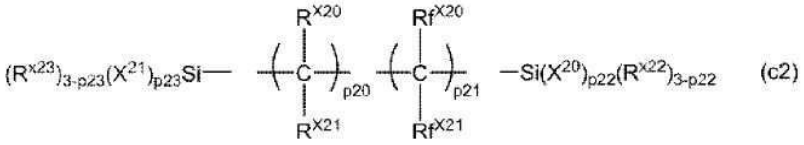
[0056] p1은, 1~20의 정수이고, p2, p3, p4는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p5는, 1~10의 정수이고,

[0057] p6은, 1~3의 정수이고,

[0058] Z^{11}이 아미노기가 아닌 경우는 Y^{11} 중 적어도 1개가 -NH-이고, Y^{11}이 모두 -S-인 경우에는 Z^{11}이 아미노기이고,

[0059] Z^{11}-, $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$, p1개의 $-\{C(R^{x11})(R^{x12})\}-$, p2개의 $-\{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\}-$, p3개의 $-\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}-$, p4개의 $-\{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\}-$, p5개의 $-Y^{11}-$은, Z^{11}- 및 $-Si(X^{11})p6(R^{x15})_{3-p6}$이 말단이 되고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.

[0060] [화학식 4]



(c2)

[0061]

[0062] 상기 식(c2) 중,

[0063] R^{x20} 및 R^{x21}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x20}이 각각 상이해도 되고, R^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x21}이 각각 상이해도 되고,

[0064] Rf^{x20} 및 Rf^{x21}은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x20}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x21}이 각각 상이해도 되고,

[0065] R^{x22} 및 R^{x23}은 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x22} 및 R^{x23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x22} 및 R^{x23}이 각각 상이해도 되고,

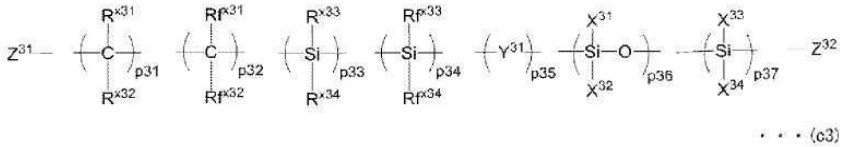
[0066] X^{20} 및 X^{21}은 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{20} 및 X^{21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{20} 및 X^{21}이 각각 상이해도 되고,

[0067] p20은, 각각 독립적으로 1~30의 정수이고, p21은, 각각 독립적으로 0~30의 정수이고, p20 또는 p21을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위 중 적어도 1개는, 아민 골격 $-NR^{100}-$으로 치환되어 있고, 상기 아민 골격에 있어서의 R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고,

[0068] p22 및 p23은 각각 독립적으로, 1~3의 정수이고,

[0069] p20개의 $-\{C(R^{x20})(R^{x21})\}-$, p21개의 $-\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$은, p20개 또는 p21개가 연속일 필요는 없고, 임의의 순서로 나열되어 결합하며, 양 말단이 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 및 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$이 된다.

[0070] [화학식 5]



· · · (c3)

[0071]

[0072] 상기 식(c3) 중,

[0073] Z^{31}, Z^{32}는, 각각 독립적으로, 가수분해성기 및 히드록시기 이외의, 반응성 관능기이고,

[0074] R^{x31}, R^{x32}, R^{x33}, R^{x34}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x31}이 각각 상이해도 되고, R^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x32}가 각각 상이해도 되고, R^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x33}이 각각 상이해도 되고, R^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x34}가 각각 상이해도 되고,

[0075] Rf^{x31}, Rf^{x32}, Rf^{x33}, Rf^{x34}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x31}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x32}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x33}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x34}가 각각 상이해도 되고,

[0076] Y^{31}은, -NH-, $-N(CH_3)-$ 또는 -O-이고, Y^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{31}이 각각 상이해도 되고,

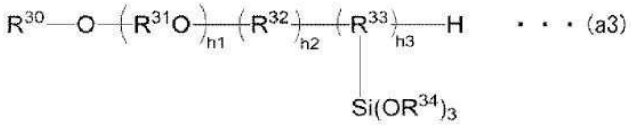
[0077] X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}는, 각각 독립적으로, $-OR^c$(R^c는, 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 아미노C_{1-3}알킬디C_{1-3}알콕시실릴기임)이고, X^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{31}이 각각 상이해도 되고, X^{32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{32}가 각각 상이해도 되고, X^{33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{33}이 각각 상이해도 되고, X^{34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{34}가 각각 상이해도 되고,

[0078] p31은, 0~20의 정수이고, p32, p33, p34는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p35는, 0~5의 정수이고, p36은, 1~10의 정수이고, p37은 0 또는 1이고,

[0079] Z^{31} 및 Z^{32} 중 적어도 일방이 아미노기이거나, 또는 Y^{31} 중 적어도 하나가 -NH- 또는 $-N(CH_3)-$라는 조건을 만족시키고, 또한 말단이 Z^{31}- 및 Z^{32}-이고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, p31개의 $-\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$, p32개의 $-\{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$, p33개의 $-\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$, p34개의 $-\{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$, p35개의 $-Y^{31}-$, p36개의 $-\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$, p37개의 $-\{Si(X^{33})(X^{34})\}-$가 임의의 순서로 나열되어 결합하여 구성된다.

[0080] [7] 상기 유기 규소 화합물(A)이 하기 식(a3) 또는 (a4)로 나타내어지는 화합물이고, 또한 상기 유기 규소 화합물(C)이 하기 식(c1-2) 또는 (c2-2)로 나타내어지는 화합물인 [1]~[6] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0081] [화학식 6]



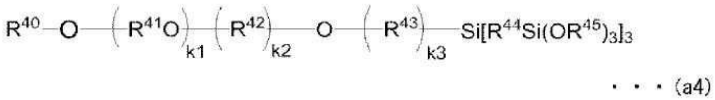
$$R^{30}-O-\left(R^{31}O\right)_{h1}-\left(R^{32}\right)_{h2}-\left(R^{33}\right)_{h3}-H \quad \cdots (a3)$$

$$Si(OR^{34})_3$$

[0082]

[0083] 상기 식(a3) 중, R^{30}은 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬기이고, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로 모두 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{33}은 탄소수가 2~6의 3가의 포화탄화수소기이고, R^{34}는 탄소수가 1~3의 알킬기이다.

[0084] [화학식 7]



$$R^{40}-O-\left(R^{41}O\right)_{k1}-\left(R^{42}\right)_{k2}-O-\left(R^{43}\right)_{k3}-Si[R^{44}Si(OR^{45})_3]_3$$

[0085] $\cdots (a4)$

[0086] 상기 식(a4) 중, R^{40}은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬기이고, R^{41}은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{42}는 탄소수 2~5의 알킬렌기의 수소 원자의 일부가 불소로 치환된 플루오로알킬렌기이고, R^{43}, R^{44}는 각각 독립적으로 탄소수가 2~5의 알킬렌기이고, R^{45}는 메틸기 또는 에틸기이다. k1, k2, k3은 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.

[0087] [화학식 8]

[0088] $$Z^{12}\text{-}C_qH_{2q}\text{—}Y^{12}\text{-}C_rH_{2r}\text{—}Si(X^{12})_p(R^{x16})_{3-p} \quad \cdots(c1\text{-}2)$$

[0089] 상기 식(c1-2) 중, X^{12}는, 가수분해성기이고, X^{12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{12}가 각각 상이해도 되고, Y^{12}는, -NH-이고, Z^{12}는, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, R^{x16}은, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x16}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x16}이 각각 상이해도 되고, p는, 1~3의 정수이고, q는 2~5의 정수이고, r은 0~5의 정수이다.

[0090] [화학식 9]

[0091] $$(R^{x25})_{3-p25}(X^{23})_{p25}Si\text{—}C_wH_{2w}\text{—}Si(X^{22})_{p24}(R^{x24})_{3-p24} \quad (c2\text{-}2)$$

[0092] 상기 식(c2-2) 중, X^{22} 및 X^{23}은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{22} 및 X^{23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{22} 및 X^{23}이 각각 상이해도 되고, R^{x24} 및 R^{x25}는, 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x24} 및 R^{x25}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x24} 및 R^{x25}가 각각 상이해도 되고, $-C_wH_{2w}-$는, 그 일부의 메틸렌기 중 적어도 1개가 아민 골격 $-NR^{100}-$으로 치환되어 있고, R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고, w는 1~30의 정수이고(단, 아민 골격으로 치환된 메틸렌기의 수를 제외함), p24 및 p25는, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이다.

[0093] [8] 상기 발수층측 표면에서 측정한 특성이, 추가로 하기 (1') 및 (3)의 요건 중 적어도 1개를 만족하는 [1]~[7] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0094] (1') 상기 내마모 시험 후의 물의 접촉각이 90° 이상이다.

[0095] (3) 물의 초기 활락각이 21° 이하이다.

[0096] [9] 상기 발수층측 표면에서 측정한 특성이, 추가로 하기 (4)의 요건을 만족하는 [1]~[8] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0097] (4) 상기 내마모 시험 후의 동마찰 계수가 0.40 이하이다.

[0098] [10] 상기 적층체의 발수층(r)측 표면의 XPS 측정에 의한 표면의 F량이 5원자% 이상이고, N량이 0.15원자% 이상인 [1]~[9] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0099] [11] 상기 중간층(c)이 적층되기 전의 상기 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa(s))의 절대값에 대한 상기 발수층(r)이 적층되기 전의 상기 중간층(c)의 산술 평균 높이(Sa(c))의 절대값의 비(Sa(c)의 절대값/Sa(s)의 절대값)가 100% 미만인 [1]~[10] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0100] [12] 상기 기재(s)는, 유리층 또는 수지층의 위에 반사 방지층이 형성된 것인 [1]~[11] 중 어느 것에 기재된 적층체.

[0101] [13] [1]~[12] 중 어느 것에 기재된 적층체를 포함하는 안경용 렌즈.

[0102] [14] 반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체의 제조 방법으로서,

[0103] 상기 반사 방지층을 가지는 기재(s)의 반사 방지층면에, 상기 식(c1)~(c3) 중 어느 것으로 나타내어지는 유기 규소 화합물(C)의 혼합 조성물(cc)을 도포하는 공정,

[0104] 상기 혼합 조성물(cc)의 도포면에, 상기 식(a1)로 나타내어지는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)을 도포

하는 공정, 및

[0105] 상기 혼합 조성물(cc)와 상기 혼합 조성물(ca)을 경화시켜, 상기 혼합 조성물(cc)의 도포층으로부터 상기 중간층(c)을 형성하고, 상기 혼합 조성물(ca)의 도포층으로부터 상기 발수층(r)을 형성하는 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.

[0106] [15] 반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체의 제조 방법으로서,

[0107] 상기 반사 방지층을 가지는 기재(s)의 반사 방지층면에, 상기 식(c1)~(c3) 중 어느 것으로 나타내어지는 유기 규소 화합물(C)을 증착하여 상기 중간층(c)을 형성하는 공정,

[0108] 상기 중간층(c) 상에, 상기 식(a1)로 나타내어지는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)을 도포하여 경화시켜, 상기 혼합 조성물(ca)의 도포층으로부터 상기 발수층(r)을 형성하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

[0109] [16] 상기 혼합 조성물(cc)의 도포 전 또는 상기 유기 규소 화합물(C)의 증착 전에, 상기 기재(s)의 반사 방지층에 친수화 처리를 실시하고, 당해 친수화 처리면에 상기 혼합 조성물(cc)을 도포하거나 또는 상기 유기 규소 화합물(C)을 증착하는 [14] 또는 [15]에 기재된 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

[0110] 반사 방지층을 가지는 기재(s), 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 본 발명의 적층체는, 내마모성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0111] 본 발명의 적층체는, 반사 방지층을 가지는 기재(s)와, 당해 기재의 반사 방지층측에 마련된 중간층(c), 및 발수층(r)을 이 순서로 구비하는 적층체로서,

[0112] 상기 중간층(c)은, 아미노기, 및/또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물(C)의 혼합 조성물(cc)의 경화층 또는 상기 유기 규소 화합물(C)의 증착층이고,

[0113] 상기 발수층(r)은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기가 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 규소 원자에 결합함과 함께, 당해 규소 원자에 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 가수분해성기가 결합하고 있는 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)의 경화층이며, 이하의 (1)의 요건을 만족한다.

[0114] (1) 상기 적층체의 발수층(r)측 표면에, 1.5㎝×1.5㎝의 면적당 200g의 하중을 걸어서 20,000회 문지르는 내마모 시험 후의, 물의 활락각이 50° 이하이다.

[0115] 상기 요건을 만족하는 본 발명의 적층체는, 양호한 내마모성을 실현할 수 있다.

[0116] 상기 요건 (1)에 있어서, 물의 활락각은 40° 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30° 이하이며, 더 바람직하게는 20° 이하이고, 한층 바람직하게는 10° 이하이다. 또한 상기 활락각은 1° 이상이어도 된다.

[0117] 상기 내마모 시험은, 상기 적층체의 발수층(r)측 표면에, 1.5㎝×1.5㎝의 면적당 200g의 하중을 걸어서 20,000회 문지르는 시험이고, 문지를 때에 펠프 소재의 종이로 문지르는 것이 바람직하며, 탄성체에 장착된 펠프 소재의 종이로 문지르는 것이 보다 바람직하다. 펠프 소재의 종이로서는, 니혼제지크레시아사제의 킴와이프 S-200을 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 킴와이프 S-200을 이용하고, 내마모 시험의 스트로크 거리를 30㎜로 하고, 문지르는 속도를 70~90왕복/분으로 하여, 스트로크 영역의 대략 중앙에서 활락각을 측정하는 것이 바람직하다. 하중을 부하할 때는, 1.5㎝×1.5㎝의 면적당 200g의 하중을 거는 것과 동등한 압력이 걸려 있으면 되고, 1.5㎝×1.5㎝ 미만의 크기의 발수층(r)을 구비한 적층체도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0118] 본 발명의 적층체는, 하기 요건 (2)를 만족하는 것도 바람직하다.

[0119] (2) 상기 발수층(r)측 표면에서 측정한 (2-i) 입사각 12° 및 반사각 12° 에 있어서의 파장 530㎚의 분광 반사율을 JIS Z8701의 2도 시야(C광원)에 의해 산출한 반사율로부터 표면 반사 손실 및 이면 반사 손실을 뺀 반사율이 5.0% 이하, 또는 (2-ii) 광원:할로겐 램프에서 10배 대물 렌즈 사용 하에서, D65 광원, 10° 시야 환산한, 파장 530㎚에 있어서의 반사율이 5. 0% 이하이다.

[0120] 상기 요건 (2)에 있어서, 상기 반사율(상기 (2-i) 및 (2-ii)에서 특정한 반사율의 양방을 포함하는 의미임)은 4.0% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5% 이하이며, 더 바람직하게는 3.0% 이하이고, 한층 바람직하게는 2.5% 이하이다. 상기 반사율은, 예를 들면 1.0% 이상이어도 된다.

[0121] 또한, 본 발명의 적층체는, 상기 발수층측 표면에서 측정했을 때에, 하기의 (1'), (3) 및 (4)의 요건 중 적어도 어느 것을 추가로 만족시키는 것이 바람직하고, (1') 및 (3)을 충족시키는 것이 보다 바람직하며, (1'), (3) 및 (4)를 충족시키는 것이 더 바람직하다.

[0122] (1') 상기 내마모 시험 후의 물의 접촉각이 90° 이상이다.

[0123] 상기 내마모 시험 후의 물의 접촉각은, 보다 바람직하게는 95° 이상이고, 더 바람직하게는 100° 이상이며, 한층 바람직하게는 110° 이상이다. 상기 물의 접촉각은, 예를 들면 130° 이하여도 된다.

[0124] (3) 물의 초기 활락각이 21° 이하이다.

[0125] 요건 (3)에 있어서의 물의 초기 활락각이란, 상기한 내마모 시험을 행하기 전에 측정한 물의 활락각을 의미한다. 물의 초기 활락각은, 보다 바람직하게는 20° 이하이고, 더 바람직하게는 15° 이하이며, 한층 바람직하게는 10° 이하이다. 물의 상기 초기 활락각은, 0.5° 이상이어도 된다.

[0126] (4) 상기 내마모 시험 후의 동마찰 계수가 0.40 이하이다.

[0127] 상기 내마모 시험 후의 동마찰 계수는, 보다 바람직하게는 0.35 이하이고, 더 바람직하게는 0.30 이하이며, 한층 바람직하게는 0.25 이하이다. 상기 동마찰 계수는, 0.10 이상이어도 된다.

[0128] 또한, 초기(즉, 내마모 시험 전)의 동마찰 계수는, 0.35 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.30 이하이며, 더 바람직하게는 0.25 이하이고, 0.10 이상이어도 된다.

[0129] 또한, 상기 적층체의 발수층(r)측 표면의 XPS 측정에 의한 표면의 F량이 5원자% 이상이고, N량이 0.15원자% 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 요건을 충족시킴으로써, 상기 발수층(r)측 표면의 초기의 발수성, 초기의 물 활락성, 및 내마모성(내마모 시험 후의 발수성, 물 활락성, 동마찰 계수의 저감) 중 적어도 어느 것을 양호하게 할 수 있다. F량은 10 원자% 이상이 보다 바람직하고, 더 바람직하게는 25원자% 이상이며, 한층 바람직하게는 40 원자% 이상이고, 또한 70 원자% 이하여도 된다. N량은 0.5원자% 이상이 보다 바람직하고, 더 바람직하게는 1.0 원자% 이상이며, 한층 바람직하게는 2.0 원자% 이상이고, 또한 10 원자% 이하여도 된다.

[0130] 이하, 본 발명의 적층체를 구성하는 반사 방지층을 가지는 기재(s), 중간층(c), 발수층(r)에 관하여 차례로 설명한다.

[0131] 1. 기재(s)

[0132] 상기 기재(s)의 반사 방지층(ar) 이외의 부분의 재질은, 특별히 한정되지 않고, 유기계 재료, 무기계 재료 중 어느 것이어도 되고, 적어도 편측면에 반사 방지층(ar)을 구비하고 있으면 된다. 유기계 재료로서는, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 공중합 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리올레핀 수지, 비닐계 수지(폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 비닐벤질클로라이드계 수지, 폴리비닐알코올 등) 등의 열가소성 수지; 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르, 실리콘 수지, 우레탄 수지 등의 열경화성 수지 등을 들 수 있다. 무기계 재료로서는, 철, 실리콘, 구리, 아연, 알루미늄 등의 금속, 또는 이들 금속을 포함하는 합금, 세라믹, 유리 등을 들 수 있다.

[0133] 본 발명의 적층체는, 예를 들면 안경 렌즈에 적합하게 이용할 수 있고, 이 경우에는 기재(s)는 유리층(sg) 또는 수지층(sp)의 위에, 반사 방지층(ar)이 형성된 것으로 하는 것이 바람직하다. 반사 방지층(ar)은, 적어도 상기 중간층(c)측에 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 수지층(sp)로서는, 알릴디글리콜카보네이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 티오우레탄 수지, 에피술파이드 수지 등을 이용할 수 있다. 유리층(sg) 또는 수지층(sp)과, 반사 방지층(ar)의 사이에는, 프라이머층 및/또는 하드 코트층이 형성되어 있어도 된다.

[0134] 상기 프라이머층이란, 프라이머층을 개재하여 적층되는 2개의 층의 밀착성을 향상시키는 층이고, 공지의 재료를 이용할 수 있다.

[0135] 상기 하드 코트층은, 유리층(sp) 또는 수지층(sg)에 내상성을 부여하는 층이고, JIS K5600에 있어서 정해진 시험법에 의한 연필 경도로 H 이상의 경도를 나타내는 것이다. 하드 코트층으로서는, 공지의 하드 코트층을 이용할 수 있고, 예를 들면 유기계 하드 코트층, 무기계 하드 코트층, 및 유기-무기 하이브리드 하드 코트층을 들

수 있다.

[0136] 반사 방지층(ar)은, 입사한 빛의 반사를 방지하는 기능을 가지는 층이고, 530㎚의 가시광 영역에 있어서, 반사율이 5.0% 이하 정도로 저감된 반사 특성을 나타내는 층이다. 반사 방지층(ar)의 반사율도, 상기한 상기 발수층(r)측 표면에서 측정되는 반사율과 마찬가지의 상기 (2-i) 또는 (2-ii)의 방법으로 측정할 수 있다. 반사 방지층(ar)의 구조는 특별히 한정되지 않으며, 단층 구조여도 되고, 다층 구조여도 된다. 다층 구조의 경우, 저굴절률층과 고굴절률층을 번갈아 적층한 구조가 바람직하다. 고굴절률층을 구성하는 재료로서는, 티탄, 지르코늄, 알루미늄, 탄탈 또는 란탄의 산화물 등을 들 수 있고, 저굴절률층을 구성하는 재료로서는 실리카 등을 들 수 있다. 다층 구조의 반사 방지층(ar)으로서는, SiO_2와 ZrO_2가 번갈아 적층되고, 유리층(sg) 또는 수지층(sp)과 반대측의 최외층이 SiO_2인 구조가 바람직하다. 반사 방지층(ar)은, 예를 들면 증착법에 의해 형성할 수 있다.

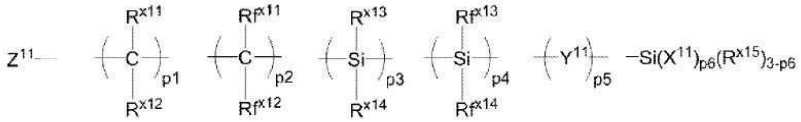
[0137] 상기 기재(s)의 두께는, 예를 들면 0.9~10㎜이다. 또한, 상기 기재(s)의 두께가 균일하지 않은 경우는, 상기 기재(s)의 중심에서의 두께가 상기 범위가 되면 된다.

[0138] 2. 중간층(c)

[0139] 상기 중간층(c)은, 규소 원자를 가짐과 함께 아미노기 또는 아민 골격(-NR^{100}-)이고, R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기)을 가지는 유기 규소 화합물(C)의 혼합 조성물(cc)의 경화층 또는 상기 유기 규소 화합물(C)의 증착층이고, 상기 중간층(c)은 아미노기 또는 아민 골격을 가진다. 바람직한 양태에 있어서는, 상기 유기 규소 화합물(C)의 규소 원자에는 가수분해성기 또는 히드록시기가 결합하고 있고, 상기 유기 규소 화합물(C)이 가지는 Si-OH기 또는 규소 원자에 결합한 가수분해성기의 가수분해로 생긴 상기 유기 규소 화합물(C)의 -SiOH기끼리가 탈수 축합하기 때문에, 상기 중간층(c)은, 상기 유기 규소 화합물(C) 유래의 축합 구조를 가지는 것이 바람직하다. 상기 중간층(c)은 발수층(r)의 프라이머층으로서 기능할 수 있다. 상기 유기 규소 화합물(C)의 규소 원자에 결합하는 가수분해성기로서는, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 아세톡시기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다. 상기 유기 규소 화합물(C)의 규소 원자에는, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 히드록시기가 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0140] 2-1. 식(c1)로 나타내어지는 유기 규소 화합물(C)(이하, 유기 규소 화합물(C1))

[0141] [화학식 10]



$$Z^{11}-\left(C(R^{x11})(R^{x12})\right)_{p1}-\left(C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\right)_{p2}-\left(Si(R^{x13})(R^{x14})\right)_{p3}-\left(Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\right)_{p4}-\left(Y^{11}\right)_{p5}-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6} \quad \cdots (c1)$$

[0142]

[0143] 상기 식(c1) 중,

[0144] R^{x11}, R^{x12}, R^{x13}, R^{x14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x11}이 각각 상이해도 되고, R^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x12}가 각각 상이해도 되고, R^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x13}이 각각 상이해도 되고, R^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x14}가 각각 상이해도 되고,

[0145] Rf^{x11}, Rf^{x12}, Rf^{x13}, Rf^{x14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x14}가 각각 상이해도 되고,

[0146] R^{x15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x15}가 각각 상이해도 되고,

[0147] X^{11}은, 가수분해성기이고, X^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{11}이 각각 상이해도 되고,

[0148] Y^{11}은, -NH-, 또는 -S-이고, Y^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{11}이 각각 상이해도 되고,

[0149] Z^{11}은, 비닐기, α-메틸비닐기, 스티릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 아미노기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 에폭시기, 우레이도기, 또는 메르캅토기이고,

[0150] p1은, 1~20의 정수이고, p2, p3, p4는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p5는, 1~10의 정수이고,

[0151] p6은, 1~3의 정수이고,

[0152] Z^{11}이 아미노기가 아닌 경우는 Y^{11} 중 적어도 1개가 -NH-이고, Y^{11}이 모두 -S-인 경우는 Z^{11}이 아미노기이고,

[0153] Z^{11}-, $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$, p1개의 $-\{C(R^{x11})(R^{x12})\}-$, p2개의 $-\{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\}-$, p3개의 $-\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}-$, p4개의 $-\{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\}-$, p5개의 $-Y^{11}-$은, Z^{11}- 및 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$이 말단이 되고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.

[0154] R^{x11}, R^{x12}, R^{x13}, 및 R^{x14}는, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0155] Rf^{x11}, Rf^{x12}, Rf^{x13}, 및 Rf^{x14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬기 또는 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0156] R^{x15}는, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0157] X^{11}은, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하며, 메톡시기 또는 에톡시기인 것이 더 바람직하다.

[0158] Y^{11}은, -NH-인 것이 바람직하다.

[0159] Z^{11}은, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 메르캅토기 또는 아미노기인 것이 바람직하고, 메르캅토기 또는 아미노기가 보다 바람직하며, 아미노기가 더 바람직하다.

[0160] p1은 1~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~10이다. p2, p3 및 p4는, 각각 독립적으로, 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 모두 0~2이다. p5는, 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3이다. p6은, 2~3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.

[0161] 상기 유기 규소 화합물(C)로서는, 상기 식(c1)에 있어서, R^{x11} 및 R^{x12}가 모두 수소 원자이고, Y^{11}이 -NH-이고, X^{11}이 알콕시기(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, Z^{11}이 아미노기 또는 메르캅토기이고, p1이 1~10이고, p2, p3 및 p4가 모두 0이고, p5가 1~5(특히 1~3)이고, p6이 3인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0162] 유기 규소 화합물(C1)은, 하기 식(c1-2)로 나타내어지는 것이 바람직하다.

[0163] [화학식 11]

[0164] $$Z^{12}\text{-}C_qH_{2q}\text{—}Y^{12}\text{—}C_rH_{2r}\text{—}Si(X^{12})_p(R^{x16})_{3-p} \quad \cdots(c1\text{-}2)$$

[0165] 상기 식(c1-2) 중,

[0166] X^{12}는, 가수분해성기이고, X^{12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{12}가 각각 상이해도 되고,

[0167] Y^{12}는, -NH-이고,

[0168] Z^{12}는, 아미노기, 또는 메르캅토기이고,

[0169] R^{x16}은, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x16}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x16}이 각각 상이해도 되고,

[0170] p는, 1~3의 정수이고, q는 2~5의 정수이고, r은 0~5의 정수이다.

[0171] X^{12}는, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하다.

[0172] Z^{12}는, 아미노기인 것이 바람직하다.

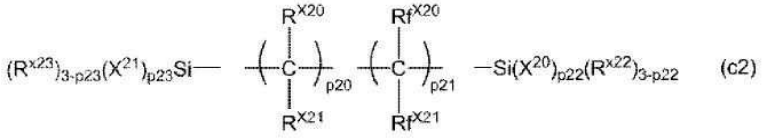
[0173] R^{x16}은, 탄소수가 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0174] p는, 2~3의 정수인 것이 바람직하고, 3인 것이 보다 바람직하다.

[0175] q는 2~3의 정수인 것이 바람직하고, r은 2~4의 정수인 것이 바람직하다.

[0176] 2-2. 식(c2)로 나타내어지는 유기 규소 화합물(C)(이하, 유기 규소 화합물(C2))

[0177] [화학식 12]



[0178]

[0179] 상기 식(c2) 중,

[0180] R^{x20} 및 R^{x21}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x20}이 각각 상이해도 되고, R^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x21}이 각각 상이해도 되고,

[0181] Rf^{x20} 및 Rf^{x21}은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x20}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x21}이 각각 상이해도 되고,

[0182] R^{x22} 및 R^{x23}은 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x22} 및 R^{x23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x22} 및 R^{x23}이 각각 상이해도 되고,

[0183] X^{20} 및 X^{21}은 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{20} 및 X^{21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{20} 및 X^{21}이 각각 상이해도 되고,

[0184] p20은, 각각 독립적으로 1~30의 정수이고, p21은, 각각 독립적으로 0~30의 정수이고, p20 또는 p21을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위 중 적어도 1개는, 아민 골격 $-NR^{100}-$으로 치환되어 있고, 상기 아민 골격에 있어서의 R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고,

[0185] p22 및 p23은 각각 독립적으로, 1~3의 정수이고,

[0186] p20개의 $-\{C(R^{x20})(R^{x21})\}-$, p21개의 $-\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$은, p20 또는 p21개가 연속일 필요는 없고, 임의의 순서로 나열되어 결합하며, 양 말단이 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 및 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$이 된다.

[0187] R^{x20} 및 R^{x21}은, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0188] Rf^{x20} 및 Rf^{x21}은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬기 또는 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0189] R^{x22} 및 R^{x23}은, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0190] X^{20} 및 X^{21}은, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하며, 메톡시기 또는 에톡시기인 것이 더 바람직하다.

[0191] 아민 골격 -NR^{100}-은, 상기와 같이 분자 내에 적어도 1개 존재하면 되고, p20 또는 p21을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위 중 어느 것이 상기 아민 골격으로 치환되어 있으면 되지만, p20을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위의 일부인 것이 바람직하다. 상기 아민 골격은, 복수 존재해도 되고, 그 경우의 아민 골격의 수는, 1~10인 것이 바람직하며, 1~5인 것이 보다 바람직하고, 2~5인 것이 더 바람직하다. 또한, 이 경우, 이웃하는 아민 골격의 사이에 알킬렌기를 가지는 것이 바람직하고, 당해 알킬렌기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하며, 1~5인 것이 보다 바람직하다. 이웃하는 아민 골격의 사이의 알킬렌기의 탄소수는, p20 또는 p21의 총수에 포함된다.

[0192] 아민 골격 -NR^{100}-에 있어서, R^{100}이 알킬기인 경우, 탄소수는 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하다. 아민 골격 -NR^{100}-은, -NH-(R^{100}이 수소 원자)인 것이 바람직하다.

[0193] p20은, 아민 골격으로 치환된 반복 단위의 수를 제외하고, 1~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~10이다.

[0194] p21은, 아민 골격으로 치환된 반복 단위의 수를 제외하고, 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 모두 0~2이다.

[0195] p22 및 p23은, 2~3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.

[0196] 유기 규소 화합물(C2)로서는, 상기 식(c2)에 있어서, R^{x20} 및 R^{x21}이 모두 수소 원자이고, X^{20} 및 X^{21}이 알콕시기(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, p20을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위가, 적어도 1개 아민 골격 -NR^{100}-으로 치환되어 있고, R^{100}이 수소 원자이고, p20이 1~10이고(단, 아민 골격으로 치환된 반복 단위의 수를 제외함), p21이 0이고, p22 및 p23이 3인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0197] 또한, 후기하는 실시예에서 화합물(C)로서 이용하는, 일본공개특허 특개2012-197330호 공보에 기재된 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란과 클로로프로필트리메톡시실란의 반응물(상품명;X-12-5263HP, 신에츠화학공업(주)제)을 상기 식(c2)로 나타내면, R^{x20} 및 R^{x21}이 모두 수소 원자, p20이 8, p21이 0, 아민 골격이 2개(모두 R^{100}이 수소 원자), 양 말단이 동일하고, p22 및 p23이 3이고 X^{20} 및 X^{21}이 메톡시기이다.

[0198] 유기 규소 화합물(C2)은, 하기 식(c2-2)로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0199] [화학식 13]

[0200] $$(R^{x25})_{3-p25}(X^{23})_{p25}Si-C_wH_{2w}-Si(X^{22})_{p24}(R^{x24})_{3-p24} \quad (c2\text{-}2)$$

[0201] 상기 식(c2-2) 중,

[0202] X^{22} 및 X^{23}은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, X^{22} 및 X^{23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{22} 및 X^{23}이 각각 상이해도 되고,

[0203] R^{x24} 및 R^{x25}는, 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{x24} 및 R^{x25}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x24} 및 R^{x25}가 각각 상이해도 되고,

[0204] -C_wH_{2w}-는, 그 일부의 메틸렌기 중 적어도 1개가 아민 골격 -NR^{100}-으로 치환되어 있고, R^{100}은 수소 원자 또는 알킬기이고,

[0205] w는 1~30의 정수이고(단, 아민 골격으로 치환된 메틸렌기의 수를 제외함),

[0206] p24 및 p25는, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이다.

[0207] X^{22} 및 X^{23}은, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알콕시기(특히 메톡시기 또는 에톡시기)인 것이 더 바람직하다.

[0208] 아민 골격 -NR^{100}-은, 복수 존재해도 되고, 그 경우의 아민 골격의 수는, 1~10인 것이 바람직하며, 1~5인 것이 보다 바람직하고, 2~5인 것이 더 바람직하다. 또한, 이 경우, 이웃하는 아민 골격의 사이에 알킬렌기를 가지는 것이 바람직하다. 상기 알킬렌기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하다. 이

웃하는 아민 골격의 사이의 알킬렌기의 탄소수는, w의 총수에 포함된다.

[0209] 아민 골격 -NR^{100}-에 있어서, R^{100}이 알킬기인 경우, 탄소수는 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하다. 아민 골격 -NR^{100}-은, -NH-(R^{100}이 수소 원자)인 것이 바람직하다.

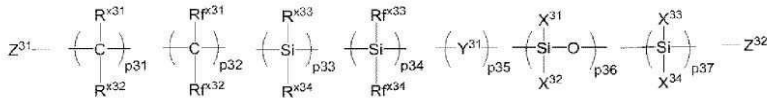
[0210] R^{x24} 및 R^{x25}는, 탄소수가 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0211] p24 및 p25는, 2~3의 정수인 것이 바람직하고, 3인 것이 보다 바람직하다.

[0212] w는, 1 이상인 것이 바람직하고, 2 이상인 것이 보다 바람직하며, 또한 20 이하인 것이 바람직하고, 10 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0213] 2-3. 식(c3)으로 나타내어지는 유기 규소 화합물(C)(이하, 유기 규소 화합물(C3))

[0214] [화학식 14]



[0215] ... (c3)

[0216] 상기 식(c3) 중,

[0217] Z^{31}, Z^{32}는, 각각 독립적으로, 가수분해성기 및 히드록시기 이외의, 반응성 관능기이다. 반응성 관능기로서는, 비닐기, α-메틸비닐기, 스티릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 아미노기, 에폭시기, 우레이도기, 또는 메르캅토기를 들 수 있다. Z^{31}, Z^{32}로서는, 아미노기, 메르캅토기, 또는 메타크릴로일기가 바람직하고, 특히 아미노기가 바람직하다.

[0218] R^{x31}, R^{x32}, R^{x33}, R^{x34}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x31}이 각각 상이해도 되고, R^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x32}가 각각 상이해도 되고, R^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x33}이 각각 상이해도 되고, R^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{x34}가 각각 상이해도 된다. R^{x31}, R^{x32}, R^{x33}, R^{x34}는, 수소 원자 또는 탄소수가 1~2의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0219] Rf^{x31}, Rf^{x32}, Rf^{x33}, Rf^{x34}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x31}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x32}가 각각 상이해도 되고, Rf^{x33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x33}이 각각 상이해도 되고, Rf^{x34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{x34}가 각각 상이해도 된다. Rf^{x31}, Rf^{x32}, Rf^{x33}, Rf^{x34}는, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬기 또는 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0220] Y^{31}은, -NH-, -$N(CH_3)$- 또는 -O-이고, Y^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Y^{31}이 각각 상이해도 된다. Y^{31}은 -NH-인 것이 바람직하다.

[0221] X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}는, 각각 독립적으로, -OR^c(R^c는, 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 아미노C_{1-3}알킬디C_{1-3}알콕시실릴기임)이고, X^{31}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{31}이 각각 상이해도 되고, X^{32}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{32}가 각각 상이해도 되고, X^{33}이 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{33}이 각각 상이해도 되고, X^{34}가 복수 존재하는 경우는 복수의 X^{34}가 각각 상이해도 된다. X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}는, R^c가 수소 원자, 또는 탄소수 1~2의 알킬기인 -OR^c인 것이 바람직하고, R^c는 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0222] p31은, 0~20의 정수이고, p32, p33, p34는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이고, p35는, 0~5의 정수이고, p36은, 1~10의 정수이고, p37은 0 또는 1이다. p31은 1~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~13이며, 더

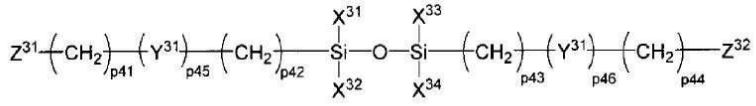
바람직하게는 5~10이다. p32, p33 및 p34는, 각각 독립적으로, 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 모두 0~2이다. p35는, 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3이다. p36은, 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3이다. p37은 1이 바람직하다.

[0223] 유기 규소 화합물(C3)은, Z^{31} 및 Z^{32} 중 적어도 일방이 아미노기이거나, 또는 Y^{31} 중 적어도 하나가 -NH- 또는 $-N(CH_3)-$라는 조건을 만족시키고, 또한 말단이 Z^{31}- 및 Z^{32}-이고, -O-가 -O-와 연결되지 않는 한, p31개의 $-\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$, p32개의 $-\{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$, p33개의 $-\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$, p34개의 $-\{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$, p35개의 $-Y^{31}-$, p36개의 $-\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$, p37개의 $-\{Si(X^{33})(X^{34})\}-$가 임의의 순서로 나열되어 결합하여 구성된다. p31개의 $-\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$는, $-\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$가 연속해서 결합하고 있을 필요는 없고, 도중에 다른 단위를 개재하여 결합하고 있어도 되며, 합계로 p31개이면 된다. p32~p37로 묶이는 단위에 관해서도 마찬가지이다.

[0224] 유기 규소 화합물(C3)로서는, Z^{31} 및 Z^{32}가 아미노기이고, R^{x31} 및 R^{x32}가 수소 원자이고, p31이 3~13(바람직하게는 5~10)이고, R^{x33} 및 R^{x34}가 모두 수소 원자이고, Rf^{x31}~Rf^{x34}가 모두 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬기 또는 불소 원자이고, p32~p34가 모두 0~5이고, Y^{31}이 -NH-이고, p35가 0~5(바람직하게는 0~3)이고, X^{31}~X^{34}가 모두 -OH이고, p36이 1~5(바람직하게는 1~3)이고, p37이 1인 화합물이 바람직하다.

[0225] 유기 규소 화합물(C3)은, 하기 식(c3-2)로 나타내어지는 것이 바람직하다.

[0226] [화학식 15]



・・・(c3-2)

[0227]

[0228] 상기 식(c3-2) 중, Z^{31}, Z^{32}, X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}, Y^{31}은, 식(c3) 중의 이들과 동의(同義)이고, p41~p44는, 각각 독립적으로 1~6의 정수이며, p45, p46은 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[0229] 식(c3-2)에 있어서, Z^{31} 및 Z^{32}는, 아미노기, 메르캅토기, 또는 메타크릴로일기가 바람직하고, 특히 아미노기가 바람직하다. X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}는, R^c가 수소 원자, 또는 탄소수 1~2의 알킬기인 $-OR^c$인 것이 바람직하고, R^c가 수소 원자인 것이 보다 바람직하다. Y^{31}은 -NH-인 것이 바람직하다. p41~p44는, 2 이상이 바람직하고, 또한 5 이하가 바람직하며, 4 이하가 보다 바람직하다. p45, p46은 모두 0인 것이 바람직하다.

[0230] 상기 혼합 조성물(cc)은, 유기 규소 화합물(C)이 혼합된 조성물이다. 혼합 조성물(cc)이, 유기 규소 화합물(C)을 혼합하는 것에 의해 얻어지고, 유기 규소 화합물(C) 이외의 성분이 혼합되어 있는 경우는, 유기 규소 화합물(C)과, 다른 성분을 혼합하는 것에 의해 얻어진다. 상기 혼합 조성물(cc)은, 혼합 후, 예를 들면 보관 중에 반응이 진행된 것도 포함한다.

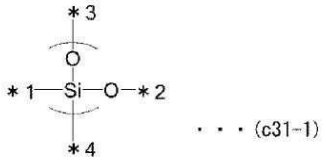
[0231] 혼합 조성물(cc)의 보관 중에 반응이 진행된 예로서, 혼합 조성물(cc)이, 유기 규소 화합물(C)의 축합물을 포함하는 것을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 혼합 조성물(cc)이, 유기 규소 화합물(C3)이 상기 X^{31}~X^{34} 중 적어도 어느 것으로 축합하여 결합한 유기 규소 화합물(C3')을 포함하는 것을 들 수 있다.

[0232] 상기 유기 규소 화합물(C3')은, 하기 식(c31-1)로 나타내어지는 구조 (c31-1)을 2 이상 가지고, 상기 구조 (c31-1)끼리가, 하기 *3 또는 *4에서 쇄상(鎖狀) 또는 환상(環狀)으로 결합한 화합물로서, 하기 *3 또는 *4에서의 결합은, 2 이상의 상기 유기 규소 화합물(C3)의 상기 X^{31} 또는 X^{32}의 축합에 의한 것이고,

[0233] 하기 식(c31-1)의 *1 및 *2에는, 각각, 하기 식(c31-2)의 p31, p32, p33, p34, p35, (p36)-1, p37로 묶인 단위 중 적어도 1종이 임의의 순서로 결합하여 말단이 Z-인 기가 결합하고 있고, 복수의 상기 구조 (c31-1)마다, *1 및 *2에 결합하는 기는 상이해도 되며,

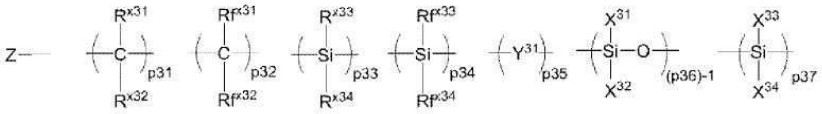
[0234] 복수의 상기 구조 (c31-1)이 쇄상으로 결합하고 있을 때의 말단이 되는 *3은 수소 원자이고, *4는 히드록시기이다.

[0235] [화학식 16]



[0236]

[0237] [화학식 17]



[0238]

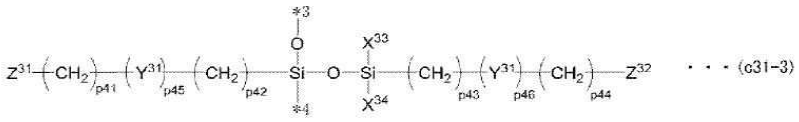
[0239] 상기 식(c31-2) 중,

[0240] Z는, 가수분해성기 및 히드록시기 이외의, 반응성 관능기이고,

[0241] R^{x31}, R^{x32}, R^{x33}, R^{x34}, Rf^{x31}, Rf^{x32}, Rf^{x33}, Rf^{x34}, Y^{31}, X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}, p31~p37은, 상기 식(c3) 중의 이들 부호와 동의이다.

[0242] 유기 규소 화합물(C3)이 상기 식(c3-2)로 나타내어지는 화합물인 경우, 유기 규소 화합물(C3')로서는, 예를 들면 하기 식(c31-3)으로 나타내어지는 구조가 하기 *3 또는 *4에서 쇄상 또는 환상으로 결합한 화합물을 들 수 있다. 하기 식(c31-3)으로 나타내어지는 구조가 쇄상으로 결합하는 경우에는, 말단이 되는 *3은 수소 원자이고, 말단이 되는 *4는 히드록시기이다.

[0243] [화학식 18]



[0244]

[0245] 상기 식(c31-3) 중의 부호는, 모두 상기 식(c3-2)의 부호와 동의이다.

[0246] 유기 규소 화합물(C3')은, 상기 식(c31-3)으로 나타내어지는 구조가 2~10(바람직하게는 3~8) 결합한 화합물인 것이 바람직하다.

[0247] 상기 유기 규소 화합물(C)로서는 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다. 상기 유기 규소 화합물(C)로서, 적어도 상기 유기 규소 화합물(C1) 및/또는 상기 유기 규소 화합물(C2)을 이용하는 것이 바람직하고, 적어도 유기 규소 화합물(C2)을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0248] 상기 혼합 조성물(cc)은, 용제(E)가 혼합되어 있는 것이 바람직하다. 용제(E)는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 물, 알코올계 용제, 케톤계 용제, 에테르계 용제, 탄화수소계 용제, 에스테르계 용제 등을 이용할 수 있으며, 특히 물, 알코올계 용제, 케톤계 용제, 탄화수소계 용제가 바람직하다.

[0249] 알코올계 용제로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(이소프로필알코올), 1-부탄올 등을 들 수 있다.

[0250] 케톤계 용제로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등을 들 수 있다.

[0251] 에테르계 용제로서는, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.

[0252] 탄화수소계 용제로서는, 펜탄, 헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제, 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소계 용제, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.

[0253] 에스테르계 용제로서는, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸 등을 들 수 있다.

[0254] 상기 조성물(cc)의 전체를 100질량%로 했을 때의, 유기 규소 화합물(C)의 합계량은, 0.005질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상이며, 더 바람직하게는 0.02질량% 이상이고, 또한 5질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3질량% 이하이며, 더 바람직하게는 2질량% 이하이다. 상기의 유기 규소 화합물(C)의 양은, 조성물의 조제 시에 조정할 수 있다. 상기 유기 규소 화합물(C)의 양은, 조성물의 분석 결과로부터 산출해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 각 성분의 양, 질량비 또는 몰비의 범위를 기재하고 있는 경우, 상기와 마찬가지로, 당해 범위는, 조성물의 조제 시에 조정할 수 있다.

[0255] 상기 중간층(c)의 두께는, 예를 들면 1~1000㎚ 정도이다.

[0256] 3. 발수층(r)

[0257] 발수층(r)은, 유기 규소 화합물(A)의 혼합 조성물(ca)의 경화층이고, 상기 혼합 조성물(ca)이 상기 유기 규소 화합물(A)과 유기 규소 화합물(B)의 혼합 조성물인 것이 보다 바람직하다.

[0258] 3-1. 유기 규소 화합물(A)

[0259] 상기 유기 규소 화합물(A)은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기가 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 규소 원자에 결합함과 함께, 당해 규소 원자에 연결기를 개재하여 또는 연결기를 개재하지 않고 가수분해성기가 결합하고 있는 화합물이다. 상기 발수층(r)은 상기 조성물(ca)을 도포하여 경화시킴으로써 얻어지고, 상기 유기 규소 화합물(A) 유래의 구조를 가지고 있다. 상술과 같이, 상기 유기 규소 화합물(A)은 규소 원자에 결합한(연결기를 개재하여 결합하고 있어도 됨) 가수분해성기를 가지고 있고, 가수분해로 생긴 유기 규소 화합물(A)의 -SiOH기(Si와 OH가 연결기를 개재하여 결합하고 있어도 됨)끼리가 탈수 축합하기 때문에, 발수층(r)은, 통상 유기 규소 화합물(A) 유래의 축합 구조를 가진다. 상기 가수분해성기로서는, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 아세톡시기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다.

[0260] 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조는, 퍼플루오로옥시알킬렌기라고도 할 수 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조는, 발수성 또는 발유성 등의 발액성을 가진다. 퍼플루오로폴리에테르 구조의 가장 긴 직쇄 부분에 포함되는 탄소수는, 예를 들면 5 이상인 것이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하며, 보다 더 바람직하게는 20 이상이다. 상기 탄소수의 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 200 정도여도 된다. 상기 유기 규소 화합물(A)의 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기는, 추가로 자유 말단에 퍼플루오로알킬기를 가지는 것이 바람직하다.

[0261] 상기 발수층(r)은, 퍼플루오로폴리에테르 구조와 폴리실록산 골격을 가지는 층으로서 나타낼 수도 있고, 바람직하게는, 퍼플루오로알킬기를 추가로 가진다. 상기 발수층(r)은, 폴리실록산 골격의 일부의 규소 원자에, 자유 말단이 퍼플루오로알킬기이고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기가 결합한 구조를 가지고 있는 것이 바람직하다. 퍼플루오로알킬기는 자유 말단측에 존재함으로써, 발수성이 향상한다.

[0262] 퍼플루오로알킬기의 탄소수(특히 가장 긴 직쇄 부분의 탄소수)는, 예를 들면 3 이상인 것이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하며, 더 바람직하게는 7 이상이다. 또한 상기 탄소수의 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 20 정도여도 우수한 발수 특성을 나타낸다.

[0263] 상기 퍼플루오로알킬기는, 탄화수소기 및/또는 탄화수소기의 적어도 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환한 기와 결합하여 플루오로알킬기 등의 함불소기를 형성하고 있어도 되고, 예를 들면, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_n-$, $CF_3(CF_2)_m-C_6H_4-$(m은 모두 1~10이고, 바람직하게는 3~7이며, n은 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임)를 들 수 있으며, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_n-$(m은 모두 1~10이고, 바람직하게는 3~7이며, n은 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임)이 바람직하다. 상기 퍼플루오로알킬기는, 직접 퍼플루오로폴리에테르 구조에 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0264] 상기 유기 규소 화합물(A)에서는, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기와 규소 원자는, 적당한 연결기를 개재하여 결합하고 있어도 되고, 당해 연결기 없이 상기 퍼플루오로폴리에테르를 가지는 1가의 기가 직접 규소 원자에 결합해도 된다. 연결기로서는, 예를 들면, 알킬렌기, 방향족 탄화수소기 등의 탄화수소기, (폴리)알킬렌글리콜기, 또는 이들의 수소 원자의 일부가 F 또는 치환기로 치환된 기, 및 이들이 적당히 연결한 기 등을 들 수 있다. 연결기의 탄소수는, 예를 들면 1 이상, 20 이하이고, 바람직하게는 2 이상, 15 이하이다.

[0265] 상기 가수분해성기는, 가수분해·탈수 축합 반응을 통하여, 유기 규소 화합물(A)끼리를, 또는 유기 규소 화합물(A)과 기재 표면의 활성 수소(수산기 등)를 결합하는 작용을 가진다. 이러한 가수분해성기로서는, 예를 들면 알콕시기(특히 탄소수 1~4의 알콕시기), 히드록시기, 아세톡시기, 할로겐 원자(특히 염소 원자) 등을 들 수 있

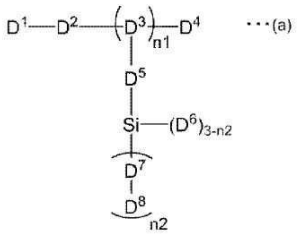
다. 바람직한 가수분해성기는, 알콕시기 및 할로겐 원자이고, 특히 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 바람직하다.

[0266] 상기 가수분해성기는 연결기를 개재하여 규소 원자에 결합하고 있어도 되고, 연결기를 개재하지 않고 직접 규소 원자에 결합하고 있어도 된다. 규소 원자에 결합하는 가수분해성기의 수는, 1개 이상이면 되고, 2 또는 3이어도 되지만, 2 또는 3인 것이 바람직하고, 3인 것이 특히 바람직하다. 2개 이상의 가수분해성기가 규소 원자에 결합하고 있는 경우, 다른 가수분해성기가 규소 원자에 결합하고 있어도 되지만, 동일한 가수분해성기가 규소 원자에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 규소 원자에 결합하는 함불소기와 가수분해성기의 합계수는, 통상 4이지만, 2 또는 3(특히 3)이어도 된다. 3 이하의 경우, 나머지의 결합손에는, 가수분해성기 이외의 1가의 기가 결합하고 있어도 되고, 예를 들면, 알킬기(특히 탄소수가 1~4의 알킬기), H, NCO 등이 결합할 수 있다.

[0267] 상기 유기 규소 화합물(A)의 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기는, 직쇄상이어도 되고, 측쇄를 가지고 있어도 되며, 직쇄상인 것이 바람직하다.

[0268] 상기 유기 규소 화합물(A)은, 예를 들면 하기 식(a)로 나타낼 수 있다.

[0269] [화학식 19]

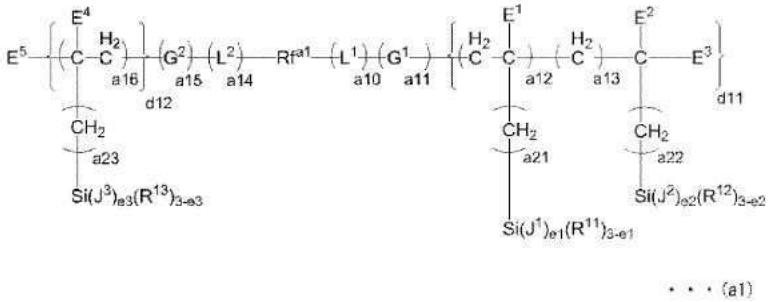


[0270]

[0271] 상기 식(a) 중, D^1은 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기이고, D^1에 있어서의 D^2와 결합하는 측의 말단은 $-CF_2-O-*$, $-CFD^9-*$이며(*은 D^2측의 결합손), D^2는 단결합 또는 불소 원자로 치환되어 있지 않은 2가의 탄화수소기이고, D^3은 불소 원자로 치환되어 있지 않은 3가의 탄화수소기이고, 당해 탄화수소기의 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되며, D^4는 수소 원자 또는 불소 원자이고, D^5는 단결합 또는 2가의 탄화수소기이고, D^6은 가수분해성기 이외의 1가의 기이고, D^7은 2가의 기 또는 단결합이고, D^8은 가수분해성기이고, D^9는 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄화수소기이고, n1은 1~30이고, n2는 1~3이다. D^8의 가수분해성기로서는 상술의 것을 들 수 있다.

[0272] 상기 유기 규소 화합물(A)은, 하기 식(a1)로 나타내어지는 것이 바람직하다.

[0273] [화학식 20]



[0274]

[0275] 상기 식(a1) 중,

[0276] Rf^{a1}은, 양단이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이고,

[0277] R^{11}, R^{12}, 및 R^{13}은, 각각 독립적으로(즉, R^{11}과 R^{12}와 R^{13}은 동일해도 되고, 서로 상이해도 됨) 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{11}이 각각 상이해도 되고, R^{12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12}

가 각각 상이해도 되고, R^{13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13}이 각각 상이해도 되고,

[0278] E^1, E^2, E^3, E^4, 및 E^5는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1이 각각 상이해도 되고, E^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2가 각각 상이해도 되고, E^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3이 각각 상이해도 되고, E^4가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4가 각각 상이해도 되고,

[0279] G^1 및 G^2는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~10가의 오르가노실록산기이고,

[0280] J^1, J^2, 및 J^3은, 각각 독립적으로, 가수분해성기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$이고, e6은 1~5이고, R^{14}는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^1이 각각 상이해도 되고, J^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 J^2가 각각 상이해도 되고, J^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^3이 각각 상이해도 되고,

[0281] L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의 연결기이고, L^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 L^1이 각각 상이해도 되고, L^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 L^2가 각각 상이해도 되고,

[0282] d11은, 1~9이고,

[0283] d12는, 0~9이고,

[0284] a10 및 a14는, 각각 독립적으로 0~10이고,

[0285] a11 및 a15는, 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[0286] a12 및 a16은, 각각 독립적으로 0~9이고,

[0287] a13은, 0 또는 1이고,

[0288] a21, a22, 및 a23은, 각각 독립적으로 0~2이고,

[0289] e1, e2, 및 e3은, 각각 독립적으로 1~3이다.

[0290] 상기 유기 규소 화합물(A)은, 상기 식(a1)로 나타내어지는 대로, Rf^{a1}로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가짐과 함께, J^2로 나타내어지는 가수분해성기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$(단, R^{14}는 메틸기 또는 에틸기)을 적어도 1개 가지고 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조는, 폴리옥시알킬렌기의 전부의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 구조이고, 퍼플루오로옥시알킬렌기라고도 할 수 있으며 얻어지는 피막에 발수성을 부여할 수 있다. 또한, J^2에 의해, 상기 유기 규소 화합물(A)끼리, 또는 다른 단량체와 함께 중합 반응(특히 중축합 반응)을 통해 결합하는 것에 의해, 얻어지는 피막의 매트릭스가 될 수 있는 화합물이다.

[0291] Rf^{a1}은, $-O-(CF_2CF_2O)_{e4}-$, 또는 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$가 바람직하다. e4, e5는, 모두 15~80이다.

[0292] R^{11}, R^{12}, 및 R^{13}은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하다.

[0293] L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 불소 원자를 포함한 탄소수 1~5의 2가의 연결기가 바람직하다.

[0294] G^1 및 G^2는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~5가의 오르가노실록산기가 바람직하다.

[0295] J^1, J^2, 및 J^3은, 각각 독립적으로, 메톡시기, 에톡시기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$이 바람직하다.

[0296] a10은 0~5가 바람직하고(보다 바람직하게는 0~3), a11은 0이 바람직하고, a12는 0~7이 바람직하고(보다 바람직하게는 0~5), a14는 1~6이 바람직하고(보다 바람직하게는 1~3), a15는 0이 바람직하고, a16은 0~6이 바람직하고, a21~a23은 모두 0 또는 1이 바람직하고(보다 바람직하게는 모두 0), d11은 1~5가 바람직하고(보다 바람직하게는 1~3), d12는 0~3이 바람직하고(보다 바람직하게는 0 또는 1), e1~e3은 모두 3이 바람직하다. 또

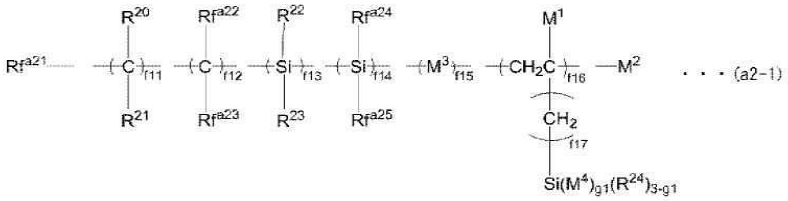
한, a13은 1이 바람직하다.

[0297] 상기 유기 규소 화합물(A)로서는, 상기 식(a1)의 Rf^{a1}이 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$이고, e5가 35~50이고, L^1 및 L^2가 모두 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬렌기이고, E^1, E^2, 및 E^3이 모두 수소 원자이고, E^4, 및 E^5가 수소 원자 또는 불소 원자이고, J^1, J^2, 및 J^3이 모두 메톡시기 또는 에톡시기(특히 메톡시기)이고, a10이 1~3이고, a11이 0이고, a12가 0~5이고, a13이 1이고, a14가 2~5이고, a15가 0이고, a16이 0~6이고, a21~a23이, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고(보다 바람직하게는 a21~a23이 모두 0), d11이 1이고, d12가 0 또는 1이고, e1~e3이 모두 3인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0298] 상기 유기 규소 화합물(A)로서는, 상기 식(a1)의 Rf^{a1}이 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$이고, e5가 25~40이고, L^1이 불소 원자 및 산소 원자를 포함하는 탄소수 3~6의 2가의 연결기이고, L^2가 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬렌기이고, E^2, E^3이 모두 수소 원자이고, E^5가 불소 원자이고, J^2가 $-(CH_2)_{e6}-Si(OCH_3)_3$이고, e6이 2~4이고, a10이 1~3이고, a11이 0이고, a12가 0이고, a13이 0이고, a14가 2~5이고, a15가 0이고, a16이 0이고, a21~a23이, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고(보다 바람직하게는 a21~a23이 모두 0), d11이 1이고, d12가 0이고, e2가 3인 화합물을 이용하는 것도 바람직하다.

[0299] 또한, 상기 유기 규소 화합물(A)은, 하기 식(a2-1)로 나타내어지는 화합물인 것도 바람직하다.

[0300] [화학식 21]



[0301]

[0302] 상기 식(a2-1) 중,

[0303] Rf^{a21}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

[0304] Rf^{a22}, Rf^{a23}, Rf^{a24}, 및 Rf^{a25}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{a22}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a22}가 각각 상이해도 되고, Rf^{a23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a23}이 각각 상이해도 되고, Rf^{a24}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a24}가 각각 상이해도 되고, Rf^{a25}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a25}가 각각 상이해도 되고,

[0305] R^{20}, R^{21}, R^{22}, 및 R^{23}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, R^{20}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{20}이 각각 상이해도 되고, R^{21}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{21}이 각각 상이해도 되고, R^{22}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{22}가 각각 상이해도 되고, R^{23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{23}이 각각 상이해도 되고,

[0306] R^{24}는, 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{24}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{24}가 각각 상이해도 되고, M^1은, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, M^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^1이 각각 상이해도 되고,

[0307] M^2는, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고,

[0308] M^3은, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR-, -NRC(=O)-, 또는 -C(=O)NR-(R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기)이고, M^3이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^3이 각각 상이해도 되고,

[0309] M^4는, 가수분해성기이고, M^4가 복수 존재하는 경우는 복수의 M^4가 각각 상이해도 되고,

[0310] f11, f12, f13, f14, 및 f15는 각각 독립적으로 0~600의 정수이고, f11, f12, f13, f14, 및 f15의 합계값은 13 이상이고,

[0311] f16은, 1~20의 정수이고,

[0312] f17은, 0~2의 정수이고,

[0313] g1은, 1~3의 정수이고,

[0314] Rf^{a21}-, M^{2}-, f11개의 -{$C(R^{20})(R^{21})$}-, f12개의 -{$C(Rf^{a22})(Rf^{a23})$}-, f13개의 -{$Si(R^{22})(R^{23})$}-, f14개의 -{$Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})$}-, f15개의 -M^{3}-, 및 f16개의 -[$CH_2C(M^{1})\{(CH_2)_{f17}$-$Si(M^{4})_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}$]-은, Rf^{a21}-, M^{2}-가 말단이 되고, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 나열되며, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다. 즉, 식(a2-1)은, 반드시 f11개의 -{$C(R^{20})(R^{21})$}-이 연속하고, f12개의 -{$C(Rf^{a22})(Rf^{a23})$}-이 연속하고, f13개의 -{$Si(R^{22})(R^{23})$}-이 연속하고, f14개의 -{$Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})$}-가 연속하고, f15개의 -M^{3}-이 연속하고, f16개의 -[$CH_2C(M^{1})\{(CH_2)_{f17}$-$Si(M^{4})_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}$]-이 연속하여, 이 순서로 나열된다는 의미가 아니라, -$C(R^{20})(R^{21})$-$Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})$-$CH_2C(M^{1})\{(CH_2)_{f17}$-$Si(M^{4})_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}$-$C(Rf^{a22})(Rf^{a23})$-$M^{3}$-$Si(R^{22})(R^{23})$-$C(Rf^{a22})(Rf^{a23})$- 등과 같이, 각각이 임의의 순서로 나열되는 것이 가능하다.

[0315] Rf^{a21}은, 바람직하게는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기이며, 더 바람직하게는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이다.

[0316] Rf^{a22}, Rf^{a23}, Rf^{a24}, 및 Rf^{a25}는, 바람직하게는 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 불소 원자이다.

[0317] R^{20}, R^{21}, R^{22}, 및 R^{23}은, 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0318] R^{24}는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0319] M^{1}은, 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0320] M^{2}는, 바람직하게는 수소 원자이다.

[0321] M^{3}은, 바람직하게는, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-이고, 보다 바람직하게는 모두 -O-이다.

[0322] M^{4}는, 알콕시기, 할로겐 원자가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0323] 바람직하게는, f11, f13, 및 f14는, 각각 f12의 1/2 이하이고, 보다 바람직하게는 1/4 이하이며, 더 바람직하게는 f13 또는 f14는 0이고, 특히 바람직하게는 f13 및 f14는 0이다.

[0324] f15는, 바람직하게는 f11, f12, f13, f14의 합계값의 1/5 이상이고, f11, f12, f13, f14의 합계값 이하이다.

[0325] f12는, 20~600이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~200이며, 더 바람직하게는 50~200이다(한층 바람직하게는 30~150, 특히 50~150, 가장 바람직하게는 80~140). f15는 4~600이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4~200이며, 더 바람직하게는 10~200이다(한층 바람직하게는 30~60). f11, f12, f13, f14, f15의 합계값은, 20~600이 바람직하고, 20~200이 보다 바람직하며, 50~200이 더 바람직하다.

[0326] f16은, 바람직하게는 1~18이다. 보다 바람직하게는 1~15이다. 더 바람직하게는 1~10이다.

[0327] f17은, 바람직하게는 0~1이다.

[0328] g1은, 2~3이 바람직하고, 3이 보다 바람직하다.

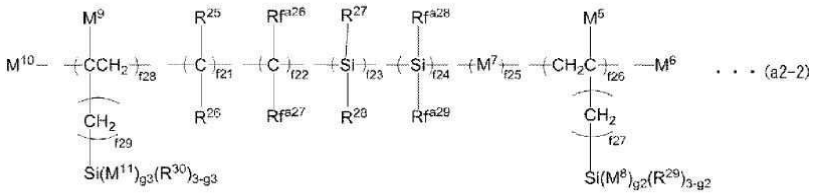
[0329] f11개의 -{$C(R^{20})(R^{21})$}-, f12개의 -{$C(Rf^{a22})(Rf^{a23})$}-, f13개의 -{$Si(R^{22})(R^{23})$}-, f14개의 -{$Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})$}-,

및 f15개의 -M^3-의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순으로 나열되는 한, 식 중에 있어서 임의이지만, 바람직하게는 가장 고정단측(규소 원자와 결합하는 측)의 f12를 붙여 괄호로 묶인 반복 단위(즉, -{C(Rf^{a22})(Rf^{a23})}-)는, 가장 자유단측의 f11을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위(즉, -{C(R^{20})(R^{21})}-)보다 자유단측에 위치하고, 보다 바람직하게는 가장 고정단측의 f12 및 f14를 붙여 괄호로 묶인 반복 단위(즉, -{C(Rf^{a22})(Rf^{a23})}-, 및 -{Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})}-)는, 가장 자유단측의 f11 및 f13을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위(즉, -{C(R^{20})(R^{21})}-, 및 -{Si(R^{22})(R^{23})}-)보다 자유단측에 위치한다.

[0330] 상기 식(a2-1)에 있어서, Rf^{a21}이 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이고, Rf^{a22}, Rf^{a23}, Rf^{a24}, Rf^{a25}가 모두 불소 원자이고, M^3이 모두 -O-이고, M^4가 모두 메톡시기, 에톡시기 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, M^1, M^2가 모두 수소 원자이고, f11이 0, f12가 30~150(보다 바람직하게는 80~140), f15가 30~60, f13 및 f14가 0, f17이 0~1(특히 0), g1이 3, f16이 1~10인 것이 바람직하다.

[0331] 또한, 유기 규소 화합물(A)은, 하기 식(a2-2)로 나타내어지는 화합물인 것도 바람직하다.

[0332] [화학식 22]



[0333]

[0334] 상기 식(a2-2) 중,

[0335] Rf^{a26}, Rf^{a27}, Rf^{a28}, 및 Rf^{a29}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{a26}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a26}이 각각 상이해도 되고, Rf^{a27}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a27}이 각각 상이해도 되고, Rf^{a28}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a28}이 각각 상이해도 되고, Rf^{a29}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a29}가 각각 상이해도 되고,

[0336] R^{25}, R^{26}, R^{27}, 및 R^{28}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, R^{25}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{25}가 각각 상이해도 되고, R^{26}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{26}이 각각 상이해도 되고, R^{27}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{27}이 각각 상이해도 되고, R^{28}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{28}이 각각 상이해도 되고,

[0337] R^{29}, 및 R^{30}은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{29}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{29}가 각각 상이해도 되고, R^{30}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{30}이 각각 상이해도 되고,

[0338] M^7은, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR-, -NRC(=O)-, 또는 -C(=O)NR-이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이고, M^7이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^7이 각각 상이해도 되고,

[0339] M^5, M^9는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, M^5가 복수 존재하는 경우는 복수의 M^5가 각각 상이해도 되고, M^9가 복수 존재하는 경우는 복수의 M^9가 각각 상이해도 되고,

[0340] M^6, 및 M^{10}은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 할로겐 원자이고,

[0341] M^8, 및 M^{11}은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이고, M^8이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^8이 각각 상이해도 되고, M^{11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^{11}이 각각 상이해도 되고,

[0342] f21, f22, f23, f24, 및 f25는 각각 독립적으로 0~600의 정수이고, f21, f22, f23, f24, 및 f25의 합계값은

13 이상이고,

[0343] f26, 및 f28은, 각각 독립적으로, 1~20의 정수이고,

[0344] f27, 및 f29는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수이고,

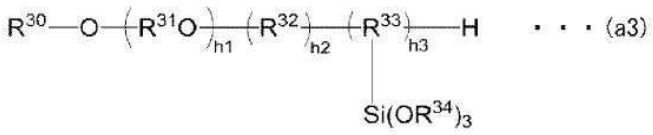
[0345] g2, g3은, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이고,

[0346] M^{10}-, M^{6}-, f21개의 -{$C(R^{25})(R^{26})$}-, f22개의 -{$C(Rf^{a26})(Rf^{a27})$}-, f23개의 -{$Si(R^{27})(R^{28})$}-, f24개의 -{$Si(Rf^{a28})(Rf^{a29})$}-, f25개의 -M^{7}-, f26개의 -[$CH_2C(M^{5})\{(CH_2)_{f27}$-$Si(M^{8})_{g2}(R^{29})_{3-g2}\}$]-, 및 f28개의 -[$CH_2C(M^{9})\{(CH_2)_{f29}$-$Si(M^{11})_{g3}(R^{30})_{3-g3}\}$]-은, M^{10}-, M^{6}-이 말단이 되고, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 나열되며, -O-가 -O-와 연속하지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다. 임의의 순서로 나열되어 결합하는 것에 관해서는, 상기 식(a2-1)에서 설명한 것과 마찬가지이고, 각 반복 단위가 연속하여 상기 식(a2-2)에 기재된 대로의 순서로 나열되는 의미에 한정되지 않는다.

[0347] 상기 식(a2-2)에 있어서, Rf^{a26}, Rf^{a27}, Rf^{a28}, 및 Rf^{a29}가 모두 불소 원자이고, M^{7}이 모두 -O-이고, M^{8} 및 M^{11}이 모두 메톡시기, 에톡시기 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, M^{5}, M^{6}, M^{9}, 및 M^{10}이 모두 수소 원자이고, f21이 0, f22가 30~150(보다 바람직하게는 80~140), f25가 30~60, f23 및 f24가 0, f27 및 f29가 0~1(특히 바람직하게는 0), g2 및 g3이 3, f26 및 f28이 1~10인 것이 바람직하다.

[0348] 상기 유기 규소 화합물(A)로서, 보다 구체적으로는 하기 식(a3)의 화합물을 들 수 있다.

[0349] [화학식 23]



$$R^{30}\text{—}O\text{—}(R^{31}O)_{h1}\text{—}(R^{32})_{h2}\text{—}(R^{33})_{h3}\text{—}H \quad \cdots (a3)$$

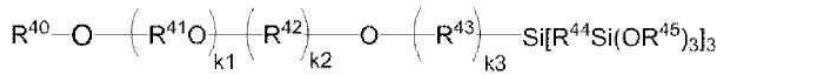
$$Si(OR^{34})_3$$

[0350]

[0351] 상기 식(a3) 중, R^{30}은 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬기이고, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로 모두 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{33}은 탄소수가 2~6의 3가의 포화탄화수소기이고, R^{34}는 탄소수가 1~3의 알킬기이다. R^{30}, R^{31}, R^{32}, R^{33}의 탄소수는, 각각 독립적으로 2~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하다. h1은 5~70이고, h2는 1~5이고, h3은 1~10이다. h1은 10~60이 바람직하고, 20~50이 보다 바람직하며, h2는 1~4가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하며, h3은 1~8이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하다.

[0352] 상기 유기 규소 화합물(A)로서는, 하기 식(a4)로 나타내어지는 화합물도 들 수 있다.

[0353] [화학식 24]



$$R^{40}\text{—}O\text{—}(R^{41}O)_{k1}\text{—}(R^{42})_{k2}\text{—}O\text{—}(R^{43})_{k3}\text{—}Si[R^{44}Si(OR^{45})_3]_3 \quad \cdots (a4)$$

[0354]

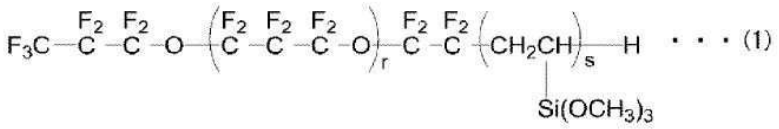
[0355] 상기 식(a4) 중, R^{40}은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬기이고, R^{41}은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{42}는 탄소수 2~5의 알킬렌기의 수소 원자의 일부가 불소로 치환된 플루오로알킬렌기이고, R^{43}, R^{44}는 각각 독립적으로 탄소수가 2~5의 알킬렌기이고, R^{45}는 메틸기 또는 에틸기이다. k1, k2, k3은 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.

[0356] 상기 유기 규소 화합물(A)의 수평균 분자량은, 2,000 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4,000 이상이며, 더 바람직하게는 6,000 이상, 특히 바람직하게는 7,000 이상이고, 또한 40,000 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20,000 이하이며, 더 바람직하게는 15,000 이하이다.

[0357] 상기 유기 규소 화합물(A)로서는, 예를 들면 하기 식(1)로 나타내어지는 화합물, 또는 당해 화합물의 유사 구조

를 가지는 화합물을 들 수 있고, 다이킨공업사주식회사제의 옵툴(등록상표) UF503 등을 들 수 있다.

[0358] [화학식 25]



[0359]

[0360] 상기 식(1)로 나타내어지는 화합물로서는, 일본공개특허 특개2014-15609호 공보의 합성예 1, 2에 기재된 방법에 의해 합성한 것을 들 수 있고, r은 43, s는 1~6의 정수이며, 수평균 분자량은 약 8000이다.

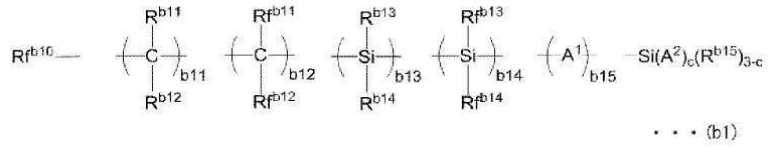
[0361] 상기 유사 구조로서는, 상기 식(1)의 탄화수소기의 탄소수 또는 불소 원자로 치환된 탄화수소기의 탄소수가 상이한 구조, 퍼플루오로폴리에테르 구조와 규소 원자가 연결기를 개재하지 않고 결합하고 있는 구조, 퍼플루오로폴리에테르 구조와 규소 원자의 사이의 연결기의 임의의 위치에 다른 탄화수소기(적어도 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄화수소기도 포함함)가 개재하는 구조, 규소 원자와 가수분해성기가 연결기를 개재하여 결합하는 구조, r 및 s의 값이 상이한 구조 등을 들 수 있지만, 이러한 구조에 한정되지 않는다.

[0362] 상기 유기 규소 화합물(A)로서는 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0363] 3-2. 유기 규소 화합물(B)

[0364] 하기 식(b1)로 나타내어지는 유기 규소 화합물(B)은, 후술하는 대로, A^2로 나타내어지는 가수분해성기를 가지고 있고, 통상, 가수분해로 생긴 유기 규소 화합물(B)의 -SiOH기가, 가수분해로 생긴 유기 규소 화합물(A)의 -SiOH기 및/또는 가수분해로 생긴 유기 규소 화합물(B)의 -SiOH기와 탈수 축합하기 때문에, 바람직한 양태에 있어서, 상기 혼합 조성물(ca)의 경화층인 발수층(r)은 유기 규소 화합물(A) 유래의 축합 구조와 함께, 유기 규소 화합물(B) 유래의 축합 구조를 가진다. 상기 가수분해성기로서는, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 아세톡시기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다.

[0365] [화학식 26]



[0366]

[0367] 상기 식(b1) 중,

[0368] Rf^{b10}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

[0369] R^{b11}, R^{b12}, R^{b13}, R^{b14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b11}이 각각 상이해도 되고, R^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b12}가 각각 상이해도 되고, R^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b13}이 각각 상이해도 되고, R^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b14}가 각각 상이해도 되고,

[0370] Rf^{b11}, Rf^{b12}, Rf^{b13}, Rf^{b14}는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{b11}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b11}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b12}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12}가 각각 상이해도 되고, Rf^{b13}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13}이 각각 상이해도 되고, Rf^{b14}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14}가 각각 상이해도 되고,

[0371] R^{b15}는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{b15}가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15}가 각각 상이해도 되고,

[0372] A^1은, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR-, -NRC(=O)-, 또는 -C(=O)NR-이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이고, A^1이 복수 존재하는 경우는 복수의 A^1이 각각 상이해도 되고,

[0373] A^2는, 가수분해성기이고, A^2가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2가 각각 상이해도 되고,

[0374] b11, b12, b13, b14, b15는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이고,

[0375] c는, 1~3의 정수이고,

[0376] Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, b11개의 $-\{C(R^{b11})(R^{b12})\}-$, b12개의 $-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}-$, b13개의 $-\{Si(R^{b13})(R^{b14})\}-$, b14개의 $-\{Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})\}-$, b15개의 $-A^1-$은, Rf^{b10}-, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$가 말단이 되고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않으며, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나열되어 결합한다.

[0377] Rf^{b10}은, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1~10(보다 바람직하게는 탄소수 1~5)의 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0378] R^{b11}, R^{b12}, R^{b13}, 및 R^{b14}는, 수소 원자가 바람직하다.

[0379] R^{b15}는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0380] A^1은, -O-, -C(=O)-O-, 또는 -O-C(=O)-가 바람직하다.

[0381] A^2는, 탄소수 1~4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자이다.

[0382] b11은 1~30이 바람직하고, 1~25가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하고, 1~5가 특히 바람직하며, 가장 바람직하게는 1~2이다.

[0383] b12는, 0~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~10이다.

[0384] b13은, 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.

[0385] b14는, 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.

[0386] b15는, 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.

[0387] c는, 2~3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.

[0388] b11, b12, b13, b14, 및 b15의 합계값은, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 바람직하며, 또한 80 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 이하이며, 더 바람직하게는 20 이하이다.

[0389] 특히, Rf^{b10}이 불소 원자 또는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이고, R^{b11}, R^{b12}가 모두 수소 원자이고, A^2가 메톡시기 또는 에톡시기임과 함께, b11이 1~5, b12가 0~5이고, b13, b14, 및 b15가 모두 0이고, c가 3인 것이 바람직하다.

[0390] 또한, 후기하는 실시예에서, 화합물(B)로서 이용하는 FAS13E를 상기 식(b1)로 나타내면, R^{b11}, R^{b12}가 모두 수소 원자, b11이 2, b13, b14, 및 b15가 모두 0, c가 3, A^2가 에톡시기이고, Rf^{b10}-$\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}_{b12}$-가 말단이 되며, C_6F_{13}-이 되도록 정해진다.

[0391] 상기 식(b1)로 나타내어지는 화합물로서는, 구체적으로, CF_3-Si-$(OCH_3)_3$, C_jF_{2j+1}-Si-$(OC_2H_5)_3$(j는 1~12의 정수)을 들 수 있고, 이 중에서 특히 C_4F_9-Si-$(OC_2H_5)_3$, C_6F_{13}-Si-$(OC_2H_5)_3$, C_7F_{15}-Si-$(OC_2H_5)_3$, C_8F_{17}-Si-$(OC_2H_5)_3$이 바람직하다. 또한, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$을 들 수 있다(k는 모두 5~20이고, 바람직하게는 8~15임). 또한, $CF_3(CF_2)_m$-$(CH_2)_n$$SiCl_3$, $CF_3(CF_2)_m$-$(CH_2)_n$$Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_m$-$(CH_2)_n$$Si(OC_2H_5)_3$을 들 수도 있다(m은 모두 1~10이고, 바람직하게는 3~7이며, n은 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임). $CF_3(CF_2)_p$-$(CH_2)_q$-

$Si-(CH_2CH=CH_2)_3$을 들 수도 있다(p는 모두 2~10이고, 바람직하게는 2~8이며, q는 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임). 또한, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3Cl_2$, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OC_2H_5)_2$를 들 수 있다(p는 모두 2~10이고, 바람직하게는 3~7이며, q는 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임).

[0392] 상기 식(b1)로 나타내어지는 화합물 중에서, 하기 식(b2)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.

[0393] [화학식 27]

[0394] $$R^{60}—R^{61}—Si(OR^{62})_3 \quad \cdots (b2)$$

[0395] 상기 식(b2) 중, R^{60}은 탄소수 3~8의 퍼플루오로알킬기이고, R^{61}은 탄소수 1~5의 알킬렌기이고, R^{62}는 탄소수 1~3의 알킬기이다.

[0396] 상기 유기 규소 화합물(B)로서는 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0397] 또한, 상기 혼합 조성물(ca)은, 상기 유기 규소 화합물(A)이 혼합된 조성물이고, 바람직하게는 상기 유기 규소 화합물(A)과 상기 유기 규소 화합물(B)이 혼합된 조성물이며, 상기 유기 규소 화합물(A)과 필요에 따라 상기 유기 규소 화합물(B)을 혼합하는 것에 의해 얻어지고, 또한 상기 유기 규소 화합물(A)과 상기 유기 규소 화합물(B) 이외의 성분이 혼합되어 있는 경우는, 상기 유기 규소 화합물(A)과, 필요에 따라 상기 유기 규소 화합물(B)과, 다른 성분을 혼합하는 것에 의해 얻어진다. 상기 혼합 조성물(ca)은, 혼합 후, 예를 들면 보관 중에 반응이 진행된 것도 포함한다.

[0398] 3-3. 용제(D)

[0399] 상기 혼합 조성물(ca)은, 통상, 용제(D)가 혼합되어 있다. 상기 용제(D)로서는 불소계 용제를 이용하는 것이 바람직하고, 예를 들면 불소화 에테르계 용제, 불소화 아민계 용제, 불소화 탄화수소계 용제 등을 이용할 수 있으며, 특히 비점이 100℃ 이상인 것이 바람직하다. 불소화 에테르계 용제로서는, 플루오로알킬(특히 탄소수 2~6의 퍼플루오로알킬기)-알킬(특히 메틸기 또는 에틸기)에테르 등의 하이드로플루오로에테르가 바람직하고, 예를 들면 에틸노나플루오로부틸에테르 또는 에틸노나플루오로이소부틸에테르를 들 수 있다. 에틸노나플루오로부틸에테르 또는 에틸노나플루오로이소부틸에테르로서는, 예를 들면 Novec(등록상표) 7200(3M사제, 분자량 약 264)을 들 수 있다. 불소화 아민계 용제로서는, 암모니아의 수소 원자 중 적어도 1개가 플루오로알킬기로 치환된 아민이 바람직하고, 암모니아의 모든 수소 원자가 플루오로알킬기(특히 퍼플루오로알킬기)로 치환된 제3급 아민이 바람직하며, 구체적으로는 트리스(헵타플루오로프로필)아민을 들 수 있고, 플루오리너트(등록상표) FC-3283(3M사제, 분자량 약 521)가 이에 해당한다. 불소화 탄화수소계 용제로서는, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄 등의 불소화 지방족 탄화수소계 용제, 1,3-비스(트리플루오로메틸벤젠) 등의 불소화 방향족 탄화수소계 용제를 들 수 있다. 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄으로서는, 예를 들면 솔브55(솔벡스사제) 등을 들 수 있다.

[0400] 상기 불소계 용제로서는, 상기 외에, 아사히클린(등록상표) AK225(아사히글라스사제) 등의 하이드로클로로플루오로카본, 아사히클린(등록상표) AC2000(아사히글라스사제) 등의 하이드로플루오로카본 등을 이용할 수 있다.

[0401] 상기 용제(D)로서, 적어도 불소화 아민계 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 또한 용제(D)로서는, 2종 이상의 불소계 용제를 이용하는 것이 바람직하고, 불소화 아민계 용제와 불소화 탄화수소계 용제(특히 불소화 지방족 탄화수소계 용제)를 이용하는 것이 바람직하다.

[0402] 상기 혼합 조성물(ca)에 있어서의 상기 유기 규소 화합물(A)의 양은, 당해 조성물의 전체를 100질량%에 대하여, 예를 들면 0.05질량% 이상이고, 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.2질량% 이상이고, 또한 1.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하이며, 더 바람직하게는 0.6질량% 이하이다.

[0403] 상기 혼합 조성물(ca)에 있어서의 상기 유기 규소 화합물(B)의 양은, 당해 조성물의 전체를 100질량%에 대하여, 예를 들면 0.01질량% 이상이고, 바람직하게는 0.03질량% 이상이며, 또한 0.3질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2질량% 이하이다.

[0404] 상기 유기 규소 화합물(A)에 대한 상기 유기 규소 화합물(B)의 질량비는, 0.05 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.08 이상이며, 더 바람직하게는 0.10 이상이고, 또한 2.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0 이하이며, 더 바람직하게는 0.6 이하이다.

[0405] 상기의 유기 규소 화합물(A) 및 (B)의 양은, 조성물의 조제 시에 조정할 수 있다. 상기 유기 규소 화합물(A)

및 (B)의 양은, 조성물의 분석 결과로부터 산출해도 된다.

[0406] 또한 발수층(r) 형성용의 상기 혼합 조성물(ca)은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 실라놀 축합 촉매, 산화 방지제, 방청제, 자외선 흡수제, 광안정제, 방미제, 항균제, 생물 부착 방지제, 소취제, 안료, 난연제, 대전 방지제 등, 각종의 첨가제가 혼합되어 있어도 된다.

[0407] 상기 발수층(r)의 두께는, 예를 들면 1~1000㎚ 정도이다.

[0408] 본 발명의 적층체는, 상기 중간층(c)이 적층되기 전의 상기 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa(s))의 절대값에 대한 상기 발수층(r)이 적층되기 전의 상기 중간층(c)의 산술 평균 높이(Sa(c))의 절대값의 비(Sa(c)의 절대값/Sa(s)의 절대값)가 100% 미만인 것이 바람직하다.

[0409] 상기 특허문헌 1에 개시되는 바와 같은 하드 코트층은, 통상 표면 거칠기(본 발명에서는, 표면 거칠기를 산술 평균 높이로 평가함)가 충분히 작기 때문에, 하드 코트층의 위에 다른 층이 적층된 경우에, 상기 다른 층의 표면 거칠기는 통상, 다른 층이 적층되기 전의 하드 코트층의 표면 거칠기와 동등 또는 커진다. 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 상기 층(c)이 적층되기 전의 상기 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa(s))의 절대값에 대한 상기 발수층(r)이 적층되기 전의 상기 중간층(c)의 산술 평균 높이(Sa(c))의 절대값의 비(Sa(c)의 절대값/Sa(s)의 절대값)가 100% 미만인 것은, 본 발명에 있어서의 기재(s)가, 특허문헌 1 등에 개시되는 하드 코트층보다 표면 거칠기가 거친 기재인 것을 의미함과 동시에, 하드 코트층보다 표면 거칠기가 거친 기재의 위에 발수층이 적층된 적층체의 내마모성을 향상시키는 관점에서 바람직한 요건이다.

[0410] Sa(c)의 절대값/Sa(s) 절대값은, 80% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60% 이하, 더 바람직하게는 40% 이하, 특히 바람직하게는 20% 이하이다. Sa(c)의 절대값/Sa(s) 절대값의 하한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 1%여도 된다.

[0411] 본 발명에 있어서의 기재(s)가, 상술과 같이, 하드 코트층의 산술 평균 높이의 절대값과 비교하여, 산술 평균 높이(Sa(s))의 절대값이 큰 층이라는 바람직한 양태에 있어서, 상술과 같이, Sa(c)의 절대값/Sa(s)의 절대값이 100% 미만이라는 조건을 만족시키는 한, 상기 층(c)이 적층되기 전의 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa(s))의 절대값은 한정되지 않지만, 예를 들면 0.01㎛ 이상이다. 또한 Sa(s)의 절대값은, 5㎛ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3㎛ 이하이며, 더 바람직하게는 1㎛ 이하이고, 한층 바람직하게는 0.8㎛ 이하이며, 특히 0.5㎛ 이하가 바람직하다. 상기 층(c)이 적층되기 전의 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa(s)) 자체의 값(절대값이 아님)은 음의 값인 것이 바람직하고, 즉 오목부를 가지고 있는 것이 바람직하다. 또한, 산술 평균 높이(Sa)는, ISO 25178에 준거하여 산출된다.

[0412] 본 발명의 적층체를, 후술의 실시예에 기재한 방법에 따라 평가했을 때의 물 접촉각(초기 접촉각)은, 예를 들면 105° 이상이고, 보다 바람직하게는 110° 이상이며, 또한 예를 들면 125° 이하이다. 또한, 후기하는 실시예에서 행한 내마모 시험을 행한 후의, 물 접촉각(내마모 시험 후 접촉각)이, 내마모 시험을 행하기 전의 접촉각에 대하여 85% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90% 이상이며, 통상 110% 이하이다.

[0413] 또한, 본 발명의 적층체를, 후술의 실시예에 기재한 방법에 따라 평가했을 때의 활락각은, 25° 이하이고, 바람직하게는 20° 이하이며, 보다 바람직하게는 15° 이하이고, 또한 예를 들면 2° 이상이다. 또한, 후기하는 실시예에서 행한 내마모 시험을 행한 후의 활락각은, 내마모 시험을 행하기 전의 활락각에 대하여 200% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150% 이하이며, 또한 통상 15% 이상이다.

[0414] 다음에, 본 발명의 적층체의 제조 방법에 관하여 설명한다.

[0415] 본 발명의 적층체를 제조하는 제 1 방법은, (i)상기 반사 방지층을 가지는 기재(s)의 반사 방지층면에 상기 혼합 조성물(cc)을 도포하는 공정과, (ii)상기 혼합 조성물(cc)의 도포면에, 상기 혼합 조성물(ca)을 도포하는 공정과, (iii)상기 혼합 조성물(cc)와 상기 혼합 조성물(ca)을 경화시켜, 상기 혼합 조성물(cc)의 도포층으로부터 상기 중간층(c)을 형성하고, 상기 혼합 조성물(ca)의 도포층으로부터 상기 발수층(r)을 형성하는 공정을 포함한다.

[0416] 상기 혼합 조성물(cc)을 도포하는 방법으로서는, 공지의 방법으로 행할 수 있지만, 딥 코트법이 바람직하다.

[0417] 다음에, 발수층(r) 형성용의 상기 혼합 조성물(ca)을 상기 혼합 조성물(cc)의 도포면에 도포하고, 건조함으로써 상기 혼합 조성물(cc)의 도포층으로부터 상기 중간층(c)을 형성하고, 상기 혼합 조성물(ca)의 도포층으로부터 상기 발수층(r)을 형성할 수 있다. 상기 중간층(c)은, 상기 혼합 조성물(cc)의 도포 중에 형성해도 되고, 도포 후에 형성해도 되며, 상기 중간층(c)과 상기 발수층(r)의 형성이 동시에 진행되어도 된다. 상기 발수층(r) 형

성용의 조성물을 도포하는 방법으로서는, 예를 들면 딥 코트법, 롤 코트법, 바 코트법, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 다이 코트법, 그라비아 코트법 등을 들 수 있다.

[0418] 발수층(r) 형성용의 조성물을 도포한 후, 상온, 대기 중에서, 예를 들면 1시간 이상(통상 24시간 이하) 정치함으로써 본 발명의 적층체를 제조할 수 있다. 본 발명에 있어서 상온이란, 5~60℃이고, 바람직하게는 15~40℃의 온도 범위이다. 상온에서 정치할 때의 습도 조건은 50~90%RH로 해도 된다.

[0419] 또한, 본 발명의 적층체를 제조하는 제 2 방법은, 상기 반사 방지층을 가지는 기재(s)의 반사 방지층면에, 상기 유기 규소 화합물(C)을 증착하여 층(c)을 형성하고, 상기 중간층(c) 상에, 상기 혼합 조성물(ca)을 도포하여 경화시켜, 상기 혼합 조성물(ca)의 도포층으로부터 상기 발수층(r)을 형성한다. 상기 유기 규소 화합물(C)을 증착하여 상기 중간층(c)을 형성할 때에는, 상기 유기 규소 화합물(C) 단체(單體)를 기재(s)에 증착해도 되고, 상기 유기 규소 화합물(C)과 용제의 혼합 조성물로부터 용제를 제거하여 얻어지는 고형물(즉 상기 유기 규소 화합물(C))을 기재(s)에 증착해도 된다. 발수층(r) 형성용 조성물을 도포한 후에는, 상기 제 1 방법과 마찬가지로 하면 된다.

[0420] 상기 조성물(cc)을 도포하기 전 또는 상기 유기 규소 화합물(C)을 증착하기 전에, 상기 기재(s)의 반사 방지층에 친수화 처리를 실시해 두는 것이 바람직하다. 상기 친수화 처리로서는, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리, 이온 클리닝 처리 등의 친수화 처리를 들 수 있고, 플라즈마 처리, 이온 클리닝 처리가 보다 바람직하다. 플라즈마 처리 등의 친수화 처리를 행함으로써, 기재의 표면에 OH기나 COOH기 등의 관능기를 형성시킬 수 있고, 기재 표면에 이와 같은 관능기가 형성되어 있는 경우에 특히 상기 중간층(c)과 상기 기재(s)의 밀착성이 보다 향상할 수 있다. 단, 상기 적층체를 안경 렌즈에 이용하는 경우에는, 기재(s)의 반사 방지층에 친수화 처리를 행하지 않고, 상기 혼합 조성물(cc)을 도포하거나 또는 상기 유기 규소 화합물(C)을 증착하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 친수화 처리는, 적층체를 안경 렌즈 이외의 용도로 이용하는 경우에 행하는 것이 바람직하다.

[0421] 본 발명의 적층체는, 바람직하게는 플렉시블 표시 장치에 있어서 전면판으로서 이용할 수 있고, 당해 전면판은 윈도우 필름이라고 하는 경우가 있다. 당해 플렉시블 표시 장치는, 플렉시블 표시 장치용 적층체와, 유기 EL 표시 패널로 이루어지는 것이 바람직하고, 유기 EL 표시 패널에 대하여 시인측에 플렉시블 표시 장치용 적층체가 배치되며, 절곡 가능하게 구성되어 있다. 플렉시블 표시 장치용 적층체는, 추가로 편광판(바람직하게는 원편광판), 터치 센서 등을 함유하고 있어도 되고, 그들의 적층 순서는 임의이지만, 시인측으로부터 윈도우 필름(즉, 본 발명의 적층체), 편광판, 터치 센서의 순서, 또는, 윈도우 필름, 터치 센서, 편광판의 순서로 적층되어 있는 것이 바람직하다. 터치 센서보다 시인측에 편광판이 존재하면, 터치 센서의 패턴이 시인되기 어려워져 표시 화상의 시인성이 좋아지므로 바람직하다. 각각의 부재는 접착제, 점착제 등을 이용하여 적층할 수 있다. 또한, 플렉시블 표시 장치는, 상기 윈도우 필름, 편광판, 터치 센서 중 어느 층의 적어도 일방의 면에 형성된 차광 패턴을 구비할 수 있다.

[0422] 본원은, 2019년 4월 26일에 출원된 일본국특허출원 제2019-086595호에 기초한 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2019년 4월 26일에 출원된 일본국특허출원 제2019-086595호의 명세서의 전체 내용이, 본원에 참고를 위해 원용된다.

[0423] (실시예)

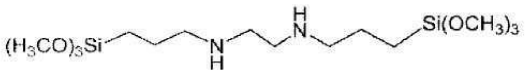
[0424] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니고, 상기, 후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 물론 가능하며, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0425] [실시예 1-1]

[0426] 중간층(c) 형성용 용액의 조제

[0427] 유기 규소 화합물(C)로서 하기 식으로 나타내는, 일본공개특허 특개2012-197330호 공보에 기재된 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란과 클로로프로필트리메톡시실란의 반응물(상품명;X-12-5263HP, 신에츠화학공업주식회사제)을 0.5질량%, 용제(E)로서 이소프로필알코올을 99.5질량% 혼합한 용액을, 실온에서 교반하여, 중간층(c) 형성용 용액을 얻었다.

[0428] [화학식 28]



[0429]

[0430] 기재(s)의 조제

[0431] 유리 기판(8㎝×8㎝, Corning사제 「EAGLE XG」)에 이온 클리닝에 의한 친수화 처리를 행하고, 진공 증착법에 의해, 상기 친수화 처리면에, 두께 약 0.4㎛의 무기 산화물(실리카 및 지르코니아)로 이루어지는 다층막 반사 방지 코트(반사 방지층(ar))를 성막하여, 기재(s)로서 반사 방지층(ar)이 형성된 유리 기재를 얻었다. 그리고, 상기 기재(s)를, 주식회사Aiden사제 딥 코터(형식 DC4300)를 사용하여, 액 침지 시간:10초, 인상 속도 10㎜/초의 조건에서 상기 중간층(c) 형성용 용액에 침지하여 제막했다.

[0432] 다음에, 유기 규소 화합물(A)로서, 다이킨공업주식회사제의 옵툴(등록상표) UF503, 유기 규소 화합물(B)로서 FAS13E(C_6F_{13}-C_2H_4-Si(OC_2H_5)$_3$, 도쿄화성공업주식회사제), 용제(D)로서 FC-3283($C_9F_{21}N$, 플루오리너트, 3M사제)을 혼합한 용액을 조제하고, 실온에서 소정 시간 교반하여, 발수층(r) 형성용 용액을 얻었다. 여기서, 옵툴(등록상표) UF503은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기와 가수분해성기가, 각각 규소 원자에 결합하고 있는 유기 규소 화합물이다. 발수층(r) 형성용 용액에 있어서, 발수층(r) 형성용 용액 전체를 100질량%로 했을 때의 유기 규소 화합물(A)의 비율은, 0.425질량%이고, 유기 규소 화합물(B)의 비율은 0.05질량%였다. 발수층(r) 형성용 용액을, 중간층(c) 형성용 용액의 도포면(상기 기재에 있어서의 반사 방지 코트 상의 중간층(c) 형성용 용액 도포면)에 주식회사Aiden사제 딥 코터(형식 DC4300)를 이용하여, 액 침지 시간:10초, 인상 속도 10㎜/초의 조건에서 제막했다. 그 후, 50℃, 80%RH에서 30분으로 습열 경화를 행했다.

[0433] [실시예 1-2～1-9]

[0434] 유기 규소 화합물(C)의 농도, 종류, 또는 용제(E)의 종류를 표 1-1 및 표 1-2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다. 또한, 표 중, KBM-603이란, 신에츠화학공업주식회사제, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란이고, FAS9E란 C_4F_9-C_2H_4-Si(OC_2H_5)$_3$(도쿄화성공업주식회사제)이며, FAS3M이란 CF_3-C_2H_4-Si(OCH_3)$_3$(도쿄화성공업주식회사제)이다. 또한, DSX는, 다이킨공업주식회사제의 옵툴(등록상표) DSX이고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기와 가수분해성기가, 각각 규소 원자에 결합하고 있는 유기 규소 화합물이다.

[0435] [비교예 1-1]

[0436] 중간층(c)은 형성하지 않고 기재(s)에 직접, 발수층(r)을 형성한 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여, 기재(s), 발수층(r)의 순서로 적층된 적층체를 얻었다. 또한, 비교예 1-1에서는, 중간층(c)은 형성하고 있지 않으므로, 본 발명에서 특정하는, 발수층(r) 형성 전의 층(c)은 엄밀하게는 존재하지 않는다. 그러나, 본 발명의 바람직한 양태에 있어서의, 발수층(r)이 적층되기 전의 층(c)의 산술 평균 높이는, 발수층(r)이 적층되는 면의 산술 평균 높이를 특정하는 점에 의의를 가지고 있고, 발수층(r)이 적층되는 면의 산술 평균 높이(Sa)라는 관점에서 생각하면, 비교예 1-1에 있어서 발수층(r)이 적층되는 면의 산술 평균 높이(Sa)는 즉 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa)라고도 할 수 있으며, 층(c) 형성 전의 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa)와 동일한 수치(즉, 산술 평균 높이의 절대값의 비가 100%)이다.

[0437] 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층체를 하기의 방법으로 평가했다.

[0438] (1-1) 초기 접촉각 및 초기 활락각

[0439] 얻어진 적층체의 발수층(r) 상에, 1μL의 수적을 적하하고, 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제, DM700)를 이용하여, Θ/2법으로, 액량:1μL의 물의 접촉각을 측정했다.

[0440] 또한, 얻어진 적층체의 발수층(r) 상에, 20μL의 수적을 적하하고, 상기 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제, DM700)를 이용하여, 활락법(해석 방법:접선법, 경사 방법:연속 경사, 활락 검출:활락 후, 이동 판정:전진각, 활락 판정 거리:5dot)으로, 물의 활락각을 측정했다.

[0441] (1-2) 내마모성 시험 후의 접촉각 및 활락각

[0442] 얻어진 적층체의 발수층(r)에, 16매 포갠 니혼제지크레시아사제 킴와이프 와이퍼 S-200을, 가로 세로 15㎜의 탄

성체(두께 1㎜의 아크릴판)에 장착하고, 200g의 하중을 걸어, 30㎜ 스트로크, 70r/분(1분간에 70왕복)으로 20,000회 내마모를 행하고, 마모 개소의 대략 중앙부에서, 내마모 시험 후의 활락각을 상기 (1-1)과 마찬가지로 하여 측정했다.

[0443] 또한 내마모 시험 후의 발수층(r) 상에, 1μL의 수적을 적하하고, 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제, DM700)를 이용하여, θ/2법으로, 액량: 1μL의 물의 접촉각을 측정했다.

[0444] (1-3) 표면 반사율

[0445] 코니카미놀타제 측색계(CM-3700A, 광원:D65)를 사용하여, 적층체의 발수층(r)측 표면에서 측정한 입사각 12° 및 반사각 12° 에 있어서의 파장 530㎚의 분광 반사율을 JIS Z8701의 2도 시야(C광원)에 의해 구했다. 이 값으로부터, 표면 반사 손실 4.2% 및 이면 반사 손실 4.2%를 빼고, 반사율을 산출했다. 또한, 기재(s)의 반사 방지층 표면에서, 상기와 마찬가지로 하여 측정한 표면 반사율은, 모두 1.7%였다.

[0446] (1-4) XPS에 의한 발수층(r)측 표면의 불소량 및 질소량의 측정

[0447] 니혼전자사제 JFS-9010형을 이용하고, 여기(勵起) X선:MgKα, X선 출력은 110W로 하며, 광전자 탈출 각도는 45°, 패스 에너지 50eV에서, 발수층(r)측 표면에서 측정한 불소량(F1s), 질소량의 측정을 행했다.

[0448] (1-5) 동마찰 계수

[0449] 신토과학주식회사제 트라이보기어(표면성 측정기 TYPE:38)의 일정 하중 측정을 사용하고, 인공 피혁을 이용하며, 측정 조건은 하기 조건으로 하여, 발수층(r)측 표면의 동마찰 계수를 측정했다. 또한, 상기 (1-2)에서 기재한 것과 동일한 조건에서 내마모성 시험을 행한 후의 동마찰 계수도 측정했다.

[0450] 하중 변환기 : 1.442mV/V

[0451] 하중 : 1000g

[0452] 이동 거리 : 20㎜

[0453] 이동 속도 : 600㎜/min

[0454] 샘플링 개수 : 210

[0455] (1-6) 산술 평균 높이(Sa)의 측정

[0456] 올림푸스사제 레이저 현미경 LEXT OSL4000을 이용하여, 중간층(c) 형성 전의 기재(s), 발수층(r) 형성 전의 층(c)의 표면을 확대 배율 100배로 관찰했다. 산술 평균 높이(Sa)는 ISO 25178에 준거하여 평가했다. 산술 평균 높이(Sa)는 N=3의 평균값으로 했다. 중간층(c) 형성 전의 기재(s)의 산술 평균 높이를 Sa(s)라고 하고, 층(r) 형성 전의 중간층(c)의 산술 평균 높이 Sa(c)라고 했다.

[0457] 실시예 1-1～1-9 및 비교예 1-1의 결과를 표 1-1, 표 1-2에 나타낸다.

[0458] [표 1-1]

		실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 1-3	실시예 1-4	실시예 1-5
발수층(r)	유기 규소 화합물(A)	UF503	UF503	UF503	UF503	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%	0.425%	0.425%
	유기 규소 화합물(B)	FAS13E	FAS13E	FAS13E	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
	용제(D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
중간층(c)	유기 규소 화합물(C)	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	KBM-603	KBM-603
		0.50%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
	용제(E)	이소프로필 알코올	메틸에틸케톤	헥산	이소프로필 알코올	아세톤
XPS F량(원자%)		50.21	48.97	49.27	52.14	55.24
XPS N량(원자%)		2.87	2.68	3.18	1.65	1.85
초기 접촉각(°)		113.0	113.6	113.4	114.3	114.4
초기 활락각(°)		17.0	12.0	12.0	16.0	11.0
Paper 내마모 시험 후 접촉각(°)		118.2	117.9	118.0	114.6	114.6
Paper 내마모 시험 후 활락각(°)		3.0	4.0	4.0	7.0	13.0
반사율(%) 530nm		2.52	1.81	1.56	2.07	1.81
동마찰 계수		0.25	0.27	0.23	0.28	0.22
Paper 내마모 시험 후 동마찰 계수		0.18	0.25	0.21	0.29	0.25
내마모 시험 후 접촉각/초기 접촉각(%)		104.6	103.8	104.1	100.3	100.2
내마모 시험 후 활락각/초기 활락각(%)		17.6	33.3	33.3	43.8	118.2
층(c) 형성 전 기재(s) Sa(s)(㎛) (절대값)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
층(r) 형성 전 층(c) Sa(c)(㎛) (절대값)		0.005	0.047	0.041	0.007	0.039
Sa(c) 절대값/Sa(s) 절대값(%)		7.14	67.14	58.57	10.00	55.71

[0459]

[0460] [표 1-2]

		실시예 1-6	실시예 1-7	실시예 1-8	실시예 1-9	비교예 1-1
발수층(r)	유기 규소 화합물(A)	UF503	UF503	UF503	DSX	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%	0.425%	0.425%
	유기 규소 화합물(B)	FAS13E	FAS9E	FAS3M	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
	용제(D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
중간층(c)	유기 규소 화합물(C)	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	-
		0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	-
	용제(E)	아세트산 부틸	아세트산 부틸	아세트산 부틸	아세트산 부틸	-
XPS F량(원자%)		49.37	50.31	50.11	48.22	46.02
XPS N량(원자%)		3.09	3.02	3.05	2.98	0.12
초기 접촉각(°)		118.2	113.5	114.7	109.1	114.3
초기 활락각(°)		8.0	7.0	9.0	7.0	15.0
Paper 내마모 시험 후 접촉각(°)		118.9	118.9	118.6	106.5	91.1
Paper 내마모 시험 후 활락각(°)		4.0	5.0	5.0	46.0	67.2
반사율(%) 530nm		1.94	1.92	1.90	2.01	1.55
동마찰 계수		0.22	0.23	0.24	0.28	0.32
Paper 내마모 시험 후 동마찰 계수		0.21	0.22	0.22	0.31	0.44
내마모 시험 후 접촉각/초기 접촉각(%)		100.6	104.8	103.4	97.6	79.7
내마모 시험 후 활락각/초기 활락각(%)		50.0	71.4	55.6	657.1	448.0
층(c) 형성 전 기재(s) Sa(s)(㎛) (절대값)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
층(r) 형성 전 층(c) Sa(c)(㎛) (절대값)		0.027	0.027	0.027	0.027	-
Sa(c) 절대값/Sa(s) 절대값(%)		38.57	38.57	38.57	38.57	-

[0461]

[0462] [실시예 2-1]

[0463] 중간층(c) 형성용 용액의 조제

[0464] 유기 규소 화합물(C)로서 상기 실시예 1-1에서 이용한 것과 동일한 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란과 클로로프로필트리메톡시실란의 반응물(상품명;X-12-5263HP, 신에츠화학공업주식회사제)을 0.25질량%, 용제(E)로서 헥산을 99.75질량% 혼합한 용액을, 실온에서 교반하여, 층(c) 형성용 용액을 얻었다.

[0465] 기재(s)의 조제

[0466] 또한, 니콘·에시롤사제, NL3-SP(사이즈 75㎜φ, 중심 두께 1.1㎜)의 표면에, 침지법에 의해 도포액을 도포, 가열 경화시켜, 두께 약 1㎛의 우레탄계 내충격성 향상 코트(프라이머층)와, 두께 약 2㎛의 실리콘계 내찰상성 향상 하드 코트를 이 순서로 적층했다. 다음에, 진공 증착법에 의해, 상기 실리콘계 내찰상성 향상 하드 코트(하드 코트층)의 위에, 두께 약 0.4㎛의 무기 산화물(실리카 및 지르코니아)로 이루어지는 다층막 반사 방지 코트(반사 방지층(ar))를 성막하여, 기재(s)로서 플라스틱 안경 렌즈를 얻었다. 그리고, 상기 기재(s)를, 주식회사 Aiden사제 딥 코터(형식 DC4300)를 사용하여, 액 침지 시간:10초, 인상 속도 10㎜/초의 조건에서 상기 중간층(c) 형성용 용액에 침지하여 제막했다.

[0467] 다음에, 유기 규소 화합물(A)로서, 다이킨공업주식회사제의 옵툴(등록상표) UF503, 유기 규소 화합물(B)로서 FAS13E(C_6F_{13}-C_2H_4-$Si(OC_2H_5)_3$, 도쿄화성공업주식회사제), 용제(D)로서 FC-3283($C_9F_{21}N$, 플루오리너트, 3M사제)을 혼합한 용액을 조제하고, 실온에서 소정 시간 교반하여, 발수층(r) 형성용 용액을 얻었다. 발수층(r) 형성용 용액은, 발수층(r) 형성용 용액 전체를 100질량%로 했을 때의 유기 규소 화합물(A)의 비율은, 0.425질량%이고, 유기 규소 화합물(B)의 비율은 0.05질량%였다. 발수층(r) 형성용 용액을, 중간층(c) 형성용 용액의 도포면(상

기 기재에 있어서의 반사 방지 코트 상의 중간층(c) 형성용 용액 도포면)에 주식회사Aiden사제 딥 코터(형식 DC4300)를 이용하여, 액 침지 시간:10초, 인상 속도 10㎜/초의 조건에서 제막했다. 그 후, 50℃ 80%RH 30분으로 습열 경화를 행했다.

[0468] [실시예 2-2]

[0469] 중간층(c) 형성용 용액의 용제(E)를 헥산으로부터 아세트산 부틸로 변경한 것 이외는 실시예 2-1과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다.

[0470] [비교예 2-1]

[0471] 층(c)은 형성하지 않고, 기재(s) 상에 직접, 발수층(r)을 형성한 것 이외는 실시예 2-1과 마찬가지로 하여, 기재(s), 발수층(r)의 순서로 적층된 적층체를 얻었다. 또한, 비교예 2-1에서는, 층(c)은 형성하고 있지 않으므로, 본 발명에서 특정하는, 발수층(r) 형성 전의 중간층(c)은 엄밀하게는 존재하지 않는다. 그러나, 본 발명의 바람직한 양태에 있어서의, 발수층(r)이 적층되기 전의 층(c)의 산술 평균 높이는, 발수층(r)이 적층되는 면의 산술 평균 높이를 특정하는 점에 의의를 가지고 있고, 발수층(r)이 적층되는 면의 산술 평균 높이(Sa)라는 관점에서 생각하면, 비교예 2-1에 있어서 발수층(r)이 적층되는 면의 산술 평균 높이(Sa)는 즉 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa)라고 할 수도 있어, 중간층(c) 형성 전의 기재(s)의 산술 평균 높이(Sa)와 동일한 수치(즉, 산술 평균 높이의 절대값의 비가 100%)이다.

[0472] 실시예 2-1, 2-2, 및 비교예 2-1을 하기의 방법으로 평가했다.

[0473] (2-1) 초기 접촉각 및 초기 활락각

[0474] 얻어진 적층체의 발수층(r) 상에, 1μL의 수적을 적하하고, 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제, DM-500/DM-SA)를 이용하여, 액적법(해석 방법:타원 피팅법)으로, 물의 접촉각을 측정했다.

[0475] 얻어진 적층체의 발수층(r) 상에, 20μL의 수적을 적하하고, 상기 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제, DM-500/DM-SA)를 이용하여, 활락법(해석 방법:원형 피팅법, 경사 방법:연속 경사, 활락 검출:활락 전, 이동 판정:전진 및 후퇴, 활락 판정 거리:10dot)으로, 물의 활락각을 측정했다.

[0476] (2-2) 내마모성 시험 후의 접촉각 및 활락각

[0477] 얻어진 적층체의 발수층(r)에, 16매 포갠 니혼제지크레시아사제 킴와이프 와이퍼 S-200을, 가로 세로 15㎜의 탄성체(Maped사(프랑스)제 플라스틱 지우개 형번(型番) 1156SMTR00)에 장착하고, 200g의 하중을 걸어, 30㎜ 스트로크, 90r/분(1분간에 90왕복)으로 20000회 문질러 내마모 시험을 행하고, 내마모 시험 후의 활락각을 상기 (2-1)과 마찬가지로 하여 측정했다.

[0478] 또한 내마모 시험 후의 발수층(r) 상에 1μL의 수적을 적하하고, 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제, DM-500/DM-SA)를 이용하여, 액적법(해석 방법:타원 피팅법)으로, 물의 접촉각을 측정했다.

[0479] (2-3) 표면 반사율

[0480] 올림푸스사제 렌즈 반사율 측정기(형번:USPM-RU, 광원:할로겐 램프)로 10배 대물 렌즈 사용 하에서, 적층체의 발수층(r) 표면의 반사율을 측정하고, D65 광원, 10° 시야 환산한, 파장 530㎚에 있어서의 분광 반사율을 구했다. 또한, 상기와 마찬가지로 하여 측정한 기재(s)의 반사 방지층 표면에서의 표면 반사율은, 모두 1.07%였다.

[0481] (2-4) XPS에 의한 발수층(r)측 표면의 불소량 및 질소량의 측정

[0482] 니혼전자사제 JFS-9010형을 이용하고, 여기 X선:MgKα, X선 출력은 110W로 하며, 광전자 탈출 각도는 45°, 패스 에너지 50eV에서, 발수층(r)측 표면에서 측정한 불소량(F1s), 질소량의 측정을 행했다.

[0483] (2-5) 동마찰 계수

[0484] 신토과학주식회사제 트라이보기어(표면성 측정기 TYPE:38)의 일정 하중 측정을 사용하고, 인공 피혁을 이용하며, 측정 조건은 하기 조건으로 하여, 발수층(r)측 표면의 동마찰 계수를 측정했다. 또한, 상기 (2-2)에서 기재한 것과 동일한 조건에서 내마모성 시험을 행한 후의 동마찰 계수도 측정했다.

[0485] 하중 변환기 : 1.442mV/V

[0486] 하중 : 1000g

[0487] 이동 거리 : 20㎜

[0488] 이동 속도 : 600㎜/min

[0489] 샘플링 개수 : 210

[0490] (2-6) 산술 평균 높이(Sa)의 측정

[0491] 산술 평균 높이(Sa)는, 상기 실시예 1-1~1-6 및 비교예 1-1을 평가한 것과 동일한 방법으로 측정했다.

[0492] 실시예 2-1, 2-2, 비교예 2-1의 결과를 표 2에 나타낸다.

[0493] [표 2]

		실시예 2-1	실시예 2-2	비교예 2-1
발수층(r)	유기 규소 화합물(A)	UF503	UF503	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%
	유기 규소 화합물(B)	FAS13E	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%
	용제(D)	FC3283	FC3283	FC3283
중간층(c)	유기 규소 화합물(C)	X-12-5263HP	X-12-5263HP	-
		0.25%	0.25%	-
	용제(E)	헥산	아세트산 부틸	-
XPS F량(원자%)		55.31	47.82	49.39
XPS N량(원자%)		2.21	3.31	0.31
초기 접촉각(°)		117.1	120.3	115.2
초기 활락각(°)		8.3	3.0	13.7
Paper 내마모 시험 후 접촉각(°)		120.8	120.7	90.0
Paper 내마모 시험 후 활락각(°)		7.0	2.0	62.3
반사율(%) 530nm		1.19	1.49	1.20
동마찰 계수		0.23	0.2	0.37
Paper 내마모 시험 후 동마찰 계수		0.23	0.21	0.98
층(c) 형성 전 기재(s) Sa(s)(㎛)(절대값)		0.224	0.224	0.224
층(r) 형성 전 층(c) Sa(c)(㎛)(절대값)		0.046	0.042	-
Sa(c) 절대값/ Sa(s) 절대값(%)		20.54	18.75	-
내마모 시험 후 접촉각/ 초기 접촉각(%)		103.2	100.3	78.1
내마모 시험 후 활락각/ 초기 활락각(%)		84.3	66.7	454.7

[0494]

[0495] 또한, 표 1에 의하면, 실시예 1-1~1-6에서는, 내마모성 시험 후의 접촉각 및 활락각이 양호하고, 내마모성이 우수하며, 본 발명의 바람직한 요건인 Sa(c)의 절대값/Sa(s)의 절대값이 100% 미만이다. 한편, 중간층(c)을 마련하고 있지 않은 비교예 1-1에서는, 내마모성 시험 후의 접촉각 및 활락각이 대폭 열화하고 있고, 내마모성이 떨어지는 결과가 되었다.

[0496] 표 2에 의하면, 실시예 2-1~2-2에서는, 내마모성 시험 후의 접촉각 및 활락각이 양호하고, 내마모성이 우수하며, 본 발명의 바람직한 요건인 Sa(c)의 절대값/Sa(s)의 절대값이 100% 미만이다. 한편, 중간층(c)을 마련하고

있지 않은 비교예 2-1에서는, 내마모성 시험 후의 접촉각 및 활락각이 대폭 열화하고 있고, 내마모성이 떨어지는 결과가 되었다.

산업상 이용가능성

[0497] 산업상의 이용 가능성

[0498] 본 발명의 적층체는, 터치 패널 디스플레이 등의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 나노 임프린트 기술, 태양 전지, 자동차나 건물의 창유리, 조리 기구 등의 금속 제품, 식기 등의 세라믹 제품, 플라스틱제의 자동차 부품 등에 적합하게 성막할 수 있어, 산업상 유용하다. 또한, 부엌, 목욕탕, 세면대, 거울, 화장실 주위의 각 부재의 물품, 고글, 안경 렌즈 등에도 바람직하게 이용된다.