



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월22일

(11) 등록번호 10-1485719

(24) 등록일자 2015년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 183/08 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7008949

(22) 출원일자(국제) 2011년09월08일

심사청구일자 2013년04월08일

(85) 번역문제출일자 2013년04월08일

(65) 공개번호 10-2013-0058747

(43) 공개일자 2013년06월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/070431

(87) 국제공개번호 WO 2012/036053

국제공개일자 2012년03월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-206083 2010년09월14일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030029494 A

KR1020060043594 A

전체 청구항 수 : 총 12 항

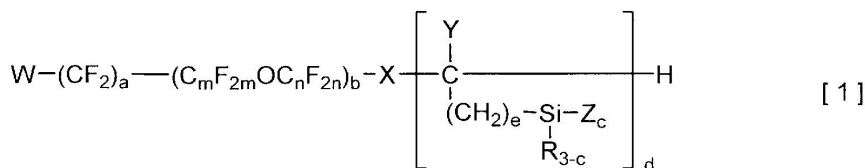
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 방오성 물품 및 그의 제조방법, 및 방오층 형성용 도포제

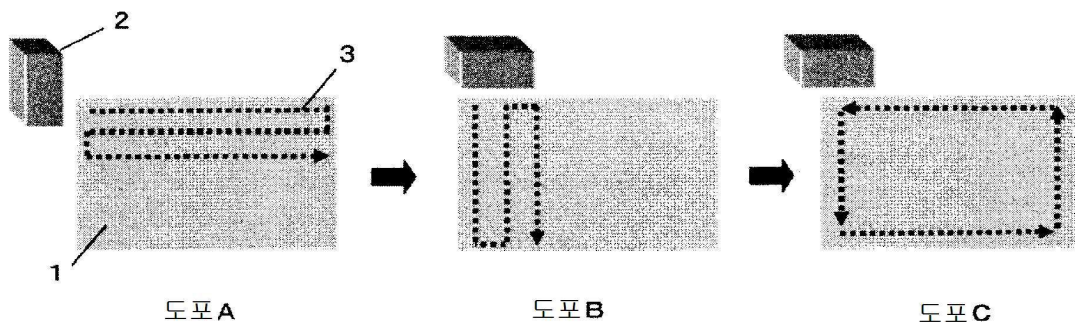
(57) 요약

본 발명의 방오층 형성용 도포제는, 표면장력이 20.0 mN/m 이하이고, 비점이 95~200℃인 유기 용제로, 하기 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란을 용해해서 이루어진다. 이 도포제를 사용해서 방오층을 형성한 방오성 물품은, 우수한 방오성능과 내마모성을 갖는 동시에, 그 방오성 물품의 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어도, 그 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하는 일이 없어, 외관이나 의장성이 손상되지 않는다.

[화학식 1]



대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2010-283912 2010년12월21일 일본(JP)

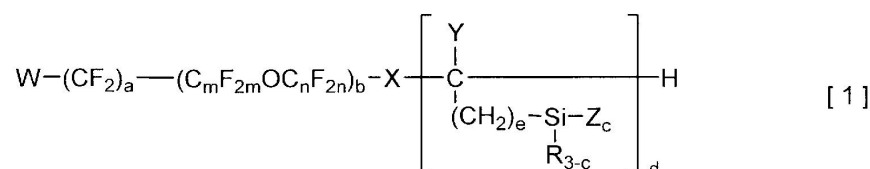
JP-P-2011-192997 2011년09월05일 일본(JP)

특허청구의 범위

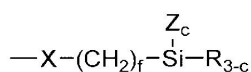
청구항 1

표면장력이 20.0 mN/m 이하이고, 비점이 95~200℃인 유기 용제로, 하기 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란, 또는, 하기 화학식 2로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란을 용해하여 이루어지는, 증기하에서 사용되는 방오성 물품의 방오층 형성용 도포제.

[화학식 1]

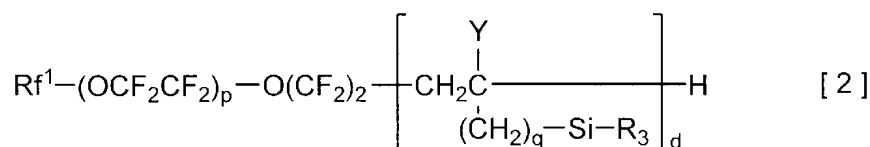


(화학식 중, W는 불소 원자 또는 하기 식의 구조로 나타내어지는 치환기를 나타낸다.



X는 식: $-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-$ (여기서, g, h 및 i는 각각 독립적으로, 0~50의 정수를 나타내고, 또한, g와 h의 합은 1 이상이며, 괄호로 묶어진 각 반복단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.)로 나타내어지는 기를 나타낸다. Y는 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 저급 알킬기를 나타내고, Z는 알콕시기, 클로로기, 및 이소시아네이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 가수분해 가능한 관능기를 나타내며, R은 탄소수가 1~10인 알킬기를 나타낸다. a는 0~50의 정수를 나타내고, b는 1~200의 정수를 나타내며, c는 1~3의 정수를 나타내고, d는 1~10의 정수를 나타내며, e 및 f는 각각 독립적으로, 0~5의 정수를 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로, 0~50의 정수이며, 또한, m과 n의 합은 1 이상이다.)

[화학식 2]



(화학식 중, Rf¹은 탄소수가 1~100인 직쇄상의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, p는 1~100의 정수, q는 0~2의 정수를 나타낸다. Y, R, d는 화학식 1과 동일하다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 용제 100 질량% 중에 불소계 용제가 60~100 질량% 함유되는 것을 특징으로 하는, 상기 방오층 형성용 도포제.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 불소계 용제가, 히드로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 히드로플루오로에테르, 및 히드로클로로플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 방오층 형성용 도포제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 불소계 용제가, 퍼플루오로카본, 히드로플루오로에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 방오층 형성용 도포제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방오층 형성용 도포제 100 질량% 중에 상기 화학식 1, 또는, 상기 화학식 2로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란이 0.01~5 질량% 함유되는 것을 특징으로 하는, 상기 방오층 형성용 도포제.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기 용제 100 질량% 중에 불소계 용제가 60~100 질량% 함유되는 것을 특징으로 하는, 상기 방오층 형성용 도포제.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 불소계 용제가, 히드로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 히드로플루오로에테르, 및 히드로클로로플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 방오층 형성용 도포제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 방오층 형성용 도포제를 사용하는 방오성 물품의 제조방법으로서, (1) 상기 도포제를 보유한 보유부재를 기재 표면에 접촉시키고, 그 보유부재를 기재 표면 상에서 특정 일방향으로 왕복시켜서 도포제를 전면에 도포하는 도포 A, 이어서 상기 보유부재를 재차 기재 표면에 접촉시키고, 그 보유부재를 기재 표면 상에서 상기 도포 A에서의 도포방향과는 상이한 일방향으로 왕복시켜서 도포제를 전면에 잘 배어들게 하는 도포 B, 마지막으로 기재의 단부를 따라서 도포하는 도포 C를 갖는 공정과, (2) 도포된 도포제를 건조시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방오성 물품의 제조방법.

청구항 9

제8항에 기재된 제조방법에 의해 제조되어, 증기하에서 사용되는 방오성 물품.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방오성 물품이, 욕실용 또는 세면 화장용의 방오성 거울, 또는, 건물 내에서 물을 사용하는 곳의 파티션 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 방오층 형성 도포제.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 방오성 물품이, 욕실용 또는 세면 화장용의 방오성 거울, 또는, 건물 내에서 물을 사용하는 곳의 파티션 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 방오성 물품이, 욕실용 또는 세면 화장용의 방오성 거울, 또는, 건물 내에서 물을 사용하는 곳의 파티션 중 어느 하나인 방오성 물품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 오염물질이 부착되기 어렵고, 또한 부착된 오염물질을 제거하기 쉬우며, 또한 물 등의 증기에 노출되었을 때에 도트 형상이나 스트라이프 형상으로 백탁이 도드라져 보이는 외관이 되지 않는 방오층을 형성하기 위한 도포제, 및 그 도포제를 사용해서 방오층을 형성한 물품과 그의 제법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속, 유리, 플라스틱, 도자기 등의 기재는, 자동차부품, 가정용품, 가전제품, OA 기기로서 범용되고 있다. 이들 기재 표면에는, 비 등에 의한 물방울이나 물때, 부유하는 먼지나 담배의 댕진 등의 유상물질, 사람의 손에 의한 지문이나 피지 등이 부착되어 오염되는 경우가 많기 때문에, 이들 오염물이 부착되기 어렵고, 더 나아가서는, 일단 부착된 오염물을 용이하게 제거할 수 있는 방오성의 기능이 요구되고 있다.

[0003] 그러한 방오기능을 발현하기 위해서, 지금까지 많은 방법이 제안되어 왔다. 특허문헌 1에는, 퍼플루오로알킬에테르기를 갖는 화합물로 이루어지는 방오제 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 2에서는 발수성, 방오성 및 내구성이 우수한 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 주성분으로 하는 처리막이 기재 상에 형성된 발수처리 유리가 개시되어 있다. 특허문헌 3에서는 유상의 오염 물질에 대한 방오성이 우수하고, 특히 지문에 대한 방오성이 우수한 불소 함유 폴리머와 그 폴리머층을 기재 표면에 형성한 방오성 기재가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 4에서는 내구성, 방오성, 특히 지문 닦아냄성이 우수한 퍼플루오로 폴리 변성 실란, 및 이것을 주성분으로 하는 표면처리제가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2000-234071호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 평11-092177호 공보
(특허문헌 0003) 국제공개 제98/49218호
(특허문헌 0004) 일본국 특허공개 제2003-238577호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기의 특허문헌에 나타난 바와 같이, 기재 표면에 방오 기능을 발현하는 도막층(이하, 방오층이라고 칭한다)을 형성시키는 경우, 방오층을 구성하는 재료로서, 발수·발유성이 높은 불소 함유 화합물을 사용하는 경우가 많다. 이러한 불소 함유 화합물의 방오층을 기재 표면에 설치하는 데는, 방오층의 원료를, 불소계 용제, 알코올계 용제, 에테르계 용제, 케톤계 용제, 탄화수소계 용제 등으로 용해 또는 분산한 액체를 도포하는 방법이 일반적으로 사용되어 왔다. 방오층의 원료를 희석하는 용제로서, 예를 들면, 특허문헌 1에서는 헥사플루오로벤젠이, 특허문헌 2에서는 이소프로판올이, 특허문헌 3에서는 퍼플루오로헥산 등이, 특허문헌 4에서는 퍼플루오로(2-부틸테트라히드로푸란)이 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 적절한 용제로 방오층 원료를 희석한 도포액을 기재 표면에 도포하지 않으면, 그 도포액의 응집 작용에 의해, 액면이 부풀어 오른 부분(이하, 「액고임」으로 기재한다)과 그렇지 않은 부분이 기재 표면에 혼재된 상태가 되기 쉽다. 개방계(開放系)에 있어서 기재에 도포를 행하는 경우는, 용제의 증발에 수반하여, 기재 표면에 도포액이 충분히 전체에 고루 미치지 못하는 결과, 도포 불균일이 생기기 쉬운 경향이나, 도포 작업이 어려운 경향이 있다. 연속해서 다수의 기재에 도포를 행하는 경우는, 도포제의 농도가 변화함으로써 방오층의 외관이나 방오성이 기재마다 불안정하거나 하는 경향이 있다. 또한, 적절한 도포방법으로 도포하지 않으면, 도포 불균일이 발생하기 쉬운 경향이 있다. 건조 후에 얻어지는 방오층 표면을 털어내거나 하면, 육안 관찰에서 불균일이 없는 방오층을 얻을 수는 있지만, 그 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되면, 상기 액고임이나 도포 불균일이 있었던 개소에 선택적으로 액적이 부착됨으로써, 방오층 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 도드라져 보이게 되는 문제가 있다.

[0007] 상기의 문제를 감안하여, 본 발명은 물 등의 증기에 노출되는 기회가 많아도 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 도드라져 보이지 않는 방오층을 형성하기 위한 도포제, 및 그 도포제로 이루어지는 방오층을 구

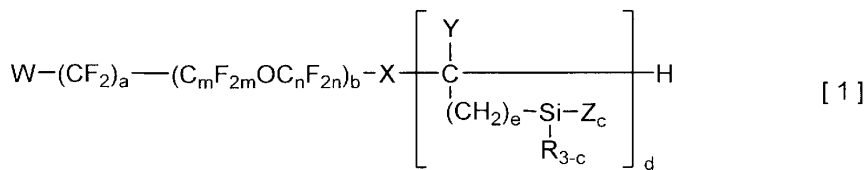
비한 방오성 물품과 그의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 특정 유기 용제로 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란을 용해한 도포제를 사용하여, 그 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란이 축합한 도막층을 형성하면, 그 도막층은 방오 기능을 발휘하고, 또한, 물 등의 증기에 노출되어도 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 도드라져 보이지 않는 외관을 갖는 방오층으로서 기능하는 것을 발견하고, 본 발명에 이르렀다.

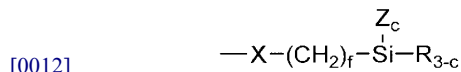
[0009] 즉, 본 발명은 표면장력이 20.0 mN/m 이하이고, 비점이 95~200℃인 유기 용제로, 하기 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란을 용해하여 이루어지는, 증기하에서 사용되는 방오성 물품의 방오층 형성용 도포제를 제공하는 것이다.

화학식 1



[0010]

[0011] (화학식 중, W는 불소 원자 또는 하기 식의 구조로 나타내어지는 치환기를 나타낸다.



[0012]

[0013] X는 식: $-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-$ (여기서, g, h 및 i는 각각 독립적으로, 0~50의 정수를 나타내고, 또한, g와 h의 합은 1 이상이며, 괄호로 묶어진 각 반복단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.)로 나타내어지는 기를 나타낸다. Y는 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 저급 알킬기를 나타낸다. Z는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 클로로기, 및 이소시아네이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 가수분해 가능한 관능기를 나타낸다. R은 탄소수가 1~10인 알킬기를 나타낸다. a는 0~50의 정수를 나타내고, b는 1~200의 정수를 나타내며, c는 1~3의 정수를 나타내고, d는 1~10의 정수를 나타내며, e 및 f는 각각 독립적으로, 0~5의 정수를 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로, 0~50의 정수이며, 또한, m과 n의 합은 1 이상이다.)

[0014] 상기 유기 용제 100 질량% 중에 불소계 용제가 60~100 질량% 함유되는 것이 바람직하다. 상기 불소계 용제는, 히드로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 히드로플루오로에테르, 및 히드로클로로플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 퍼플루오로카본, 히드로플루오로에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0015] 또한, 방오층 형성용 도포제 100 질량% 중에 상기 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란이 0.01~5 질량% 함유되는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기의 방오층 형성용 도포제를 사용하는 방오성 물품의 제조방법으로서, (1) 도포제를 보유한 보유부재를 기재 표면에 접촉시키고, 보유부재를 기재 표면 상에서 특정 일방향으로 왕복시켜서 도포제를 전면 에 도포하는 도포 A, 이어서 보유부재를 재차 기재 표면에 접촉시키고, 보유부재를 기재 표면 상에서 상기 도포 A에서의 도포방향과는 상이한 일방향으로 왕복시켜서 도포제를 전면 에 잘 배어들게 하는 도포 B, 마지막으로 기재의 단부를 따라서 도포제를 도포하는 도포 C를 갖는 공정과, (2) 도포된 도포제를 건조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 방오성 물품의 제조방법, 및 그 제조방법에 의해 제조되어, 증기하에서 사용되는 방오성 물품을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 방오층 형성용 도포제의 적합한 도포방법의 일례를 나타내는 개략도이다.

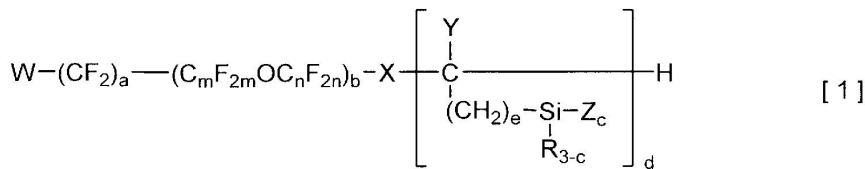
도 2는 수증기에 노출되어 도트 형상의 백택이 발생한 방오층 표면의 도면 대응 외관사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

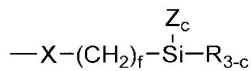
이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명의 방오층 형성용 도포제는, 표면장력이 20.0 mN/m 이하이고, 비점이 95~200℃인 유기 용제로, 하기 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란을 용해해서 이루어진다.

[화학식 1]



화학식 1 중, W는 불소 원자 또는 하기 식의 구조로 나타내어지는 치환기를 나타낸다.



또한, X는 식: $-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-$ (여기서, g, h 및 i는 각각 독립적으로, 0~50의 정수를 나타내고, 또한, g와 h의 합은 1 이상이며, 괄호로 묶여진 각 반복단위의 존재 순서는, 식 중에 있어서 임의이다.)로 나타내어지는 기를 나타낸다. Y는 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 저급 알킬기를 나타내고, Z는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 클로로기, 및 이소시아네이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 가수분해 가능한 관능기를 나타내며, R은 탄소수가 1~10인 알킬기를 나타낸다. a는 0~50의 정수를 나타내고, b는 1~200의 정수를 나타내며, c는 1~3의 정수를 나타내고, d는 1~10의 정수를 나타내며, e 및 f는 각각 독립적으로, 0~5의 정수를 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로, 0~50의 정수이며, 또한, m과 n의 합은 1 이상이다.

화학식 1에 있어서, $-(CF_2)_a-$, $-(C_mF_{2m}OC_nF_{2n})_b-$, $[-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-]$, $-[CH_2]_e-$ 및 $-[CH_2]_f-$ 로 나타내어지는 부위에 의해 우수한 방오성능 및 내마모성을 부여할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1과 같은 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란이 축합하여 형성된 방오층은, 우수한 방오성능과 내마모성을 양립할 수 있기 때문에 바람직하다.

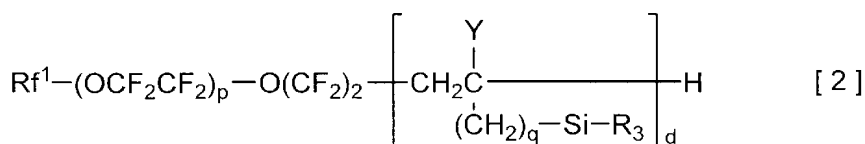
또한, 화학식 1에 있어서, 가수분해 가능한 관능기(Z)가 축합하여 방오층을 형성함으로써, 그 방오층과 기재 표면 사이에 우수한 접착성을 부여할 수 있다.

화학식 1에 있어서, 가수분해 가능한 관능기(Z)의 반응성이 지나치게 높으면, 도포제를 조합할 때의 취급이 어려워질 뿐 아니라, 도포제의 가사시간(pot life)이 짧아진다. 한편, 반응성이 지나치게 낮으면, 가수분해 반응이 충분히 진행되지 않게 되어, 생성되는 실라놀기의 양이 불충분해지기 때문에, 그 실라놀기와 기재 표면의 활성종 사이에서 형성되는 결합(예를 들면, 실록산 결합을 비롯한 메탈록산 결합 등)이나 상호작용(예를 들면, 반데르 발스 힘이나 정전적 상호작용 등)이 불충분해져, 그 방오층과 기재 표면 사이에 충분한 접착성을 부여할 수 없거나, 방오층의 내구성이 낮아진다. 상기를 고려해서, 가수분해 가능한 관능기(Z)로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 클로로기, 및 이소시아네이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 바람직하다. 이것들 중에서도, 가수분해 가능한 관능기의 취급의 용이함, 도포제의 가사시간, 얻어지는 방오층의 내구성을 고려하면, 가수분해 가능한 관능기로서는 알콕시기가 바람직하고, 그 중에서도 메톡시기, 에톡시기가 특히 바람직하다.

화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란은, Si-Z 부위의 Z로 나타내어지는 관능기가 가수분해함으로써, 기재 표면과 Si-O- 결합한다고 생각되지만, 그 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란 중의 결합 가능부위(Si기 함유 부위)에 포함되는 규소 1몰에 대해서, 그 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란 중의 불소의 몰수가 20~200 정도면, 기재에 양호한 발수성능을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다.

화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란에서도, 하기 화학식 2나, 화학식 3으로 나타내어지는 구조를 갖는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란은 바람직한 화합물이다.

화학식 2

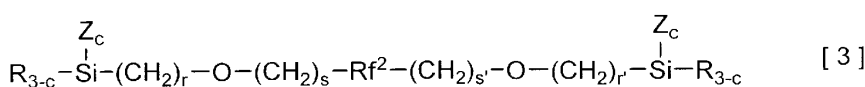


[0030]

[0031]

화학식 중, Rf^1 은 탄소수가 1~100인 직쇄상의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, p 는 1~100의 정수, q 는 0~2의 정수를 나타낸다. Y , R , d 는 화학식 1과 동일하다.

화학식 3



[0032]

[0033]

화학식 중, Rf^2 는, 식: $-(\text{C}_t\text{F}_{2t}\text{O})-(t$ 는 1~6의 정수이다.)로 나타내어지는 단위를 포함하고, 분기를 갖지 않는 직쇄상의 퍼플루오로알킬렌테르 구조를 갖는 2개의 기, 또는 $-\text{C}_u\text{F}_{2u}-(u$ 는 1~8의 정수이다.)로 나타내어지는 단위를 포함하는 퍼플루오로알킬 구조이며, r 및 r' 는 각각 1~5의 정수, s 및 s' 는 각각 0~2의 정수를 나타낸다. R , Z , c 는 화학식 1과 동일하다.

[0034]

이러한 화합물을 함유하는 시판품으로서, 다이킨 공업 제조 읍톨 DSX나 읍톨 AES4 등의 읍톨 AES 시리즈, 신에츠 화학 공업 제조 KY130이나 KY108, 플루오로테크놀로지 제조 플루오로서프 FG-5020 등을 들 수 있다. 또한, 상기 시판품을 사용해서 본 발명의 도포제를 조제하는 경우, 그 시판품에 포함되는 용제는, 본 발명의 도포제 중의 용제의 일부로서 포함되는 것으로 한다.

[0035]

본 발명의 도포제 중의 유기 용제는 표면장력이 20.0 mN/m 이하이다. 유기 용제의 표면장력이 20.0 mN/m를 초과하는 표면장력이면, 도포제를 기재에 도포했을 때에 도포제의 응집 작용에 의해, 액고임 부분과 액고임 이외의 부분이 혼재된 상태가 되기 쉽다. 건조 후에 얻어지는 방오층의 표면을 털어내거나 해서 여분의 방오층을 제거하여, 육안 관찰에서 불균일이 없는 방오층을 얻을 수는 있지만, 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되면, 상기 액고임이 있었던 개소에 선택적으로 액적이 부착됨으로써, 방오층 표면에 도트 형상의 백탁이 발생하기 쉽기 때문에 바람직하지 못하다. 보다 바람직한 유기 용제는, 표면장력이 19.5 mN/m 이하인 용제이고, 더욱 바람직하게는, 표면장력이 19.3 mN/m 이하인 용제이다. 또한, 액체의 표면장력은, 예를 들면, 플레이트법으로 측정할 수 있다.

[0036]

또한, 유기 용제의 비점은 95~200℃이다. 유기 용제의 비점이 95℃ 미만이면, 약액 도포 후의 건조속도가 지나치게 빨라, 도포 불균일이 생기거나, 도포 도중에 약액이 휘발됨으로써 기재 표면에 완전하게 퍼바르지 못하는 경향이 있다. 또한, 개방계에 있어서 연속해서 다수의 기재에 도포를 행하는 경우, 유기 용제의 증발에 수반하여, 도포제 중의 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 농도가 높아짐으로써 방오층의 외관이나 방오성이 기재마다 불안정한 경향이 있다. 유기 용제의 비점이 200℃를 초과하는 경우, 건조시키는 데에 고온 또는 장시간이 필요하게 되어, 산업상 단점이 커지는 경향이 있다. 유기 용제의 비점은, 보다 바람직하게는 105~180℃이다.

[0037]

유기 용제 중에 불소계 용제가 60~100 질량% 함유되는 것이 바람직하다. 유기 용제 중의 불소계 용제의 농도가 60 질량% 미만에서는, 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란이 충분히 용해되지 않거나, 방오층 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하기 쉽기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 개방계에 있어서 연속해서 다수의 기재에 도포를 행하는 경우, 유기 용제의 증발에 수반하여, 도포제 중의 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 농도 변화의 영향을 받기 쉬워져 방오층의 외관이나 방오성이 기재마다 안정하기 어려운 경향이 있다. 유기 용제 중의 불소계 용제의 보다 바람직한 농도는 70~100 질량%이고, 더욱 바람직하게는 80~100 질량%이다.

[0038]

불소계 용제는, 히드로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 퍼플루오로에테르, 히드로플루오로에테르, 및 히드로클로

로플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 적절한 표면장력 및 적절한 비점을 고려하여, 보다 바람직한 것은 퍼플루오로카본, 히드로플루오로에테르이다. 환경 부하를 고려하면, 불소계 용제로서는, 온난화 계수가 보다 작은 히드로플루오로에테르가 특히 바람직하다.

[0039] 유기 용제로서 1종의 유기 용제를 사용하는 경우, 표면장력이 20.0 mN/m 이하이고, 또한, 비점이 95~200℃인 불소계 용제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 퍼플루오로노난이나 퍼플루오로데칸, 불소계 불활성 액체(예를 들면, 스미토모 3M 제조 「플루오리너트 FC40」, 「플루오리너트 FC43」, 「플루오리너트 FC3283」) 등의 퍼플루오로카본이나, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄(스미토모 3M 제조 「Novec7600」) 등의 히드로플루오로에테르를 사용할 수 있다.

[0040] 또한, 유기 용제로서 복수 종의 유기 용제를 사용하는 경우, 혼합 후의 유기 용제의 표면장력이 20.0 mN/m 이하이고, 또한, 비점이 95~200℃면 되며, 상기의 불소계 용제의 혼합액을 사용할 수 있다. 또한, 상기의 불소계 용제 및 그의 혼합액에, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부탄, 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 헵타플루오로시클로펜탄(니폰 제온 제조 「제오로라 H」), 2H,3H-데카플루오로펜탄(듀폰 제조 「버트렐 XF」), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로판올 등의 히드로플루오로카본, 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로헵탄, 퍼플루오로옥탄(각각, 스미토모 3M 제조 「플루오리너트 PF5060」, 「플루오리너트 PF5070」, 「플루오리너트 PF5080」), 등의 C_nF_{2n+2} 로 나타내어지는 퍼플루오로알칸류 헥사플루오로벤젠, 퍼플루오로-1,3-디메틸시클로헥산, 불소계 불활성 액체(스미토모 3M 제조 「플루오리너트 FC 시리즈」) 등의 퍼플루오로카본, 퍼플루오로(2-부틸테트라히드로푸란) 등의 퍼플루오로에테르, 메틸퍼플루오로부틸에테르(스미토모 3M 제조 「Novec7100」), 노나플루오로부틸에틸에테르(스미토모 3M 제조 「Novec7200」), 메틸퍼플루오로헥실에테르(스미토모 3M 제조 「Novec7300」) 등의 히드로플루오로에테르, 1,2-디클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 3,3-디클로로-1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(아사히 글래스 제조 「HCFC-225」) 등의 히드로클로로플루오로카본, 및 부탄, 헥산, 2-메틸펜탄, 2,2-디메틸부탄, 2,3-디메틸부탄, 2-메틸헥산 등의 탄화수소계 용제를 혼합한 혼합액을 사용할 수 있다.

[0041] 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 농도는 0.01~5 질량%인 것이 바람직하다. 그 농도가 0.01 질량% 미만에서는, 기재 표면에 충분한 방오성능을 발현하지 못하거나, 방오층이 불균일해지기 때문에 바람직하지 못하다. 그 농도가 5 질량%를 초과하면, 방오층의 잉여분을 제거하는 것이 곤란하거나, 제거할 잉여분이 많아져 고비용이 되기 때문에 바람직하지 못하다. 방오성능, 잉여분의 제거성, 비용의 관점에서, 보다 바람직한 농도범위는 0.05~1 질량%이고, 더욱 바람직한 농도범위는 0.1~0.4 질량%이다.

[0042] 방오층 형성용 도포제에는, 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 가수분해 반응, 축합 반응을 촉진할 목적으로, 촉매가 첨가되어도 된다. 그 촉매로서는, 예를 들면, 디부틸 주석 디메톡사이드, 디라우르산 디부틸주석 등의 유기 주석 화합물, 테트라 n-부틸티타네이트 등의 유기 티탄 화합물, 초산, 메탄설폰산 등의 유기산, 염산, 황산 등의 무기산을 들 수 있다. 특히 초산, 테트라 n-부틸티타네이트, 디라우르산 디부틸주석 등이 바람직하다. 첨가량은 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 중량에 대해서 0.01~5 중량%, 특히 0.05~1 중량%가 바람직하다.

[0043] 또한, 방오층 형성용 도포제에는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 계면활성제, 가교제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 난연제, 가수분해 방지제, 곰팡이 방지제 등을 첨가해도 된다.

[0044] 본 발명의 방오성 물품은, 상기의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 적어도 이하의 공정을 거쳐서 제작된다.

[0045] (1) 도포제를 보유한 보유부재를 기재 표면에 접촉시키고, 보유부재를 기재 표면 상에서 특정 일방향으로 왕복시켜서 전면에 도포하는 도포 A, 이어서 보유부재를 제차 기재 표면에 접촉시키고, 보유부재를 기재 표면 상에서 도포 A에서의 도포방향과는 상이한 일방향으로 왕복시켜서 도포제를 전면에 잘 배어들게 하는 도포 B, 마지막으로 기재의 단부를 따라서 도포하는 도포 C를 갖는 도포 공정.

[0046] (2) 도포된 도포제를 건조하는 건조 공정.

[0047] 본 발명에 있어서, 기재는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 건축물용 창유리에 사용되고 있는 플로트 판유리, 또는 몰아웃법으로 제조된 소다석회 유리 등 무기질의 투명성이 있는 판유리를 사용할 수 있다. 이들 판유리를 사용하여 형성되는 디스플레이, 터치패널, 쇼케이스 등의 창유리, 슬롯머신대 등 유기기(遊技機)의 전면판 등의 유리 기재, 거울 등의 반사성 기재, 간유리, 모양이 새겨진 유리 등의 반투명 또는 불투명한 유리 기재를 사용할 수 있다. 상기 유리제 기재 외에 타일, 기와, 위생도기, 식기 등에 사용되는 세라믹스 재료로 이루어지는 기재, 유리창 등의 프레임체, 조리기, 메스, 주삿바늘 등의 의료기구, 싱크대, 자동차의 바디 등에 사용

되는 스테인리스강, 알루미늄, 철강 등의 금속 재료, 플라스틱제의 기재, 예를 들면, 폴리카보네이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리메틸메타아크릴레이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 기타 플라스틱 기재를 사용할 수 있다.

[0048] 상기의 기재에는, 평판, 곡판 등 각종 성형체를 사용할 수 있고, 크기나 두께는 특별히 제한되지 않는다. 기재 표면에 대한 상기 방오층의 형성은, 기재면의 전면이어도 되고 일부분이어도 된다.

[0049] 또한, 방오성 물품의 내구성을 보다 향상시키기 위해서, 기재와 방오층의 접착강도를 향상시키는 처리를 사전에 기재 표면에 행하는 것도 가능하다. 상기의 처리로서는, 각종 연마액에 의한 연마·세정·건조, 산성 용액 또는 염기성 용액에 의한 표면개질 처리, 프라이머 처리, 플라즈마 조사, 코로나 방전, 고압수은등 조사 등에 의해, 기재 표면에 활성기를 발생시키는 것을 들 수 있다. 그 활성종과, 상기 화학식 1에 있어서, Z로 나타내어지는 가수분해 가능한 관능기 또는 그것이 가수분해하여 생성된 실라놀기와 사이에서 형성되는 결합(예를 들면, 실록산 결합을 비롯한 메탈록산 결합 등)이나 상호작용(예를 들면, 반데르 발스 힘이나 정전적 상호작용 등)에 의해, 방오층과 기재 표면 사이에 충분한 접착성을 부여할 수 있다.

[0050] 도포 공정(1)에 있어서, 도포 A에 의해, 기재의 전체 표면에 도포제를 고루 미치도록 할 수 있다. 이어서 도포 B에 의해, 도막 표면을 균일하게 레벨링시킬 수 있다. 도포 B의 상기 부재의 왕복방향은 특별히 한정되지 않지만, 도포 A의 상기 부재의 왕복방향과 도포 B의 상기 부재의 왕복방향이 이루는 각 θ (θ 는 0° 이상, 180° 미만의 범위로 표기한다)는, $20\sim 160^\circ$ 의 각도가 되는 방향이라면 보다 균일하게 도포할 수 있기 때문에 바람직하다. 더욱 바람직하게는 $45\sim 135^\circ$ 의 각도가 되는 방향이다. 마지막으로 도포 C에 의해, 도포를 잊어버리거나 도포제의 부족이 발생하기 쉬운 단부에 확실하게 도포제를 도포할 수 있다.

[0051] 도포제를 보유하기 위한 보유부재로서는, 펄프, 아크릴, PET, PP, 나일론, 레이온 등을 원료로 한 부직포가 있는데, 특히 강도와 흡액성의 관점으로부터 펄프와 PP의 복합 재료가 바람직하다.

[0052] 도포제를 기재 표면에 도포하는 방법으로서, 브러시 도포, 핸드 도포, 로봇 도포, 및 그것들의 병용 등 각종 피막의 도포방법이 가능하다. 또한, 도포제를 보유하기 위한 보유부재를 고정된 상태에서 그 보유부재에 기재 표면을 접촉시키고, 그 기재를 이동시킴으로써 도포하는 것도 가능하다. 바람직하게는 핸드 도포이다.

[0053] 도포 공정(1) 후의 건조 공정(2)에서는, 화학식 1로 나타내어지는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란을 촉합시킴으로써 방오층을 형성시키는 동시에, 그 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란으로부터 생성된 실라놀기와 기재 표면의 활성종 사이에서 형성되는 결합이나 상호작용에 의해 방오층과 기재 표면 사이에 충분한 접착성을 발현시킨다. 건조 공정은 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 이며, 상압하, 가압하, 감압하, 불활성 분위기하에서 행해도 된다. 또한, 마이크로파 가열도 유효하다.

[0054] 건조 공정(2) 후에 얻어지는 방오층 표면에 잉여분이 존재하는 경우, 그 잉여분을 털어내서 제거한다. 유기 용제로 적신 종이 타월이나 천 및/또는 마른 종이 타월이나 천으로 털어냄으로써 표면이 균일한 방오층이 얻어진다. 특히, 종이 타월이나 티슈페이퍼 등의 한번 쓰고 버릴 수도 있는 폐이퍼류로 닦아내는 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어 액적이 부착되더라도, 방오층 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상으로 백탁이 도드라져 보이는 외관이 되지 않는 것이 바람직하다. 증기 등으로 방오층 표면에 액적이 부착되더라도, 방오성 물품이 외관이나 의장성을 손상시키지 않기 때문이고, 또는, 오염물의 지워지는 방법에 차이가 생겨 외관이나 의장성을 손상시키는 일이 없기 때문이다.

[0056] 본 제조방법에 의해 얻어진 방오성 물품의 불소 카운트(불소 농도)는, 사용하는 도포제의 조성이나 도포 조건 등에 따라 상이하지만, 통상은 불소 카운트가 $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이상이면 충분한 방오성능이 얻어지고, 보다 바람직하게는 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이상이다. 또한, 얻어진 방오성 물품은 그 임의의 부분에 있어서의 불소 카운트에 편차가 적을수록, 방오층 표면에 도드라져 보이는 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁을 방지할 수 있다. 통상은 불소 카운트의 편차(최대값과 최소값의 차)가 $1.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하이면, 물 등의 증기에 노출되어 액적이 부착되었을 때에 그 방오성 물품의 외관이나 의장은 손상되는 일은 없고, 보다 바람직하게는 $1.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하이다.

[0057] 본 제조방법에 의해 얻어진 방오성 물품은, 방오성이 요구되는 환경에서의 사용에 적합하지만, 특히 증기하에서 사용되는 것이 바람직하다. 증기하란, 증기에 노출되는 경우가 많은 환경하를 말하고, 예를 들면 수증기가 다량으로 발생하는 욕실이나 세면대, 물, 기름 등의 증기에 노출되는 주방 주위 등을 들 수 있다. 따라서, 증기하에서 사용되는 방오성 물품은, 예를 들면 욕실의 수도꼭지, 거울, 벽, 칸막이, 창, 문이나 세면대의 거울, 캐비닛, 세면대, 수도꼭지, 카운터나 주방 주위의 파티션, 주방 후드, 환기팬, 조리 레인지, 싱크대 주변이나 편의점의 보온 케이스 등에 사용할 수 있고, 그 중에서도 욕실용 거울, 세면대용 거울, 주방이나 세면대 등의

건물 내에서 물을 사용하는 곳의 파티션에 적합하다.

실시예

이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

본 실시예 및 비교예에서는, 방오층 형성용 도포제를 조제하고, 기재 상에 도포하여, 방오성 물품을 제조하였다. 도포제의 조제방법 및 방오성 물품의 제조방법은 후술하는 바와 같다. 또한, 도포제에 사용한 유기 용제의 표면장력, 얻어진 방오성 물품의 방오층에 대해서, 이하에 나타내는 방법에 의해 품질 평가를 행하였다.

[유기 용제의 표면장력]

교와 계면과학 주식회사 제조의 자동 표면장력계 CBVP-Z형에 의한 플레이트법으로 유기 용제의 표면장력을 측정하였다. 플레이트의 재질은 백금으로 하고, 측정 온도는 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 하였다.

[내오염성]

방오층 표면에 모의적인 오염으로서 사인펜(상품명: 막키 케어 검정, 제브라사 제조)으로 선을 그어, 그 사인펜 잉크의 밀어냄 상태를 관찰하고, 종이 타월로 잉크를 닦아내어, 외관을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준에 의해 방오층의 내오염성을 평가하였다.

○: 방오층 표면이 잉크를 밀어내고, 닦아낼 수 있다

△: 방오층 표면이 잉크를 밀어내지만, 닦아낼 수 없다

×: 방오층 표면이 잉크를 밀어내지 않는다

[내물때성]

방오층 표면에 공업용수를 분무하고, 50°C 3 hr 건조시킴으로써 물때를 부착시키고, 그 표면을 종이 타월로 닦아내어, 외관을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준에 의해 방오층의 내물때성을 평가하였다.

○: 방오층 표면으로부터 물때를 닦아낼 수 있다

△: 방오층 표면으로부터 물때를 거의 닦아낼 수 있었지만, 일부 닦아낼 수 없는 개소가 있다

×: 방오층 표면으로부터 물때를 닦아낼 수 없다

[내마모성(내연마성)]

유리용 연마제 미레크 A(T)(미즈이 금속 광업 주식회사 제조)를 수돗물에 분산시킨 세리아 현탁액(10 질량%)을 스며들게 한 면포로, 방오층 표면을 약 $1.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 강도로 연마하였다. 연마영역의 70%가 친수화될 때까지의 연마 횟수(왕복)를 평가하였다. 여기에서는, 방오층의 내마모성(내연마성)은, 연마 횟수 50회 미만을 불합격(표 1에서 ×로 표기), 연마 횟수 50회 이상을 합격(표 1에서 ○로 표기), 연마 횟수 80회 이상을 좋음(표 1에서 ◎로 표기)으로 하였다.

[흐려졌을 때의 외관]

실온으로 유지한 방오성 물품의 방오층 표면에 스팀기로 수증기를 쏘어 흐려지게 하여, 외관을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준에 의해 방오층의 외관을 평가하였다.

○: 흐려졌을 때에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백택이 확인되지 않는다

×: 흐려졌을 때에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백택이 확인된다

[연속 생산성]

동일 조건에서, 연속으로 100매의 기재 표면에 방오층을 형성하고, 이하의 기준에 의해 방오성 물품의 연속 생산성을 평가하였다.

◎: 100매 전체에 있어서 성능(내오염성, 내물때성, 내마모성)과 흐려졌을 때의 외관에 문제없어, 정체 없이 생산할 수 있다

○: 50매까지의 전체에 있어서 성능(내오염성, 내물때성, 내마모성)과 흐려졌을 때의 외관에 문제없어, 정체 없이 생산할 수 있다

- [0083] ×: 50매까지 중에서 품질이나 외관에 NG품이 발생한다
- [0084] [도포의 용이함]
- [0085] 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플로트 유리 기관의 표면을 도포할 수 있었던 매수를 도포의 용이함으로서 평가하였다.
- [0086] [불소 카운트]
- [0087] 형광 X선 분석장치 ZSX PrimusII((주)리가쿠 제조)로, 방오층의 불소 농도를 5점 측정하고, 편차(최대값과 최소값의 차)를 불소 카운트로서 평가하였다.
- [0088] 실시예 1
- [0089] (I) 방오층 형성용 도포제의 조제
- [0090] 읍톨 DSX(다이킨 공업 제조: 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 퍼플루오로헥산 용액(고형분 농도 20 질량%)이고, 추정 구조는 화학식 2이다.) 0.75 g을 표면장력이 17.7 mN/m, 비점이 131℃인 Novec7600(스미토모 3M 제조: 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)펜탄) 50.0 g에 용해하고, 30분 실온에서 교반하여, 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 농도가 0.3 질량%인 도포제를 얻었다.
- [0091] (II) 기재(유리 기관)의 준비
- [0092] 300 mm×300 mm×2 mm 두께 사이즈의 플로트 유리 기관의 표면을, 연마액을 사용하여 연마하고, 수세 및 건조하였다. 또한, 상기 연마액으로서 유리 연마제 미레크 A(T)(미즈이 금속 공업 제조)를 물에 혼합한 2 질량%의 세리아 현탁액을 사용하였다.
- [0093] (III) 방오층의 형성
- [0094] 상기 (I)에서 조제한 도포제 1.0 ml를 보유한 면포(상품명: 뱀코트)를 유리 기관상에 접촉시키고, 도 1에 나타내는 바와 같이, 도포 A로서 특정 일방향(도 1 중에서는 가로방향)으로 왕복시켜서 전면에 도포하고, 이어서, 도포 B로서 도포 A의 도포방향에 대해서 약 90°가 되는 방향(도 1 중에서는 세로방향)으로 왕복시켜서 전면에 도포하며, 마지막으로, 도포 C로서 단부를 따라서 도포한(표 1 중에서 「핸드 도포에 의한 적합한 도포(90°)」로 기재한다) 후, 그 유리 기관을 전기로에 넣어 12분간 건조하였다. 이때, 유리의 최고 도달온도(건조온도)는 150℃였다. 마지막으로, 육안으로 봤을 때 하얗게 얼룩덜룩하게 잔류하고 있는 잉여 성분을 이소프로필알코올로 적신 종이 타월로 닦아내어, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다.
- [0095] 얻어진 방오성 물품의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ◎, 흐려졌을 때의 외관이 ○로, 우수한 방오성능, 내마모성을 갖는 동시에, 그 방오성 물품의 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어도, 그 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하는 일이 없었다. 또한, 연속으로 100매 생산해도 문제없었다. 또한, 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플로트 유리 기관의 표면을 10매 도포할 수 있었다. 또한, 불소 카운트의 편차가 0.2 μg/cm²였다. 품질 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	방오층 형성용 도포제							도포방법	평가 결과						
	퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란		유기 용제				불소계 용제 농도 [질량%]		내오 영성	내물 패성	내마 모성 (내연 마성)	흔려 점을 때의 외관	연속 생신성	도포의 용이함 (배)	불소 카운트 (면적) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
			종류	표면장력 [mN/m]	비점 [°C]	불소계 용제 농도 [질량%]									
실시예 1	용돌 DSX	0.3	Novec7600	17.7	131	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	○	○	◎	○	◎	10	0.2	
실시예 2	용돌 DSX	0.2	Novec7600	17.7	131	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	○	○	◎	○	◎	10	0.1	
실시예 3	KY130	0.3	Novec7600	17.7	131	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	○	○	◎	○	◎	10	0.1	
실시예 4	KY130	0.1	Novec7300	15.0	98	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	○	○	◎	○	◎	10	0.1	
실시예 5	용돌 DSX	0.04	Novec7600	17.7	131	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	△	△	○	○	○	10	0.05	
실시예 6	용돌 DSX	2	Novec7600	17.7	131	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	○	○	◎	○	◎	7	0.5	
실시예 7	KY130	0.3	FC3283	16	128	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	○	○	◎	○	◎	9	0.2	
실시예 8	용돌 DSX	0.3	Novec7600/ 헥산 = 9/1	17	125	90	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	△	△	○	○	○	10	0.2	
실시예 9	용돌 DSX	0.3	Novec7600	17.7	131	100	브러시 도포에 의한 적합한 도포 (90°)	○	○	◎	○	◎	10	0.2	
실시예 10	용돌 DSX	0.3	Novec7600	17.7	131	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (45°)	○	○	◎	○	◎	10	0.1	
실시예 11	용돌 DSX	0.3	Novec7600	17.7	131	100	펜드 도포에 의한 적합한 도포 (95°)	○	○	◎	○	◎	10	0.2	

실시예 2~7

실시예 1의 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 종류, 농도, 유기 용제의 종류, 유기 용제 중의 불소계 용제의 농도, 도포방법을 적절히 변경하여, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 각 샘플의 품질 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1 중의 「KY130」이란, 신에츠 화학 공업 제조의 퍼플루오로폴리에테르기 함유 실란의 메타크실렌헥사플로라이드 용액(고형분 농도 20 질량%)이고, 추정 구조는 화학식 3이다.

실시예 8

희석 용매를 Novec7600과 헥산을 동량 혼합한 용매(표 1 중에서 「Novec7600/헥산=9/1」로 기재한다)로 한 이 외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 방오성 물

품의 방오층은, 내오염성이 △, 내물때성이 △, 내마모성이 ○, 흐려졌을 때의 외관이 ○로, 우수한 방오성능, 내마모성을 갖는 동시에, 그 방오성 물품의 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어도, 그 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하는 일은 없었다. 또한, 연속으로 100매 생산해도 문제없었다. 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플로트 유리 기관의 표면을 10매 도포할 수 있었다. 또한, 불소 카운트의 편차가 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0101] 실시예 9

[0102] 건조온도를 100℃로 하고, 브러시 도포한(표 1 중에서 「브러시 도포에 의한 적합한 도포(90°)」로 기재한다) 이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 방오성 물품의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ◎, 흐려졌을 때의 외관이 ○로, 우수한 방오성능, 내마모성을 갖는 동시에, 그 방오성 물품의 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어도, 그 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하는 일이 없었다. 또한, 연속으로 100매 생산해도 문제없었다. 또한, 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플로트 유리 기관의 표면을 10매 도포할 수 있었다. 또한, 불소 카운트의 편차가 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0103] 실시예 10

[0104] 도포 B로서 도포 A의 도포방향에 대해서 약 45°가 되는 방향으로 왕복시켜서 전면에 도포한(표 1 중에서 「핸드 도포에 의한 적합한 도포(45°)」로 기재한다) 이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 방오성 물품의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ◎, 흐려졌을 때의 외관이 ○로, 우수한 방오성능, 내마모성을 갖는 동시에, 그 방오성 물품의 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어도, 그 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하는 일이 없었다. 또한, 연속으로 100매 생산해도 문제없었다. 또한, 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플로트 유리 기관의 표면을 10매 도포할 수 있었다. 또한, 불소 카운트의 편차가 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0105] 실시예 11

[0106] 도포 B로서 도포 A의 도포방향에 대해서 약 35°가 되는 방향으로 왕복시켜서 전면에 도포한(표 1 중에서 「핸드 도포에 의한 적합한 도포(35°)」로 기재한다) 이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 방오성 물품의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ◎, 흐려졌을 때의 외관이 ○로, 방오성능, 내마모성을 갖는 동시에, 그 방오성 물품의 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어도, 그 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하는 일이 없었다. 또한, 연속으로 100매 생산해도 문제없었다. 또한, 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플로트 유리 기관의 표면을 10매 도포할 수 있었다. 또한, 불소 카운트의 편차가 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0107] 비교예 1

[0108] 유기 용제를 표면장력이 21.7 mN/m, 비점이 82℃인 이소프로필알코올로 한 이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하였다. 조제한 도포제는 백탁한 액체였지만, 육안 관찰에서 표면이 균일한 샘플이 얻어졌다. 얻어진 샘플의 방오층은, 내오염성이 ×, 내물때성이 ×, 내마모성이 ×, 흐려졌을 때의 외관은 도 2에 나타내는 바와 같이 도트 형상의 백탁이 발생하여 ×였다. 또한, 불소 카운트의 편차가 1.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	방오층 형성용 도포제							도포방법	평가 결과						
	페플루오로폴리에테르기 함유 성분		유기 용제				불소계 용제 농도 [질량%]		내오염성	내물 때성	내마 모성 (내연 마성)	흔려 찰을 때의 외관	연속 생산성	도포의 용이함 (배)	불소 카운트 (편차) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
			종류	농도 [질량%]	표면장력 [mN/m]	비점 [°C]									
비교예 1	음용 DSX	0.3	IPA	21.7	82	0	펜드 도포에 의한 적층한 도포 (90°)	×	×	×	×	—	—	1.7	
비교예 2	음용 DSX	0.3	IPA	21.7	82	0	담코팅만	×	×	×	×	—	—	2.0	
비교예 3	음용 DSX	0.3	제오로라 H	20.3	83	100	펜드 도포에 의한 적층한 도포 (90°)	○	○	◎	×	—	—	2.0	
비교예 4	음용 DSX	0.3	제오로라 H	20.3	83	100	메이아비법만	○	○	○	×	—	—	2.1	
비교예 5	음용 DSX	0.3	PF5060	11.7	57	100	펜드 도포에 의한 적층한 도포 (90°)	○	○	○	○	×	2	0.2	
비교예 6	음용 DSX	0.3	PF5060	11.7	57	100	플로우 코트법만	○	○	○	○	×	2	0.8	
비교예 7	음용 DSX	0.3	1,3-비스(트리플루오로 메틸)벤젠	20.7	115	100	펜드 도포에 의한 적층한 도포 (90°)	○	○	◎	×	—	—	2.2	
비교예 8	KY130	0.3	Novac7300/ 예시=1/1	16.7	84	50	펜드 도포에 의한 적층한 도포 (90°)	△	△	○	×	—	—	1.7	

비교예 2

도포방법으로서, 5 mm/초의 인상속도로 유리 기판에 딥코팅을 행했을 뿐(표 1 중에서 「딥코팅만」으로 기재한다)으로, 그대로 건조 공정으로 옮긴 것 이외는, 전부 비교예 1과 동일하게 하였다. 조제한 도포제는 백탁한 액체였지만, 육안 관찰에서 표면이 균일한 샘플이 얻어졌다. 얻어진 샘플의 방오층은, 내오염성이 ×, 내물때성이 ×, 내마모성이 ×, 호려졌을 때의 외관은 도트 형상 및 스트라이프 형상의 백탁이 발생하여 ×였다. 또한, 불소 카운트의 편차가 $2.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

비교예 3

유기 용제를 표면장력이 20.3 mN/m, 비점이 83℃인 제오로라 H(니폰 제온 제조: 헵타플루오로시클로펜탄)로 한

이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ◎, 흐려졌을 때의 외관은 도트 형상의 백탁이 발생하여 ×였다. 또한, 불소 카운트의 편차가 2.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0114]

비교예 4

[0115]

도포방법으로서, 메이어바법에 의해 유리 기판에 도포를 행했을 뿐(표 1 중에서 「메이어바법만」으로 기재한다)으로, 그대로 건조 공정으로 옮긴 것 이외는, 전부 비교예 3과 동일하게 하여, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ○, 흐려졌을 때의 외관은 도트 형상 및 스트라이프 형상의 백탁이 발생하여 ×였다. 또한, 불소 카운트의 편차가 2.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0116]

비교예 5

[0117]

유기 용제를 표면장력이 11.7 mN/m, 비점이 57℃인 PF5060(스미토모 3M 제조: 퍼플루오로헥산)으로 한 이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ○, 흐려졌을 때의 외관은 ○였다. 그러나, 연속으로 50매까지의 생산에 있어서, 용매가 휘발되어 도포제의 고형분 농도가 높아진 결과, 균일하게 도포할 수 없게 되어, 방오층의 외관이나 방오성이 기판마다 불안정해졌다. 따라서, 생산성은 ×이다. 또한, 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플롯트 유리 기판의 표면을 2매 도포할 수 있었다. 또한, 불소 카운트의 편차가 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0118]

비교예 6

[0119]

유기 용제를 표면장력이 11.7 mN/m, 비점이 57℃인 PF5060(스미토모 3M 제조: 퍼플루오로헥산)으로 하고, 도포 방법으로서, 플로우코트법을 사용하여(표 1 중에서 「플로우코트법만」으로 기재한다), 그대로 건조 공정으로 옮긴 것 이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ○, 흐려졌을 때의 외관은 ○였다. 그러나, 연속으로 50매까지의 생산에 있어서, 용매가 휘발되어 도포제의 고형분 농도가 높아진 결과, 균일하게 도포할 수 없게 되어, 방오층의 외관이나 방오성이 기판마다 불안정해졌다. 따라서, 생산성은 ×이다. 또한, 10 ml의 방오층 형성용 도포제를 사용해서, 300 mm×300 mm 사이즈의 플롯트 유리 기판의 표면을 2매 도포할 수 있었다. 또한, 불소 카운트의 편차가 0.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0120]

비교예 7

[0121]

유기 용제를 표면장력이 20.7 mN/m, 비점이 115℃인 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠으로 한 이외는, 전부 실시예 1과 동일하게 하여, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 방오층은, 내오염성이 ○, 내물때성이 ○, 내마모성이 ◎, 흐려졌을 때의 외관은 도트 형상의 백탁이 발생하여 ×였다. 또한, 불소 카운트의 편차가 2.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0122]

비교예 8

[0123]

실시예 5에 있어서의 유기 용제를 Novec7300과 헥산의 혼합액으로 하였다. 그 혼합액 중의 불소계 용제의 농도는 50 질량%이다. 또한, 그 혼합액의 표면장력은 약 16.7 mN/m, 비점은 약 84℃이다. 그 결과, 육안 관찰에서 표면이 균일하고 투명한 샘플을 얻었다. 얻어진 방오성 물품의 방오층은, 내오염성이 △, 내물때성이 △, 내마모성이 ○, 흐려졌을 때의 외관은 도트 형상의 백탁이 발생하여 ×였다. 또한, 불소 카운트의 편차가 1.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 였다. 품질 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0124]

전술한 바와 같이, 본 발명에 의해 얻어지는 방오성 물품은, 우수한 방오성능과 내마모성을 갖는 동시에, 그 방오성 물품의 방오층 표면이 물 등의 증기에 노출되어도, 그 표면에 도트 형상이나 스트라이프 형상의 백탁이 발생하는 일이 없어, 외관이나 의장성이 손상되지 않는다.

[0125]

이상, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명했지만, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식을 토대로, 이상의 실시형태에 대해 적절히 변경, 개량 가능한 것은 물론이다.

부호의 설명

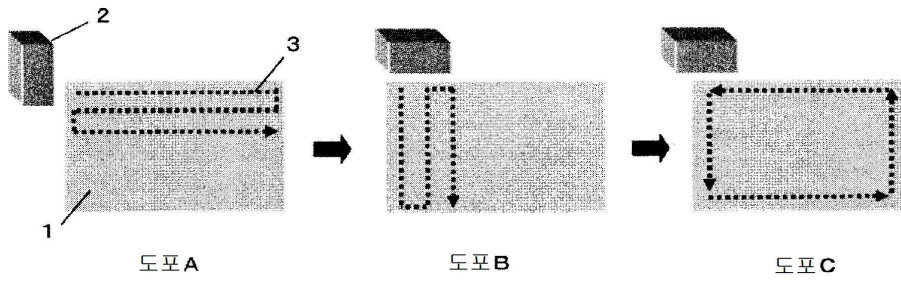
[0126]

1 유리 기판

- 2 도포제를 보유한 보유부재
- 3 보유부재를 유리 기판에 접촉시키고 도포제를 도포하는 방향

도면

도면1



도면2

