



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0116476
(43) 공개일자 2019년10월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/46 (2006.01) *C08G 77/08* (2006.01)
C08G 77/385 (2006.01) *C08G 77/50* (2006.01)
C09D 183/10 (2006.01) *C09D 5/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 77/46 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7027521
- (22) 출원일자(국제) 2018년02월16일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년09월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/005417
- (87) 국제공개번호 WO 2018/155325
국제공개일자 2018년08월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-031513 2017년02월22일 일본(JP)

- (71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츠오구 신카와 2초메 27반 1고
- (72) 발명자
이토 도모히로
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이
샤 내
미야모토 도모노리
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이
샤 내
우에하라 미치루
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이
샤 내
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 조성물

(57) 요 약

퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 화합물을 포함하는 조성물로서, 이 조성물로부터 얻어지는 피막과 기재와의 밀착성이 우수하고, 또한 수직 등의 활막성이 양호한 피막을 형성 가능한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기와, 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있는 제1 유기 규소 화합물 (A)와, 규소 원자에 결합하는 가수분해성 기를 갖고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖지 않는 제2 유기 규소 화합물 (B)와, 주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 화합물을 포함하는 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/385 (2013.01)

C08G 77/50 (2013.01)

C09D 183/10 (2013.01)

C09D 5/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

페플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기와, 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있는 제 1 유기 규소 화합물 (A)와,

규소 원자에 결합하는 가수분해성 기를 갖고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖지 않는 제 2 유기 규소 화합물 (B)와,

주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

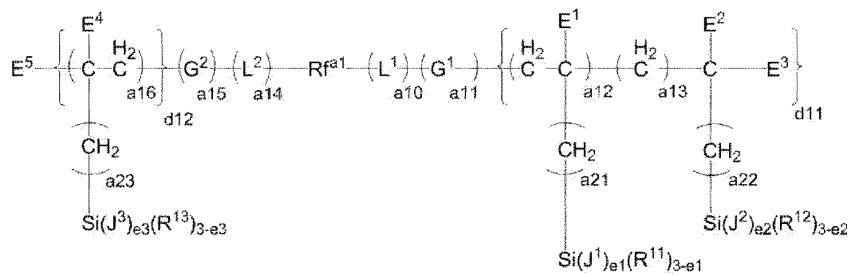
주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 화합물은, 주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 착체인 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유기 규소 화합물 (A)가, 하기 식 (a1)로 나타내어지는 조성물.

[화학식 1]



상기 시 (a1) 주

Rf^{a1} 은 야다의 사소 원자이 2가의 페플론으로 폴리에테르 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 달라도 되고, R^{12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12} 가 각각 달라도 되고, R^{13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13} 이 각각 달라도 되며

E^1, E^2, E^3, E^4 및 E^5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 볼소 원자이고, E^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1 이 각각 달라도 되고, E^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2 가 각각 달라도 되고, E^3 이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3 이 각각 달라도 되고 E^4 가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4 가 각각 달라도 되며.

G^1 및 G^2 는 각각 돋립적으로 식물학 결합을 갖는 2~10가의 오른가누식물학기이고

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

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

d11은 1~9이고,

d12는 0~9이고,

a10 및 a14는 각각 독립적으로 0~10이고,

a11 및 a15는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

a12 및 a16는 각각 독립적으로 0~9이고,

a13은 0 또는 1이고,

a21, a22 및 a23은 각각 독립적으로 0~2이고,

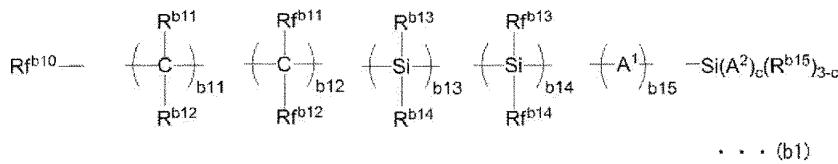
e1, e2 및 e3은 각각 독립적으로 1~3이다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 유기 규소 화합물 (B)가, 하기 식 (b1)로 나타내어지는 화합물을 포함하는 조성물.

[화학식 2]



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

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 달라도 되고, Rf^{b12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12} 가 각각 달라도 되고, Rf^{b13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13} 이 각각 달라도 되고, Rf^{b14} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14} 가 각각 달라도 되며,

R^{b15} 는 탄소수가 1~20인 알킬기이고, R^{b15} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15} 가 각각 달라도 되며,

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

A^2 는 가수분해성 기이고, A^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2 가 각각 달라도 되며,

b11, b12, b13, b14, b15는, 각각 독립적으로 0 이상 100 이하의 정수이고,

c는 1 이상 3 이하의 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 $-A^1-$ 는, $Rf^{b10}-$, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 가 말단이 되고, 폴리실록산 구조를 형성하지 않고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않고, 또한 $-O-$ 가 $-O-$ 내지 $-F$ 와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 금속의 화합물이 Al 화합물인 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 금속의 화합물이 Al 칙체인 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 1 유기 규소 화합물 (A) 및 제 2 유기 규소 화합물 (B)의 합계에 대한 상기 금속의 화합물의 비가 0.6 ~5.0몰%인 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 1 유기 규소 화합물 (A) 및 제 2 유기 규소 화합물 (B)의 합계에 대한 상기 금속의 화합물의 비가 0.1 ~2.0 질량%인 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 경화하여 이루어지는 막을 구비하는 피복체.

청구항 10

상기 조성물을 상온에서 경화시키는 것을 특징으로 하는, 제 9 항에 기재된 피복체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 화합물을 포함하는 조성물은, 방오(防汚) 코팅제, 접착제, 발수(撥水)발유(撥油)성 코팅제 등으로서 이용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 수지로 이루어지는 기재 표면에 광경화성 하드 코팅제 조성물을 도포하여 경화한 후, 방오 코팅제로 처리하여 방오 기재를 제조하는 방법이 기재되고, 방오 코팅제로서는 퍼플루오로폴리에테르 변성 실란이 개시되어 있다. 또, 특허문헌 2에는, 1 분자 중에 2개 이상의 알케닐기를 갖고, 또한 주쇄 중에 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 직쇄상 폴리플루오로 화합물을 포함하는 접착제 조성물이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 퍼플루오로폴리에테르 잔기를 포함하는 함불소 규소 화합물을 포함하는 코팅제 조성물이 개시되어 있고, 이 코팅제 조성물로부터 얻어지는 피막은, 수성 및 유성 오염물이 부착되기 어렵다는 것이 기재된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개2011-93964호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허 특개2011-168768호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 공개특허 특개2009-30039호 공보

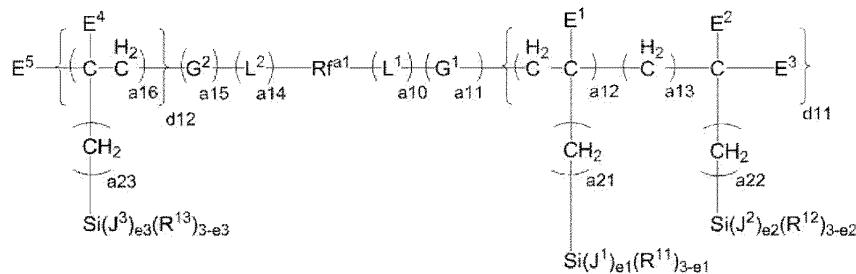
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 페플루오로폴리에테르 구조를 갖는 화합물을 포함하는 조성물을, 상기와 같은 용도로 이용함에 있어서는, 얻어지는 피막이 장기간에 걸쳐 성능을 발휘할 수 있도록, 기재와 피막의 밀착성이 양호한 것이 요구된다. 또, 발수발유성이 요구되는 용도로 피막이 이용되는 경우에는, 피막 상의 수적 등의 활락(滑落)성이 양호한 것도 중요하다.
- [0006] 그래서, 본 발명은, 페플루오로폴리에테르 구조를 갖는 화합물로서, 이 조성물로부터 얻어지는 피막과 기재의 밀착성이 우수하고, 또한 수적 등의 활락성이 양호한 피막을 형성 가능한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은, 페플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기와, 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있는 제 1 유기 규소 화합물 (A)와, 규소 원자에 결합하는 가수분해성 기를 갖고, 페플루오로폴리에테르 구조를 갖지 않는 제 2 유기 규소 화합물 (B)와, 주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 화합물을 포함하는 조성물이다.
- [0008] 주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 화합물은, 주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 착체인 것이 바람직하다.
- [0009] 상기 제 1 유기 규소 화합물 (A)는, 하기 식 (a1)로 나타내어지는 것이 바람직하다.
- [0010] [화학식 1]



• • • (a1)

- [0011] 상기 식 (a1) 중,

- [0012] [0013] Rf^{a1} 은, 양단(兩端)이 산소 원자인 2가의 페플루오로폴리에테르 구조이고,

- [0014] 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 달라도 되고, R^{12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12} 가 각각 달라도 되고, R^{13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13} 이 각각 달라도 되며,

- [0015] E^1 , E^2 , E^3 , E^4 및 E^5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1 이 각각 달라도 되고, E^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2 가 각각 달라도 되고, E^3 이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3 이 각각 달라도 되고, E^4 가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4 가 각각 달라도 되며,

- [0016] G^1 및 G^2 는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 갖는 2~10가의 오르가노실록산기이고,
- [0017] J^1 , J^2 및 J^3 은, 각각 독립적으로, 가수분해성 기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ 이고, $e6$ 은 1~5이고, R^{14} 는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^1 이 각각 달라도 되고, J^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 J^2 가 각각 달라도 되고, J^3 이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^3 이 각각 달라도 되며,
- [0018] L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의 연결기이고, L^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 L^1 이 각각 달라도 되고, L^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 L^2 가 각각 달라도 되며,
- [0019] d11은 1~9이고,
- [0020] d12는 0~9이고,
- [0021] a10 및 a14는 각각 독립적으로 0~10이고,
- [0022] a11 및 a15는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,
- [0023] a12 및 a16은 각각 독립적으로 0~9이고,
- [0024] a13은 0 또는 1이고,
- [0025] a21, a22 및 a23은 각각 독립적으로 0~2이고,
- [0026] e1, e2 및 e3은 각각 독립적으로 1~3이다.
- [0027] 또, 상기 제 2 유기 규소 화합물 (B)가, 하기 식 (b1)로 나타내어지는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0028] [화학식 2]
- $$\begin{array}{c}
 Rf^{b10} - \left(\begin{array}{c} R^{b11} \\ | \\ C \\ | \\ R^{b12} \end{array} \right)_{b11} \left(\begin{array}{c} Rf^{b11} \\ | \\ C \\ | \\ Rf^{b12} \end{array} \right)_{b12} \left(\begin{array}{c} R^{b13} \\ | \\ Si \\ | \\ R^{b14} \end{array} \right)_{b13} \left(\begin{array}{c} Rf^{b13} \\ | \\ Si \\ | \\ Rf^{b14} \end{array} \right)_{b14} \left(\begin{array}{c} A^1 \\ | \\ Rf^{b15} \end{array} \right)_{b15} - Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c} \\
 \cdot \cdot \cdot (b1)
 \end{array}$$
- [0029]
- [0030] 상기 식 (b1) 중,
- [0031] Rf^{b10} 은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,
- [0032] R^{b11} , R^{b12} , R^{b13} , R^{b14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4인 알킬기이고, R^{b11} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b11} 이 각각 달라도 되고, R^{b12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b12} 가 각각 달라도 되고, R^{b13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b13} 이 각각 달라도 되고, R^{b14} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b14} 가 각각 달라도 되며,
- [0033] 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 달라도 되고, Rf^{b12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12} 가 각각 달라도 되고, Rf^{b13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13} 이 각각 달라도 되고, Rf^{b14} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14} 가 각각 달라도 되며,
- [0034] R^{b15} 는 탄소수가 1~20인 알킬기이고, R^{b15} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15} 가 각각 달라도 되며,
- [0035] A^1 은 $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR-$, $-NRC(=O)-$, 또는 $-C(=O)NR-$ 이고, 상기 R 은 수소 원자, 탄소수 1~4인 알킬기 또는 탄소수 1~4인 함불소 알킬기이고, A^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 A^1 이 각각 달라도 되며,
- [0036] A^2 는 가수분해성 기이고, A^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2 가 각각 달라도 되며,

- [0037] b11, b12, b13, b14, b15는, 각각 독립적으로 0 이상 100 이하의 정수이고,
- [0038] c는 1 이상 3 이하의 정수이고,
- [0039] $Rf^{b10}-$, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, 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 $-A^1-$ 는, $Rf^{b10}-$, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 가 말단이 되고, 폴리실록산 구조를 형성하지 않고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않고, 또한 -0-가 -0- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다.
- [0040] 상기 금속의 화합물은, A1 화합물인 것이 바람직하고, A1 착체인 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 상기 제 1 유기 규소 화합물 (A) 및 제 2 유기 규소 화합물 (B)의 합계에 대한 상기 금속의 화합물의 비는, 몰비로 나타내면 0.6~5.0 몰%인 것이 바람직하고, 또, 질량비로 나타내면 0.1~2.0 질량%인 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명은, 상기한 본 발명의 조성물을 경화하여 이루어지는 막을 구비하는 피복체도 포함한다. 또, 조성물을 상온에서 경화시키는 것을 특징으로 하는 상기 피복체의 제조 방법도 본 발명에 포함된다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명의 조성물은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기와, 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있는 제 1 유기 규소 화합물 (A)와 함께, 규소 원자에 결합하는 가수분해성 기를 갖고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖지 않는 제 2 유기 규소 화합물 (B)와, 주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 화합물을 포함하고 있기 때문에, 얻어지는 피막이 기재(특히 철제 기재)와의 밀착성이 우수함과 함께, 활막성이 우수하다는 효과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 본 발명의 조성물은, 특정의 유기 규소 화합물 (A), (B)와 특정의 금속을 갖는 화합물(이하, 「금속 화합물」이라고 부르는 경우가 있음)을 포함하고 있다. 금속 화합물은, 촉합 반응의 반응 속도를 촉진하는 촉매로서 알려져 있는 것이 있지만, 본 발명자들은, 특정의 유기 규소 화합물 (A) 및 (B)와 함께 주기표 제13족의 금속 원소를 갖는 화합물을 포함하는 조성물을 이용하면, 이 조성물로부터 얻어지는 피막과 기재와의 밀착성이 향상된다는 것을 명확하게 하였다. 또, 조성물이 유기 규소 화합물 (A)와 함께 유기 규소 화합물 (B)를 포함함으로써, 얻어지는 피막의 활막성이 양호해진다. 이하에, 본 발명에 있어서의 유기 규소 화합물 (A), (B) 및 금속 화합물에 대하여 순서대로 설명한다.
- [0045] 1. 제 1 유기 규소 화합물 (A)
- [0046] 제 1 유기 규소 화합물 (A)(이하, 간단하게 「화합물 (A)」라고 부르는 경우가 있음)는, 불소를 함유함과 함께, 화합물 (A)끼리 또는 기타의 단량체와 함께 중합 반응(특히 중축합 반응)을 통하여 결합함으로써 피막의 매트릭스로 될 수 있는 화합물이고, 구체적으로는 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기와, 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있는 화합물이다.
- [0047] 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조란, 폴리옥시알킬렌기의 전부의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 구조이고, 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기라고도 할 수 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조는, 얻어지는 피막에 발수성을 부여할 수 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조의 가장 긴 직쇄 부분에 포함되는 탄소수는, 예를 들면, 5 이상인 것이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 더 바람직하게는 20 이상이다. 상기 탄소수의 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 200 정도여도 된다.
- [0048] 화합물 (A)에서는, 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기가 규소 원자와 결합해 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조가 규소 원자와 결합하는 측에는, 적당한 연결기가 존재하고 있어도 되고, 당해 연결기 없이 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조가 직접 규소 원자에 결합해도 된다. 연결기로서는, 예를 들면, 알킬렌기, 방향족 탄화수소기 등의 탄화수소기, (폴리)알킬렌글리콜기, 및 이들 수소 원자의 적어도 일부가 불소 원자로 치환된 기, 및 이들이 적당히 연결된 기 등을 들 수 있다. 연결기의 탄소수는, 예를 들면, 1 이상 20 이하이고, 바람직하게는 2 이상 15 이하이고, 보다 바람직하게는 2 이상 10 이하이다.
- [0049] 또한, 하나의 연결기에는 복수의 규소 원자가 결합해도 되고, 하나의 연결기에 복수의 퍼플루오로폴리에테르 구조가 결합해도 된다. 규소 원자에 결합하는 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기의 수는 1개 이상

이면 되고, 2 또는 3이어도 되지만, 1 또는 2인 것이 바람직하고, 1인 것이 특히 바람직하다.

[0050] 또, 화합물 (A)에서는, 규소 원자에 가수분해성 기가 결합해 있고, 당해 가수분해성 기는, 가수분해·탈수 축합 반응을 통하여, 화합물 (A)끼리를, 또는 화합물 (A)와 기재 표면의 히드록시기 등에 유래하는 활성 수소를 결합하는 작용을 갖는다. 이러한 가수분해성 기로서는, 예를 들면, 알콕시기(특히 탄소수 1~4의 알콕시기), 아세톡시기, 할로겐 원자(특히 염소 원자) 등을 들 수 있다. 바람직한 가수분해성 기는 알콕시기 및 할로겐 원자이고, 특히 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 바람직하다.

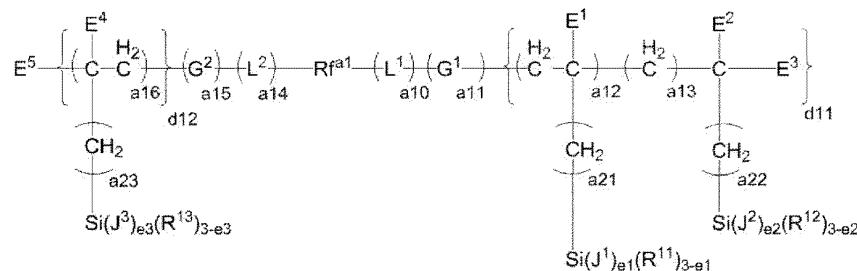
[0051] 규소 원자에 결합하는 가수분해성 기의 수는 1개 이상이면 되고, 2 또는 3이어도 되지만, 2 또는 3인 것이 바람직하고, 3인 것이 특히 바람직하다. 2개 이상의 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있는 경우, 다른 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있어도 되지만, 동일한 가수분해성 기가 규소 원자에 결합해 있는 것이 바람직하다. 규소 원자에 결합하는, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기와 가수분해성 기의 합계 수는 통상 4이지만, 2 또는 3(특히 3)이어도 된다. 3 이하인 경우, 나머지의 결합손에는, 예를 들면, 알킬기(특히 탄소수가 1~4인 알킬기), 수소 원자, 이소시아네이트기 등을 결합할 수 있다.

[0052] 화합물 (A)의 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기는 직쇄상이어도 되고, 측쇄를 갖고 있어도 된다. 또, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖는 1가의 기가 추가로 규소 원자와 이 규소 원자에 결합하는 가수분해성 기를 갖고 있어도 된다.

[0053] 화합물 (A)의 수평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 2,000 이상 50,000 이하가 바람직하다. 화합물 (A)의 수평균 분자량의 하한은 바람직하게는 4,000 이상, 보다 바람직하게는 6,000 이상, 더 바람직하게는 7,000 이상이고, 상한은 바람직하게는 40,000 이하, 보다 바람직하게는 20,000 이하, 더 바람직하게는 15,000 이하이다.

[0054] 화합물 (A)는, 예를 들면, 하기 식 (a1)로 나타낼 수 있다.

[화학식 3]



• • • (a1)

[0056] 상기 식 (a1) 중,

[0057] [0058] Rf^{a1} 은, 양단이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이고,

[0059] R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 독립적으로(즉, R^{11} 과 R^{12} 와 R^{13} 은 동일해도 되고, 서로 달라도 되며) 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{11} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{11} 이 각각 달라도 되고, R^{12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{12} 가 각각 달라도 되고, R^{13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{13} 이 각각 달라도 되며,

[0060] E^1 , E^2 , E^3 , E^4 및 E^5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^1 이 각각 달라도 되고, E^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^2 가 각각 달라도 되고, E^3 이 복수 존재하는 경우는 복수의 E^3 이 각각 달라도 되고, E^4 가 복수 존재하는 경우는 복수의 E^4 가 각각 달라도 되며,

[0061] G^1 및 G^2 는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 갖는 2~10가의 오르가노실록산기이고,

[0062] J^1 , J^2 및 J^3 은, 각각 독립적으로, 가수분해성 기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ 이고, $e6$ 은 1~5이고, R^{14} 는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^1 이 각각 달라도 되고, J^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 J^2 가

각각 달라도 되고, J^3 이 복수 존재하는 경우는 복수의 J^3 이 각각 달라도 되며,

[0063] L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의 연결기이고, L^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 L^1 이 각각 달라도 되고, L^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 L^2 가 각각 달라도 되며,

[0064] d11은 1~9이 고,

[0065] d12는 0~9이 고,

[0066] a10 및 a14는 각각 독립적으로 0~10이고,

[0067] a11 및 a15는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[0068] a12 및 a16은 각각 독립적으로 0~9이고,

[0069] a13은 0 또는 1이고,

[0070] a21, a22 및 a23은 각각 독립적으로 0~2이 고,

[0071] e1, e2 및 e3은 각각 독립적으로 1~3이다.

[0072] 상기 식 (a1)에 있어서,

[0073] Rf^{a1} 은 $-0-(CF_2CF_2O)_{e4}-$, 또는 $-0-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 가 바람직하고(e4는 1~85인 것이 바람직하고, e5는 25~70인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~50이다.),

[0074] R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고,

[0075] L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 불소 원자를 포함한 탄소수 1~5의 2가의 연결기가 바람직하고,

[0076] G1 및 G2는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 갖는 2~5가의 오르가노실록산기가 바람직하고,

[0077] J^1 , J^2 및 J^3 은, 각각 독립적으로, 메톡시기, 에톡시기 또는 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ 이 바람직하고,

[0078] 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.

[0079] 화합물 (A)로서는, 상기 식 (a1)의 Rf^{a1} 이 $-0-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 이 고, e5가 35~50이 고, L^1 및 L^2 가 모두 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬렌기이고, E^1 , E^2 , E^3 이 모두 수소 원자이고, E^4 , E^5 가 수소 원자 또는 불소 원자이고, J^1 , J^2 , J^3 이 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.

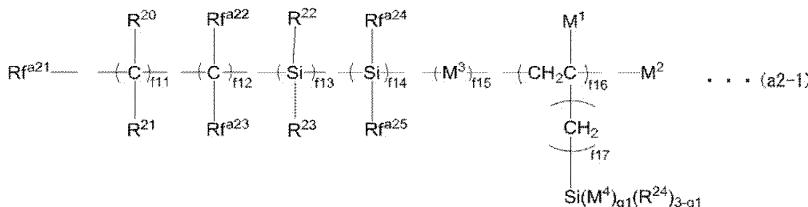
[0080] 또한, 후기하는 실시예에서 화합물 (A)로서 이용하는 화합물 a를, 상기 식 (a1)로 나타내면, Rf^{a1} 이 $-0-(CF_2CF_2CF_2O)_{43}-$ 이 고, L^1 및 L^2 가 모두 $-(CF_2)-$ 이 고, E^1 , E^2 , E^3 이 모두 수소 원자이고, E^5 가 불소 원자이고, J^1 , J^2 가 모두 메톡시기이고, a10이 2, a11이 0, a12가 0~5, a13이 1, a14가 3, a15가 0, a16이 0, a21, a22가 모두 0, d11이 1이고, d12가 0, e1, e2가 모두 3이다.

[0081] 화합물 (A)로서는, 상기 식 (a1)의 Rf^{a1} 이 $-0-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 이 고, e5가 25~40이 고, L^1 이 불소 원자 및 산소 원자를 포함하는 탄소수 3~6의 2가의 연결기이고, L^2 가 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬렌기이고, E^2 , E^3 이 모두 수

소 원자이고, E⁵가 불소 원자이고, J²가 -(CH₂)_{e6}-Si(OCH₃)₃이고, 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.

[0082] 또, 화합물 (A)는 하기 식 (a2-1)로 나타낼 수도 있다.

[0083] [화학식 4]



[0084]

상기 식 (a2-1) 중,

[0085] Rf^{a21}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

[0086] Rf^{a22}, Rf^{a23}, Rf^{a24}, 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 달라도 되고, Rf^{a23}이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a23}이 각각 달라도 되고, Rf^{a24}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a24}가 각각 달라도 되고, Rf^{a25}가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a25}가 각각 달라도 되며,

[0087] R²⁰, R²¹, R²², R²³은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, R²⁰이 복수 존재하는 경우는 복수의 R²⁰이 각각 달라도 되고, R²¹이 복수 존재하는 경우는 복수의 R²¹이 각각 달라도 되고, R²²가 복수 존재하는 경우는 복수의 R²²이 각각 달라도 되고, R²³이 복수 존재하는 경우는 복수의 R²³이 각각 달라도 되며,

[0088] R²⁴는 탄소수 1~20의 알킬기이고, R²⁴가 복수 존재하는 경우는 복수의 R²⁴가 각각 달라도 되며,

[0089] M¹은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, M¹이 복수 존재하는 경우는 복수의 M¹이 각각 달라도 되며,

[0090] M²는 수소 원자 또는 할로겐 원자이고,

[0091] M³은 -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, M³이 복수 존재하는 경우는 복수의 M³이 각각 달라도 되고,

[0092] M⁴는 가수분해성 기이고, M⁴가 복수 존재하는 경우는 복수의 M⁴가 각각 달라도 되며,

[0093] f11, f12, f13, f14, f15는 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수이고, f11, f12, f13, f14, f15의 합계값은 13 이상이며,

[0094] f16은 1 이상 20 이하의 정수이고,

[0095] f17은 0 이상 2 이하의 정수이고,

[0096] g1은 1 이상 3 이하의 정수이고,

[0097] Rf^{a21}-, M²-, f11개의 -(C(R²⁰)(R²¹))-, f12개의 -(C(Rf^{a22})(Rf^{a23}))-, f13개의 -(Si(R²²)(R²³))-, f14개의 -(Si(Rf^{a24})(Rf^{a25}))-, f15개의 -M³-, f16개의 -[CH₂C(M¹)((CH₂)_{f17}-Si(M⁴)_{g1}(R²⁴)_{3-g1}}]-, Rf^{a21}-, M²-가 말단이 되고, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 늘어서고, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다. 즉, 식 (a2-1)은, 반드시 f11개의 -(C(R²⁰)(R²¹))-가 연속하고,

f12개의 $-\{C(Rf^{a22})(Rf^{a23})\}$ -가 연속하고, f13개의 $-\{Si(R^{22})(R^{23})\}$ -가 연속하고, f14개의 $-\{Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})\}$ -가 연속하고, f15개의 $-M^3-$ -가 연속하고, f16개의 $-\left[CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f17}-Si(M^4)_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}\right]$ -가 연속하여, 이 순서로 늘어선다는 의미는 아니며, $-C(R^{20})(R^{21})-Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})-CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f17}-Si(M^4)_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})-M^3-Si(R^{22})(R^{23})-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})-$ 등과 같이, 각각이 임의의 순번으로 늘어서는 것이 가능하다. 또한, 식 (a2-1)에 있어서, f11을 붙여 팔호로 묶인 반복 단위(즉, $-\{C(R^{20})(R^{21})\}$ -)는, 당해 반복 단위가 연속하지 않고 복수 존재하는 경우, 당해 반복 단위의 총 수가 f11개가 된다. f12, f13, f14, f15 및 f16의 각각을 붙여 팔호로 묶인 반복 단위에 대해서도 마찬가지이다.

[0099] Rf^{a21} 은, 바람직하게는 1개 이상의 불소 원자에 의해 치환된 탄소수 1~10의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기이고, 더 바람직하게는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이다.

[0100] Rf^{a22} , Rf^{a23} , Rf^{a24} , 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.

[0101] R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} 은, 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0102] R^{24} 는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0103] M^1 은, 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0104] M^2 는 바람직하게는 수소 원자이다.

[0105] M^3 은, 바람직하게는, $-C(=O)-O-$, $-O-$, $-O-C(=O)-O-$ 이고, 보다 바람직하게는 모두 $-O-$ 이다.

[0106] M^4 는 알콕시기, 할로겐 원자가 바람직하고, 특히 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 바람직하다.

[0107] 바람직하게는 f11, f13, f14는 각각 f12의 1/2 이하이고, 보다 바람직하게는 1/4 이하이고, 더 바람직하게는 f13 또는 f14는 0이고, 특히 바람직하게는 f13 및 f14는 0이다.

[0108] f15는, 바람직하게는 f11, f12, f13, f14의 합계값의 1/5 이상이고, f11, f12, f13, f14의 합계값 이하이다.

[0109] f12는 20 이상 600 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 이상 200 이하이고, 더 바람직하게는 50 이상 200 이하이다(한층 바람직하게는 30~150, 특히 50~150, 가장 바람직하게는 80~140). f15는 4 이상 600 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 이상 200 이하이고, 더 바람직하게는 10 이상 200 이하이다(한층 바람직하게는 30~60). f11, f12, f13, f14, f15의 합계값은 20 이상 600 이하가 바람직하고, 20 이상 200 이하가 보다 바람직하고, 50 이상 200 이하가 더 바람직하다.

[0110] f16은 바람직하게는 1 이상 18 이하이다. 보다 바람직하게는 1 이상 15 이하이다, 더 바람직하게는 1 이상 10 이하이다.

[0111] f17은 바람직하게는 0 이상 1 이하이다.

[0112] g1은 2 이상 3 이하가 바람직하고, 3이 보다 바람직하다.

[0113] 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 $-M^3-$ -의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 늘어서는 한, 식 중에 있어서 임의이지만, 바람직하게는 가장 고정단(固定端)측(규소 원자와 결합하는 측)의 f12를 붙여 팔호로 묶인 반복 단위(즉, $-\{C(Rf^{a22})(Rf^{a23})\}$ -)는, 가장 자유단(自由端)측의 f11을 붙여 팔호로 묶인 반복 단위(즉, $-\{C(R^{20})(R^{21})\}$ -)보다 자유단측에 위치하고, 보다 바람직하게는 가장 고정단측의 f12 및 f14를 붙여 팔호로 묶인 반복 단위(즉, $-\{C(Rf^{a22})(Rf^{a23})\}$ -, 및 $-\{Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})\}$ -)는, 가장 자유단측의 f11 및 f13을 붙여 팔호로 묶인

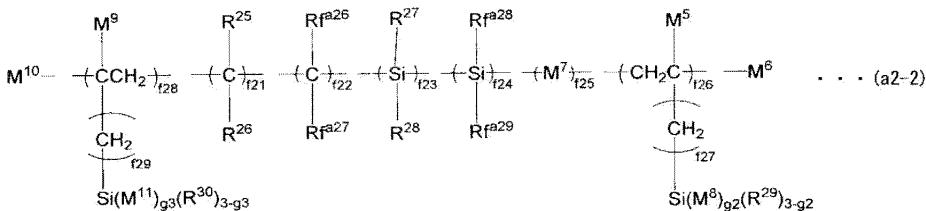
반복 단위(즉, $-\{C(R^{20})(R^{21})\}-$, 및 $-\{Si(R^{22})(R^{23})\}-$)보다 자유단측에 위치한다.

상기 식 (a2-1)에 있어서, Rf^{a21} 이 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이고, Rf^{a22} , Rf^{a23} , Rf^{a24} , Rf^{a25} 가 모두 불소원자이고, M^3 이 모두 -0-이고, M^4 가 모두 메톡시기, 에톡시기 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, M^1 , M^2 가 모두 수소 원자이고, $f11$ 이 0, $f12$ 가 30~150(보다 바람직하게는 80~140), $f15$ 가 30~60, $f13$ 및 $f14$ 가 0, $f17$ 이 0 이상 1 이하(특히 0), $g1$ 이 3, $f16$ 이 1~10인 것이 바람직하다.

또한, 후기하는 실시예에서 화합물 (A)로서 이용하는 화합물 a는, 상기 식 (a2-1)로 나타내면, Rf^{a1} 이 C_3F_7-O 이고, Rf^{a2} 및 Rf^{a23} 이 모두 불소 원자이고, $f11=f13=f14=0$ 이고, $f12$ 가 131, $f15$ 가 44, $f16$ 이 1~6, $f17$ 이 0, M^1 및 M^2 가 수소 원자, M^3 이 -0-이고, M^4 가 메톡시기, $g1$ 이 3이다.

또, 화합물 (A)는 하기 식 (a2-2)로 나타낼 수도 있다.

[화학식 5]



상기 식 (a2-2) 중,

Rf^{a26} , Rf^{a27} , Rf^{a28} , 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 달라도 되고, Rf^{a27} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a27} 이 각각 달라도 되고, Rf^{a28} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a28} 이 각각 달라도 되고, Rf^{a29} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{a29} 가 각각 달라도 되며,

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

R^{29} , R^{30} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{29} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{29} 가 각각 달라도 되고, R^{30} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{30} 이 각각 달라도 되며,

M^7 은 $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR-$, $-NRC(=O)-$, 또는 $-C(=O)NR-$ 이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 합불소 알킬기이고, M^7 이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^7 이 각각 달라도 되며,

M^5 , M^9 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, M^5 가 복수 존재하는 경우는 복수의 M^5 가 각각 달라도 되고, M^9 가 복수 존재하는 경우는 복수의 M^9 가 각각 달라도 되며,

M^6 , M^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 할로겐 원자이고,

M^8 , M^{11} 은 각각 독립적으로 가수분해성 기이고, M^8 이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^8 이 각각 달라도 되고, M^{11} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 M^{11} 이 각각 달라도 되며.

$f_{21}, f_{22}, f_{23}, f_{24}, f_{25}$ 는 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수이고, $f_{21}, f_{22}, f_{23}, f_{24}, f_{25}$ 의 합계값은 13 이상이며,

[0128] f26, f28은 각각 독립적으로 1 이상 20 이하의 정수이고,

[0129] f27, f29는 각각 독립적으로 0 이상 2 이하의 정수이고,

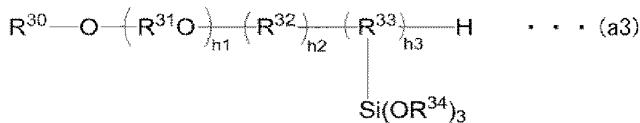
[0130] g2, g3은 각각 독립적으로 1 이상 3 이하의 정수이고,

[0131] $M^{10}-$, 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 $-[CH_2C(M^5)\{(CH_2)_{f27}-Si(M^8)_{g2}(R^{29})_{3-g2}\}]$, f28개의 $-[CH_2C(M^9)\{(CH_2)_{f29}-Si(M^{11})_{g3}(R^{30})_{3-g3}\}]$ 은, $M^{10}-$, M^6- 가 말단이 되고, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 늘어서고, -0-가 -0-과 연속하지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다. 임의의 순서로 나란히 결합하는 것에 대해서는, 상기 식 (a2-1)에서 설명한 것과 마찬가지이고, 각 반복 단위가 연속하여 상기 식 (a2-2)에 기재한 대로의 순서로 늘어선다는 의미에 한정되지 않는다. 또한, 식 (a2-2)에 있어서, f21을 붙여 괄호로 둑인 반복 단위(즉, $-(C(R^{25})(R^{26}))-$)는 당해 반복 단위가 연속하지 않고 복수 존재하는 경우, 당해 반복 단위의 총 수가 f21개가 된다. f22, f23, f24, f25, f26 및 f28의 각각을 붙여 괄호로 둑인 반복 단위에 대해서도 마찬가지이다.

[0132] 상기 식 (a2-2)에 있어서, Rf^{a26} , Rf^{a27} , Rf^{a28} , Rf^{a29} 가 모두 불소 원자이고, M^7 이 모두 -0-이고, M^8 및 M^{11} 이 모두 메톡시기, 에톡시기 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, M^5 , M^6 , M^9 , 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 이상 1 이하(특히 0), g2 및 g3이 3, f26 및 f28이 1~10인 것이 바람직하다.

[0133] 화합물 (A)로서, 보다 구체적으로는 하기 식 (a3)의 화합물을 들 수 있다.

[0134] [화학식 6]



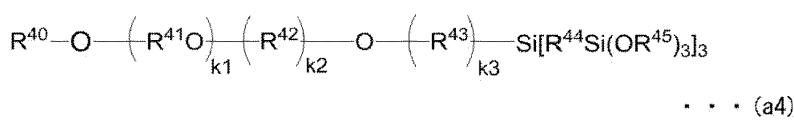
[0135]

[0136] 상기 식 (a3) 중, R^{30} 은 탄소수가 2~6인 퍼플루오로알킬기이고, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 모두 탄소수가 2~6인 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{33} 은 탄소수가 2~6인 3가의 포화 탄화수소기이고, R^{34} 는 탄소수가 1~3인 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.

[0137] h1은 10~60이 바람직하고, 20~50이 보다 바람직하고, h2는 1~4가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하고, h3은 1~8이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하다.

[0138] 화합물 (A)로서는, 하기 식 (a4)로 나타내어지는 화합물도 들 수 있다.

[0139] [화학식 7]



[0140]

[0141] 상기 식 (a4) 중, R^{40} 은 탄소수가 2~5인 퍼플루오로알킬기이고, R^{41} 은 탄소수가 2~5인 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{42} 는 탄소수 2~5인 알킬렌기의 수소 원자의 일부가 불소로 치환된 플루오로알킬렌기이고, R^{43} , R^{44} 는 각각 독립적으로 탄소수가 2~5인 알킬렌기이고, R^{45} 는 메틸기 또는 에틸기이다. k1, k2, k3은 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.

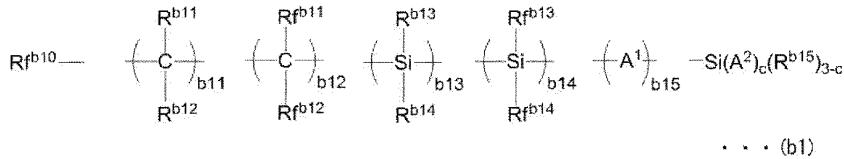
[0142] 2. 제 2 유기 규소 화합물 (B)

[0143] 제 2 유기 규소 화합물 (B)는, 규소 원자에 결합하는 가수분해성 기를 갖고, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 갖지

않는 화합물이다. 제 2 유기 규소 화합물은 가수분해성 기를 갖고 있기 때문에, 제 1 유기 규소 화합물 (A)의 가수분해성 기와, 또는 기재 표면의 수산기 등의 활성 수소와 축합 반응할 수 있다. 가수분해성 기로서는 알콕시기(특히 탄소수가 1~4인 알콕시기), 또는 할로겐 원자를 들 수 있다. 또, 제 2 유기 규소 화합물 (B)는, 폴리에테르 구조를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0144] 화합물 (B)로서는, 예를 들면, 하기 식 (b1)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

[0145] [화학식 8]



[0146]

[0147] 상기 식 (b1) 중,

[0148] Rf^{b10} 은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고,

[0149] R^{b11} , R^{b12} , R^{b13} , R^{b14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4인 알킬기이고, R^{b11} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b11} 이 각각 달라도 되고, R^{b12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b12} 가 각각 달라도 되고, R^{b13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b13} 이 각각 달라도 되고, R^{b14} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b14} 가 각각 달라도 되며,

[0150] 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 달라도 되고, Rf^{b12} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b12} 가 각각 달라도 되고, Rf^{b13} 이 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b13} 이 각각 달라도 되고, Rf^{b14} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 Rf^{b14} 가 각각 달라도 되며,

[0151] R^{b15} 는, 탄소수가 1~20인 알킬기이고, R^{b15} 가 복수 존재하는 경우는 복수의 R^{b15} 가 각각 달라도 되며,

[0152] A^1 은 $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR-$, $-NRC(=O)-$, 또는 $-C(=O)NR-$ 이고, 상기 R 은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이고, A^1 이 복수 존재하는 경우는 복수의 A^1 이 각각 달라도 되며,

[0153] A^2 는 가수분해성 기이고, A^2 가 복수 존재하는 경우는 복수의 A^2 가 각각 달라도 되며,

[0154] $b11$, $b12$, $b13$, $b14$, $b15$ 는, 각각 독립적으로 0 이상 100 이하의 정수이고,

[0155] c 는 1 이상 3 이하의 정수이고,

[0156] Rf^{b10} , $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, $b11$ 개의 $\{C(R^{b11})(R^{b12})\}$, $b12$ 개의 $\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}$, $b13$ 개의 $\{Si(R^{b13})(R^{b14})\}$, $b14$ 개의 $\{Si(R^{b13})(Rf^{b14})\}$, $b15$ 개의 $-A^1-$ 는, Rf^{b10} , $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 가 말단이 되고, 폴리실록산 구조를 형성하지 않고, 폴리루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않고, 또한 $-O-$ 가 $-O-$ 내지 $-F$ 와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다. 또한, 식 (b1)에 있어서, $b11$ 을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위(즉, $\{C(R^{b11})(R^{b12})\}$)는, 당해 반복 단위가 연속하지 않고 복수 존재하는 경우, 당해 반복 단위의 총 수가 $b11$ 개가 된다. $b12$, $b13$, $b14$ 및 $b15$ 의 각각을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위에 대해서도 마찬가지이다.

[0157] Rf^{b10} 은, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1~10(보다 바람직하게는 탄소수 1~5)의 폴리루오로알킬기가 바람직하다.

[0158] R^{b11} , R^{b12} , R^{b13} , R^{b14} 는 수소 원자가 바람직하다.

[0159] R^{b15} 는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0160] A^1 은 $-O-$, $-C(=O)-O-$, 또는 $-O-C(=O)-$ 가 바람직하다.

[0161] A^2 는 탄소수 1~4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자이다.

[0162] b11은 1~30이 바람직하고, 1~25가 보다 바람직하고, 1~10이 더 바람직하고, 1~5가 특히 바람직하고, 가장 바람직하게는 1~2이다.

[0163] b12는 0~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~10이다.

[0164] b13은 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.

[0165] b14는 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.

[0166] b15는 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.

[0167] c는 2~3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.

[0168] b11, b12, b13, b14, b15의 합계값은, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 바람직하고, 또, 80 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 이하이고, 더 바람직하게는 20 이하이다.

[0169] 특히, Rf^{b10} 이 불소 원자 또는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이고, R^{b11} , R^{b12} 가 모두 수소 원자이고, A^2 가 메톡시기 또는 에톡시기임과 함께, b11이 1~5, b12가 0~5이고, b13, b14, b15가 모두 0이고, c이 3인 것이 바람직하고, 이 때 Rf^{b11} 및 Rf^{b12} 가 모두 불소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0170] 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, b15가 모두 0, c가 3, A^2 가 에톡시기이고, $Rf^{b10}-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}_{b12}-$ 가 말단이 되고, $C_6F_{13}-$ 가 되도록 정해진다(즉, Rf^{b11} 및 Rf^{b12} 가 모두 불소 원자가 됨).

[0171] 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. 또, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 을 들 수 있다(k는 모두 5~20이고, 바람직하게는 8~15임). 또, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSiCl_3$, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSi(OC_2H_5)_3$ 을 들 수도 있다(m은 모두 1~10이고, 바람직하게는 3~7이고, 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(p은 모두 2~10이고, 바람직하게는 2~8이고, 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 3~7이고, q는 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임).

[0172] 상기 식 (b1)로 나타내어지는 화합물 중에서, 하기 식 (b1-2)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.

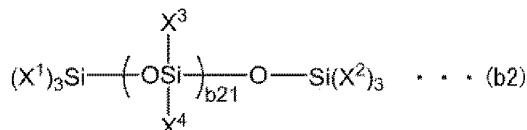
[0173] [화학식 9]

[0174] $R^{60}-R^{61}-Si(OR^{62})_3 \quad \dots \quad (b1-2)$

[0175] 상기 식 (b1-2) 중, R^{60} 은 탄소수 3~8의 퍼플루오로알킬기이고, R^{61} 은 탄소수 1~5의 알킬렌기이고, R^{62} 는 탄소수 1~3의 알킬기이다. 상기 식 (b1-2)로 나타내어지는 화합물로서는, 비첨이 100°C 이상(바람직하게는 300°C 이하)인 것을 이용하는 것도 바람직하다.

[0176] 또, 화합물 (B)로서는, 하기 식 (b2)로 나타내어지는 화합물도 들 수 있다.

[0177] [화학식 10]



[0178]

[0179] 상기 식 (b2) 중, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 는, 각각 독립적으로 가수분해성 기, 탄소수가 1~4인 알킬기, 또는 1개 이상의 수소 원자가 불소로 치환되어 있는 탄소수가 1~4인 알킬기이고, 3개의 X^1 은 각각 달라도 되고, 3개의 X^2 는 각각 달라도 되고, X^3 이 복수 존재할 때는 각각 달라도 되고, X^4 가 복수 존재할 때는 각각 달라도 되며,

[0180]

X^1 , X^2 , X^3 , X^4 중 적어도 1개는 가수분해성 기이고,

[0181]

$b21$ 은 0 이상 100 이하의 정수이다.

[0182]

X^1 , X^2 , X^3 , X^4 의 가수분해성 기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기를 들 수 있다. X^1 , X^2 , X^3 , X^4 의 모두가 알콕시기인 것이 바람직하고, 또는 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 의 적어도 1개가 1개 이상의 수소 원자가 불소로 치환되어 있는 탄소수가 1~4인 알킬기인 것도 바람직하다.

[0183]

상기 식 (b2)로 나타내어지는 화합물로서는, 예를 들면, $(H_5C_2O)_3Si - (OSi(OC_2H_5)_2)_4OC_2H_5$, $(H_3CO)_2Si(CH_2CH_2CF_3) - (OSiOCH_3(CH_2CH_2CF_3))_4OCH_3$ 등을 들 수 있다.

[0184]

3. 금속 화합물

[0185]

금속 화합물로서는, 주기표 제13족에 속하는 금속 원소의 화합물을 이용한다. 주기표 제13족에 속하는 금속 원소로서는, 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl) 등을 들 수 있고, 알루미늄인 것이 바람직하다. 금속 화합물은, 주기표 제13족에 속하는 금속 원소의 착체인 것이 바람직하고, 킬레이트 배위자를 갖는 금속 착체를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 주기표 제13족에 속하는 금속의 화합물로서는 Al 화합물이 바람직하고, Al 착체가 보다 바람직하다.

[0186]

Al 화합물로서는 수산화알루미늄, 산화알루미늄 등 알루미늄 무기 화합물; 알루미늄 세컨더리 부톡시드 등의 알루미늄알코올레이트, 알루미늄 트리스아세틸아세토네이트, 알루미늄 비스에틸아세토아세테이트 모노아세틸아세토네이트, 알루미늄 트리스에틸아세토아세테이트, 알루미늄 디이소프로필레이트 모노 세컨더리 부틸레이트, 알루미늄이소프로필레이트, 알루미늄에틸레이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트 디이소프로필레이트, 알루미늄알킬아세토아세테이트 디이소프로필레이트, 알루미늄 모노아세틸아세토네이트 비스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄 트리스(아세틸아세토네이트), 환상 알루미늄옥사이드이소프로필레이트 등의 Al 착체를 들 수 있고, 그 중에서도 알루미늄 트리스(에틸아세토아세테이트)가 가장 바람직하다.

[0187]

갈륨 화합물로서는 수산화갈륨, 산화갈륨 등의 갈륨 무기 화합물; 트리스(2,4-펜탄디오네이트)갈륨(III) 등의 갈륨 착체를 들 수 있다.

[0188]

인듐 화합물로서는 산화인듐주석 등의 인듐 무기 화합물; 트리스(2,4-펜탄디오네이트)인듐(III) 등의 인듐 착체를 들 수 있다.

[0189]

본 발명의 조성물은 제 1 유기 규소 화합물 (A), 제 2 유기 규소 화합물 (B) 및 주기표 제13족의 금속의 화합물을 포함함과 함께, 불소계 용제 (C)를 포함하는 것이 바람직하다. 불소계 용제 (C)로서는, 예를 들면, 불소화에테르계 용제, 불소화아민계 용제, 불소화 탄화수소계 용제(특히 불소화 방향족 용제) 등을 이용할 수 있고, 특히 비점이 100°C 이상인 것이 바람직하다. 불소화에테르계 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(3M사 제, 분자량 약 264, 비점 76°C)을 들 수 있다.

[0190]

불소화아민계 용제로서는, 암모니아의 수소 원자의 적어도 1개가 플루오로알킬기에 의해 치환된 아민이 바람직하고, 암모니아의 모든 수소 원자가 플루오로알킬기(특히 퍼플루오로알킬기)에 의해 치환된 제3급 아민이 바람

직하고, 구체적으로는 트리스(헵타플루오로프로필)아민을 들 수 있고, 플루오리너트(Fluorinert)(등록상표) FC-3283(분자량 약 521, 비점 128°C)이 이것에 해당한다. 불소화 탄화수소계 용제로서는 1,3-비스(트리플루오로메틸벤젠)(비점: 약 116°C)을 들 수 있다.

[0191] 불소계 용제 (C)로서는, 상기 외에, 아사히클린(ASAHIKLIN)(등록상표) AK225(아사히글래스사 제) 등의 하이드로클로로플루오로카본, 아사히클린(등록상표) AC2000(아사히글래스사 제) 등의 하이드로플루오로카본 등을 이용할 수 있다.

[0192] 불소계 용제 (C)의 분자량은, 바람직하게는 900 이하이고, 보다 바람직하게는 800 이하이고, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 300 정도이다.

[0193] 본 발명의 조성물 100 질량% 중의 제 1 유기 규소 화합물 (A) 및 제 2 유기 규소 화합물 (B)의 합계 함유량은 0.05 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.08 질량% 이상이고, 더 바람직하게는 0.10 질량% 이상이고, 또, 10 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 본 발명의 조성물 중의 제 2 유기 규소 화합물 (B)에 대한 제 1 유기 규소 화합물 (A)의 질량비는 0.5 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0 이상이고, 또, 4.0 이하가 바람직하고, 3.5 이하가 보다 바람직하다.

[0194] 본 발명의 금속 화합물의 비율은, 화합물 (A)와 화합물 (B)의 합계에 대한 비율로 0.3 몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 몰% 이상이고, 더 바람직하게는 0.6 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 1.0 몰% 이상이고, 가장 바람직하게는 1.5 몰% 이상이고, 또, 6.0 몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.0 몰% 이하이고, 더 바람직하게는 4.5 몰% 이하이고, 한층 바람직하게는 3.5 몰% 이하이고, 특히 3.0 몰% 이하가 바람직하고, 2.5 몰% 이하가 가장 바람직하다. 또한, 상기의 금속 화합물의 비율은, 금속 화합물, 화합물 (A) 및 화합물 (B)의 각각의 물질량으로부터, 식 「금속 화합물의 비율(몰%)=금속 화합물/(화합물 (A)+화합물 (B))×100」에 의해 산출할 수 있다.

[0195] 또, 금속 화합물의 비율을 질량 비율로 나타내면, 화합물 (A)와 화합물 (B)의 합계에 대한 비율로 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상이고, 더 바람직하게는 0.4 질량% 이상이고, 특히 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 또, 2.0 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.7 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 1.3 질량% 이하이고, 특히 1.2 질량% 이하이고, 0.9 질량% 이하가 가장 바람직하다. 또한, 상기의 금속 화합물의 질량 비율은, 금속 화합물, 화합물 (A) 및 화합물 (B)의 각각의 질량으로부터, 식 「금속 화합물의 질량 비율(질량%)=금속 화합물/(화합물 (A)+화합물 (B))×100」에 의해 산출할 수 있다.

[0196] 금속 화합물이 Al 학체로서, 화합물 (A) 및 화합물 (B)의 합계에 대한 금속학체의 비율이 0.6~5.0 몰%(질량 비율로는 0.2~1.8 질량%가 바람직함)인 것이 바람직하고, 특히 상기 비율이 1.4 몰%~2.5 몰%(즉, 0.5~0.9 질량%)인 것이 바람직하다.

[0197] 본 발명의 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 실라놀 축합 축매, 산화방지제, 방청제, 자외선흡수제, 광안정제, 곰팡이 방지제, 항균제, 생물 부착 방지제, 소취제, 안료, 난연제, 대전방지제 등, 각종 첨가제를 함유하고 있어도 된다.

[0198] 본 발명의 조성물을 도포하는 기재는 특별히 한정되지 않고, 유기계 재료, 무기계 재료의 어느 것이어도 되지만, 표면이 금속 또는 합금인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 철, 실리콘, 구리, 아연, 알루미늄 등의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금을 들 수 있고, 특히 철 또는 철 합금인 기재(특히 JIS 규격에서 「SUS」라고 나타내어지는 스테인리스강(鋼) 등의 크롬 함유 강이 바람직함)인 경우에, 본 발명의 조성물과 기재와의 밀착성이 우수하다는 효과를 최대한으로 발휘할 수 있다. 따라서, 철 또는 철 합금의 표면에, 본 발명의 조성물을 경화하여 이루어지는 막을 구비하는 괴복체도 본 발명에 포함된다.

[0199] 본 발명의 조성물을 기재에 도포함에 있어서는, 기재를 알칼리성의 세정액으로 세정하는 것이 바람직하다. 상기 알칼리성의 세정액으로서는 수산화나트륨 수용액을 이용해도 되고, 예를 들면, 에스클린 W-3000L(사사키화학약품주식회사 제)이나 에스클린 AL-13(사사키화학약품주식회사 제) 등의 시판의 세정제나, 티오글리콜산을 함유하는 액을 이용해도 된다.

[0200] 기재에는 이(易)접착 처리를 실시해 두어도 되고, 이접착 처리는 상기 세정 후에 실시해도 된다. 이접착 처리로서는 코로나 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 친수화 처리를 들 수 있다. 또, 수지, 실란 커플링제, 테트라알콕시실란 등에 의한 프라이머 처리를 실시해도 되고, 폴리실라잔 등의 유리 꾀막을 기재에 미리 도포해

두어도 된다.

[0201] 바람직하게는 기재를 세정한 후, 본 발명의 조성물을 도포하고, 건조함으로써 기재 상에 피막을 형성할 수 있다. 본 발명의 조성물을 도포하는 방법으로서는, 예를 들면, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스판 코팅법, 스프레이 코팅법, 다이 코팅법, 그라비아 코팅법, 핸드 코팅(천에 액을 스며들게 하여 대상물에 칠하는 방법), 끼얹어 뿌리기(액을 스포이트 등을 이용하여 대상물에 그대로 끼얹어 도포하는 방법), 분무(분무를 이용하여 대상물에 도포하는 방법) 등을 들 수 있다. 특히, 작업성의 관점에서, 핸드 코팅, 끼얹어 뿌리기, 분무, 스프레이 코팅법이 바람직하다.

[0202] 본 발명의 조성물을 기재에 도포한 후의 조건은, 특별히 한정되지 않고, 상온, 대기 중에서, 예를 들면, 1시간 이상 정치하면 된다. 본 발명에 있어서 상온이란, 5°C 이상 60°C 이하이다. 본 발명의 피복체의 제조는, 특히 15~40°C의 온도 범위에서 실시 가능하다. 그 후, 추가로 50~300°C, 바람직하게는 100~200°C의 온도에서, 10~60분 정도 가온 건조해도 된다.

[0203] 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 피막의 두께는 예를 들면, 1 nm~100 nm 정도로 할 수 있다. 바람직하게는 5 nm 이상 100 nm 이하이다. 또, 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 피막은 벌수성을 갖고 있고, 액적법(해석 방법: $\Theta/2$ 법)으로 액량: 3 μ L에서 측정되는 접촉각이 예를 들면, 110~125° 정도이다. 활락법(해석 방법: 접촉법)으로 액량 6.0 μ L, 활락 판정 거리: 0.25 mm에 의해 측정한 활락각은 50° 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 48° 이하(하한은 한정되지 않지만, 30° 정도)이다.

[0204] [실시예]

[0205] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 의해서 제한을 받는 것은 아니며, 상기, 후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 하여 실시하는 것도 물론 가능하며, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

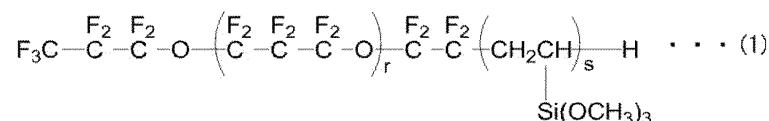
[0206] 기재의 세정

[0207] 피막 형성용의 조성물을 조제하기에 앞서, 조성물을 도포하는 SUS 기재(스테인리스제 기재)를 이하의 요령으로 세정하였다. 먼저, 알칼리계 세정제를 천에 스며들게 하고, SUS 기재의 표면을 닦음으로써 개질시키고, 그 후, 알칼리계 세정제로 기재 표면이 축축해져 있는 상태에서 30분간 정치하였다. 계속해서, 유수로 표면의 알칼리 계 세정제를 씻어 흐르게 하고, 에어로 건조시켰다.

[0208] 실시예 1

[0209] 제 1 유기 규소 화합물 (A)로서, 하기 식 (1)로 나타내어지는 화합물(이하, 화합물 a), 제 2 유기 규소 화합물 (B)로서 FAS13E($C_6F_{13}-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$, 비접 220°C, 도쿄가세이공업주식회사 제), 용제로서 FC-3283($C_9F_{21}N$, 플루오리너트, 3M사 제)을 혼합하고, 실온에서 소정 시간 교반한 후, Al 착체인 ALCH-TR-20(가와켄파인케미컬주식회사 제, 알루미늄 트리스(에틸아세토아세테이트))을 화합물 (A) 및 (B)의 합계량에 대하여 0.6 mol%로 되도록 적하고, 10초 교반한 후에 15분간 정치시켜, 피막 형성용 용액을 얻었다. 당해 용액 중, 화합물 (A)의 비율은 0.08 질량%, 화합물 (B)의 비율은 0.05 질량%이고, Al 착체의 비율은 화합물 (A)와 (B)의 합계에 대하여 0.2 질량%이다. 얻어진 용액을, 상기한 기재 세정 방법으로 처리한 시라이마츠기계주식회사 제의 SUS304 위에, 주식 회사 아페이로스 제 스프레이 코터를 이용하여 도포하였다. 그 후, 상온에서 3시간 정치하여, SUS 기재 상에 투명 피막을 얻었다.

[0210] [화학식 11]



[0211]

[0212] 상기 식 (1)로 나타내지는 화합물 a는, 일본 공개특허 특개2014-15609호 공보의 합성례 1, 2에 기재된 방법에 의해 합성한 것이고, r은 43, s는 1~6의 정수이고, 수평균 분자량은 약 8000이다.

[0213] 실시예 2

[0214] 첨가한 Al 착체의 비율을 1.4 mol%(즉, 화합물 (A)와 (B)의 합계에 대한 Al 착체의 질량 비율은 0.5 질량%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, SUS 기재 상에 투명 피막을 얻었다.

[0215] 실시예 3

[0216] 첨가한 Al 학체의 비율을 2.5 mol%(즉, 화합물 (A)와 (B)의 합계에 대한 Al 학체의 질량 비율은 0.9 질량%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, SUS 기재 상에 투명 피막을 얻었다.

[0217] 실시예 4

[0218] 첨가한 Al 학체의 비율을 4.2 mol%(즉, 화합물 (A)와 (B)의 합계에 대한 Al 학체의 질량 비율은 1.4 질량%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, SUS 기재 상에 투명 피막을 얻었다.

[0219] 실시예 5

[0220] 첨가한 Al 학체의 비율을 5.0 mol%(즉, 화합물 (A)와 (B)의 합계에 대한 Al 학체의 질량 비율은 1.8 질량%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, SUS 기재 상에 투명 피막을 얻었다.

[0221] 비교예 1

[0222] 금속 학체를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, SUS 기재 상에 투명 피막을 얻었다.

[0223] 비교예 2

[0224] 화합물 (B)를 이용하지 않고, 첨가한 Al 학체의 비율을 화합물 (A)에 대하여 2.5 몰%(즉, 화합물 (A)에 대하여 0.9 질량%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, SUS 기재 상에 투명 피막을 얻었다.

[0225] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 피막에 대하여, 하기의 측정을 행하였다.

[0226] (1) 수(水)접촉각의 측정

[0227] 접촉각 측정 장치(교와계면과학사 제 DM700)를 이용하여, 액적법(해석 방법: $\Theta/2$ 법)으로 액량: 3 μL 에서, 물의 접촉각을 측정하였다.

[0228] (2) 피막과 기재의 밀착성 평가

[0229] 미쓰비시연필사 제 지우개 부착 HB 연필을 구비한 스크래치 장치를 이용하여, 지우개가 피막에 접한 상태에서 하중 500 g을 걸고, 40 r/min으로 샘플을 움직임으로써 밀착성 평가 시험을 행하였다. 지우개가 피막을 10회 왕복할 때마다 접촉각을 측정하여, 시험 후의 접촉각이 100°를 하회하였을 때의 횟수를 측정하였다.

[0230] (3) 활락각의 측정

[0231] 교와계면과학사 제 DM700을 사용하여, 활락법(해석 방법: 접촉법, 수적량: 6.0 μm , 경사 방법: 연속 경사, 활락 검출: 활락 후, 이동 판정: 전진각, 활락 판정 거리: 0.25 mm)에 의해, 피막의 활락각을 측정하였다.

[0232] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	제 1 유기구조		제 2 유기구조		용기(C)	기재	세정 방법	코팅 방법	금 속 착체		침족 각 (%)	말재선 (회)	활락 각도 (%)		
	화합물(A)	화합물(B)	종류	질량%					종류	금 속 착체					
실시예 1	화합물 a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	알칼리 세정제 코팅 액	스포재이 코팅 액	알루미늄트리스(에틸아세토아세ти아트)	0.2	0.6	119	40	46
실시예 2	화합물 a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	알칼리 세정제 코팅 액	스포재이 코팅 액	알루미늄트리스(에틸아세토아세티아트)	0.5	1.4	122	100	47
실시예 3	화합물 a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	알칼리 세정제 코팅 액	스포재이 코팅 액	알루미늄트리스(에틸아세토아세티아트)	0.9	2.5	121	130	45
실시예 4	화합물 a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	알칼리 세정제 코팅 액	스포재이 코팅 액	알루미늄트리스(에틸아세토아세티아트)	1.4	4.2	118	50	44
실시예 5	화합물 a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	알칼리 세정제 코팅 액	스포재이 코팅 액	알루미늄트리스(에틸아세토아세티아트)	1.8	5.0	111	10	48
비교예 1	화합물 a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	알칼리 세정제 코팅 액	스포재이 코팅 액	-	0	0	111	2	46
비교예 2	화합물 a	0.08	--	--	FC3283	99.92	SUS304	알칼리 세정제 코팅 액	스포재이 코팅 액	알루미늄트리스(에틸아세토아세티아트)	0.9	2.5	119	20	>90

[0233]

표 1로부터, 주기표 제13족의 금속의 화합물(착체)을 포함하지 않는 조성물을 이용하여 얻어진 비교예 1의 피막에서는, 밀착성 시험의 횟수가 10회 미만이고, 또, 화합물 (B)를 포함하지 않는 조성물을 이용하여 얻어진 비교예 2의 피막에서는 활락각이 컸다. 이에 비하여, 화합물 (A)와 함께 화합물 (B)를 포함하고, 추가로 Al 착체를 포함한 실시예 1~7에서는, 밀착성 시험의 횟수가 10회 이상이고, 피막과 기재의 밀착성이 우수함과 함께, 활락각도 작아 활락성이 우수했다.

[0234]

[산업상의 이용 가능성]

[0235]

본 발명의 조성물은 금속 부재, 플라스틱 부재, 세라믹 부재, 유리 부재 등 여러 가지 부재에 적용 가능하며, 특히 자동차, 조리 기구, 선반, 작업대, 공구 등에 이용되는 표면이 금속인 부재에 높은 밀착력으로 발수성 피막을 형성할 수 있어, 산업상 유용하다.