



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0078555
(43) 공개일자 2025년06월02일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/00 (2006.01) C08G 65/336 (2006.01)
C09D 171/00 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 71/00 (2013.01)
C08G 65/336 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7014500</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년09월26일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2025년04월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/034811</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/075578
국제공개일자 2024년04월11일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-162016 2022년10월07일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코</p> <p>(72) 발명자
우치다 타카시
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내
사코 류스케
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내</p> <p>(74) 대리인
특허법인와이에스장</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물, 코팅제, 물품 및 물품의 표면 개질 방법**

(57) 요약

한쪽의 말단에 플루오로옥시알킬기를 가지고, 다른 쪽의 말단에 반응성 작용기를 2개 이상 갖는 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물 (I)과, 분자 내에 플루오로옥시알킬렌기를 가지고, 이 플루오로옥시알킬렌기의 양쪽 말단에 극성 기를 갖지 않는 연결기를 통하여 결합한 반응성 작용기를 갖는 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물 (II)를 특정 비율로 함유하여 이루어지는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제가 발수발유성, 마모 내구성이 우수하고, 표면 세정 후에도 높은 마모 내구성을 유지하는 경화 피막을 형성할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09D 171/00 (2013.01)

C09K 3/18 (2013.01)

C08G 2650/48 (2013.01)

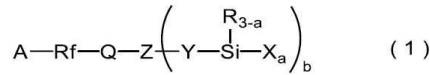
C08L 2205/02 (2013.01)

명세서

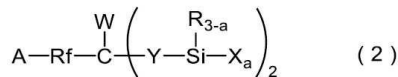
청구범위

청구항 1

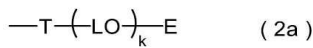
(I) 하기 식 (1)~(3)



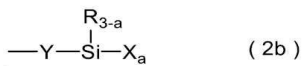
[식 중, A는 불소 원자, 또는 말단이 CF₃- 혹은 CF₂H-이며 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 1가의 불소 함유 탄화수소기이고, Rf는 -C_dF_{2d}-O-(CF₂O)_p(C₂F₄O)_q(C₃F₆O)_r(C₄F₈O)_s(C₅F₁₀O)_t(C₆F₁₂O)_u-C_dF_{2d}-(단, d는 단위마다 독립하여 0~5의 정수이고, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~200의 정수이고, p, q, r, s, t 및 u의 합계는 1~250의 정수이며, 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다. 또, p, q, r, s, t 및 u가 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)로 표시되는 2가의 폴리플루오로옥시알킬렌 구조 함유 기이고, Q는 단결합 또는 2가의 유기 기이고, Z는 3~8가의 기이고, Y는 독립적으로 단결합, 또는 불소 원자, 규소 원자 및 실록산 결합으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상을 가지고 있어도 되는 2가 탄화수소기이고, R은 독립적으로 탄소 수 1~4의 알킬기 또는 페닐기이고, X는 독립적으로 수산기 또는 가수분해성 기이고, a는 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 2 또는 3이며, b는 2~7의 정수이다.],



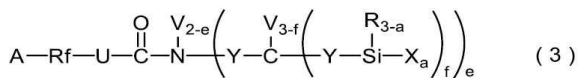
[식 중, A, Rf, Y, R, X, a는 상기와 같으며, W는 수소 원자, 또는 -OV이고, V는 수소 원자, 탄소 수 1~10의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2a)로 표시되는 1가의 기이다.



[식 중, T는 단결합 또는 2가의 기이고, L은 독립적으로 탄소 수 1~4의 2가 탄화수소기이고, k는 0~20의 정수이며, E는 탄소 수 1~6의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2b)로 표시되는 1가의 수산기 함유 실릴기 함유 기 혹은 가수분해성 실릴기 함유 기이다.



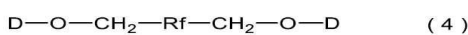
(식 중, Y, R, X, a는 상기와 같다.)],



[식 중, A, Rf, V, Y, R, X, a는 상기와 같으며, 복수의 V 및 Y는 각각 동일해도 상이해도 된다. U는 단결합 또는 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소 수 2~15의 2가 탄화수소기이고, e는 1 또는 2이고, f는 탄소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이며, 단, 1 분자 중에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기를 2개 이상 함유한다.]

으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및 그 부분(가수분해) 축합물로부터 선택되는 적어도 1종과,

(II) 하기 식 (4)



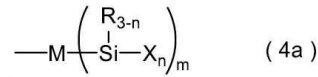
(식 중, Rf는 상기와 같으며, D는 독립적으로 말단에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기를 가지고, 극성 기를 갖지 않는 1가의 기이다.)

로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물

을 포함하고, (I) 성분과 (II) 성분의 합계에 있어서의 (I) 성분의 함유량이 55~85질량%인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 식 (4)에서, D가 하기 식 (4a)

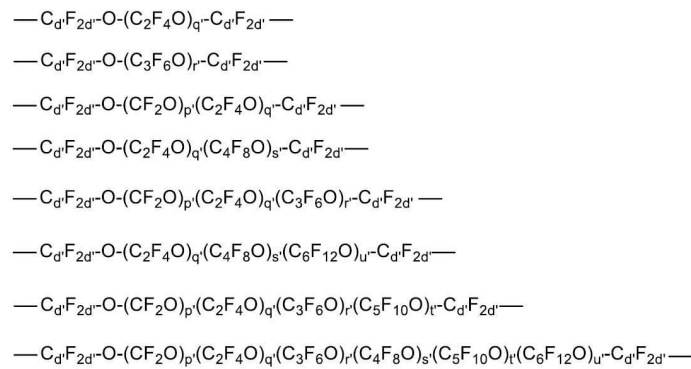


(식 중, R, X는 상기와 같으며, M은 2~6가의 탄화수소기로서, 규소 원자 및/또는 실록산 결합을 가지고 있어도 된다. m은 1~5의 정수이며, n은 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이다.)

로 표시되는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 식 (1)~(4)에서, Rf가 하기 식



(식 중, p', q', r', s', t' 및 u'은 각각 1~200의 정수이고, p', q', r', s', t' 및 u'의 합계는 10~250이며, 이들 각 단위는 직쇄상이다. 또, p', q', r', s', t' 및 u'이 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다. d'은 단위마다 독립하여 0~5의 정수이며, 이들 각 단위는 직쇄상이다.)

으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 식 (1)에서, Q가 아미드 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰 결합, 우레탄 결합, 실록산 결합, 트리아진 결합, 디오가노실릴렌기, 실알킬렌 결합 및 실아릴렌 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소 수 1~15의 비치환 또는 치환의 2가 탄화수소기이고, Z가 규소 원자, 질소 원자, 3가의 이소시아누르기, 3가의 트리아진환 함유 기, 및 실록산 결합을 갖는 3~8가의 오가노폴리실록산 잔기로부터 선택되는 3~8가의 기인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

청구항 5

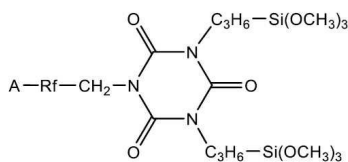
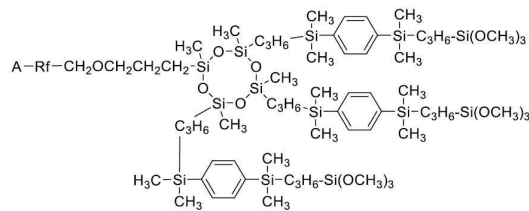
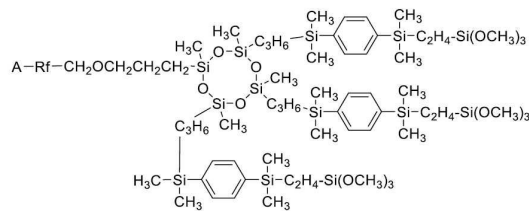
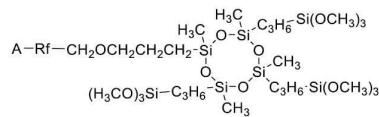
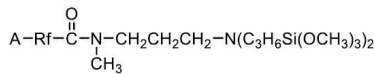
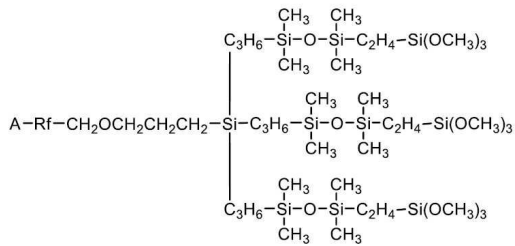
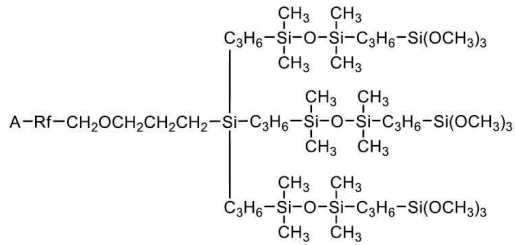
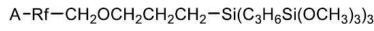
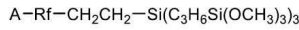
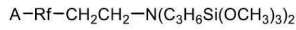
제1항에 있어서, 상기 식 (2a)에서, T가 단결합, 또는 규소 원자, 실록산 결합, 실알킬렌 결합, 실아릴렌 결합 및 디오가노실릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소 수 2~20의 2가 탄화수소기, 2가의 실록산 결합, 실알킬렌기 혹은 디오가노실릴렌기인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 식 (1), (2), (2b), (3)에서, X가 독립적으로 수산기, 탄소 수 1~10의 알콕시기, 탄소 수 2~10의 알콕시 치환 알콕시기, 탄소 수 2~10의 아실옥시기, 탄소 수 2~10의 알케닐옥시기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

청구항 7

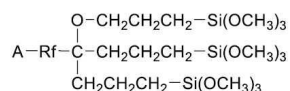
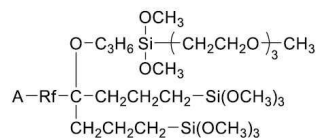
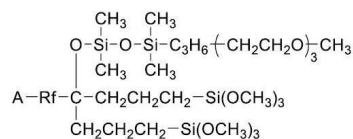
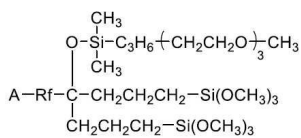
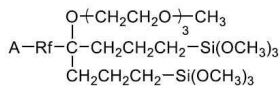
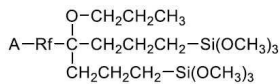
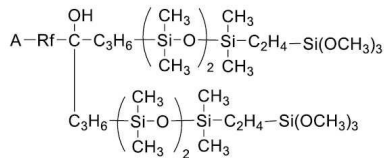
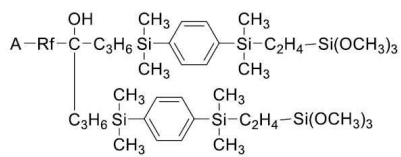
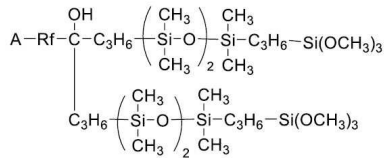
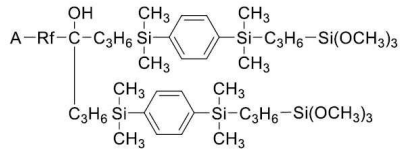
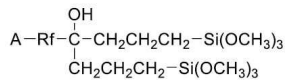
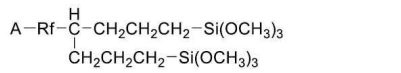
제1항에 있어서, 상기 식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.



(식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

청구항 8

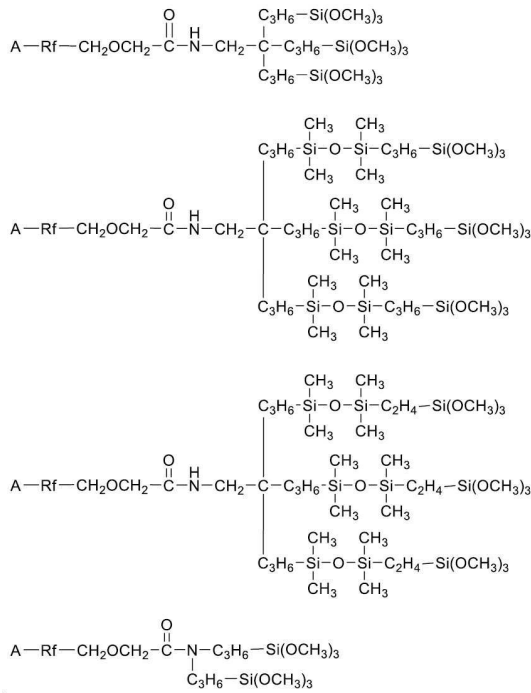
제1항에 있어서, 상기 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.



(식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

청구항 9

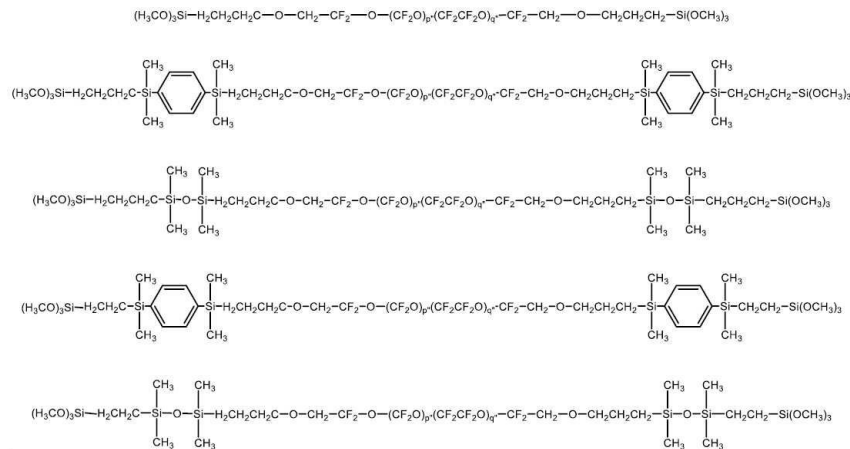
제1항에 있어서, 상기 식 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.



(식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.



(식 중, p, q는 각각 1~199의 정수이며, p 및 q의 합계는 10~200이다.)

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제.

청구항 12

제11항에 기재된 코팅제의 경화물로 이루어지는 층을 갖는 물품.

청구항 13

제12항에 있어서, 표면에서의 마모 내구 횟수가 이하에 기재된 시험 조건에서 2,500회 이상인 물품.

[마모 내구 시험 조건]

왕복 마모시험기를 사용한 스틸을 마모 내구성의 평가

마찰재: 스틸울 #0000(Bonstar)

하중: 1kgf

왕복 거리: 40mm

왕복 속도: 60 왕복/분

시험환경 조건: 25℃, 상대습도 50%

마찰 왕복 횟수 2,500회마다 마찰 마모 부분의 수접촉각을 측정하고, 수접촉각 100도 이상을 유지하는 마모 왕복 횟수를 마모 내구 횟수로 한다.

청구항 14

물품의 표면 전체 또는 일부에, 건식 방법 또는 습식 방법에 의해 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제를 도포, 경화하여 층을 형성하는 공정을 포함하는 물품의 표면 개질 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머(플루오로옥시알킬기 또는 플루오로옥시알킬렌기를 분자 내에 갖는 화합물)를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 상세하게는, 발수발유성, 내마모성이 우수한 경화 피막을 형성할 수 있는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물, 이 조성물을 포함하는 코팅제, 및 이 코팅제의 경화물로 이루어지는 층을 갖는 물품, 또한 이 코팅제를 도포, 경화하여 층을 형성하는 공정을 포함하는 물품의 표면 개질 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대전화의 디스플레이를 비롯하여, 화면의 터치패널화가 가속되고 있다. 그러나, 터치패널은 화면이 노출된 상태이며, 손가락이나 볼 등이 직접 접촉할 기회가 많아, 피지 등의 더러움이 묻기 쉬운 것이 문제가 되고 있다. 그래서, 외관이나 시인성을 좋게 하기 위해 디스플레이의 표면에 지문이 묻기 어렵게 하는 기술과, 더러움을 제거하기 쉽게 하는 기술의 요구가 해마다 높아져 가고 있으며, 이들의 요구에 부응할 수 있는 재료의 개발이 요망되고 있다. 그러나, 종래의 발수발유층은 발수발유성이 높고, 오염제거성이 우수하지만, 사용 중에 방오 성능이 열화되어 버린다고 하는 문제점이 있었다.

[0003] 일반적으로, 플루오로폴리에테르기 함유 화합물은, 그 표면 자유에너지가 대단히 작기 때문에, 발수발유성, 내약품성, 윤활성, 이형성, 방오성 등을 갖는다. 그 성질을 이용하여, 공업적으로는 종이·섬유 등의 발수발유 방오제, 자기기록 매체의 윤활제, 정밀기기의 방유제, 이형제, 화장료, 보호막 등, 폭넓게 이용되고 있다. 그러나, 그 성질은 동시에 다른 기재에 대한 비점착성, 비밀착성인 것을 의미하고 있어, 기재 표면에 도포할 수는 있어도, 그 피막을 밀착시키는 것은 곤란했다.

[0004] 한편, 유리나 천 등의 기재 표면과 유기 화합물을 결합시키는 것으로서, 실란커플링제가 잘 알려져 있으며, 각종 기재 표면의 코팅제로서 폭넓게 이용되고 있다. 실란커플링제는 1 분자 중에 유기 작용기와 반응성 실릴기(일반적으로는 알콕시실릴기 등의 가수분해성 실릴기)를 갖는다. 가수분해성 실릴기가 공기 중의 수분 등에 의해 자기 축합 반응을 일으켜 피막을 형성한다. 이 피막은 가수분해성 실릴기가 유리나 금속 등의 표면과 화학적·물리적으로 결합함으로써 내구성을 갖는 강고한 피막이 된다.

[0005] 그래서, 플루오로폴리에테르기 함유 화합물에 가수분해성 실릴기를 도입한 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머를 사용함으로써, 기재 표면에 밀착되기 쉽고, 또한 기재 표면에, 발수발유성, 내약품성, 윤활성, 이형성, 방오성 등을 갖는 피막을 형성할 수 있는 조성물이 개시되었다(특허문헌 1~6: 일본 특표 2008-534696호 공보, 일본 특표 2008-537557호 공보, 일본 특개 2012-072272호 공보, 일본 특개 2012-157856호 공보, 일본 특개 2013-136833호 공보, 일본 특개 2015-199906호 공보).

[0006] 이 플루오로폴리에테르기 함유 화합물에 가수분해성 실릴기를 도입한 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머를 함유하는 조성물로 표면처리된 유리 기재 표면 등의 경화 피막(방오 코팅 박막층)은 스틸울에 대한 마모 내구성이 우수하고, 미끄럼성이 높다. 터치패널 디스플레이 표면에서의 방오 코팅 박막층은 오염을 방지하는 성능에 더

하여, 터치패널 사용 시의 사용감(미끄러짐이 좋고, 촉감이 매끄러운 것)도 중요시되고 왔다. 사용감의 양호함은 낮은 마찰계수와 관련된다(특허문헌 6: 일본 특개 2015-199906호 공보).

[0007] 그렇지만, 양산 시의 제조 프로세스에 따라서는 성능을 충분하게 발휘할 수 없는 경우가 있는 것을 알았다. 구체적으로는, 방오 코팅 박막층 도포 후의 외관조정을 위한 표면 세정 프로세스를 거침으로써, 특히 내구성이 악화되는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특표 2008-534696호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특표 2008-537557호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특개 2012-072272호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특개 2012-157856호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특개 2013-136833호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특개 2015-199906호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 발수발유성, 마모 내구성이 우수하고, 표면 세정 후에도 높은 마모 내구성을 유지하는 경화 피막을 형성할 수 있는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물, 및 이 조성물을 포함하는 코팅제, 및 이 코팅제의 경화물로 이루어지는 층을 갖는 물품, 또한 이 코팅제를 도포, 경화하여 층을 형성하는 공정을 포함하는 물품의 표면 개질 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

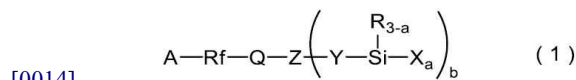
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 목적을 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 상기 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물에 있어서, 후술하는 특정한 2성분(I), (II) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물끼리를 특정 비율로 조합하여 사용함으로써, 이 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물을 병용하여 이루어지는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제가 발수발유성, 마모 내구성이 우수하고, 표면 세정 후에도 높은 마모 내구성을 유지하는 경화 피막을 형성할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성했다.

[0011] 따라서, 본 발명은 하기의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물, 코팅제, 물품 및 물품의 표면 개질 방법을 제공하는 것이다.

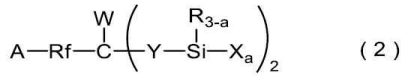
[0012] [1]

[0013] (I) 하기 식 (1)~(3)

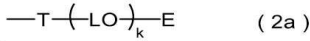


[0015] [식 중, A는 불소 원자, 또는 말단이 CF₃- 혹은 CF₂H-이며 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 1가의 불소 함유 탄화수소기이고, R_f는 -C_dF_{2d}-O-(CF₂O)_p(C₂F₄O)_q(C₃F₆O)_r(C₄F₈O)_s(C₅F₁₀O)_t(C₆F₁₂O)_u-C_dF_{2d}- (단, d는 단위마다 독립하여 0~5의 정수이고, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~200의 정수이고, p, q, r, s, t 및 u의 합계는 1~250의 정수이며, 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다. 또, p, q, r, s, t 및 u가 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)로 표시되는 2가의 플루오로옥시알킬렌 구조 함유 기이고, Q는 단결합 또는 2가의 유기 기이고, Z는 3~8가의 기이고, Y는 독립적으로 단결합, 또는 불

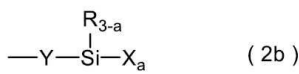
소 원자, 규소 원자 및 실록산 결합으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상을 가지고 있어도 되는 2가 탄화수소기 이고, R은 독립적으로 탄소 수 1~4의 알킬기 또는 페닐기이고, X는 독립적으로 수산기 또는 가수분해성 기이고, a는 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 2 또는 3이며, b는 2~7의 정수이다.],



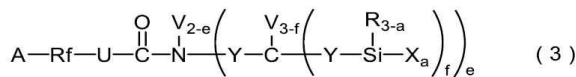
[식 중, A, Rf, Y, R, X, a는 상기와 같으며, W는 수소 원자, 또는 -OV이고, V는 수소 원자, 탄소 수 1~10의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2a)로 표시되는 1가의 기이다.



[식 중, T는 단결합 또는 2가의 기이고, L은 독립적으로 탄소 수 1~4의 2가 탄화수소기이고, k는 0~20의 정수이며, E는 탄소 수 1~6의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2b)로 표시되는 1가의 수산기 함유 실릴기 함유 기 혹은 가수분해성 실릴기 함유 기이다.



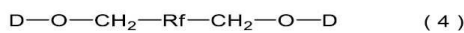
(식 중, Y, R, X, a는 상기와 같다.)]],



[식 중, A, Rf, V, Y, R, X, a는 상기와 같으며, 복수의 V 및 Y는 각각 동일해도 상이해도 된다. U는 단결합 또는 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소 수 2~15의 2가 탄화수소기이고, e는 1 또는 2이고, f는 탄소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이며, 단, 1 분자 중에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기를 2개 이상 함유한다.]

으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및 그 부분(가수분해) 축합물로부터 선택되는 적어도 1종과,

(II) 하기 식 (4)



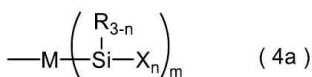
(식 중, Rf는 상기와 같으며, D는 독립적으로 말단에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기를 가지고, 극성기를 갖지 않는 1가의 기이다.)

로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물

을 포함하고, (I) 성분과 (II) 성분의 합계에 있어서의 (I) 성분의 함유량이 55~85질량%인 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

[2]

식 (4)에 있어서, D가 하기 식 (4a)



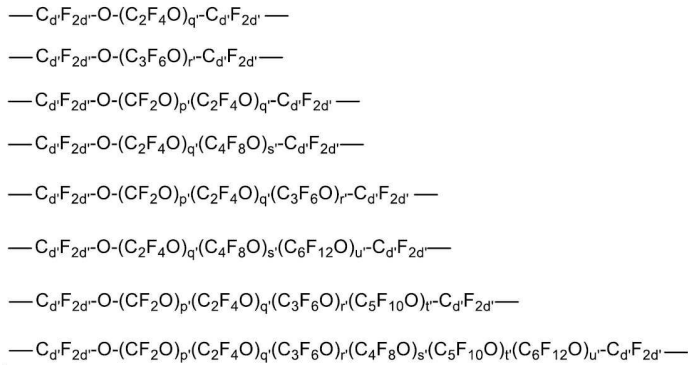
(식 중, R, X는 상기와 같으며, M은 2~6가의 탄화수소기로서, 규소 원자 및/또는 실록산 결합을 가지고 있어도 된다. m은 1~5의 정수이고, n은 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이다.)

로 표시되는 것인 [1]에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

[3]

[0036]

식 (1)~(4)에 있어서, Rf가 하기 식



[0037]

[0038]

(식 중, p', q', r', s', t' 및 u'은 각각 1~200의 정수이고, p', q', r', s', t' 및 u'의 합계는 10~250이며, 이들 각 단위는 직쇄상이다. 또, p', q', r', s', t' 및 u'이 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다. d'은 단위마다 독립하여 0~5의 정수이며, 이들 각 단위는 직쇄상이다.)

[0039]

으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 [1] 또는 [2] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

[0040]

[4]

[0041]

상기 식 (1)에 있어서, Q가 아마이드 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰드 결합, 우레탄 결합, 실록산 결합, 트리아진 결합, 디오가노실릴렌기, 실알킬렌 결합 및 실아릴렌 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소 수 1~15의 비치환 또는 치환의 2가 탄화수소기이고, Z가 규소 원자, 질소 원자, 3가의 이소시아누르기, 3가의 트리아진환 함유 기, 및 실록산 결합을 갖는 3~8가의 오가노폴리실록산 잔기로부터 선택되는 3~8가의 기인 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

[0042]

[5]

[0043]

상기 식 (2a)에 있어서, T가 단결합, 또는 규소 원자, 실록산 결합, 실알킬렌 결합, 실아릴렌 결합 및 디오가노실릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소 수 2~20의 2가 탄화수소기, 2가의 실록산 결합, 실알킬렌기 혹은 디오가노실릴렌기인 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

[0044]

[6]

[0045]

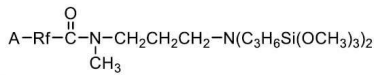
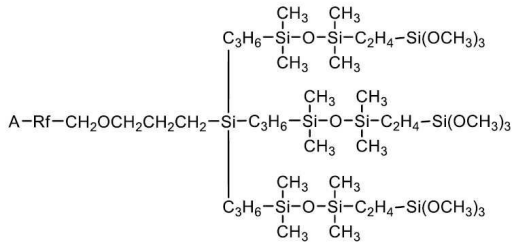
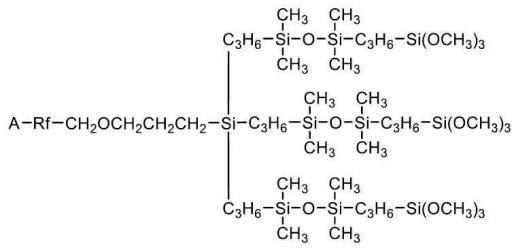
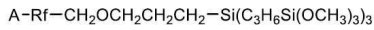
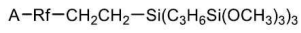
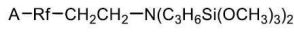
상기 식 (1), (2), (2b), (3)에 있어서, X가 독립적으로 수산기, 탄소 수 1~10의 알콕시기, 탄소 수 2~10의 알콕시 치환 알콕시기, 탄소 수 2~10의 아실옥시기, 탄소 수 2~10의 알케닐옥시기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

[0046]

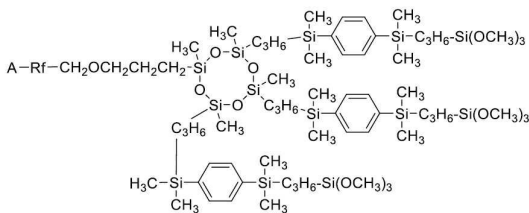
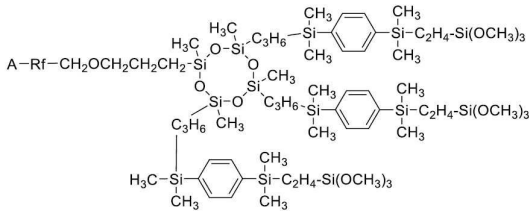
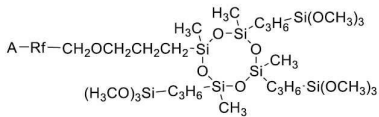
[7]

[0047]

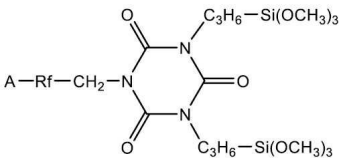
상기 식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.



[0048]



[0049]

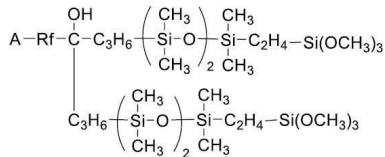
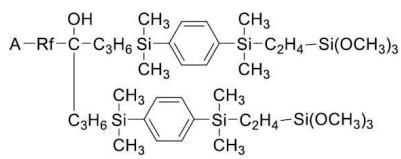
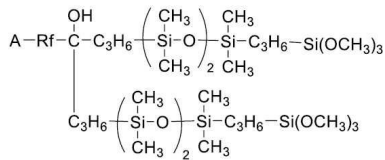
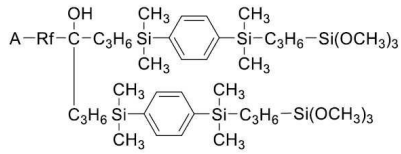
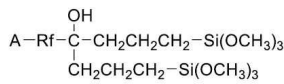
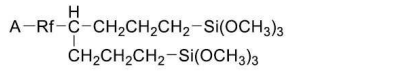


[0050]

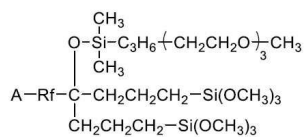
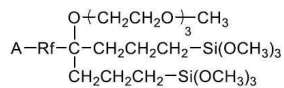
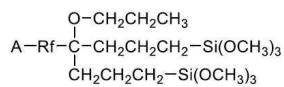
[0051] (식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

[0052] [8]

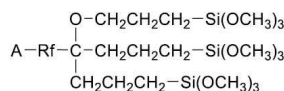
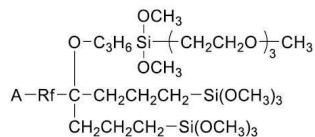
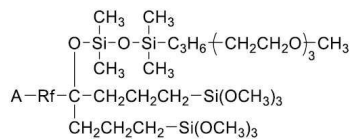
[0053] 상기 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것 인 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.



[0054]



[0055]

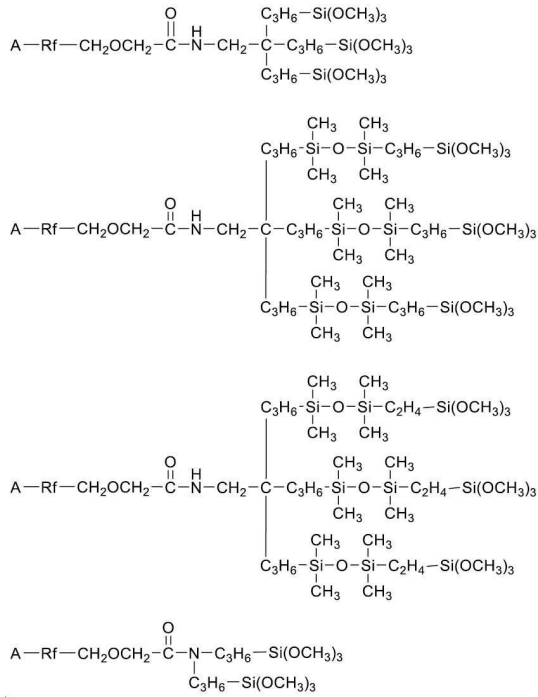


[0056]

[0057] (식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

[0058] [9]

[0059] 상기 식 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.

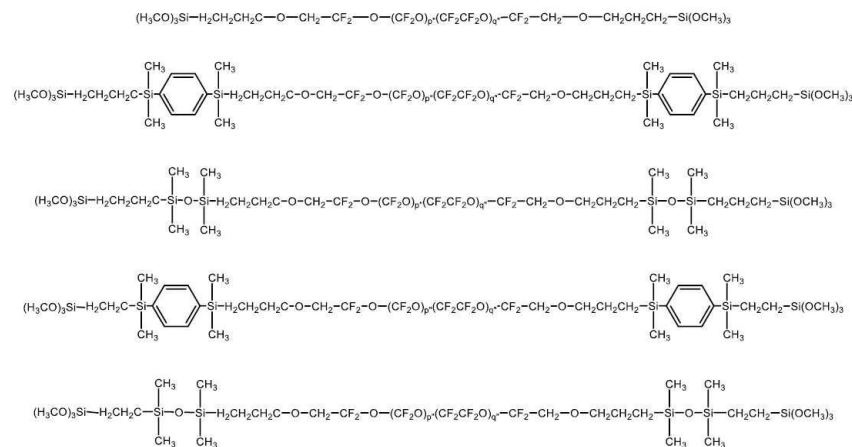


[0063]

[0064] (식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

[0065] [10]

[0066] 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머가 하기 식으로 표시되는 폴리머로부터 선택되는 것인 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물.



[0067]

[0068] (식 중, p", q"은 각각 1~199의 정수이며, p" 및 q"의 합계는 10~200이다.)

[0069] [11]

[0070] [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제.

[0071] [12]

[0072] [11]에 기재된 코팅제의 경화물로 이루어지는 층을 갖는 물품.

[0073] [13]

[0074] 표면에서의 마모 내구 횡수가 이하에 기재된 시험 조건에서 2,500회 이상인 [12]에 기재된 물품.

[0075] [마모 내구 시험 조건]

[0076] 왕복 마모시험기를 사용한 스틸울 마모 내구성의 평가

- [0077] 마찰재: 스틸울 #0000(Bonstar)
- [0078] 하중: 1kgf
- [0079] 왕복 거리: 40mm
- [0080] 왕복 속도: 60 왕복/분
- [0081] 시험환경 조건: 25℃, 상대습도 50%
- [0082] 마찰 왕복 횟수 2,500회마다 마찰 마모 부분의 수접촉각을 측정하고, 수접촉각 100도 이상을 유지하는 마모 왕복 횟수를 마모 내구 횟수로 한다.

[0083] [14]

[0084] 물품의 표면 전체 또는 일부에, 건식 방법 또는 습식 방법에 의해 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제를 도포, 경화하여 층을 형성하는 공정을 포함하는 물품의 표면 개질 방법.

발명의 효과

[0085] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물에 의하면, 발수발유성이 우수하고, 높은 마모 내구성을 나타내며, 표면 세정 후에도 높은 마모 내구성을 유지하는 경화 피막을 형성할 수 있어, 이것에 의해 본 발명의 조성물을 포함하는 코팅제의 경화물로 이루어지는 층을 갖는 물품(예를 들면, 휴대용 전자기기 단말 등)은 발수 발유성, 높은 마모 내구성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

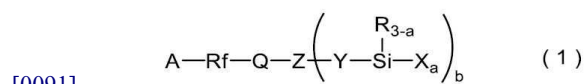
[0086] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0087] 본 발명에 있어서, 「부분(가수분해) 축합물」이란 부분 축합물 또는 부분 가수분해 축합물이다.

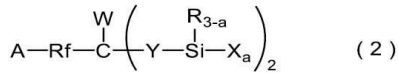
[0088] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물은 특정한 2성분((I), (II) 성분)의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물을 특정 비율로 함유하여 이루어지는 것으로, 각각의 성분에 대하여, (I) 성분은 한쪽의 말단에 플루오로옥시알킬기를 가지고, 다른 쪽의 말단에 반응성 작용기(수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기)를 2개 이상 갖는 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물이며, (II) 성분은 분자 내에 플루오로옥시알킬렌기를 가지고, 이 플루오로옥시알킬렌기의 양쪽 말단에 극성기를 갖지 않는 연결기를 통하여 결합한 반응성 작용기(수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기)를 갖는 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물이다.

[0089] [(I) 성분]

[0090] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물에 있어서, (I) 성분은 하기 식 (1)~(3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및 그 부분(가수분해) 축합물로부터 선택되는 적어도 1종이다.



[0092] [식 중, A는 불소 원자, 또는 말단이 CF₃- 혹은 CF₂H-이며 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 1가의 불소 함유 탄화수소기이고, R_f는 -C_dF_{2d}-O-(CF₂O)_p(C₂F₄O)_q(C₃F₆O)_r(C₄F₈O)_s(C₅F₁₀O)_t(C₆F₁₂O)_u-C_dF_{2d}-(단, d는 단위마다 독립하여 0~5의 정수이고, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~200의 정수이고, p, q, r, s, t 및 u의 합계는 1~250의 정수이며, 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다. 또, p, q, r, s, t 및 u가 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)로 표시되는 2가의 폴리플루오로옥시알킬렌 구조 함유 기이고, Q는 단결합 또는 2가의 유기 기이고, Z는 3~8가의 기이고, Y는 독립적으로 단결합, 또는 불소 원자, 규소 원자 및 실록산 결합으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상을 가지고 있어도 되는 2가 탄화수소기이고, R은 독립적으로 탄소 수 1~4의 알킬기 또는 페닐기이고, X는 독립적으로 수산기 또는 가수분해성 기이고, a는 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 2 또는 3이며, b는 2~7의 정수이다.],

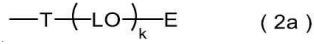


[0093]

[0094]

[식 중, A, Rf, Y, R, X, a는 상기와 같으며, W는 수소 원자, 또는 -OV이고, V는 수소 원자, 탄소 수 1~10의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2a)로 표시되는 1가의 기이다.

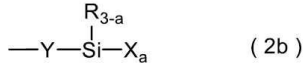
[0095]



[0096]

[식 중, T는 단결합 또는 2가의 기이고, L은 독립적으로 탄소 수 1~4의 2가 탄화수소기이고, k는 0~20의 정수이며, E는 탄소 수 1~6의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2b)로 표시되는 1가의 수산기 함유 실릴기 함유 기 혹은 가수분해성 실릴기 함유 기이다.

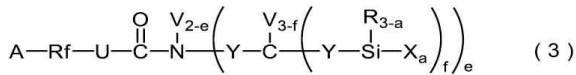
[0097]



[0098]

(식 중, Y, R, X, a는 상기와 같다.)],

[0099]



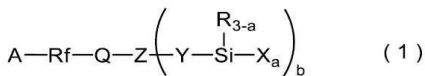
[0100]

[식 중, A, Rf, V, Y, R, X, a는 상기와 같으며, 복수의 V 및 Y는 각각 동일해도 상이해도 된다. U는 단결합 또는 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소 수 2~15의 2가 탄화수소기이고, e는 1 또는 2이고, f는 탄소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이며, 단, 1 분자 중에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기를 2개 이상 함유한다.]

[0101]

우선, 하기 식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머에 대해 설명한다.

[0102]



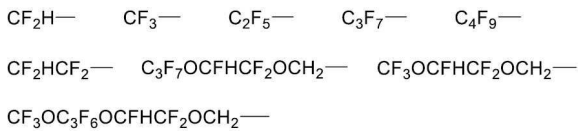
[0103]

상기 식 (1)에 있어서, A는 불소 원자, 또는 말단이 CF₃- 혹은 CF₂H-이며 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 1가의 불소 함유 탄화수소기이고, 말단이 CF₃- 또는 CF₂H-이며 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 1가의 불소 함유 탄화수소기로서는 바람직하게는 탄소 수 1~6의 플루오로알킬기, 특히는, 폴리머의 말단이 CF₃- 또는 CF₂H-가 되는 것이 바람직하다.

[0104]

이러한 A의 말단이 CF₃- 또는 CF₂H-이며 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 1가의 불소 함유 탄화수소기로서는, 예를 들면, 하기의 기를 들 수 있다.

[0105]



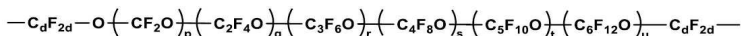
[0106]

A로서는 불소 원자가 바람직하다.

[0107]

상기 식 (1)에 있어서, Rf는 하기 식

[0108]

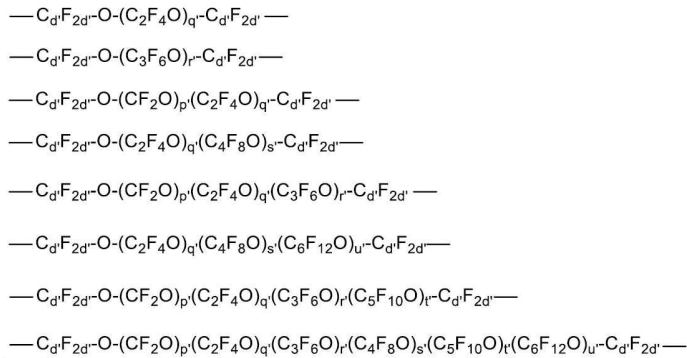


[0109]

으로 표시되는 2가의 폴리플루오로옥시알킬렌 구조(피플루오로폴리에테르 구조) 함유 기이며, d는 단위마다 독립하여 0~5의 정수이고, 바람직하게는 0~2의 정수이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다. p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~200의 정수이며, 바람직하게는 0~150의 정수이고, 보다 바람직하게는 0~100의 정수이고, 더욱 바람직하게는 0~60의 정수이고, p, q, r, s, t 및 u의 합계는 1~250의 정수이고, 바람직하게는 3~200의 정수이고, 보다 바람직하게는 7~140의 정수이고, 더욱 바람직하게는 10~70의 정수이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다. 또, p, q, r, s, t 및 u가 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는

랜덤하게 결합되어 있어도 된다.

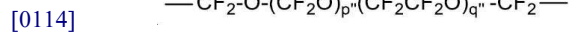
[0110] Rf의 2가의 폴리플루오로옥시알킬렌 구조 함유 기로서, 구체적으로는, 하기구조로 나타낼 수 있다.



[0111]

[0112] (식 중, p', q', r', s', t' 및 u'은 각각 1~200의 정수이고, p', q', r', s', t' 및 u'의 합계는 10~250이며, 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되지만, 직쇄상인 것이 바람직하다. 또, p', q', r', s', t' 및 u'이 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다. d'은 단위마다 독립하여 0~5의 정수이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되지만, 직쇄상인 것이 바람직하다.)

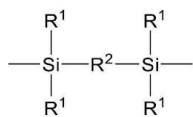
[0113] Rf로서 바람직하게는 하기의 것을 사용할 수 있다.



[0115] (식 중, p" 및 q"은 각각 1~199의 정수이고, 또한 p" 및 q"의 합계는 10~200의 정수이며, 식 중의 반복단위 (CF₂CF₂O) 및 (CF₂O)의 배열은 랜덤이다.)

[0116] 상기 식 (1)에 있어서, Q는 단결합 또는 2가의 유기 기이며, 단결합 이외의 Q로서, 바람직하게는, 아미드 결합(예를 들면, 비치환 아미드 결합, N-메틸 치환 아미드 결합, N-페닐 치환 아미드 결합), 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰 결합, 우레탄 결합, 실록산 결합, 트리아진 결합, 디오가노실릴렌기(예를 들면, 디메틸실릴렌기 등의 디알킬실릴렌기), 실알킬렌 결합(예를 들면, 실에틸렌 결합) 및 실아릴렌 결합(예를 들면, 실페닐렌 결합)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소 수 1~15, 바람직하게는 탄소 수 2~15의 비치환 또는 치환의 2가 탄화수소기이며, 바람직하게는 상기 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소 수 1~12, 바람직하게는 탄소 수 2~12의 비치환 또는 불소 치환의 2가 탄화수소기이다.

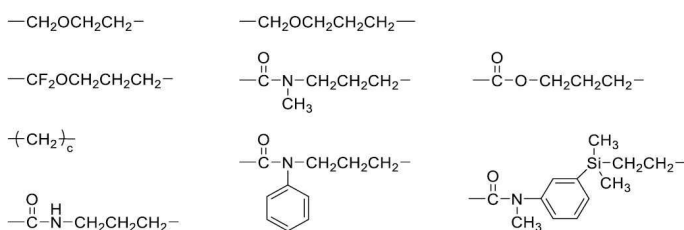
[0117] 여기에서, 실알킬렌 결합, 실아릴렌 결합으로서는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.



[0118]

[0119] (식 중, R¹은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 탄소 수 1~8, 보다 바람직하게는 탄소 수 1~4의 알킬기, 페닐기 등의 탄소 수 6~10의 아릴기이며, R²은 동일해도 상이해도 된다. R²은 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기(트리메틸렌기, 메틸에틸렌기) 등의 탄소 수 1~4의 알킬렌기, 페닐렌기 등의 탄소 수 6~10의 아릴렌기이다.)

[0120] 이러한 단결합 이외의 Q로서는, 예를 들면, 하기의 기를 들 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 Rf와, 우측의 결합손이 Z와 결합하는 것이 바람직하다.

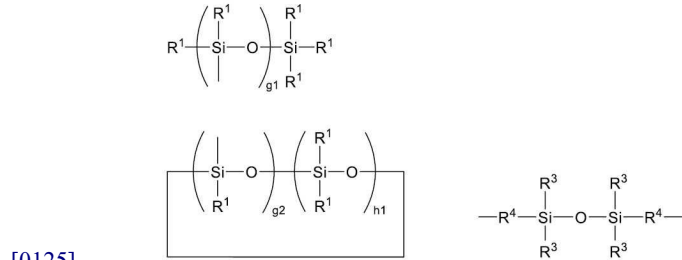


[0121]

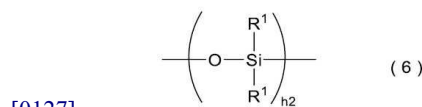
[0122] (식 중, c는 1~4의 정수이다.)

[0123] 상기 식 (1)에 있어서, Z는 3~8가의 기이며, 바람직하게는 규소 원자, 질소 원자, 3가의 이소시아누르기, 3가의 트리아진환 함유 기, 및 실록산 결합을 갖는 3~8가의 오가노폴리실록산 잔기, 바람직하게는 규소 원자 수 3~13개, 보다 바람직하게는 규소 원자 수 3~5개의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 오가노폴리실록산 잔기로부터 선택되는 3~8가, 바람직하게는 3 또는 4가의 기이다. 또, 2개의 규소 원자가 에틸렌기 등의 알킬렌기로 결합된 실에틸렌 구조 등의 실알킬렌 구조(즉 상기 Q에서 예시한 실알킬렌 결합)를 포함하고 있어도 된다.

[0124] 여기에서, 실록산 결합을 갖는 3~8가의 오가노폴리실록산 잔기로서는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

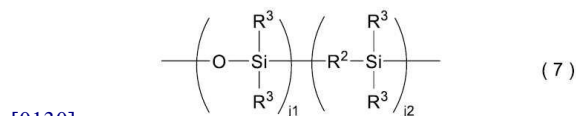


[0126] [식 중, R¹은 상기와 같다. g₁은 3~12의 정수, 바람직하게는 3~8의 정수이다. g₂는 3~8의 정수, 바람직하게는 3 또는 4, h₁은 0~8의 정수, 바람직하게는 0 또는 1이고, g₂+h₁은 3~13의 정수, 바람직하게는 3~5의 정수이며, g₂, h₁로 묶인 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다. R³은 독립적으로 R¹ 또는 하기 식 (6)



[0128] (식 중, R¹은 상기와 같으며, h₂는 1~6의 정수, 바람직하게는 1이고, 좌측의 결합손이 Si와 결합한다.)

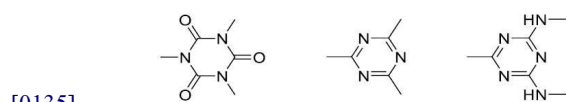
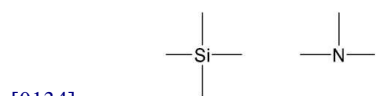
[0129] 으로 표시되는 기이고, R⁴는 독립적으로 단결합 또는 하기 식 (7)

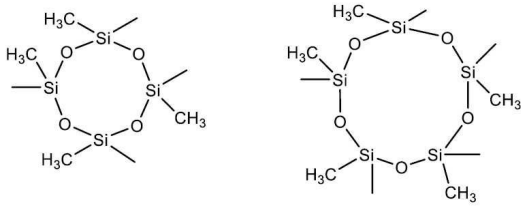


[0131] (식 중, R², R³은 상기와 같으며, j₁은 0~6의 정수, 바람직하게는 0~3의 정수이고, j₂는 0~6의 정수, 바람직하게는 0~2의 정수이고, j₁+j₂는 1~10의 정수, 바람직하게는 1~3의 정수이며, j₁, j₂로 묶인 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 되고, 좌측의 결합손이 Si와 결합한다.)

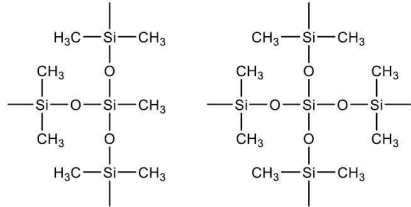
[0132] 로 표시되는 기이며, 단, 오가노폴리실록산 잔기의 전체 R³ 중 1~6개는 식 (6)으로 표시되는 기이고, 규소 원자 수는 3~13개이다.]

[0133] 이러한 Z로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 Q(또는 Rf)와, 그 이외의 결합손은 Y(또는 규소 원자)와 결합하는 것이 바람직하다.

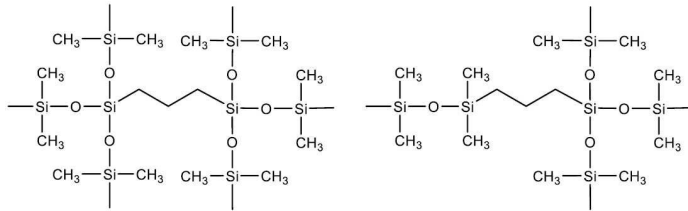




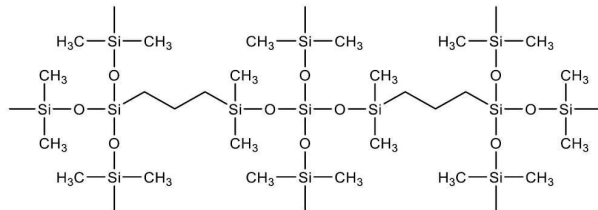
[0136]



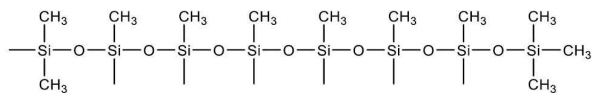
[0137]



[0138]



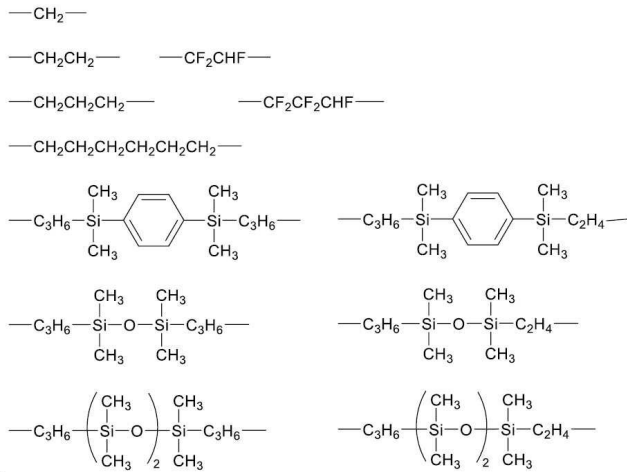
[0139]



상기 식 (1)에 있어서, Y는 단결합, 또는 불소 원자, 규소 원자 및 실록산 결합으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상을 가지고 있어도 되는 2가 탄화수소기이며, 불소 원자, 규소 원자 및 실록산 결합으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상을 가지고 있어도 되는 2가 탄화수소기로서는 탄소 수 1~10의 알킬렌기, 불소 원자를 포함하는 탄소 수 1~10의 알킬렌기, 탄소 수 6~8의 아릴렌기를 포함하는 알킬렌기(알킬렌·아릴렌기), 알킬렌기 상호가 실알킬렌 구조 또는 실아릴렌 구조를 통하여 결합하고 있는 2가의 기, 및 규소 원자 수 2~10개의 직쇄상 또는 규소 원자 수 3~10개의 분기상 혹은 환상의 2가의 오가노폴리실록산 잔기의 결합손에 탄소 수 2~10의 알킬렌기가 결합하고 있는 2가의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.

[0140]

단결합 이외의 Y로서, 구체적으로는, 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 Z와, 우측의 결합손이 규소 원자와 결합하는 것이 바람직하다.



[0141]

[0142]

상기 식 (1)에 있어서, R은 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 탄소 수 1~4의 알킬기 또는 페닐기이며, 그 중에서도 메틸기, 에틸기가 적합하다.

[0143]

상기 식 (1)에 있어서, X는 독립적으로 수산기 또는 가수분해성 기이다. X의 가수분해성 기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소 수 1~10의 알콕시기, 메톡시메톡시기, 메톡시에톡시기, 에톡시메톡시기, 에톡시에톡시기 등의 탄소 수 2~10의 알콕시 치환 알콕시기, 아세톡시기, 프로피옥시기 등의 탄소 수 2~10의 아실옥시기, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 프로페녹시기, 이소프로페녹시기 등의 탄소 수 2~10의 알케닐옥시기, 클로로기, 브로모기, 요오도기 등의 할로젠기 등을 들 수 있다. X로서는 그 중에서도 메톡시기, 에톡시기, 이소프로페녹시기, 클로로기가 적합하다.

[0144]

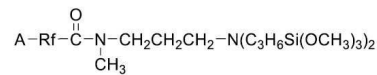
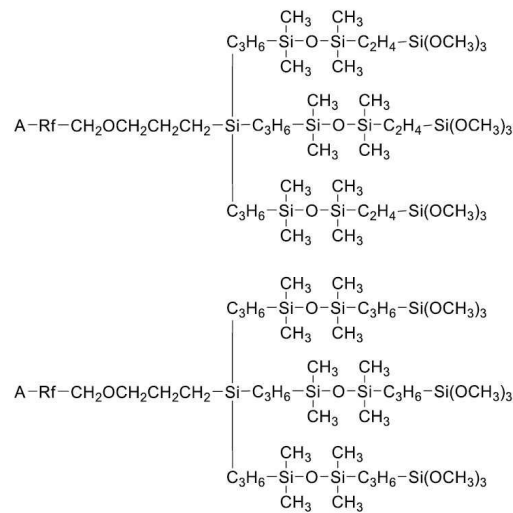
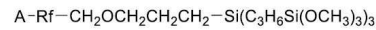
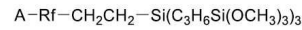
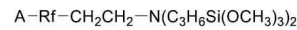
상기 식 (1)에 있어서, a는 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 2 또는 3이며, 반응성, 기재에 대한 밀착성의 관점에서, 3인 것이 바람직하다.

[0145]

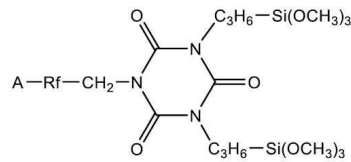
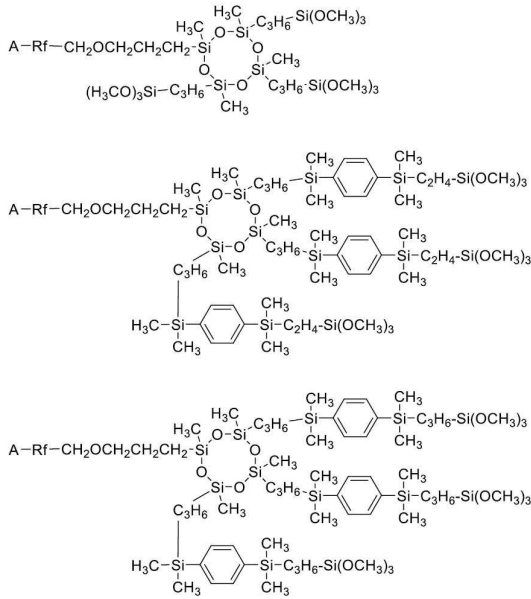
또, b는 2~7의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이다.

[0146]

상기 식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

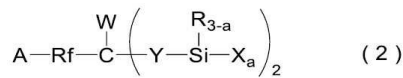


[0147]



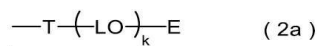
[0150] (식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

[0151] 다음에 하기 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머에 대해 설명한다.



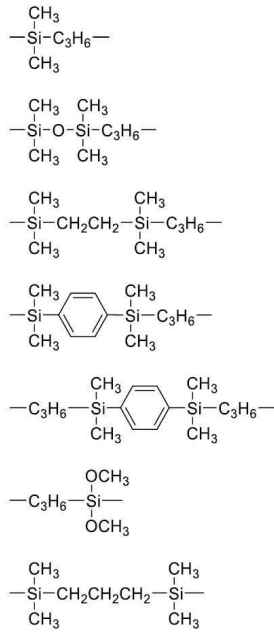
[0153] 상기 식 (2)에 있어서, A, Rf, Y, R, X, a는 상기와 같으며, 상기 식 (1)의 A, Rf, Y, R, X, a에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0154] 상기 식 (2)에 있어서, W는 수소 원자, 또는 -OV이고, V는 수소 원자, 탄소 수 1~10의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2a)로 표시되는 1가의 기이다.



[0156] 여기에서, V의 탄소 수 1~10의 1가 탄화수소기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기 등의 알킬기, 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 등의 아랄킬기 등을 들 수 있고, 탄소 수 1~3의 알킬기, 페닐기가 바람직하다.

[0157] 상기 식 (2a)에 있어서, T는 단결합 또는 2가의 기이며, 바람직하게는, 단결합, 또는 규소 원자, 실록산 결합, 실알킬렌 결합(예를 들면, 실에틸렌 결합, 실 프로필렌 결합), 실아틸렌 결합(예를 들면, 실페닐렌 결합) 및 디오가노실릴렌기(예를 들면, 디메틸실릴렌기 등의 디알킬실릴렌기, 디메톡시실릴렌기 등의 디알콕시실릴렌기)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소 수 2~20의 2가 탄화수소기, 2가의 실록산 결합, 실알킬렌기 혹은 디오가노실릴렌기이며, 단결합 이외의 T로서, 구체적으로는, 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, 우측의 결합손이 L 또는 E와 결합하는 것이 바람직하다.



[0158]

[0159]

상기 식 (2a)에 있어서, L은 독립적으로 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기(트리메틸렌기, 메틸에틸렌기), 부틸렌기(테트라메틸렌기) 등의 알킬렌기 등의 탄소 수 1~4의 2가 탄화수소기이며, (L0) 단위마다 탄소 수는 단일이어도 혼합되어 있어도 된다.

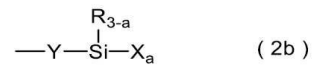
[0160]

상기 식 (2a)에 있어서, k는 0~20의 정수, 바람직하게는 0~10의 정수, 보다 바람직하게는 0~6의 정수이다. 또한, (L0)를 갖는 경우, k는 1 이상, 특히 2 이상인 것이 바람직하다.

[0161]

상기 식 (2a)에 있어서, E는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 탄소 수 1~4의 알킬기, 페닐기 등의 탄소 수 1~6의 1가 탄화수소기, 또는 하기 식 (2b)로 표시되는 1가의 수산기 함유 실릴기 함유 기 혹은 가수분해성 실릴기 함유 기이다.

[0162]



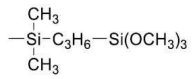
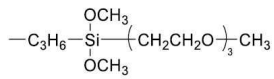
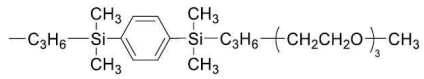
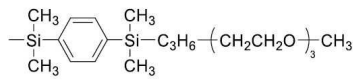
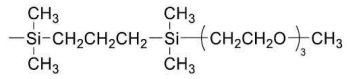
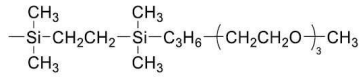
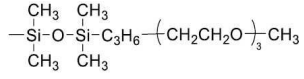
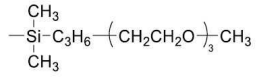
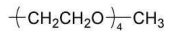
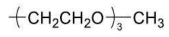
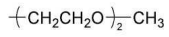
[0163]

(식 중, Y, R, X, a는 상기와 같다.)

[0164]

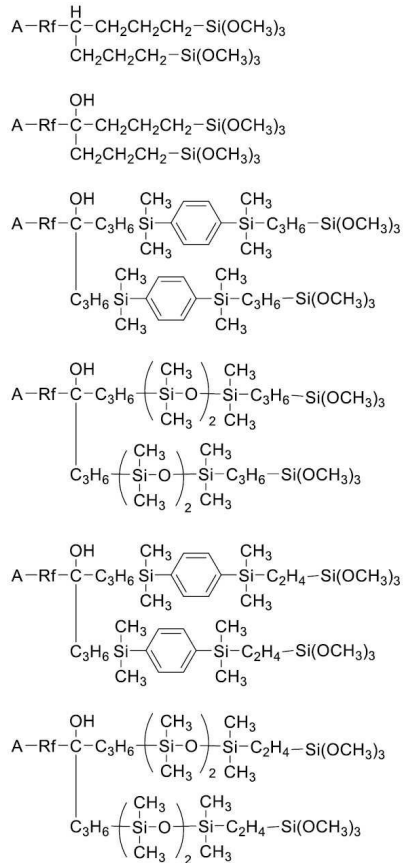
상기 식 (2b)에 있어서, Y, R, X, a는 상기와 같으며, 상기 식 (1)의 Y, R, X, a에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0165] 상기 식 (2a)로 표시되는 1가의 기로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

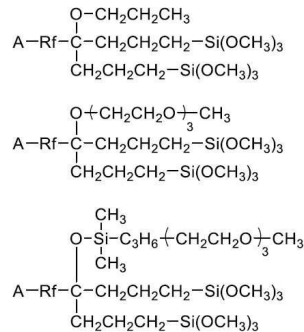


[0166] $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

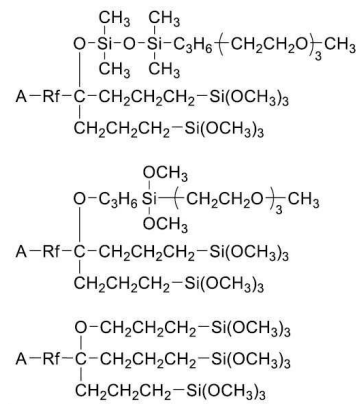
[0167] 상기 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.



[0168]



[0169]

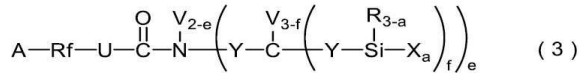


[0170]

[0171]

(식 중, A, Rf는 상기와 같다.)

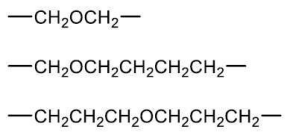
[0172] 다음에 하기 식 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머에 대해 설명한다.



[0173]

[0174] 상기 식 (3)에 있어서, A, Rf, V, Y, R, X, a는 상기와 같으며, 상기 식 (1)의 A, Rf, V, Y, R, X, a에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다. 또, 복수의 V 및 Y(즉 질소 원자에 결합하는 V와 탄소 원자에 결합하는 V, 및 질소 원자와 탄소 원자에 결합하는 Y와 탄소 원자와 규소 원자에 결합하는 Y)는 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0175] 상기 식 (3)에 있어서, U는 단결합 또는 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 탄소 수 2~15의 2가 탄화수소기이며, 단결합 이외의 U로서, 구체적으로는, 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 Rf와, 우측의 결합손이 탄소 원자(-C(=O)-)와 결합하는 것이 바람직하다.

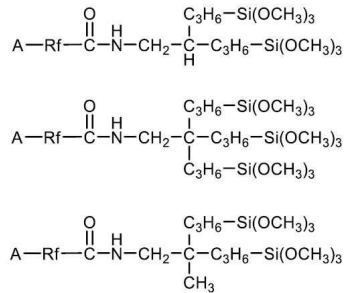


[0176]

[0177] 상기 식 (3)에 있어서, e는 1 또는 2이며, 1인 것이 바람직하다.

[0178] 상기 식 (3)에 있어서, f는 탄소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이다.

[0179] 상기 식 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

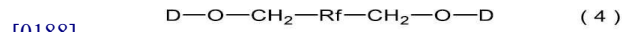


[0180]

- [0184] (식 중, A, Rf는 상기와 같다.)
- [0185] (1) 성분은 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머로부터 선택되는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 상기 식 (1), (2) 혹은 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머의 수산기, 또는 이 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머의 말단 가수분해성 기를 미리 공지의 방법에 의해 부분적으로 가수분해한 수산기를 축합시켜 얻어지는 부분(가수분해) 축합물을 포함하고 있어도 된다.

[0186] [(II) 성분]

[0187] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물에 있어서, (II) 성분은 하기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물이다.

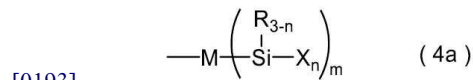


[0189] (식 중, Rf는 상기와 같으며, D는 독립적으로 말단에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기를 가지고, 극성 기를 갖지 않는 1가의 기이다.)

[0190] 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머는 플루오로옥시알킬렌기와, 알콕시실릴기 등의 가수분해성 실릴기 혹은 수산기 함유 실릴기가 극성 기를 갖지 않는 연결기를 통하여 결합한 구조이며, 알콕시실릴기 등의 가수분해성 실릴기 혹은 수산기 함유 실릴기가 양쪽 말단에 각각 1개 이상, 분자 내에 합계로 2개 이상 존재하고, 또한, 이 가수분해성 실릴기 혹은 수산기 함유 실릴기 이외에는 분자 내에 극성 기, 구체적으로는 카르보닐기, -NH-기, 아미드기나 수산기 등이 없고, 보다 간소한 결합 양식으로 되어 있다.

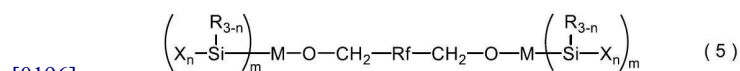
[0191] 상기 식 (4)에 있어서, Rf는 상기와 같으며, 상기 식 (1)의 Rf에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0192] 상기 식 (4)에 있어서, D는 독립적으로 말단에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기를 가지고, 극성 기를 갖지 않는 1가의 기이며, 바람직하게는, 말단에 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기, 및 이 실릴기와 O기(에테르 결합 산소 원자)를 연결하는 극성 기(카르보닐기, -NH-기, 아미드기나 수산기 등)를 갖지 않는 연결기로 이루어지는 1가의 기이며, 이러한 D로서는 하기 식 (4a)로 표시되는 기가 바람직하다.



[0194] (식 중, R, X는 상기와 같으며, M은 2~6가의 탄화수소기로서, 규소 원자 및/또는 실록산 결합을 가지고 있어도 된다. m은 1~5의 정수이며, n은 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이다.)

[0195] 즉 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머로서 바람직하게는 하기 식 (5)로 표시되는 것이다.



[0197] (식 중, Rf, R, X는 상기와 같으며, M은 독립적으로 2~6가의 탄화수소기로서, 규소 원자 및/또는 실록산 결합을 가지고 있어도 된다. m은 독립적으로 1~5의 정수이며, n은 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이다.)

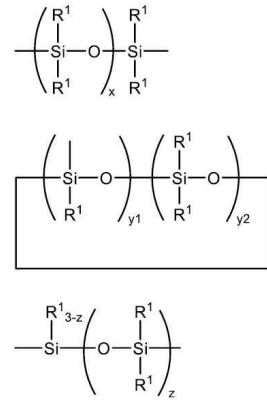
[0198] 상기 식 (5)에 있어서, Rf, R, X는 상기와 같으며, 상기 식 (1)의 Rf, R, X에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0199] 상기 식 (5)에 있어서, M은 독립적으로 2~6가, 바람직하게는 2~4가, 보다 바람직하게는 2가의 탄화수소기이며, 규소 원자 및/또는 실록산 결합을 가지고 있어도 되고, 분자 중에 극성 기를 포함하지 않음으로써 발수발유성이 우수한 코팅막을 형성할 있다.

[0200] M으로서, 구체적으로는, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥사메틸렌기 등의 탄소 수 3~10의 알킬렌기, 페닐렌기 등의 탄소 수 6~8의 아릴렌기를 포함하는 탄소 수 2~10의 알킬렌기(예를 들면, 탄소 수 8~16의 알킬렌·아릴렌기 등), 탄소 수 2~10의 알킬렌기 상호가 실알킬렌 구조 또는 실아릴렌 구조를 통하여 결합하고 있는 2가의 기, 규소 원자 수 2~10개, 바람직하게는 2~5개의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2~6가의 오가노폴리실록산 잔기의

결합손에 탄소 수 2~10의 알킬렌기가 결합하고 있는 2~6가의 기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소 수 3~10의 알킬렌기, 페닐렌기를 포함하는 탄소 수 2~10의 알킬렌기, 탄소 수 2~10의 알킬렌기 상호 실알킬렌 구조 또는 실아릴렌 구조를 통하여 결합하고 있는 2가의 기, 규소 원자 수 2~10개의 직쇄상 또는 규소 원자 수 3~10개의 분기상 혹은 환상의 2~4가의 오가노폴리실록산 잔기의 결합손에 탄소 수 2~10의 알킬렌기가 결합하고 있는 2~4가의 기이며, 더욱 바람직하게는 탄소 수 3~6의 알킬렌기이다.

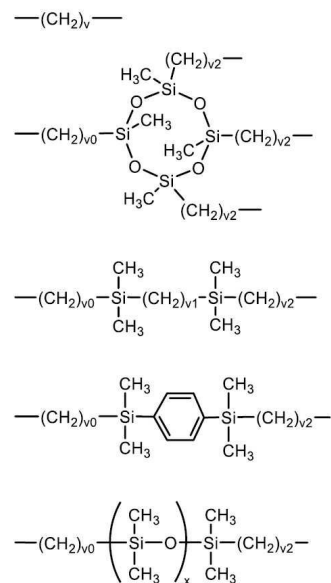
[0201] 여기에서, 규소 원자 수 2~10개, 바람직하게는 2~5개의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2~6가의 오가노폴리실록산 잔기로서는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.



[0202]

[0203] (식 중, R¹은 상기와 같다. x는 1~9의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수이고, y₁은 2~6의 정수, 바람직하게는 2~4의 정수, y₂는 0~8의 정수, 바람직하게는 0 또는 1이며, y₁+y₂는 3~10의 정수, 바람직하게는 3~5의 정수이고, z는 2 또는 3이다.)

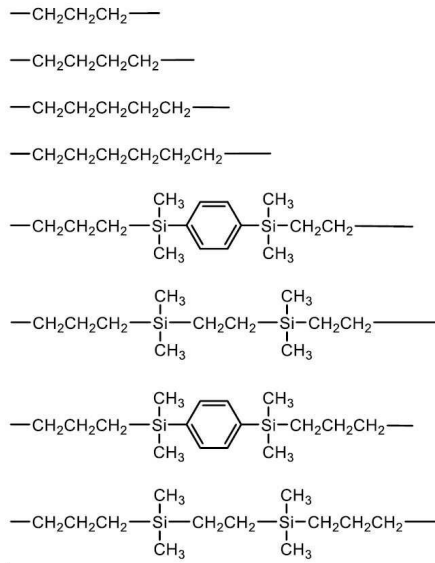
[0204] M으로서는 하기 식으로 표시되는 기를 들 수 있다.



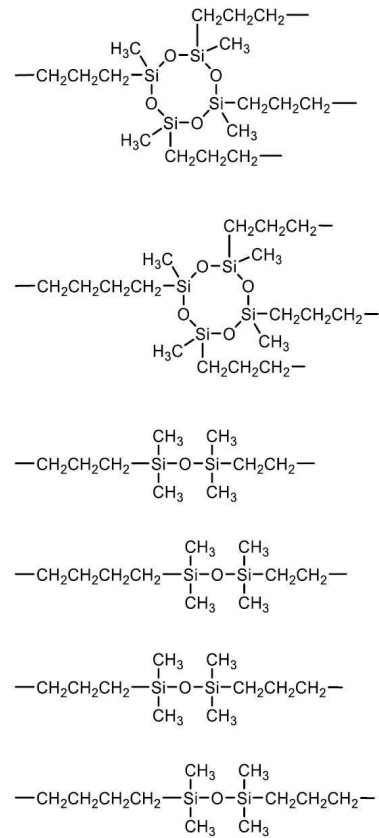
[0205]

[0206] (식 중, x는 상기와 같다. v는 3~10의 정수, 바람직하게는 3~6의 정수이고, v₀은 2~10의 정수, 바람직하게는 3~6의 정수이고, v₁은 2~6의 정수, 바람직하게는 2~4의 정수이며, v₂는 독립적으로 2~10의 정수, 바람직하게는 2~6의 정수이다.)

[0207] M의 구체 예로서는, 예를 들면, 하기의 기를 들 수 있다.



[0208]

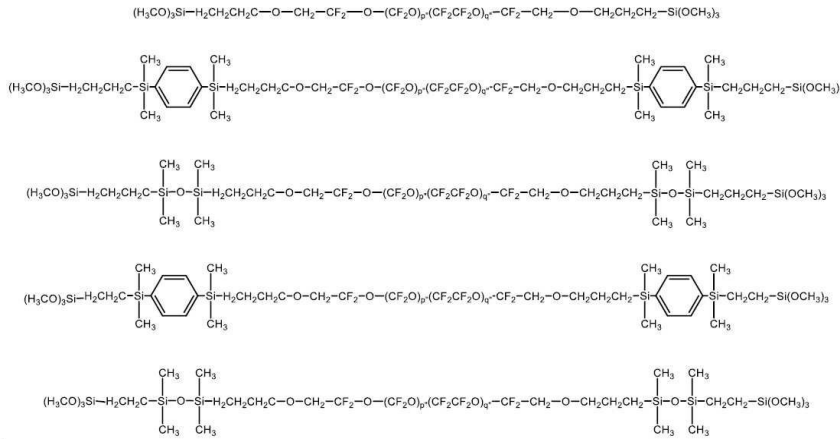


[0209]

[0210] 상기 식 (5)에 있어서, m은 독립적으로 1~5의 정수이고, 1 미만이면 기재에 대한 밀착성이 저하되고, 6 이상이면 말단의 수산기 함유 실릴기 또는 가수분해성 실릴기가 지나치게 많아 성능에 악영향을 주기 때문에, 바람직하게는 1~3의 정수이며, 특히 1이 바람직하다.

[0211] 상기 식 (5)에 있어서, n은 규소 원자에 결합하는 단위마다 독립하여 1~3의 정수이며, 반응성, 기재에 대한 밀착성의 관점에서, 3인 것이 바람직하다.

[0212] 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.



[0213] (식 중, p", q"은 각각 1~199의 정수이며, p" 및 q"의 합계는 10~200이다.)

[0215] (II) 성분은 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머의 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머의 수산기, 또는 이 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머의 말단 가수분해성 기를 미리 공지의 방법에 의해 부분적으로 가수분해한 수산기를 축합시켜 얻어지는 부분(가수분해) 축합물을 포함하고 있어도 된다.

[0216] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물은 (I) 성분과 (II) 성분의 합계에 있어서의 (I) 성분의 함유량이 55~85질량%, 바람직하게는 60~80질량%이며, (I) 성분과 (II) 성분의 합계에 있어서의 (II) 성분의 함유량이 15~45질량%, 바람직하게는 20~40질량%이다. (I) 성분의 함유량이 55질량% 미만((II) 성분의 함유량이 45질량%를 초과하는 양)에서는 (I) 성분에 의한 폴리머 운동성에 기인하는 윤활 효과에 의한 높은 마모 내구성이 얻어지지 않고, (I) 성분의 함유량이 85질량%를 초과하는 양((II) 성분의 함유량이 15질량% 미만)에서도, (II) 성분에 의한 기재 밀착성이 낮아져, 세정에 의해 (I) 성분이 제거되기 쉬워지기 때문에, 결과적으로 역시 높은 마모 내구성이 얻어지지 않는다.

[0217] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물에는, 상기한 (I), (II) 성분 이외에, 임의 성분으로서 탄화수소유, 실리콘유, 플루오로폴리에테르유, 실란커플링제, 계면활성제 등을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 배합할 수 있다.

[0218] 또한 본 발명은 상기한 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제를 제공한다.

[0219] 본 발명의 코팅제에는, 필요에 따라, 가수분해 축합 촉매, 예를 들면, 유기 주석 화합물(디부틸주석디메톡시도, 디라우르산 디부틸주석 등), 유기 티타늄 화합물(테트라-n-부틸티타네이트 등), 유기산(아세트산, 메탄술폰산, 불소 변성 카르복실산 등), 무기산(염산, 황산 등)을 첨가해도 된다. 이것들 중에서는, 특히 아세트산, 테트라 n-부틸티타네이트, 디라우르산 디부틸주석, 불소 변성 카르복실산 등이 바람직하다.

[0220] 가수분해 축합 촉매의 첨가량은 촉매량이며, 통상, 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물 100질량부에 대하여 0.01~5질량부, 특히 0.1~1질량부이다.

[0221] 본 발명의 코팅제는 적당한 용제를 포함해도 된다. 이러한 용제로서는 불소 변성 지방족 탄화수소계 용제(피플루오로헥탄, 피플루오로옥탄 등), 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제(1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠 등), 불소 변성 에테르계 용제(메틸피플루오로부틸에테르, 에틸피플루오로부틸에테르, 피플루오로(2-부틸테트라히드로푸란) 등), 불소 변성 알킬아민계 용제(피플루오로트리부틸아민, 피플루오로트리펜틸아민 등), 탄화수소계 용제(석유 벤진, 톨루엔, 크실렌 등), 케톤계 용제(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등)를 예시할 수 있다. 이것들 중에서는, 용해성, 젖음성 등의 점에서, 불소 변성된 용제가 바람직하고, 특히는, 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 피플루오로(2-부틸테트라히드로푸란), 피플루오로트리부틸아민, 에틸피플루오로부틸에테르가 바람직하다.

[0222] 상기 용제는 그 2종 이상을 혼합해도 되고, 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물(플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및 그 부분(가수분해) 축합물)을 균일하게 용해시키는 것이 바람직하다. 또한, 용제에 용해시키는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물(플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및 그 부분(가수분해) 축합물)의

최적 농도는 처리 방법에 따라 달라, 칭량하기 쉬운 양이면 되지만, 직접 도공하는 경우는, 용제 및 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물(플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및 그 부분(가수분해) 축합물)의 합계 100질량부에 대하여 0.01~10질량부, 특히 0.05~5질량부인 것이 바람직하고, 증착 처리를 하는 경우는, 용제 및 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물(플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및 그 부분(가수분해) 축합물)의 합계 100질량부에 대하여 1~100질량부, 특히 3~30질량부인 것이 바람직하다.

[0223] 본 발명의 코팅제는 브러시 코팅, 디핑, 스프레이, 증착 처리 등 공지의 방법으로 기재에 도포할 수 있다. 증착 처리 시의 가열 방법은 저항 가열 방식, 전자빔 가열 방식의 어느 쪽이든 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 또, 경화 온도는 경화 방법에 따라 다르지만, 예를 들면, 직접 도공(브러시 코팅, 디핑, 스프레이 등)의 경우는, 25~200℃, 특히 25~80℃에서 30분~36시간, 특히 1~24시간으로 하는 것이 바람직하다. 또, 증착 처리로 도포하는 경우는 20~200℃, 특히 25~80℃의 온도 범위에서 30분~36시간, 특히 30분~24시간으로 하는 것이 바람직하다. 또, 가수해에서 경화시켜도 된다. 경화 피막의 막 두께는 기재의 종류에 따라 적당하게 선정되지만, 통상 0.1~100nm, 특히 1~20nm이다. 또한, 막 두께는, 예를 들면, 분광 반사율 측정법, X선 반사율 측정법, 분광 엘립소메트리 측정법, 형광 X선 측정법 등의 수단에 의해 측정할 수 있다. 또, 예를 들면, 스프레이 도공에서는 미리 수분을 첨가한 불소계 용제에 희석하고, 가수분해, 즉 Si-OH를 생성시킨 후에 스프레이 도공하면 도공 후의 경화가 빠르다.

[0224] 본 발명의 코팅제로 처리되는 기재는 특별히 제한되지 않으며, 종이, 천, 금속 및 그 산화물, 유리, 플라스틱, 세라믹, 석영 등 각종 재질의 것이어도 된다. 본 발명의 코팅제는 상기 기재에 발수발유성, 마모 내구성(내스틸을 마모성)을 부여할 수 있고, 또한 표면 세정 후에도 높은 마모 내구성을 유지하는 경화 피막을 형성할 수 있다. 특히, SiO₂ 처리된 유리나 필름의 코팅제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0225] 본 발명의 코팅제로 처리되는 물품으로서 카 네비게이션, 휴대전화, 스마트폰, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, PDA, 포터블 오디오 플레이어, 카 오디오, 게임 기기, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 렌즈 필터, 선글라스, 위카메라 등의 의료용 기기, 복사기, PC, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 터치패널 디스플레이, 보호 필름, 반사방지 필름 등의 광학 물품을 들 수 있다. 또, 미끄러지기 어려운 관점에서 휴대전화, 스마트폰, PC 등의 하우징에도 처리할 수 있다. 본 발명의 코팅제는, 상기 물품에 지문 및 피지가 부착되는 것을 방지하고, 또한 상처방지성(내마모성)을 부여할 수 있기 때문에, 특히 휴대전화, 스마트폰, PC의 하우징 등의 발수발유층으로서 유용하다.

[0226] 또, 본 발명의 코팅제는 옥조, 세면대와 같은 위생 제품의 방오 코팅, 자동차, 전차, 항공기 등의 창유리 또는 강화유리, 헤드램프 커버 등의 방오 코팅, 외벽용 건재의 발수발유 코팅, 부엌용 건재의 기름때 방지용 코팅, 전화 박스의 방오 및 포스터 부착·낙서 방지 코팅, 미술품 등의 지문 부착 방지 부여의 코팅, 콤팩트디스크, DVD 등의 지문 부착 방지 코팅, 금형용으로 이형제 혹은 도료 첨가제, 수지 개질제, 무기질 충전제의 유동성 개질제 또는 분산성 개질제, 테이프, 필름 등의 발수발유체로서도 유용하다. 또한 미끄러지기 어려운 관점에서 건축 자재, 특히 바닥재나 벽재의 오염 방지 코팅에도 유용하다.

[0227] 본 발명에 의하면, 물품의 표면 전체 또는 일부에, 건식 방법(증착 처리) 또는 습식 방법(브러시 코팅, 디핑, 스프레이 등)에 의해, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 포함하는 코팅제를 도포, 경화하여 층을 형성함으로써, 물품의 표면을 개질 할 수 있다.

[0228] 본 발명의 코팅제의 경화물로 이루어지는 층을 갖는 물품은 표면 세정 후에도 높은 마모 내구성을 유지하는 것이다.

[0229] 본 발명의 코팅제의 경화물로 이루어지는 층을 갖는 물품에 있어서, 물품의 표면을 세정한 후에 있어서의 마모 내구 횟수가 이하에 기재된 시험 조건에서 2,500회 이상인 것이 바람직하고, 7,500회 이상인 것이 보다 바람직하다. 마모 내구성이 2,500회 미만에서는 경화 피막의 발수성의 저하나 상처의 발생이 일어나기 쉽다. 또한, 본 발명에 있어서, 물품의 표면을 세정한 후에도 마모 내구성을 상기의 값 이상으로 하기 위해서는, 본 발명의 코팅제에 사용하는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물에 있어서, (II) 성분인 상기 식 (4)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 및/또는 그 부분(가수분해) 축합물을 15질량% 이상 45질량% 이하로 함으로써 달성할 수 있다.

[0230] [마모 내구성 시험 조건]

[0231] 왕복 마모시험기를 사용한 스틸을 마모 내구성의 평가

[0232] 마찰재: 스틸울 #0000(Bonstar)

[0233] 하중: 1kgf

[0234] 왕복 거리: 40mm

[0235] 왕복 속도: 60 왕복/분

[0236] 시험환경 조건: 25℃, 상대습도 50%

[0237] 마찰 왕복 횟수 2,500회마다 마찰 마모 부분의 수접촉각을 측정하고, 수접촉각 100도 이상을 유지하는 마모 왕복 횟수를 마모 내구 횟수로 한다.

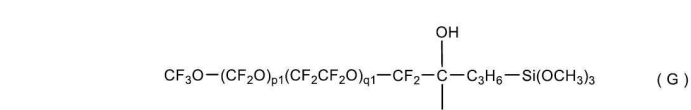
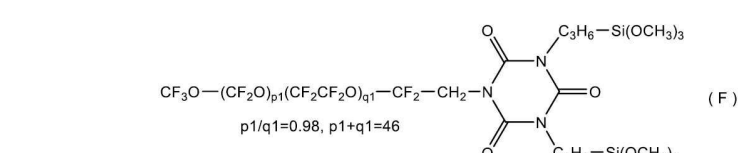
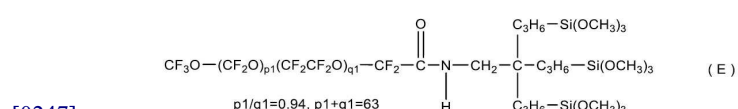
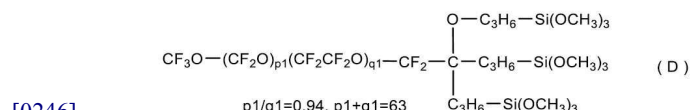
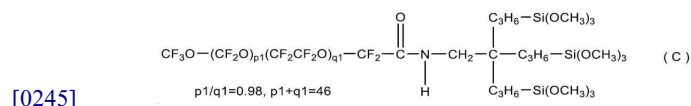
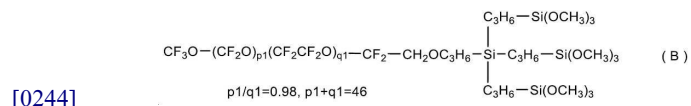
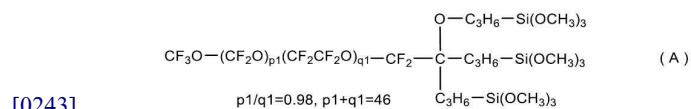
[0238] **실시예**

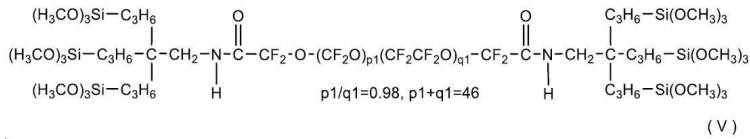
[0239] 이하, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 플루오로옥시알킬렌기 함유 폴리머 잔기 중의 각 플루오로옥시알킬렌 단위의 반복 수는 ¹⁹F-NMR로부터 산출한 수평균값이다. 또, 하기 식에 있어서, p1, q1이 붙여진 괄호 내에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있는 것이다. 또한 막 두께는 분광 엘립소미터를 사용한 분광 엘립소메트리 측정법에 의해 측정된 값이다. 또, 시험환경 조건은 25℃, 상대습도 50%이다.

[0240] [실시예 1~11, 비교예 1~13]

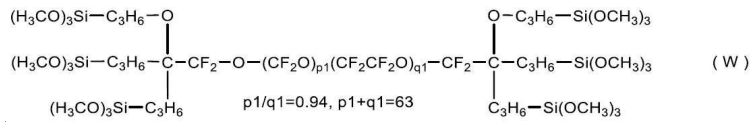
[0241] 코팅제의 조제 및 경화 피막의 형성

[0242] (I) 성분으로서 하기 식 (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M)으로 표시되는 구조의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머와,

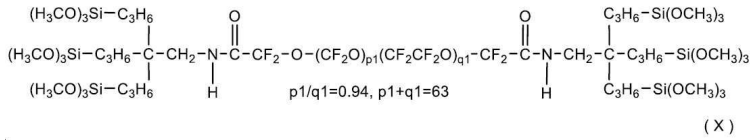




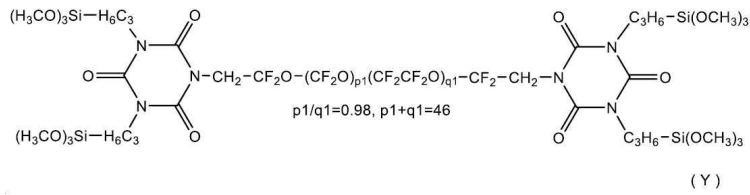
[0265]



[0266]



[0267]



[0268]

[0269]

를 표 1, 2, 3에 나타내는 비율로 혼합하여, 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 조성물을 얻었다. 이 폴리머 조성물을 농도 0.1질량%가 되도록 Novec 7200(3M사제, 에틸퍼플루오로부틸에테르)에 용해시켜 코팅제를 조제했다. 화학 강화한 알루미늄노실리케이트 유리(코닝사제 Gorilla)에, 각 코팅제를 스프레이 코팅하고, 80℃, 상대습도 80%의 분위기하에서 30분 방치 후, 25℃, 상대습도 50%의 분위기하에서 12시간 이상 경화시켜 표 4, 5, 6에 나타낸 막 두께의 경화 피막을 형성했다.

표 1

	코팅제용 조성			
	(I) 성분		(II) 성분	
	구조식	비율 (질량%)	구조식	비율 (질량%)
비교예 1-1	(A)	90	(N)	10
실시예 1-1	(A)	80	(N)	20
실시예 1-2	(A)	70	(N)	30
실시예 1-3	(A)	60	(N)	40
비교예 1-2	(A)	50	(N)	50
비교예 2-1	(B)	90	(N)	10
실시예 2-1	(B)	80	(N)	20
실시예 2-2	(B)	70	(N)	30
실시예 2-3	(B)	60	(N)	40
비교예 2-2	(B)	50	(N)	50
비교예 3-1	(C)	90	(N)	10
실시예 3-1	(C)	80	(N)	20
실시예 3-2	(C)	70	(N)	30
실시예 3-3	(C)	60	(N)	40
비교예 3-2	(C)	50	(N)	50
비교예 4-1	(D)	90	(N)	10
실시예 4-1	(D)	80	(N)	20
실시예 4-2	(D)	70	(N)	30
실시예 4-3	(D)	60	(N)	40
비교예 4-2	(D)	50	(N)	50
비교예 5-1	(E)	90	(N)	10
실시예 5-1	(E)	80	(N)	20
실시예 5-2	(E)	70	(N)	30
실시예 5-3	(E)	60	(N)	40
비교예 5-2	(E)	50	(N)	50
비교예 6-1	(F)	90	(N)	10
실시예 6-1	(F)	80	(N)	20
실시예 6-2	(F)	70	(N)	30
실시예 6-3	(F)	60	(N)	40
비교예 6-2	(F)	50	(N)	50
비교예 7-1	(G)	90	(N)	10
실시예 7-1	(G)	80	(N)	20
실시예 7-2	(G)	70	(N)	30
실시예 7-3	(G)	60	(N)	40
비교예 7-2	(G)	50	(N)	50

[0270]

표 2

	코팅제용 조성			
	(I) 성분		(II) 성분	
	구조식	비율 (질량%)	구조식	비율 (질량%)
실시예 8-1	(A)	70	(O)	30
실시예 8-2	(B)	70	(O)	30
실시예 8-3	(C)	70	(O)	30
실시예 8-4	(D)	70	(O)	30
실시예 8-5	(E)	70	(O)	30
실시예 8-6	(F)	70	(O)	30
실시예 8-7	(G)	70	(O)	30
실시예 9-1	(A)	70	(P)	30
실시예 9-2	(B)	70	(P)	30
실시예 9-3	(C)	70	(P)	30
실시예 9-4	(D)	70	(P)	30
실시예 9-5	(E)	70	(P)	30
실시예 9-6	(F)	70	(P)	30
실시예 9-7	(G)	70	(P)	30
실시예 10-1	(A)	70	(Q)	30
실시예 10-2	(B)	70	(Q)	30
실시예 10-3	(C)	70	(Q)	30
실시예 10-4	(D)	70	(Q)	30
실시예 10-5	(E)	70	(Q)	30
실시예 10-6	(F)	70	(Q)	30
실시예 10-7	(G)	70	(Q)	30
실시예 11-1	(A)	70	(R)	30
실시예 11-2	(B)	70	(R)	30
실시예 11-3	(C)	70	(R)	30
실시예 11-4	(D)	70	(R)	30
실시예 11-5	(E)	70	(R)	30
실시예 11-6	(F)	70	(R)	30
실시예 11-7	(G)	70	(R)	30
비교예 8-1	(H)	70	(N)	30
비교예 8-2	(I)	70	(O)	30
비교예 8-3	(J)	70	(P)	30
비교예 8-4	(K)	70	(Q)	30
비교예 8-5	(L)	70	(R)	30
비교예 8-6	(M)	70	(S)	30
비교예 9-1	(A)	70	(U)	30
비교예 9-2	(C)	70	(V)	30
비교예 9-3	(D)	70	(W)	30
비교예 9-4	(E)	70	(X)	30
비교예 9-5	(F)	70	(Y)	30
비교예 9-6	(G)	70	(T)	30

[0271]

표 3

	코팅제용 조성			
	(I) 성분		(II) 성분	
	구조식	비율 (질량%)	구조식	비율 (질량%)
비교예 10-1	(A)	100	-	0
비교예 10-2	(B)	100	-	0
비교예 10-3	(C)	100	-	0
비교예 10-4	(D)	100	-	0
비교예 10-5	(E)	100	-	0
비교예 10-6	(F)	100	-	0
비교예 10-7	(G)	100	-	0
비교예 11-1	(H)	100	-	0
비교예 11-2	(I)	100	-	0
비교예 11-3	(J)	100	-	0
비교예 11-4	(K)	100	-	0
비교예 11-5	(L)	100	-	0
비교예 11-6	(M)	100	-	0
비교예 12-1	-	0	(N)	100
비교예 12-2	-	0	(O)	100
비교예 12-3	-	0	(P)	100
비교예 12-4	-	0	(Q)	100
비교예 12-5	-	0	(R)	100
비교예 12-6	-	0	(S)	100
비교예 13-1	-	0	(T)	100
비교예 13-2	-	0	(U)	100
비교예 13-3	-	0	(V)	100
비교예 13-4	-	0	(W)	100
비교예 13-5	-	0	(X)	100
비교예 13-6	-	0	(Y)	100

[0272]

[0273]

[초기 발수발유성의 평가]

[0274]

상기에서 제작한 경화 피막을 형성한 유리에 대해, 접촉각계 Drop Master(교와카이멘카카쿠사제)를 사용하여, 경화 피막의 물에 대한 접촉각(발수성)을 측정했다(액적: 2 μ l, 온도: 25 $^{\circ}$ C, 상대습도: 50%). 결과(수접촉각)를 표 4, 5, 6에 나타낸다.

[0275]

실시에 1~11과, (I) 성분과 (II) 성분의 배합 비율이 본 발명의 범위에서 벗어나는 비교예 1~7과, (I) 성분 또는 (II) 성분이 본 발명의 (I) 성분, (II) 성분의 구조와 다르지만, 이것들의 배합 비율이 본 발명의 범위 내인 비교예 8, 9와, (I) 성분을 단독으로 사용한 비교예 10, 11에 대해서는 수접촉각이 112 $^{\circ}$ 이상으로 높고, 양호한 발수성을 나타냈다. 이에 반해 (II) 성분을 단독으로 사용한 비교예 12, 13에 대해서는 수접촉각이 111 $^{\circ}$ 이하이었다.

[0276]

[경화 피막 표면의 세정]

[0277]

상기에서 제작한 경화 피막을 형성한 유리에 대해, 우레탄 스폰지와 중성 세제(상품명: 마마레몬, 라이온(주)제)를 사용하여 경화 피막 표면을 습식 세정했다. 세정 후는 이온교환수를 사용하여 세제 성분을 린스하고, 표면에 남은 물방울을 건조공기를 사용하여 불어 내어 제거했다.

[0278]

[흐림도의 평가]

[0279]

상기에서 제작한 경화 피막을 형성한 유리에 대해, 흐림도를 JIS K7361에 준한 방법으로, 헤이즈 미터(NDH5000, 니혼덴쇼쿠코교제)를 사용하여 측정했다. 흐림도 0.26 미만이면 ◎(우수), 0.26 이상 0.36 미만이면 ○(양호), 0.36 이상 1.00 미만이면 △(가능), 1.00 이상이면 ×(불가)로 평가했다. 경화 피막을 형성하지 않은 무광 유리의 흐림도는 0.24이었다. 평가는 경화 피막 표면의 세정을 행하지 않은 유리(미세정)와 세정을 행한 유리(세정)에 대해 행했다. 평가 결과를 표 4, 5, 6에 나타낸다.

[0280]

미세정의 유리에서는, (I) 성분 및 (II) 성분을 단독으로 사용한 비교예 10~13에서는 흐림도가 높은 경향을 보였다. (I) 성분과 (II) 성분을 혼합한 실시에 1~11, 비교예 1~9에서는 흐림도가 낮고, (II) 성분의 비율이

높아지면 흐림도가 보다 낮아지는 경향을 보였다. 세정한 유리에서는, 실시예, 비교예 모두에서 흐림도는 대단히 낮았다.

- [0281] [내마모성의 평가]
- [0282] 스틸울 마모 내구성의 평가
- [0283] 상기에서 제작한 경화 피막을 형성한 유리에 대해, 왕복 마모시험기(Type40, 신토카가쿠제)를 사용하여, 이하의 조건에서 시험했다.
- [0284] 마찰재: 스틸울 #0000(Bonstar)
- [0285] 하중: 1kgf
- [0286] 왕복 거리: 40mm
- [0287] 왕복 속도: 60 왕복/분
- [0288] 총마찰 왕복 횟수: 15,000회
- [0289] 마찰 왕복 횟수 2,500회마다 마찰 마모 부분의 수접촉각을 상기와 동일한 방법에 의해 측정했다. 수접촉각 100° 이상을 유지하는 마모 왕복 횟수를 스틸울 마모 내구 횟수로 하여, 스틸울 마모 내구 횟수가 12,500회 이상을 ◎(우수), 7,500회 이상 12,500회 미만을 ○(양호), 2,500회 이상 7,500회 미만을 △(가능), 2,500회 미만을 ×(불가)로 평가했다. 평가는 경화 피막 표면의 세정을 행하지 않은 유리(미세정)와 세정을 행한 유리(세정)에 대해 행했다. 평가 결과를 표 4, 5, 6에 나타낸다.
- [0290] 미세정의 유리에서는, 실시예, 비교예의 모두에서 양호했다. 세정한 유리에서는, 실시예에서 양호했다.

표 4

	초기 두께 (mm)	수접촉각 (°)	호림도		스틸올 마모 내구성	
			미세정	세정	미세정	세정
비교예 1-1	15	114	△	◎	◎	×
실시예 1-1	15	113	○	◎	◎	△
실시예 1-2	15	113	◎	◎	◎	○
실시예 1-3	15	112	◎	◎	◎	△
비교예 1-2	15	112	◎	◎	◎	×
비교예 2-1	15	114	△	◎	◎	×
실시예 2-1	15	113	○	◎	◎	△
실시예 2-2	15	113	◎	◎	◎	○
실시예 2-3	15	112	◎	◎	◎	△
비교예 2-2	15	112	◎	◎	◎	×
비교예 3-1	15	114	△	◎	◎	×
실시예 3-1	15	113	○	◎	◎	△
실시예 3-2	15	113	◎	◎	◎	○
실시예 3-3	15	113	◎	◎	◎	△
비교예 3-2	15	113	◎	◎	◎	×
비교예 4-1	13	114	○	◎	◎	△
실시예 4-1	13	113	○	◎	◎	○
실시예 4-2	13	113	◎	◎	◎	◎
실시예 4-3	13	113	◎	◎	◎	○
비교예 4-2	13	113	◎	◎	◎	△
비교예 5-1	13	114	○	◎	◎	△
실시예 5-1	13	113	○	◎	◎	○
실시예 5-2	13	113	◎	◎	◎	◎
실시예 5-3	13	112	◎	◎	◎	○
비교예 5-2	13	112	◎	◎	◎	△
비교예 6-1	15	114	△	◎	◎	×
실시예 6-1	15	113	○	◎	◎	△
실시예 6-2	15	113	◎	◎	◎	○
실시예 6-3	15	112	◎	◎	◎	△
비교예 6-2	15	112	◎	◎	◎	×
비교예 7-1	15	114	△	◎	◎	×
실시예 7-1	15	113	○	◎	◎	△
실시예 7-2	15	113	◎	◎	◎	○
실시예 7-3	15	112	◎	◎	◎	△
비교예 7-2	15	112	◎	◎	◎	×

[0291]

표 5

	초기 두께 (nm)	수렴축각 (°)	호림도		스틸올 마모 내구성	
			미세경	세경	미세경	세경
실시예 8-1	15	113	○	◎	○	△
실시예 8-2	15	113	○	◎	○	△
실시예 8-3	15	113	○	◎	○	△
실시예 8-4	13	113	◎	◎	○	○
실시예 8-5	13	113	◎	◎	○	○
실시예 8-6	15	113	○	◎	○	△
실시예 8-7	15	113	○	◎	○	△
실시예 9-1	15	114	○	◎	○	△
실시예 9-2	15	114	○	◎	○	△
실시예 9-3	15	114	○	◎	○	△
실시예 9-4	13	114	◎	◎	○	○
실시예 9-5	13	114	◎	◎	○	○
실시예 9-6	15	114	○	◎	○	△
실시예 9-7	15	114	○	◎	○	△
실시예 10-1	15	114	○	◎	○	△
실시예 10-2	15	114	○	◎	○	△
실시예 10-3	15	114	○	◎	○	△
실시예 10-4	13	114	◎	◎	○	○
실시예 10-5	13	114	◎	◎	○	○
실시예 10-6	15	114	○	◎	○	△
실시예 10-7	15	114	○	◎	○	△
실시예 11-1	15	114	○	◎	△	△
실시예 11-2	15	114	○	◎	△	△
실시예 11-3	15	114	○	◎	△	△
실시예 11-4	13	114	◎	◎	○	○
실시예 11-5	13	114	◎	◎	○	○
실시예 11-6	15	114	○	◎	△	△
실시예 11-7	15	114	○	◎	△	△
비교예 8-1	15	112	○	◎	△	×
비교예 8-2	15	112	○	◎	△	×
비교예 8-3	15	112	○	◎	△	×
비교예 8-4	15	113	○	◎	△	×
비교예 8-5	15	113	○	◎	△	×
비교예 8-6	15	113	○	◎	△	×
비교예 9-1	15	112	○	◎	◎	×
비교예 9-2	15	113	○	◎	◎	×
비교예 9-3	13	112	○	◎	◎	×
비교예 9-4	13	112	○	◎	◎	×
비교예 9-5	15	112	○	◎	◎	×
비교예 9-6	15	112	○	◎	◎	×

[0292]

표 6

	초기 두께 (nm)	수접촉각 (°)	호림도		스틸올 마모 내구성	
			미세정	세정	미세정	세정
비교예 10-1	15	115	△	◎	◎	×
비교예 10-2	15	115	△	◎	◎	×
비교예 10-3	15	115	△	◎	◎	×
비교예 10-4	13	115	△	◎	◎	×
비교예 10-5	13	115	△	◎	◎	×
비교예 10-6	15	115	△	◎	◎	×
비교예 10-7	15	115	△	◎	○	×
비교예 11-1	15	116	○	◎	△	×
비교예 11-2	15	115	○	◎	△	×
비교예 11-3	15	115	○	◎	△	×
비교예 11-4	15	116	○	◎	△	×
비교예 11-5	15	116	○	◎	△	×
비교예 11-6	15	116	○	◎	△	×
비교예 12-1	15	109	△	◎	○	×
비교예 12-2	15	108	△	◎	△	×
비교예 12-3	15	108	△	◎	△	×
비교예 12-4	13	111	△	◎	○	×
비교예 12-5	15	110	△	◎	△	×
비교예 12-6	15	110	△	◎	○	×
비교예 13-1	15	110	△	◎	○	×
비교예 13-2	15	108	△	◎	○	×
비교예 13-3	15	109	△	◎	○	×
비교예 13-4	13	110	△	◎	○	×
비교예 13-5	13	110	△	◎	○	×
비교예 13-6	15	108	△	◎	○	×

[0293]

[0294]

(I) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머를 단독으로 사용한 경우, 미세정 유리의 내마모성은 양호했지만, 세정한 유리의 내마모성이 불충분했다. (II) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머를 단독으로 사용한 경우, 미세정 유리의 내마모성은 (I) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머를 단독으로 사용한 경우에 비해 뒤떨어졌고, 세정한 유리의 내마모성도 불충분했다. (I) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머와 더불어, 또한 (II) 성분의 분자 내에 플루오로옥시알킬렌기를 가지고, 이 플루오로옥시알킬렌기의 양쪽 말단에 반응성 작용기를 가지며, 극성 기를 갖지 않는 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머를 실시예에서 나타내는 비율로 사용한 경우, 세정한 유리에서도 내마모성이 양호했다.