



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월24일
(11) 등록번호 10-2367176
(24) 등록일자 2022년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 183/04 (2013.01)
C09K 3/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7034261
(22) 출원일자(국제) 2017년04월26일
심사청구일자 2020년02월20일
(85) 번역문제출일자 2018년11월26일
(65) 공개번호 10-2019-0003633
(43) 공개일자 2019년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/016589
(87) 국제공개번호 WO 2017/188332
국제공개일자 2017년11월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-091408 2016년04월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060045524 A*
JP09309889 A*
JP2010248468 A
KR1020040030640 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시킴가이사
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1고
(72) 발명자
사쿠라이 사야카
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시킴가이사 내
하나오카 히데노리
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시킴가이사 내
시마자키 야스하루
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시킴가이사 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 **피막**

(57) 요약

온수에 대한 내구성이 우수한 폴리디알킬실록산 골격을 함유하는 피막의 제공을 과제로 한다.

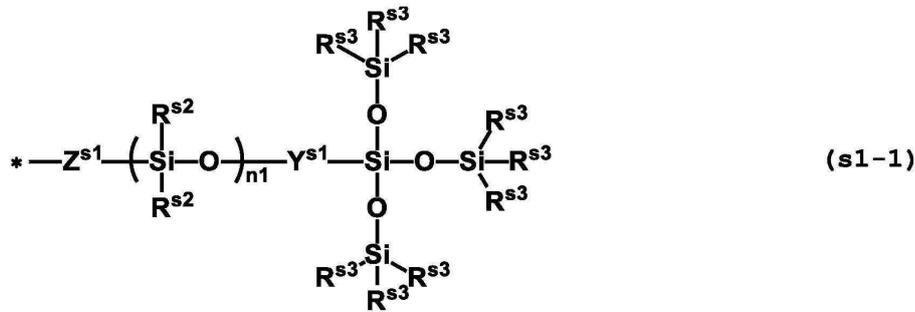
본 발명의 피막은, 폴리디알킬실록산 골격을 포함하고, 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)이, 물 기준으로, 0.93 이상, 1.38 미만이다. 당해 피막은, 물의 초기 접촉각을 θ_0 , 70°C의 이온 교환수에 24시간 침지한 후의 물의 접촉각을 θ_w 로 했을 때, 특정한 식으로 나타내어지는 접촉각 변화율(d_w)의 크기가, -10% 이상일 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

폴리디알킬실록산 골격을 포함하고, X선 광전자 분광법으로 측정된 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)이, 0.93 이상, 1.38 미만이고, 추가로 식(s1-1)로 나타내어지는 기를 포함하는 피막.



[식(s1-1) 중, R^{s2}는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{s3}은, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. Z^{s1}은, -O- 또는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 당해 2가의 탄화수소기에 포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 된다. Y^{s1}은, 단결합 또는 -Si(R^{s2})₂-L^{s1}-을 나타낸다. L^{s1}은, 2가의 탄화수소기를 나타내고, 당해 2가의 탄화수소기에 포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 된다. n1은, 1 이상의 정수를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

물의 초기 접촉각을 θ₀, 70℃의 이온 교환수에 24시간 침지한 후의 물의 접촉각을 θ_W로 했을 때, 하기 식으로 나타내어지는 접촉각 변화율(d_W)의 크기가, -10% 이상인 피막.

$$\text{접촉각 변화율}(d_{\text{W}})(\%) = (\theta_{\text{W}} - \theta_0) / \theta_0 \times 100$$

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

초기의 물의 전락각이 30° 이하인 피막.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리디알킬실록산 골격 유래의 규소 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 규소 원자 중, 70몰% 이하인 피막.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

폴리디알킬실록산 골격 유래의 규소 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 규소 원자 중, 70몰% 이하인 피막.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

트리알킬실릴기를 포함하고, 당해 트리알킬실릴기 유래의 규소 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 규소 원자 중, 5몰% 이상인 피막.

청구항 11

제 3 항에 있어서,

트리알킬실릴기를 포함하고, 당해 트리알킬실릴기 유래의 규소 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 규소 원자 중, 5몰% 이상인 피막.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 6 항에 있어서,

트리알킬실릴기를 포함하고, 당해 트리알킬실릴기 유래의 규소 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 규소 원자 중, 5몰% 이상인 피막.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

트리알킬실릴기를 포함하고, 당해 트리알킬실릴기 유래의 규소 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 규소 원자 중, 5몰% 이상인 피막.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리디알킬실록산 골격을 포함하는 피막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 각종의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 자동차 부품, 나노 임프린트 기술, 태양 전지 부재 등에 있어서, 기재의 표면에 액적이 부착됨으로써, 기재의 오염이나 부식, 게다가 이 오염이나 부식에 유래하는 성능 저하 등의 문제가 생기는 경우가 있다. 그 때문에, 이러한 분야에 있어서, 기재 표면의 발수성이 양호한

포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 된다. n1은, 1 이상의 정수를 나타낸다.]

- [0016] [5] 폴리디알킬실록산 골격 유래의 Si 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 Si 원자 중, 70몰% 이하인 [1]~[4]의 어느 것에 기재된 피막.
- [0017] [6] 트리알킬실릴기를 포함하고, 당해 트리알킬실릴기 유래의 Si 원자의 함유율이, 피막에 포함되는 Si 원자 중, 5몰% 이상인 [1]~[5]의 어느 것에 기재된 피막.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 피막은, 피막에 포함되는 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)이 소정 범위에 있기 때문에, 온수에 대한 내구성이 양호하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 피막 표면의 원자의 존재량은, X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 산출할 수 있다. 피막의 발수성이나 온수 내성은, 피막 표면의 원자의 존재비에 의해 변화한다. 예를 들면, 피막 표면의 탄소 원자의 존재비가 높아지면 발수성이 높아진다. 또한, 막 표면에 산소 원자나 규소 원자가 존재하면, 공기 중의 물 분자를 흡착함으로써, 코팅막 표면이 친수화하는 경향이 있다.
- [0020] 본 발명의 피막은, 폴리디알킬실록산 골격을 포함하는 것이고, 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)이, 0.93 이상이며, 1.00 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.05 이상, 더 바람직하게는 1.10 이상이다. 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)이 이 범위에 있을 때, 피막 표면의 폴리디알킬실록산 골격의 존재량이 적절히 조정됨으로써, 물 접촉각을 높일 수 있다. 또한 물 전락각이 작고, 접촉각 히스테리시스도 작은 표면을 얻을 수 있다. 1.38 미만이고, 1.30 이하여도 되며, 나아가서는 1.25 이하여도 된다. 피막 표면의 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)을 높임으로써 물 접촉각을 높게 할 수 있지만, 동시에 기관과 피막의 밀착성이 저하하기 때문에, 피막의 내온수성이 저하되어 버린다. 그 때문에, 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)은, 전술과 같이 적절한 범위로 조정될 필요가 있다.
- [0021] 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)은, X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 피막에 대한 물의 초기 접촉각(θ_0)은, 80° 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90° 이상, 더 바람직하게는 100° 이상이며, 140° 이하여도 되고, 나아가서는 130° 이하여도 된다.
- [0023] 상기 접촉각은, 액량 3.0 μ L의 물을 이용하여, $\theta/2$ 법에 의해 측정된 값을 의미한다.
- [0024] 본 발명의 피막에 있어서의 초기의 물의 접촉각 히스테리시스($\Delta\theta_w$)는, 10° 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8° 이하, 더 바람직하게는 5° 이하이며, 1° 이상이어도 되고, 나아가서는 3° 이상이어도 된다.
- [0025] 또한, 본 발명의 피막에 있어서의 초기의 물의 전락각(α_w)은, 30° 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25° 이하, 더 바람직하게는 20° 이하이며, 1° 이상이어도 되고, 나아가서는 5° 이상이어도 된다.
- [0026] 상기 물의 접촉각 히스테리시스($\Delta\theta_w$) 및 전락각(α_w)은, 액량 6.0 μ L의 물을 이용하여, 활락법(滑落法)에 의해 측정할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 초기란, 피막에 처리를 실시하기 전의 상태를 의미하는 것으로 한다.
- [0027] 상기 피막을 70℃의 이온 교환수에 24시간 침지한 후의 접촉각을 θ_w 로 했을 때, 하기 식으로 나타내어지는 접촉각 변화율(d_w)은, -10% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -5% 이상, 더 바람직하게는 -3% 이상이며, 0%인 것이 바람직하지만, -0.1% 이하, 나아가서는 -0.5% 이하인 것도 허용된다.
- [0028] 접촉각 변화율(d_w)(%)= $(\theta_w - \theta_0) / \theta_0 \times 100$
- [0029] 본 발명의 피막은, 폴리실록산 골격을 포함하고, 특히, 폴리디알킬실록산 골격을 포함한다. 폴리실록산 골격이란, 규소 원자와 산소 원자가 번갈아 나열되고, 산소 원자를 개재하여 규소 원자가 3차원적으로 이어진 골격을 의미하며, 폴리디알킬실록산 골격이란, 알킬기가 2개 결합하고 있는 규소 원자와, 산소 원자가 번갈아 나열된 골격을 의미한다. 폴리실록산 골격(특히, 폴리디알킬실록산 골격)을 포함함으로써, 피막의 화학적·물리적 내구성이나, 투명성이 향상한다.

[0030] 상기 폴리디알킬실록산 골격으로서는, 폴리디메틸실록산 골격, 폴리디에틸실록산 골격을 들 수 있고, 폴리디메틸실록산 골격이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 피막에 있어서, 디알킬실록산 골격에 유래하는 Si 원자는, 피막에 포함되는 규소 원자의 합계 중, 10 몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15몰% 이상, 더 바람직하게는 20몰% 이상이며, 70몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60몰% 이하, 더 바람직하게는 55몰% 이하이다.

[0032] 피막에 포함되는 Si 원자의 합계 중의 디알킬실록산 골격 유래의 Si 원자의 비율(몰 기준)은, ²⁹Si-NMR에 의해 측정할 수 있다.

[0033] 본 발명의 피막은, 폴리실록산 골격으로 구성되는 것이 바람직하고, 2가의 탄화수소기가 규소 원자간에 개입한 구조를 가지고 있어도 된다.

[0034] 또한, 본 발명의 피막은 트리알킬실릴기를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 피막에 있어서, 트리알킬실릴기에 유래하는 Si 원자는, 피막에 포함되는 규소 원자의 합계 중, 3몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5몰% 이상, 더 바람직하게는 6.5몰% 이상이며, 20몰% 이하여도 되고, 나아가서는 15몰% 이하여도 된다.

[0035] 피막에 포함되는 Si 원자의 합계 중의 트리알킬실릴기 유래의 Si 원자의 비율(몰 기준)은, ²⁹Si-NMR에 의해 측정할 수 있다.

[0036] 상기 트리알킬실릴기는, 본 발명의 피막에 있어서, 트리알킬실릴 함유기가 분자쇄의 말단에 결합한 1가의 기(이하, 「트리알킬실릴 함유 분자쇄」라고 하는 경우가 있음)로서 포함되는 것이 바람직하다. 피막 중에 트리알킬실릴기 함유 분자쇄가 존재함으로써, 피막의 발수성이 향상되기 쉬워짐과 함께, 화학적·물리적 내구성이 높아져, 온수에 대한 내구성도 향상되기 쉬워진다. 트리알킬실릴 함유기의 알킬기가 플루오로알킬기로 치환되어 있는 경우에 있어서도, 마찬가지로 당해 피막 계면(표면)의 발수성을 향상시킬 수 있다.

[0037] 온수에 대한 내구성을 보다 향상시킬 수 있다는 점에서, 상기 트리알킬실릴 함유기는, 적어도 1개의 트리알킬실릴기를 포함하는 기이고, 바람직하게는 2개 이상, 더 바람직하게는 3개의 트리알킬실릴기를 포함한다.

[0038] 상기 트리알킬실릴 함유기는, 식(s1)로 나타내어지는 기인 것이 바람직하다.

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] [식(s1) 중, R^{s1}은 탄화수소기 또는 트리알킬실릴옥시기를 나타내고, 당해 탄화수소기 또는 트리알킬실릴옥시기에 포함되는 수소 원자는, 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 단, R^{s1}이 모두 탄화수소기인 경우, R^{s1}은 알킬기이다. *은 결합손을 나타낸다.]

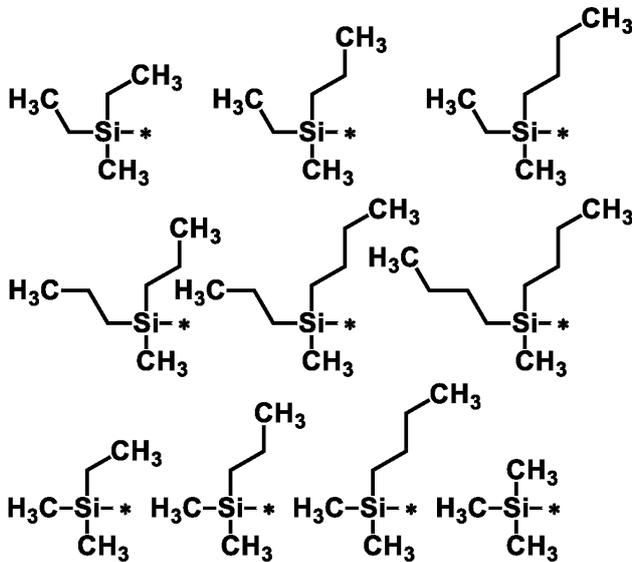
[0042] R^{s1}로 나타내어지는 탄화수소기의 탄소수는 1~4인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3, 더 바람직하게는 1~2이다. R^{s1}이 모두 탄화수소기인 경우, 3개의 R^{s1}의 합계의 탄소수는 9 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 이하, 더 바람직하게는 4 이하이다.

[0043] R^{s1}로 나타내어지는 탄화수소기로서는, 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다. 당해 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있다. 복수의 R^{s1}은 동일해도 상이해도 되고, 동일한 것이 바람직하다. 3개의 R^{s1} 중 적어도 1개가 메틸기인 것이 바람직하고, 적어도 2개가 메틸기인 것이 보다 바람직하며, 3개의 R^{s1} 모두가 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0044] 또한, R^{s1}로 나타내어지는 트리알킬실릴기 및 트리알킬실릴옥시기에 포함되는 수소 원자는, 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 불소 원자의 치환수로서는, 탄소 원자의 수를 A로 했을 때, 1 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 이상이며, 2×A+1 이하가 바람직하다. 또한, 알킬기에 포함되는 수소 원자가 불소 원자로 치환되는 경우, 치환되는 알킬기의 수는, 규소 원자 1개당 1~3이 되는 범위에서 적절히 선택할 수 있다.

[0045] R^{s1}이 모두 탄화수소기(알킬기)인 기(트리알킬실릴기)로서는, 구체적으로는, 하기 식으로 나타내어지는 기 등을 들 수 있다. 식 중, *은 결합손을 나타낸다.

[0046] [화학식 3]

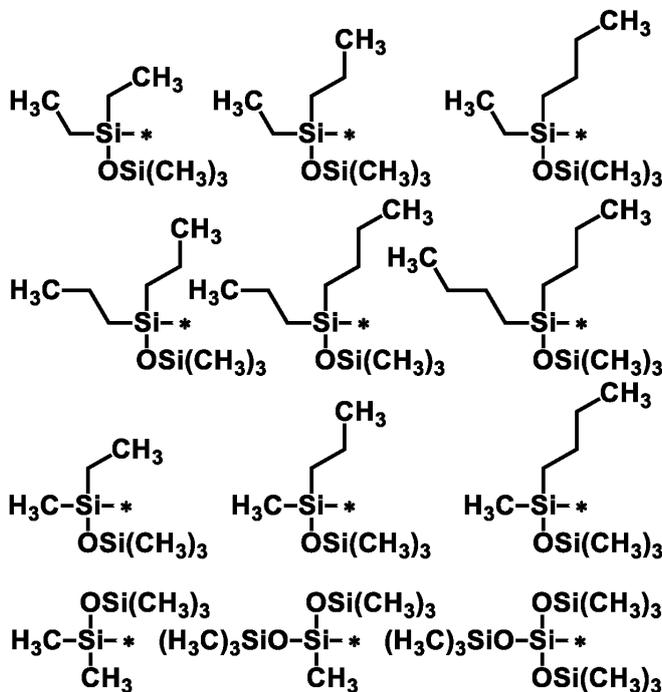


[0047]

[0048] R^{s1}로 나타내어지는 트리알킬실릴옥시기로서는, R^{s1}이 모두 탄화수소기(알킬기)인 기(트리알킬실릴기)의 규소 원자에 -O-가 결합하고 있는 기를 들 수 있다.

[0049] R^{s1}의 적어도 1개가 트리알킬실릴옥시기인 기로서는, 하기 식으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

[0050] [화학식 4]



[0051]

[0052] 트리알킬실릴기 함유 분자쇄에 있어서, 트리알킬실릴기는, 분자쇄의 말단(자유단측), 특히 분자쇄의 주쇄(최장 직쇄)의 말단(자유단측)에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0053] 트리알킬실릴기 함유 분자쇄는, 직쇄상 또는 분기쇄상인 것이 바람직하고, 직쇄상인 것이 바람직하다. 상기 분자쇄는, 디알킬실록산쇄를 포함하는 것이 바람직하고, 직쇄상 디알킬실록산쇄를 포함하는 것이 바람직하다. 또한 상기 분자쇄는, 2개의 탄화수소기를 포함하고 있어도 된다. 분자쇄의 일부가 2개의 탄화수소기라도 잔부가

디아킬실록산쇄이기 때문에, 얻어지는 피막의 화학적·물리적 내구성이 양호하다.

[0054] 상기 분자쇄는, 식(s2)로 나타내어지는 기인 것이 바람직하다.

[0055] [화학식 5]



[0057] [식(s2) 중, R^{s2}는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. Z^{s1}은, -O- 또는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 당해 2가의 탄화수소기에 포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 된다. Y^{s1}은, 단결합 또는 -Si(R^{s2})₂-L^{s1}-을 나타낸다. L^{s1}은, 2가의 탄화수소기를 나타내고, 당해 2가의 탄화수소기에 포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 된다. 좌측의 *은, 규소 원자와의 결합손을 나타내고, 우측의 *은 트리알킬실릴 함유기와 결합손을 나타낸다. n1은, 1 이상의 정수를 나타낸다.]

[0058] 상기 R^{s2}로 나타내어지는 알킬기의 탄소수는, 1~4인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3, 더 바람직하게는 1~2이다. R^{s2}로 나타내어지는 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하며, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0059] n1은, 1~100인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~80, 더 바람직하게는 1~50, 특히 바람직하게는 1~30이다.

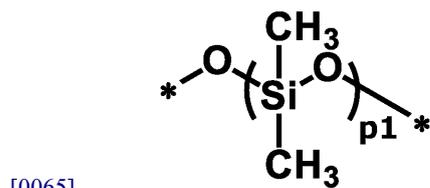
[0060] Z^{s1} 또는 L^{s1}로 나타내어지는 2가의 탄화수소기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~6, 더 바람직하게는 1~4이다. 상기 2가의 탄화수소기는 쇄상인 것이 바람직하고, 쇄상의 경우, 직쇄상, 분기쇄상의 어느 것이어도 된다. 또한, 상기 2가의 탄화수소기는, 2가의 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 알칸디일기인 것이 바람직하다. 2가의 탄화수소기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있다.

[0061] 또한, 상기 2가의 탄화수소기에 포함되는 일부의 -CH₂-는 -O-로 치환되어 있어도 된다. 이 경우 연속하는 2개의 -CH₂-가 동시에 -O-로 치환되는 경우는 없고, Si 원자에 인접하는 -CH₂-가 -O-로 치환되는 경우는 없다. 2개 이상의 -CH₂-가 -O-로 치환되어 있는 경우, -O-와 -O-의 사이의 탄소 원자수는 2~4인 것이 바람직하고, 2~3인 것이 더 바람직하다. 2가의 탄화수소기의 일부가 -O-로 치환된 기로서는, 구체적으로는, (폴리)에틸렌글리콜 단위를 가지는 기, (폴리)프로필렌글리콜 단위를 가지는 기 등을 예시할 수 있다.

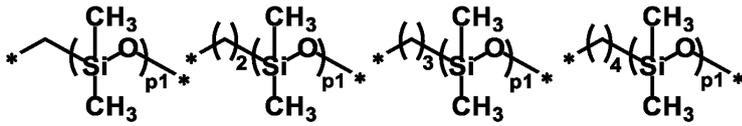
[0062] 상기 식(s2)에 있어서, Z^{s1}이 -O-이고, Y^{s1}이 단결합인 것, 즉 상기 분자쇄는 디알킬실릴옥시기의 반복만으로 이루어지는 것이 바람직하다. 디알킬실록산쇄가 디알킬실릴옥시기의 반복만으로 이루어지는 경우, 얻어지는 피막의 화학적·물리적 내구성이 양호하다.

[0063] 트리알킬실릴기 함유 분자쇄에 포함되는 분자쇄로서는, 하기 식으로 나타내어지는 분자쇄를 들 수 있다. 식 중, p1은 1~30의 정수를 나타내고, *은, 폴리실록산 골격을 형성하는 규소 원자 또는 트리알킬실릴기에 결합하는 결합손을 나타내는 것으로 한다.

[0064] [화학식 6]

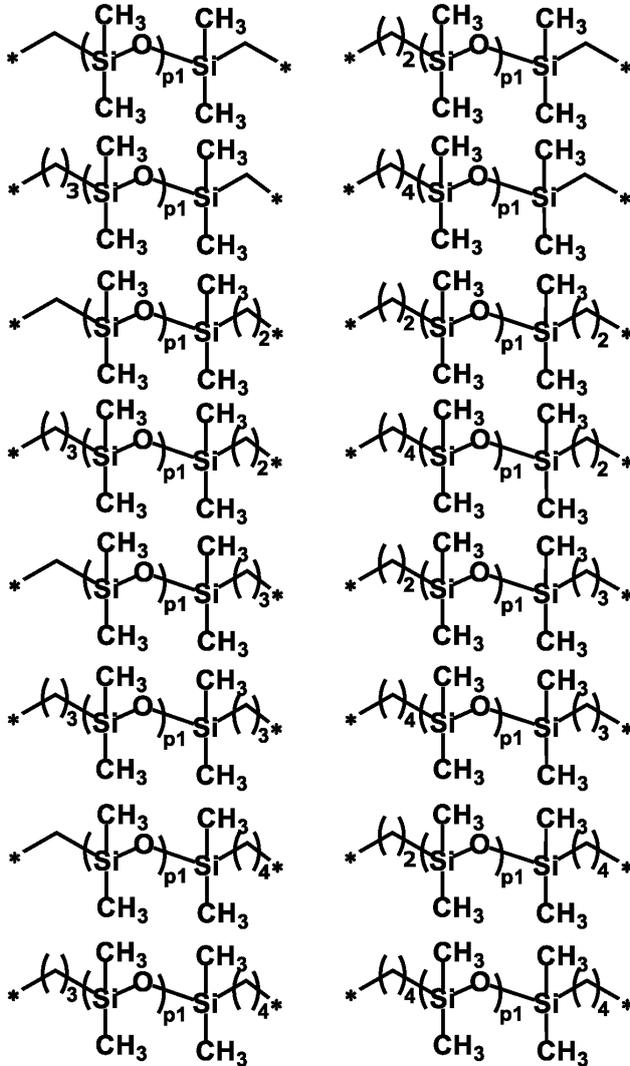


[0066] [화학식 7]



[0067]

[0068] [화학식 8]



[0069]

[0070] 또한, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄를 구성하는 원자의 합계수는 24 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 이상, 더 바람직하게는 50 이상이며, 1200 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 700 이하, 더 바람직하게 250 이하이다.

[0071] 트리알킬실릴기 함유 분자쇄는, 하기 식(s1)로 나타내어지는 기인 것이 바람직하다.

[0072] [화학식 9]

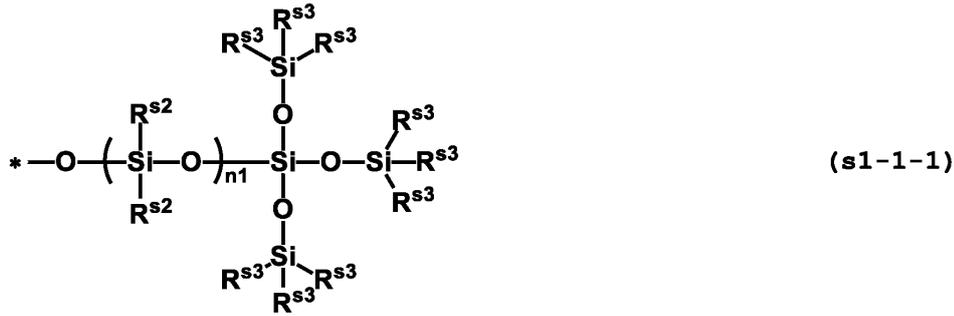
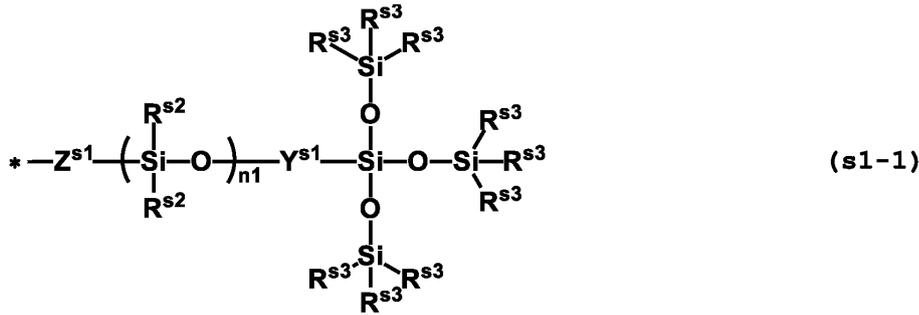


[0073]

[0074] [식(s1) 중, R^{s1}, R^{s2}, Z^{s1}, Y^{s1}, n1은, 상기와 동의(同義)이다. *은, 규소 원자와의 결합손을 나타낸다.]

[0075] 트리알킬실릴기 함유 분자쇄는, 하기 식(s1-1)로 나타내어지는 기인 것이 보다 바람직하고, 하기 식(s1-1-1)로 나타내어지는 기인 것이 더 바람직하다.

[0076] [화학식 10]

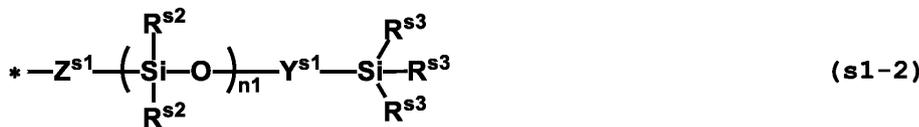


[0077]

[0078] [식(s1-1) 및 (s1-1-1) 중, R^{s2}, Y^{s1}, Z^{s1}, n1은 상기와 동의이다. R^{s3}은, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. *은 규소 원자와의 결합순을 나타낸다.]

[0079] 또한, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄는, 하기 식(s1-2)로 나타내어지는 기인 것도 바람직하고, 하기 식(s1-2-1)로 나타내어지는 기인 것이 더 바람직하다.

[0080] [화학식 11]



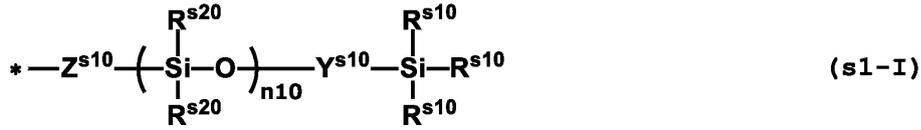
[0081]

[0082] [식(s1-2) 및 식(s1-2-1) 중, R^{s2}, R^{s3}, Y^{s1}, Z^{s1}, n1은 상기와 동의이다. *은, 규소 원자와의 결합순을 나타낸다.]

[0083] R^{s3}으로 나타내어지는 알킬기로서는, R^{s1}로 나타내어지는 탄화수소기로서 예시한 알킬기와 마찬가지로의 기를 들 수 있고, 당해 알킬기의 탄소수는 1~3인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1~2이다. 또한, *-Si(R^{s3})₃에 포함되는 R^{s3}의 합계의 탄소수는 9 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 이하, 더 바람직하게는 4 이하이다. 또한, *-Si(R^{s3})₃에 포함되는 R^{s3} 중, 적어도 1개가 메틸기인 것이 바람직하고, 2개 이상의 R^{s3}이 메틸기인 것이 바람직하며, 3개의 R^{s3} 모두가 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0084] 트리알킬실릴기 함유 분자쇄로서는 식(s1-1)로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

[0085] [화학식 12]



[0086]

표 1

	Z ^{s10}	R ^{s20}	n ₁₀	Y ^{s10}	R ^{s10}
(s1-I-1)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-2)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-3)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-4)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-5)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-6)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-7)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-8)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-9)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-10)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-11)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-12)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-13)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-14)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-15)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-16)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-17)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-18)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-19)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-20)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-21)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-22)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-23)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-24)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s1-I-25)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

[0087]

표 2

	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(s1-I-26)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(s1-I-27)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-28)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-29)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s1-I-30)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s1-I-31)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(s1-I-32)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-33)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-34)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s1-I-35)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s1-I-36)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(s1-I-37)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-38)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-39)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s1-I-40)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s1-I-41)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(s1-I-42)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-43)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-44)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s1-I-45)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s1-I-46)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(s1-I-47)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-48)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s1-I-49)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s1-I-50)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

[0088]

[0089]

트리알킬실릴 함유 분자쇄는, 피막에 포함되는 규소 원자(중심 규소 원자)에 결합하고 있으면 된다. 1개의 중심 규소 원자에 결합하는 트리알킬실릴기 함유 분자쇄의 개수는 1~3인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~2이며, 특히 바람직하게는 1이다.

[0090]

본 발명의 피막에 있어서, 트리알킬실릴 함유 분자쇄는, 식 (IA)로 나타내어지는 구조(이하, 「구조 (A)」라고 하는 경우가 있음)의 일부로서 포함된다.

[0091]

[화학식 13]



[0092]

[0093]

[식 (IA) 중, R^a는 트리알킬실릴기 함유 분자쇄를 나타내고, Z^{a1}은, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄, 실록산 골격 함유기, 탄화수소쇄 함유기 또는 -O-기를 나타낸다.]

[0094]

상기 실록산 골격 함유기는, 실록산 단위(Si-O-)를 함유하고, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄를 구성하는 원자수보다 적은 수의 원자로 구성되는 것이면 된다. 이에 의해, 실록산 골격 함유기는, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄보다 길이가 짧거나, 입체적인 퍼짐(부피 크기)이 작은 기가 된다. 실록산 골격 함유기에는, 2개의 탄화수소기가 포함되어 있어도 된다.

[0095]

상기 실록산 골격 함유기는, 하기 식(s2)로 나타내어지는 기인 것이 바람직하다.

[0096] [화학식 14]



[0097]

[0098] [식(s2) 중, R^{s2}는 상기와 동의이다. R^{s5}는, 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내고, 당해 탄화수소기에 포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 되며, 당해 탄화수소기에 포함되는 수소 원자는, 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. Z^{s2}는, -O- 또는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 당해 2가의 탄화수소기에 포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 된다. Y^{s2}는, 단결합 또는 -Si(R^{s2})₂-L^{s2}-를 나타낸다. L^{s2}는, 2가의 탄화수소기를 나타내고, 당해 2가의 탄화수소기에 포함되는 -CH₂-는, -O-로 치환되어 있어도 된다. n₂는, 0~5의 정수를 나타낸다. *은, 규소 원자와의 결합손을 나타낸다.]

[0099] R^{s5}로 나타내어지는 탄화수소기로서는, R^{s1}로 나타내어지는 탄화수소기와 마찬가지로의 기를 들 수 있고, 지방족 탄화수소기가 바람직하며, 알킬기가 보다 바람직하다. 탄소수는 1~4인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3, 더 바람직하게는 1~2이다.

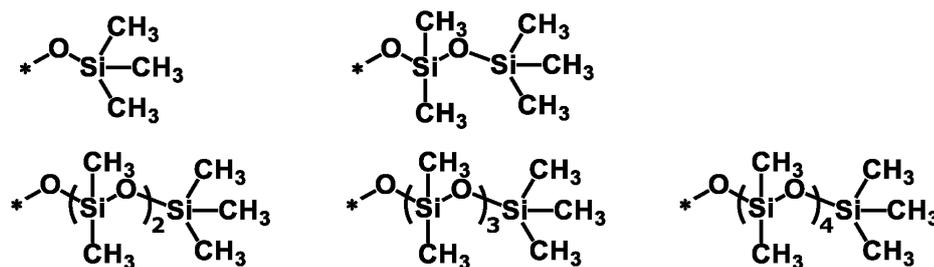
[0100] Z^{s2} 또는 L^{s2}로 나타내어지는 2가의 탄화수소기로서는, Z^{s1}로 나타내어지는 2가의 탄화수소기와 마찬가지로의 기를 들 수 있고, 탄소수는 1~10인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1~6, 더 바람직하게는 1~4이다. 또한, Z^{s2} 또는 L^{s2}로 나타내어지는 2가의 탄화수소기는, 2가의 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알칸디일기인 것이 더 바람직하다.

[0101] n₂는, 1~5인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3이다.

[0102] 실록산 골격 함유기의 원자수의 합계는 100 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 30 이하이며, 10 이상인 것이 바람직하다. 또한, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄와 실록산 골격 함유기의 원자수의 차는, 10 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 이상이며, 1000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 이하, 더 바람직하게는 200 이하이다.

[0103] 실록산 골격 함유기로서는, 구체적으로는, 하기 식으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

[0104] [화학식 15]



[0105]

[0106] 상기 탄화수소쇄 함유기는, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄의 분자쇄를 구성하는 원자수보다 탄화수소쇄 부분의 탄소수가 적은 것이면 된다. 또한, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄의 최장 직쇄를 구성하는 원자수보다, 탄화수소쇄의 최장 직쇄의 탄소수가 적은 것이 바람직하다.

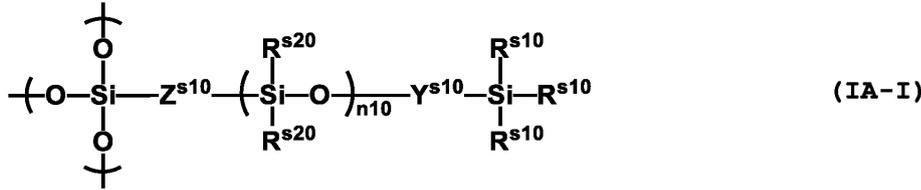
[0107] 탄화수소쇄 함유기는, 탄화수소기(탄화수소쇄)만으로 구성되어 있어도 되고, 탄화수소쇄에 포함되는 -CH₂-는 -O-로 치환되어 있어도 되며, 탄화수소기(탄화수소쇄)만으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 단, Si 원자에 인접하는 -CH₂-는 -O-로 치환되는 경우는 없고, 또한 연속하는 2개의 -CH₂-가 동시에 -O-로 치환되는 경우도 없다.

[0108] 또한, 탄화수소쇄 부분의 탄소수란, 산소 비치환형의 탄화수소쇄 함유기에서는 탄화수소기(탄화수소쇄)를 구성하는 탄소 원자의 수를 의미하고, 산소 치환형의 탄화수소쇄 함유기에서는, -O-를 -CH₂-로 대체하여 계산한 탄소 원자의 수를 의미하는 것으로 한다. 이하, 특별히 언급하지 않는 한, 산소 비치환형의 탄화수소쇄 함유기

[0119] [식(IA-2) 및 식(IA-2-1) 중 Z^{s1} , Y^{s1} , R^{s2} , R^{s3} , $n1$ 은, 각각 상기와 동의이다.]

[0120] 구조 (A)로서는, 식(IA-I)로 나타내어지는 구조를 들 수 있다.

[0121] [화학식 18]



[0122]

표 3

	Z^{s10}	R^{s20}	$n10$	Y^{s10}	R^{s10}
(IA-I-1)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-2)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-3)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-4)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-5)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-6)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-7)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-8)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-9)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-10)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-11)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-12)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-13)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-14)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-15)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-16)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-17)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-18)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-19)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-20)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-21)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-22)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-23)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-24)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(IA-I-25)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

[0123]

표 4

	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(IA-I-26)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(IA-I-27)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-28)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-29)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(IA-I-30)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(IA-I-31)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(IA-I-32)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-33)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-34)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(IA-I-35)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(IA-I-36)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(IA-I-37)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-38)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-39)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(IA-I-40)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(IA-I-41)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(IA-I-42)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-43)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-44)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(IA-I-45)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(IA-I-46)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(IA-I-47)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-48)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(IA-I-49)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(IA-I-50)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

[0124]

[0125] 본 발명의 피막은, 금속 알콕시드를 형성할 수 있는 3가 또는 4가의 금속 원자로부터 선택되는 금속 원자와, 당해 금속 원자에 결합하는 기로서, 상기 트리알킬실릴기 함유 분자쇄를 구성하는 원자수보다 적은 원자수의 기로 구성되는 구조 (B)를 더 가지고 있는 것이 바람직하다. 특히, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄가 결합하는 규소 원자와는 상이한 규소 원자(제 2 규소 원자) 또는 금속 원자에 상기 트리알킬실릴기 함유 분자쇄를 구성하는 원자수보다 적은 원자수의 기가 결합하면, 이들 기가 결합한 규소 원자(제 2 규소 원자)나 금속 원자도 또한 스페이서로서 작용하여, 피막의 발수성이 향상되기 쉬워진다.

[0126] 상기 구조 (B)는, 식(IIb)로 나타내어지는 구조인 것이 바람직하다.

[0127] [화학식 19]



[0128]

[0129] [식(IIb) 중, M은 금속 알콕시드를 형성할 수 있는 3가 또는 4가의 금속 원자를 나타낸다. R^{b2}는, 실록산 골격 함유기, 탄화수소쇄 함유기, 히드록시기 또는 -O-기를 나타낸다. k는, M의 가수에 따라 1 또는 2의 정수를 나타낸다.]

[0130] M은, 알콕시기와 결합하여 금속 알콕시드를 형성할 수 있는 금속 원자이고, 당해 금속 원자에는, Si, Ge 등의 반금속도 포함된다. M으로서, Al, Fe, In 등의 3가 금속; Hf, Si, Ti, Sn, Zr 등의 4가 금속; 등을 들 수 있고, 바람직하게는 Al 등의 3가 금속; Si, Ti, Sn, Zr 등의 4가 금속;이며, 보다 바람직하게는 Al, Si, Ti, Zr이고, 특히 바람직하게는 Si이다. 이러한 금속의 알콕시드는 액상화가 용이하고, 본 발명의 피막 중, 상기

구조 (B)의 분포의 균일성을 높이는 것이 용이하다. 또한, M이 3가 금속인 경우, k는 1을 나타내고, M이 4가 금속인 경우, k는 2를 나타낸다.

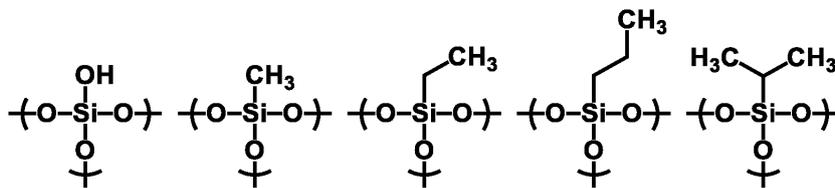
[0131] R^{b2}로 나타내어지는 실록산 골격 함유기 및 탄화수소쇄 함유기의 원자수는, 상기 트리알킬실릴기 함유 분자쇄의 원자수보다 적은 것이 바람직하다. 이에 의해, 구조 (B)가 피막에 있어서 스페이서로서 작용하는 것이 용이해진다.

[0132] R^{b2}로 나타내어지는 실록산 골격 함유기, 및 탄화수소쇄 함유기로서는, Z^{a1}로 나타내어지는 실록산 골격 함유기, 및 탄화수소쇄 함유기와 각각 마찬가지로 기를 들 수 있다.

[0133] R^{b2}는, 실록산 골격 함유기, 히드록시기 또는 -O-기인 것이 바람직하고, 히드록시기 또는 -O-기인 것이 보다 바람직하다.

[0134] 구조 (B)로서는, M이 규소 원자인 경우, 하기 식으로 나타내어지는 구조를 들 수 있다.

[0135] [화학식 20]



[0136] 본 발명의 피막에 있어서, 구조 (B)와 구조 (A)의 존재비(구조 (B)/구조 (A))는, 몰 기준으로, 1/50 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1/1 이상, 더 바람직하게는 2/1 이상이며, 100/1 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75/1 이하, 더 바람직하게는 50/1 이하, 한층 더 바람직하게는 30/1 이하이다.

[0138] 본 발명의 피막은, 유기 규소 화합물 (a) 및 금속 화합물 (b)를 혼합하고, 필요에 따라 용제 (c)로 희석하여, 유기 규소 화합물 (a)와, 금속 화합물 (b)와, 임의로 용제 (c)를 포함하는 조성물을 조제하고, 이 조성물을 공기 중에서 기재와 접촉시키면 된다. 이에 의해, 유기 규소 화합물 (a), 금속 화합물 (b)에 포함되는 메톡시기나 가수분해성기가 가수분해·중축합되고, 골격 상의 규소 원자에 트리알킬실릴기 함유 분자쇄가 결합한 실록산 골격이 형성된다.

[0139] 상기 조성물은, 상기 성분을 포함하는 것이기 때문에, 종래부터 알려진 발수 처리제와 달리 잉여분을 닦아낼 필요가 없어, 간편하게 사용 가능하다.

[0140] 상기 유기 규소 화합물 (a)는, 1분자 중에, 중심 규소 원자에 결합하고 있는 적어도 1개의 트리알킬실릴기 함유 분자쇄와, 중심 규소 원자에 결합하고 있는 적어도 1개의 메톡시기를 가진다. 중심 규소 원자에 적어도 1개의 메톡시기가 포함됨으로써, 유기 규소 화합물 (a) 및 금속 화합물 (b)의 공기수분해·공축합이 촉진된다. 그리고 유기 규소 화합물 (a)의 폴리디메틸실록산쇄와 유기 규소 화합물 (a) 및 금속 화합물 (b)의 공기수분해·공축합 부분의 상용성의 차이로부터, 상대적으로 피막 표면의 탄소 원자의 존재비가 높아짐으로써, 얻어지는 피막의 탄소 원자와 규소 원자의 비율(C/Si)이 높아지기 쉬워진다고 생각할 수 있다. 유기 규소 화합물 (a)로서는, 1개의 트리알킬실릴기 함유 분자쇄와, 3개의 메톡시기가 중심 규소 원자에 결합하고 있는 화합물; 1개의 트리알킬실릴기 함유 분자쇄와, 1개의 실록산 골격 함유기와, 2개의 메톡시기가 중심 규소 원자에 결합하고 있는 화합물; 1개의 트리알킬실릴기 함유 분자쇄와, 1개의 탄화수소쇄 함유기와, 2개의 메톡시기가 중심 규소 원자에 결합하고 있는 화합물; 등을 들 수 있다.

[0141] 구체적으로는, 유기 규소 화합물 (a)는, 하기 식(I)로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0142] [화학식 21]



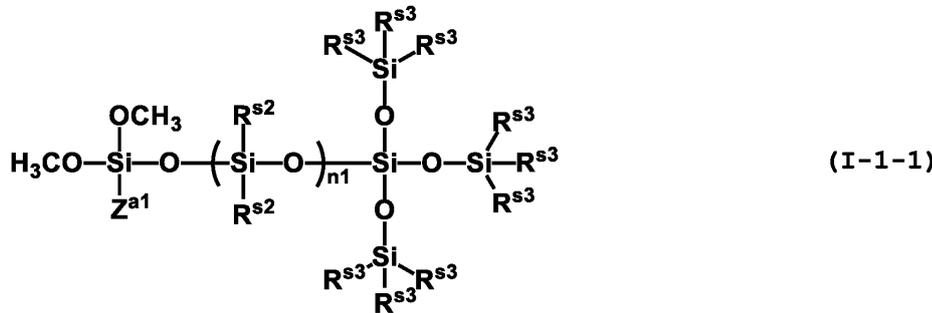
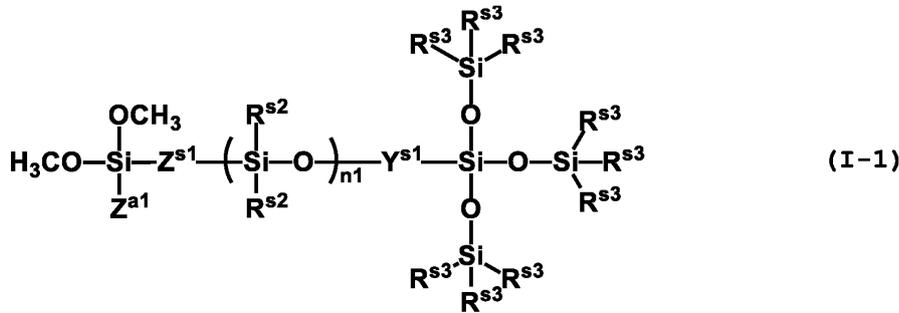
[0143] [0144] [식(I) 중, R^a는 트리알킬실릴기 함유 분자쇄를 나타내고, Z^{a1}은, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄, 탄화수소쇄 함

유기, 실록산 골격 함유기 또는 메톡시기를 나타낸다.]

[0145] 유기 규소 화합물 (a)에 있어서, 중심 규소 원자에 결합하는 메톡시기의 개수는, 2~3인 것이 바람직하다.

[0146] 유기 규소 화합물 (a)는, 하기 식(I-1)로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하고, 식(I-1-1)로 나타내어지는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0147] [화학식 22]

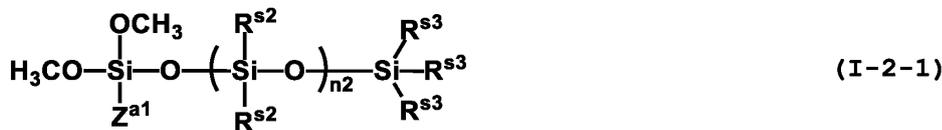
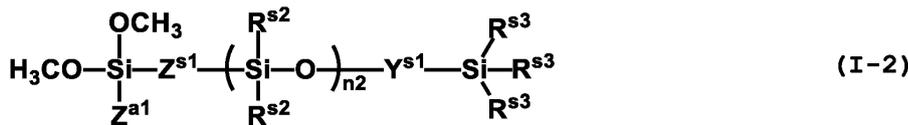


[0148]

[식(I-1) 및 (I-1-1) 중 $Z^{\text{a}1}$, $Z^{\text{s}1}$, $Y^{\text{s}1}$, $R^{\text{s}2}$, $R^{\text{s}3}$, $n1$ 은, 각각 상기와 동의이다.]

[0150] 또한 유기 규소 화합물 (a)는, 식(I-2)로 나타내어지는 화합물이어도 되고, 바람직하게는 식(I-2-1)로 나타내어지는 화합물이어도 된다.

[0151] [화학식 23]

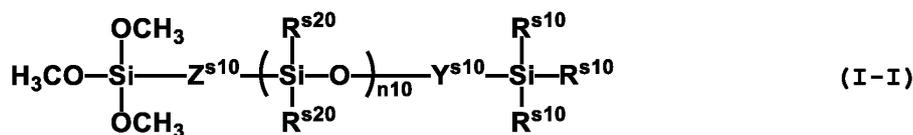


[0152]

[식(I-2) 및 식(I-2-1) 중 $Z^{\text{a}1}$, $Z^{\text{s}1}$, $Y^{\text{s}1}$, $R^{\text{s}2}$, $R^{\text{s}3}$, $n2$ 는, 각각 상기와 동의이다.]

[0154] 유기 규소 화합물 (a)로서는, 구체적으로는, 식(I-I)로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

[0155] [화학식 24]



[0156]

표 5

	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(I-I-1)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-2)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-3)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-4)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-5)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-6)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-7)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-8)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-9)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-10)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-11)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-12)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-13)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-14)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-15)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-16)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-17)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-18)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-19)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-20)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-21)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-22)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-23)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-24)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(I-I-25)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

[0157]

표 6

	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(I-I-26)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(I-I-27)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-28)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-29)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(I-I-30)	*-O-*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(I-I-31)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(I-I-32)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-33)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-34)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(I-I-35)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(I-I-36)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(I-I-37)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-38)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-39)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(I-I-40)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(I-I-41)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(I-I-42)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-43)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-44)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(I-I-45)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(I-I-46)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	-	CH ₃ -*
(I-I-47)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-48)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(I-I-49)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(I-I-50)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~30	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

[0158]

[0159] 유기 규소 화합물 (a)의 합성 방법의 예로서는, 다음과 같은 방법을 들 수 있다. 제 1 방법으로서, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄와 할로겐 원자(바람직하게는 염소 원자)가 결합한 화합물과, 규소 원자에 메톡시기가 3개 이상(특히 4개) 결합한 화합물을 반응시킴으로써, 제조할 수 있다.

[0160] 제 2 합성 방법으로서, 디알킬실록산쇄의 양 말단에 할로겐 원자가 결합한 화합물(이하, 「디할로겐화 디알킬실록산」)과, 트리스(트리알킬실릴옥시)실릴기와, M¹O-기(M¹은, 알칼리 금속을 나타냄)가 결합한 화합물(이하, 「알칼리 금속 실릴옥사이드」) 및 규소 원자에 메톡시기가 적어도 3개와 알콕시기 1개 결합한 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 이러한 화합물의 반응 순서는 한정되지 않지만, 먼저 디할로겐화 디알킬실록산과 알칼리 금속 실릴옥사이드를 반응시키고, 이어서, 규소 원자에 메톡시기가 적어도 3개와 알콕시기 1개 결합한 화합물을 반응시키는 것이 바람직하다.

[0161] 상기 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 염소 원자가 바람직하다. 또한, 상기 알칼리 금속으로서 리튬이 바람직하다.

[0162] 알칼리 금속 실릴옥사이드는, 예를 들면, 트리스(트리알킬실릴옥시)실릴기와 히드록시기가 결합한 화합물에, 알킬알칼리 금속을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 유기 알칼리 금속 화합물로서는, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬 등의 알킬리튬을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 n-부틸리튬이다.

[0163] 또한, 제 3 합성 방법으로서, 유기 규소 화합물 (a)는, 예를 들면, 알칼리 금속 실릴옥사이드 및 환상(環狀) 디메틸실록산을 반응시키고, 이어서, 규소 원자에 메톡시기가 3개와 할로겐 원자(특히, 염소 원자)가 1개 결합하고 있는 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수도 있다.

[0164] 또한, 제 4 합성법으로서는, 유기 규소 화합물 (a)는, 예를 들면, 알칼리 금속 실릴옥사이드 및 환상 디메틸실록산을 반응시켜 얻어지는 수산기 말단 폴리디메틸실록산 화합물에, 테트라알콕시실란을 반응시킴으로써, 제조할 수도 있다.

[0165] 유기 규소 화합물 (a)의 함유율은, 조성물의 고형분 100질량% 중, 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 더 바람직하게는 7질량% 이상이며, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 더 바람직하게는 20질량% 이하이다.

[0166] 또한, 조성물의 고형분이란, 조성물에 포함되는 성분 중, 용제 (c)를 제외한 성분을 의미한다.

[0167] 상기 금속 화합물 (b)는, 적어도 1개의 가수분해성기가 중심 금속 원자에 결합하고 있는 화합물이고, 상기 실록산 골격 함유기, 상기 탄화수소쇄 함유기, 불화탄소 함유기, 또는 가수분해성 실란 올리고머 잔기 등이 상기 금속 원자에 결합하고 있어도 된다. 이러한 기를 구성하는 원자의 수는, 각각 유기 규소 화합물 (a)의 중심 규소 원자에 결합하는 트리알킬실릴기 함유 분자쇄를 구성하는 원자의 수보다 적기 때문에, 본 발명의 피막에 있어서, 스페이서 기능을 가지는 부위가 형성될 수 있다. 그 결과, 트리알킬실릴기 함유 분자쇄에 의한 발수성을 높일 수 있다.

[0168] 상기 금속 화합물 (b)는, 구체적으로는, 식(II)로 나타내어지는 화합물(이하, 「화합물 (II)」라고 하는 경우가 있음)인 것이 바람직하다. 또한, 식(II)로 나타내어지는 화합물은, 그들의 가수분해 축합물이어도 된다. 여기서, 가수분해 축합물은, 각 화합물에 포함되는 전부 또는 일부의 가수분해성기가, 가수분해에 의해 축합된 화합물을 의미한다.

[0169] [화학식 25]



[0171] [식(II) 중, M 및 k는 상기와 동의이다. R^{b1}은, 실록산 골격 함유기, 탄화수소쇄 함유기 또는 가수분해성기를 나타내고, A^{b1}은, 가수분해성기를 나타낸다. k는, M의 가수에 따라 1 또는 2의 정수를 나타낸다.]

[0172] R^{b1}, A^{b1}로 나타내어지는 가수분해성기로서는, 가수분해에 의해 히드록시기(M이 규소 원자인 경우, 실라놀기)를 부여하는 기이면 되고, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 알콕시기; 아세톡시기; 염소 원자; 이소시아네이트기; 등을 들 수 있다. 탄소수 1~4의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~2의 알콕시기가 보다 바람직하다.

[0173] 금속 화합물 (b)에 있어서, 가수분해성기의 개수는 1 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상, 더 바람직하게는 3 이상이며, 4 이하인 것이 바람직하다.

[0174] R^{b1}로 나타내어지는 실록산 골격 함유기 또는 탄화수소쇄 함유기로서는, Z^{a1}로 나타내어지는 실록산 골격 함유기 또는 탄화수소쇄 함유기로서 각각 설명한 범위로부터 적절히 선택할 수 있고, 그 개수는 1 이하인 것이 바람직하며, 0인 것이 특히 바람직하다.

[0175] 또한, 실록산 골격 함유기도 또한 트리알킬실릴기를 가지게 되는 경우가 있지만, 상기 트리알킬실릴기 함유 분자쇄보다 실록산 골격 함유기의 원자수가 적으면, 얻어지는 피막에 있어서, 금속 화합물 (b)에 유래하는 구조 (구조 (B))가 스페이서로서의 기능을 발휘할 수 있다.

[0176] R^{b1}은, 실록산 골격 함유기 또는 가수분해성기인 것이 바람직하고, 가수분해성기인 것이 보다 바람직하다. 또한, R^{b1}이 복수 포함되는 경우, 모두 가수분해성기인 것이 바람직하다. 이 경우, R^{b1}, A^{b1}은 동일한 가수분해성기인 것이 바람직하다. 또한, 유기 규소 화합물 (a)와, 금속 화합물 (b)의 가수분해성기는 동일한 기여도 된다.

[0177] 화합물 (II)로서는, 가수분해성기만을 가지는 화합물; 실록산 골격 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물; 2개의 실록산 골격 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물; 탄화수소쇄 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물; 2개의 탄화수소쇄 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물; 등을 들 수 있다.

[0178] 가수분해성기만을 가지는 화합물로서는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라부톡

시실란 등의 테트라알콕시실란; 트리에톡시알루미늄, 트리프로폭시알루미늄, 트리부톡시알루미늄 등의 트리알콕시알루미늄; 트리에톡시철 등의 트리알콕시철; 트리메톡시인듐, 트리에톡시인듐, 트리프로폭시인듐, 트리부톡시인듐 등의 트리알콕시인듐; 테트라메톡시하프늄, 테트라에톡시하프늄, 테트라프로폭시하프늄, 테트라부톡시하프늄 등의 테트라알콕시하프늄; 테트라메톡시티탄, 테트라에톡시티탄, 테트라프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄 등의 테트라알콕시티탄; 테트라메톡시주석, 테트라에톡시주석, 테트라프로폭시주석, 테트라부톡시주석 등의 테트라알콕시주석; 테트라메톡시지르코늄, 테트라에톡시지르코늄, 테트라프로폭시지르코늄, 테트라부톡시지르코늄 등의 테트라알콕시지르코늄; 등을 들 수 있다.

- [0179] 실록산 골격 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물로서는, 트리메틸실릴옥시트리메톡시실란, 트리메틸실릴옥시트리메톡시실란, 트리메틸실릴옥시트리프로폭시실란 등의 트리메틸실릴옥시트리알콕시실란; 등을 들 수 있다.
- [0180] 2개의 실록산 골격 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물로서는, 디(트리메틸실릴옥시)디메톡시실란, 디(트리메틸실릴옥시)디에톡시실란, 디(트리메틸실릴옥시)디프로폭시실란 등의 디(트리메틸실릴옥시)디알콕시실란; 등을 들 수 있다.
- [0181] 탄화수소쇄 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물로서는, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란 등의 알킬트리알콕시실란; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등의 알케닐트리알콕시실란; 등을 들 수 있다.
- [0182] 2개의 탄화수소쇄 함유기와 가수분해성기를 가지는 화합물로서는, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란 등의 디알킬디알콕시실란; 등을 들 수 있다.
- [0183] 금속 화합물 (b)의 함유율은, 조성물의 고형분 100질량% 중, 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 더 바람직하게는 10질량% 이상이며, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 더 바람직하게는 20질량% 이하이다.
- [0184] 상기 조성물에 있어서, 금속 화합물 (b)와 유기 규소 화합물 (a)의 비(금속 화합물 (b)/유기 규소 화합물 (a))는, 몰 기준으로 1/10 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1/1 이상, 더 바람직하게는 2/1 이상이며, 100/1 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50/1 이하, 더 바람직하게는 30/1 이하, 한층 더 바람직하게는 25/1 이하이다.
- [0185] 상기 조성물은, 추가로 용제 (c)를 포함하는 것이 바람직하다. 용제 (c)로서는, 물; 알코올계 용제, 에테르계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 아미드계 용제 등의 친수성 유기 용제; 방향족 탄화수소계 용제, 포화 탄화수소계 용제 등의 소수성 유기 용제를 들 수 있다. 이들을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0186] 상기 알코올계 용제로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등을 들 수 있고, 상기 에테르계 용제로서는, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있으며, 케톤계 용제로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있고, 에스테르계 용제로서는, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등을 들 수 있으며, 아미드계 용제로서는, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있고, 방향족 탄화수소계 용제로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있으며, 포화 탄화수소계 용제로서는, 헥산, 시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0187] 알코올계 용제, 케톤계 용제가 바람직하고, 물을 포함하고 있어도 된다.
- [0188] 물을 포함하는 경우, 용제 (c) 중 물의 함유율은, 0.1질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 더 바람직하게는 10질량% 이상이며, 90질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70질량% 이하, 더 바람직하게는 50질량% 이하이다.
- [0189] 용제 (c)는, 유기 규소 화합물 (a) 및 금속 화합물 (b)의 합계 1질량부에 대하여, 0.1질량부 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1질량부 이상, 더 바람직하게는 3질량부 이상이며, 100질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80질량부 이하, 더 바람직하게는 50질량부 이하이다. 용제 (c)의 양이 이 범위에 있으면, 피막의 두께의 제어가 용이하다.
- [0190] 상기 조성물은, 또한, 촉매 (d)를 포함하고 있어도 된다. 촉매 (d)는, 규소 원자에 결합하는 가수분해성기의 가수분해 촉매로서 작용할 수 있는 것이면 되고, 예를 들면, 산성 화합물; 염기성 화합물; 유기 금속 화합물; 등을 들 수 있다. 상기 산성 화합물로서는, 염산, 질산 등의 무기산; 아세트산 등의 유기산; 등을 들 수 있다. 상기 염기성 화합물로서는, 암모니아; 아민; 등을 들 수 있다. 상기 유기 금속 화합물로서는, Al, Fe, Zn, Sn

등의 금속 원자를 중심 금속으로 하는 유기 금속 화합물을 들 수 있고, 알루미늄아세틸아세톤 착체, 알루미늄에틸아세토아세테이트 착체 등의 유기 알루미늄 화합물; 옥틸산 철 등의 유기 철 화합물; 아연아세틸아세토네이트 모노하이드레이트, 나프텐산 아연, 옥틸산 아연 등의 유기 아연 화합물; 디부틸주석디아세테이트 착체 등의 유기 주석 화합물; 등을 들 수 있다.

[0191] 촉매 (d)로서는, 유기 금속 화합물, 산성 화합물이 바람직하고, 유기 알루미늄 화합물, 염산이 보다 바람직하다.

[0192] 촉매 (d)는, 유기 규소 화합물 (a) 및 금속 화합물 (b)의 합계 100질량부에 대하여, 0.0001질량부 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.0002질량부 이상, 더 바람직하게는 0.001질량부 이상이며, 20질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량부 이하, 더 바람직하게는 5질량부 이하이다.

[0193] 또한 본 발명의 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 산화 방지제, 방청제, 자외선 흡수제, 광안정제, 방미제(防黴濟), 항균제, 생물 부착 방지제, 소취제, 안료, 난연제, 대전 방지제 등의 각종의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0194] 상기 산화 방지제로서는, 페놀계 산화 방지제, 유허계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 힌더드아민계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0195] 상기 페놀계 산화 방지제로서는, n-옥타데실-3-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)프로피오네이트, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,2-티오-디에틸렌-비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리-에틸렌글리콜-비스-[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 3,9-비스[2-{3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 테트라키스{3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산}펜타에리스리톨에스테르, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-t-펜틸페닐아크릴레이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-메틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-t-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-t-부틸-3-메틸페놀) 등을 들 수 있다.

[0196] 상기 유허계 산화 방지제로서는, 3,3'-티오디프로피온산 디-n-도데실에스테르, 3,3'-티오디프로피온산 디-n-테트라데실에스테르, 3,3'-티오디프로피온산 디-n-옥타데실에스테르, 테트라키스(3-도데실티오프로피온산)펜타에리스리톨에스테르 등을 들 수 있다.

[0197] 상기 인계 산화 방지제로서는, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠밀페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페릴렌디포스포나이트, 비스-[2,4-디-t-부틸-(6-메틸)페닐]에틸포스파이트 등을 들 수 있다.

[0198] 상기 힌더드아민계 산화 방지제로서는, 세바스산 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)에스테르(융점 81~86℃), 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜메타크릴레이트(융점 58℃), 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일}]{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}-1,6-헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}] 등을 들 수 있다.

[0199] 상기 방청제로서는, 트리에탄올아민 등의 알칸올아민; 제4급 암모늄염; 알칸티올; 이미다졸린, 이미다졸, 알킬 이미다졸린 유도체, 벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 벤조트리아졸 등의 아졸류; 메타바나딘산 나트륨; 시트르산 비스무트; 페놀 유도체; 알킬아민이나 폴리알케닐아민 등의 지방족 아민, 방향족 아민, 에톡시화 아민, 시아노알킬아민, 벤조산 시클로헥실아민, 알킬렌디아민 등의 지방족 디아민, 방향족 디아민 등의 아민 화합물; 상기 아민 화합물과 카르본산의 아마이드; 알킬에스테르; 피리미딘; 나프텐산; 술폰산 복합체; 아질산 칼슘, 아질산 나트륨, 아질산 디시클로헥실아민 등의 아질산염; 폴리알코올, 폴리페놀 등의 폴리올 화합물; 몰리브덴산 나트륨, 텅스텐산 나트륨, 포스폰산 나트륨, 크롬산 나트륨, 규산 나트륨 등의 헤테로폴리산염; 젤라틴; 카르본산의 폴리머; 니트로 화합물; 포름알데히드; 아세틸렌알코올; 지방족 티올, 방향족 티올, 아세틸렌티올 등의 티올 화합물; 지방족 술폰아이드, 방향족 술폰아이드, 아세틸렌술폰아이드 등의 술폰아이드 화합물; 술폰시드, 디벤질술폰시드 등의 술폰시드 화합물; 티오요소; 아민 또는 제4급 암모늄염과 할로젠 이온의 조합; 알킬아민과 요오드화 칼륨의 조합; 탄닌과 인산 나트륨의 조합; 트리에탄올아민과 라우릴사르코신의 조합; 트리에탄올아민과 라우릴사르코신과 벤조트리아졸의 조합; 알킬아민과 벤조트리아졸과 아질산 나트륨과 인산 나트륨의 조합;

등을 들 수 있다.

- [0200] 상기 자외선 흡수제/광 안정제로서는, 예를 들면, 2-(5-메틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α , α -디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 메틸-3-[3-t-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시페닐]프로피오네이트-폴리에틸렌글리콜(분자량 약 300)과의 축합물, 히드록시페닐벤조트리아졸 유도체, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5[(핵실)옥시]-페놀, 2-에톡시-2'-에틸-옥살산 비스아닐리드 등을 들 수 있다.
- [0201] 상기 방미제/항균제로서는, 2-(4-티아졸릴)벤즈이미다졸, 소르빈산, 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, (2-피리딜티오-1-옥사이드)나트륨, 디히드로아세트산, 2-메틸-5-클로로-4-이소티아졸론 착체, 2,4,5,6-테트라클로로프탈로니트릴, 2-벤즈이미다졸카르바민산 메틸, 1-(부틸카르바모일)-2-벤즈이미다졸카르바민산 메틸, 모노 또는 디브로모시아노아세트아미드류, 1,2-디브로모-2,4-디시아노부탄, 1,1-디브로모-1-니트로프로판올 및 1,1-디브로모-1-니트로-2-아세톡시프로판올 등을 들 수 있다.
- [0202] 상기 생물 부착 방지제로서는, 테트라메틸티우람디술파이드, 비스(N,N-디메틸디티오카르바민산)아연, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 디클로로-N-((디메틸아미노)술포닐)플루오로-N-(P-톨릴)메탄술포아미드, 피리딘-트리페닐보란, N,N-디메틸-N'-페닐-N'-((플루오로디클로로메틸티오)술포아미드, 티오시안산 제1구리(1), 산화제1구리, 테트라부틸티우람디술파이드, 2,4,5,6-테트라클로로이소프탈로니트릴, 징크에틸렌비스디티오카바메이트, 2,3,5,6-테트라클로로-4-(메틸술포닐)피리딘, N-(2,4,6-트리클로로페닐)말레이미드, 비스(2-피리딘티올-1-옥사이드)아연염, 비스(2-피리딘티올-1-옥사이드)구리염, 2-메틸티오-4-t-부틸아미노-6-시클로프로필아미노-s-트리아진, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 푸란온류, 알킬피리딘 화합물, 그라민계 화합물, 이소니트릴 화합물 등을 들 수 있다.
- [0203] 상기 소취제로서는, 젖산, 숙신산, 말산, 시트르산, 말레산, 말론산, 에틸렌디아민폴리아세트산, 알칸-1,2-디카르본산, 알칸-1,2-디카르본산, 시클로알칸-1,2-디카르본산, 시클로알칸-1,2-디카르본산, 나프탈렌술포산 등의 유기산류; 운데실렌산 아연, 2-에틸헥산산 아연, 리시놀산 아연 등의 지방산 금속류; 산화철, 황산철, 산화아연, 황산아연, 염화아연, 산화은, 산화구리, 금속(철, 구리 등) 클로로필린나트륨, 금속(철, 구리, 코발트 등) 프탈로시아닌, 금속(철, 구리, 코발트 등) 테트라술포산 프탈로시아닌, 이산화티탄, 가시광 응답형 이산화티탄(질소 도핑형 등) 등의 금속화합물; α -, β - 또는 γ -시클로텍스트린, 그 메틸 유도체, 히드록시프로필 유도체, 글루코실 유도체, 말토실 유도체 등의 시클로텍스트린류; 다공 메타크릴산 폴리머, 다공 아크릴산 폴리머 등의 아크릴산계 폴리머, 다공 디비닐벤젠 폴리머, 다공 스티렌-디비닐벤젠-비닐피리딘 폴리머, 다공 디비닐벤젠-비닐피리딘 폴리머 등의 방향족계 폴리머, 그들의 공중합체 및 키틴, 키토산, 황성탄, 실리카겔, 황성 알루미늄, 제올라이트, 세라믹 등의 다공질체 등을 들 수 있다.
- [0204] 상기 안료로서는, 카본블랙, 산화티탄, 프탈로시아닌계 안료, 퀴나크리논계 안료, 이소인돌리논계 안료, 페릴렌 또는 페리논계 안료, 퀴노프탈론계 안료, 디케토퍼올로-피롤계 안료, 디옥사진계 안료, 디스아조 축합계 안료나 벤즈이미다졸론계 안료 등을 들 수 있다.
- [0205] 상기 난연제로서는 데카브로모비페닐, 삼산화안티몬, 인계 난연제, 수산화 알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0206] 상기 대전 방지제로서는, 4급 암모늄염형의 카티온 계면 활성제, 베타인형의 양성 계면 활성제, 인산 알킬형의 아니온 계면 활성제, 제1급 아민염, 제2급 아민염, 제3급 아민염, 제4급 아민염이나 피리딘 유도체 등의 카티온 계면 활성제, 황산화유, 비누, 황산화 에스테르류, 황산화 아미드류, 올레핀의 황산화 에스테르염류, 지방 알코올황산 에스테르염류, 알킬황산 에스테르염, 지방산 에틸술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 알킬벤젠술포산염, 숙신산 에스테르술포산염이나 인산 에스테르염 등의 아니온 계면 활성제, 다가 알코올의 부분적 지방산 에스테르, 지방 알코올의 에틸렌옥사이드 부가물, 지방산의 에틸렌옥사이드 부가물, 지방 아미노 또는 지방산 아미드의 에틸렌옥사이드 부가물, 알킬페놀의 에틸렌옥사이드 부가물, 다가 알코올의 부분적 지방산 에스테르의 에틸렌옥사이드 부가물이나 폴리에틸렌글리콜 등의 비이온 계면 활성제, 카르본산 유도체나 이미다졸린 유도체 등의 양성 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0207] 또한, 첨가제로서 추가로, 활제, 충전제, 가소제, 핵제, 안티블로킹제, 발포제, 유화제, 광택제, 결착제 등을 공존시켜도 된다.
- [0208] 이러한 첨가제를 포함하는 경우, 첨가제의 함유량은, 조성물중, 0.1~70질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~50질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~30질량%이며, 한층 더 바람직하게는 2~15질량%이다.
- [0209] 또한, 유기 규소 화합물 (a) 및 금속 화합물 (b)의 합계(용제 (c)를 포함하는 경우, 유기 규소 화합물 (a)와 금

속 화합물 (b)와 용제 (c)의 합계)의 함유량은, 조성물 중, 60질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75질량% 이상, 더 바람직하게는 85질량% 이상, 한층 더 바람직하게는 95질량% 이상이다.

- [0210] 유기 규소 화합물 (a)와, 금속 화합물 (b)를 기재와 접촉시키는 방법으로서, 예를 들면, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 다이 코팅법 등을 들 수 있고, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법이 바람직하다. 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법에 의하면, 피막의 두께의 조정이 용이해진다.
- [0211] 이 때, 조성물은, 필요에 따라 추가로 희석되어 있어도 된다. 희석 배율은, 희석 전의 조성물에 대하여, 예를 들면 2~100배이고, 바람직하게는 5~50배이다. 희석 용제로서는, 용제 (c)로서 예시한 용매를 적절히 사용할 수 있다.
- [0212] 상기 조성물과 기재를 접촉시킨 상태로, 공기 중에서 정치함으로써, 공기 중의 수분을 받아들여 가수분해성기가 가수분해되어 실록산 골격을 형성하고, 피막이 형성된다. 정치할 때, 40~250℃로 보지(保持)해도 된다.
- [0213] 기재 상에 본 발명의 피막을 형성한 피막 처리 기재도 본 발명의 범위에 포함된다. 기재의 형상은, 평면, 곡면의 어느 것이어도 되고, 다수의 면이 조합된 삼차원적 구조여도 된다. 또한, 기재는, 유기계 재료, 무기계 재료의 어느 것으로 구성되어 있어도 되고, 상기 유기계 재료로서는, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 공중합 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리비닐알코올 등의 열가소성 수지; 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르, 실리콘 수지, 우레탄 수지 등의 열경화성 수지; 등을 들 수 있고, 무기계 재료로서는, 세라믹; 유리; 철, 실리콘, 구리, 아연, 알루미늄 등의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 등을 들 수 있다.
- [0214] 상기 기재에는 미리 이접착(易接着) 처리를 실시해 두어도 된다. 이접착 처리로서는, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 친수화 처리를 들 수 있다. 또한, 수지, 실란 커플링제, 테트라알콕시실란 등에 의한 프라이머 처리를 이용해도 된다.
- [0215] 프라이머층으로서, 실록산 골격을 형성할 수 있는 성분 (P)(이하, 성분 (P)라고 하는 경우가 있음)를 포함하는 프라이머층 형성용 조성물로 형성된 층이 바람직하다. 프라이머층 형성용 조성물은, 성분 (P)로서 하기 식 (Pa)로 나타내어지는 화합물(이하, 화합물 (Pa)라고 하는 경우가 있음) 및/또는 그 부분 가수분해 축합물로 이루어지는 (P1)성분을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0216] $Si(X^{P2})_4 \cdots (Pa)$
- [0217] [식(Pa) 중, X^{P2} 는, 할로젠 원자, 알콕시기 또는 이소시아네이토기를 나타낸다.]
- [0218] 상기 식(Pa) 중, X^{P2} 는, 염소 원자, 탄소 원자수 1~4의 알콕시기 또는 이소시아네이토기인 것이 바람직하고, 4개의 X^{P2} 가 동일한 것이 바람직하다.
- [0219] 화합물 (Pa)로서는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있고, $Si(NCO)_4$, $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$ 등이 바람직하다.
- [0220] 프라이머층 형성용 조성물에 포함되는 (P1)성분은, 화합물 (Pa)의 부분 가수분해 축합물이어도 된다. 화합물 (Pa)의 부분 가수분해 축합물은, 산 촉매나 염기 촉매를 이용하여, 일반적인 가수분해 축합 방법에 의해 제조할 수 있다. 부분 가수분해 축합물의 다량화도(多量化度)는, 생성물이 용매에 용해되는 정도인 것이 바람직하다. (P1)성분으로서, 화합물 (Pa)여도되고, 화합물 (Pa)의 부분 가수분해 축합물이어도 되며, 화합물 (Pa)와 그 부분 가수분해 축합물의 혼합물, 예를 들면, 미반응의 화합물 (Pa)가 포함되는 화합물 (Pa)의 부분 가수분해 축합물이어도 된다. 화합물 (Pa)나 그 부분 가수분해 축합물로서는 시판품을 이용할 수도 있다.
- [0221] 또한, 프라이머층 형성용 조성물은, 성분 (P)로서, 추가로 식(Pb)로 나타내어지는 화합물(이하, 화합물 (Pb)라고 하는 경우가 있음) 및/또는 그 부분 가수분해 축합물로 이루어지는 (P2)성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0222] $(X^{P3})_3Si-(CH_2)_p-Si(X^{P3})_3 \cdots (Pb)$
- [0223] [단, 식(Pb) 중, X^{P3} 은 각각 독립적으로 가수분해성기 또는 수산기를 나타내고, p는 1~8의 정수이다.]
- [0224] 식(Pb) 중, X^{P3} 로 나타내지는 가수분해성기로서는, 상기 X^{P2} 와 마찬가지로의 기 또는 원자를 들 수 있다. 화합물 (Pb)의 안정성과 가수분해의 용이성의 밸런스의 점에서, X^{P3} 으로서, 알콕시기 및 이소시아네이토기가 바람직하

고, 알콕시기가 특히 바람직하다. 알콕시기로서는, 탄소 원자수 1~4의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기 또는 에톡시기가 보다 바람직하다. 화합물 (Pb) 중에 복수 개 존재하는 X^{P3} 은 동일한 기여도 상이한 기여도 되고, 동일한 기인 것이 입수 용이성의 점에서 바람직하다.

[0225] 화합물 (Pb)로서는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있고, $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $(OCN)_3SiCH_2CH_2Si(NCO)_3$, $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$, $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 등을 들 수 있다.

[0226] 성분 (P2)는, 화합물 (Pb)의 부분 가수분해 축합물이어도 된다. 화합물 (Pb)의 부분 가수분해 축합물은, 화합물 (Pa)의 부분 가수분해 축합물의 제조에 있어서 설명한 것과 마찬가지로 얻을 수 있다. 부분 가수분해 축합물의 축합도(다량화도)는, 생성물이 용매에 용해되는 정도인 것이 바람직하다. 성분 (P2)로서는, 화합물 (Pb)여도 되고, 화합물 (Pb)의 부분 가수분해 축합물이어도 되며, 화합물 (Pb)와 그 부분 가수분해 축합물의 혼합물, 예를 들면, 미반응의 화합물 (Pb)가 포함되는 화합물 (Pb)의 부분 가수분해 축합물이어도 된다. 화합물 (Pb)나 그 부분 가수분해 축합물로서는 시판품을 이용하는 것도 가능하다.

[0227] 또한 프라이머층 형성용 조성물에는, 성분 (P)로서 화합물 (Pb)와 화합물 (Pa)의 공가수분해에 의한 공가수분해 축합물이 포함되어 있어도 되고, 각종 폴리실라잔이 포함되어 있어도 된다.

[0228] 프라이머층 형성용 조성물은, 통상, 층 구성 성분이 되는 고형분 외에, 경제성, 작업성, 얻어지는 프라이머층의 두께 제어의 용이성 등을 고려하여, 유기 용제를 포함한다. 유기 용제는, 프라이머층 형성용 조성물이 함유하는 고형분을 용해하는 것이 바람직하고, 조성물에 이용되는 용제 (c)와 마찬가지로 용제를 들 수 있다. 유기 용제는 1종에 한정되지 않고, 극성, 증발 속도 등이 상이한 2종 이상의 용제를 혼합하여 사용해도 된다.

[0229] 프라이머층 형성용 조성물은, 부분 가수분해 축합물이나 부분 가수분해 공축합물을 함유하는 경우, 이들을 제조하기 위하여 사용한 용매를 포함해도 된다.

[0230] 또한, 프라이머층 형성용 조성물에 있어서는, 부분 가수분해 축합물이나 부분 가수분해 공축합물을 포함하지 않는 것이라도, 가수분해 공축합 반응을 촉진시키기 위하여, 부분 가수분해 축합의 반응에 있어서 일반적으로 사용되는 것과 마찬가지로 산 촉매 등의 촉매를 배합해 두는 것도 바람직하다. 부분 가수분해 축합물이나 부분 가수분해 공축합물을 포함하는 경우라도, 그들의 제조에 사용한 촉매가 조성물 중에 잔존하고 있지 않은 경우에는, 촉매를 배합하는 것이 바람직하다. 프라이머층 형성용 조성물은, 상기 함유 성분이 가수분해 축합 반응이나 가수분해 공축합 반응하기 위한 물을 포함하고 있어도 된다.

[0231] 프라이머층 형성용 조성물을 이용하여 하지층(下地層)을 형성하는 방법으로서, 오르가노실란 화합물계의 표면 처리제에 있어서의 공지의 방법을 이용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 솔질, 흐름칠, 회전 도포, 침지 도포, 스퀴지 도포, 스프레이 도포, 손칠 등의 방법으로 하지층 형성용 조성물을 기체의 표면에 도포하고, 대기 중 또는 질소 분위기 중에 있어서, 필요에 따라 건조한 후, 경화시킴으로써, 하지층을 형성할 수 있다. 경화의 조건은, 이용하는 조성물의 종류, 농도 등에 따라 적절히 제어된다. 또한, 프라이머층 형성용 조성물의 경화는, 조성물의 경화와 동시에 행해도 된다.

[0232] 프라이머층의 두께는, 그 위에 형성되는 피막에 내습성, 밀착성, 기체로부터의 알칼리 등의 배리어성을 부여할 수 있는 두께이면 특별히 한정되지 않는다.

[0233] 본 발명의 피막은, 온수에 대한 내구성이 양호하여, 터치 패널 디스플레이 등의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 자동차 부품, 나노 임프린트 기술 등에 있어서의 기재로서 유용하다. 본 발명의 조성물로 형성되는 피막은, 전차, 자동차, 선박, 항공기 등의 수송 기기에 있어서의 보디, 창유리(프론트 글래스, 사이드 글래스, 리어 글래스), 미러, 범퍼 등의 물품으로서 적합하게 이용된다. 또한, 건축물 외벽, 텐트, 태양광 발전 모듈, 차음판, 콘크리트 등의 옥외 용도에도 이용할 수 있다. 어망, 벌레잡이 망, 수조 등에도 이용할 수 있다. 또한, 부엌, 목욕탕, 세면대, 거울, 욕실 주위의 각 부재의 물품, 샹들리에, 타일 등의 도자기, 인공 대리석, 에어컨 등의 각종 옥내 설비에도 이용 가능하다. 또한, 공장 내의 지그나 내벽, 배관 등의 방오(防汚) 처리로서도 이용할 수 있다. 고글, 안경, 헬멧, 슬롯 머신, 섬유, 우산, 놀이 도구, 축구공 등에도 적합하다. 또한, 식품용 포장재, 화장품용 포장재, 포트의 내부 등, 각종 포장재의 부착 방지제로서도 이용할 수 있다.

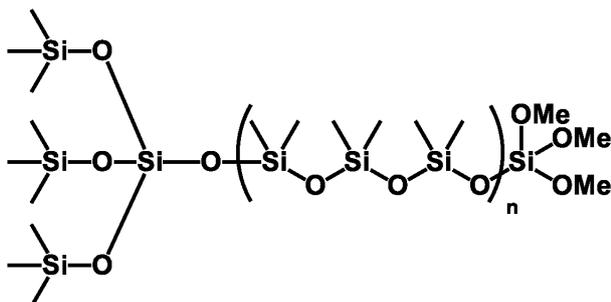
[0234] [실시예]

[0235] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 말할 것도 없이 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것이 아니고, 전·후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 물론

가능하며, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 이하에 있어서는, 특별히 언급하지 않는 한, 「부」는 「질량부」를, 「%」는 「질량%」를 의미한다.

- [0236] C/Si비의 측정
- [0237] X선 광전자 분광 분석 장치(일본전자주식회사제 「JPS-9010MC」)를 이용하여, O(1s), Ca(2p3/2), C(1s) 및 Si(2p3/2)의 피크의 면적 강도비를 측정하였다. 측정 조건은, 이하와 같았다.
- [0238] X선 : Mg K α
- [0239] 전류 : 10kV
- [0240] 전압 : 10mA
- [0241] Pass energy : 10eV
- [0242] 중화 총(銃) : 2.0mA/2.0V
- [0243] step : 0.1eV
- [0244] Dwell time : 50ms
- [0245] 대전 보정 : C1s의 피크를 285eV로서 보정
- [0246] 접촉각 평가
- [0247] 교와계면과학사제 DM700을 사용하여, 액적법(해석 방법: $\theta/2$ 법)으로, 피막 표면의 물의 접촉각을 측정하였다. 수적량은 3.0 μ L이다.
- [0248] 밀착성 평가
- [0249] 70℃의 이온 교환수에 샘플을 24시간 침지하고, 침지 전후의 물 접촉각을 측정하였다.
- [0250] 접촉각 히스테리시스 및 전락각의 측정
- [0251] 교와계면과학사제 DM700을 사용하여, 활락법(해석 방법:접촉법, 수적량:6.0 μ L, 유적량:4.0 μ L, 경사 방법:연속 경사, 활락 검출:활락 후, 이동 판정:전진각, 활락 판정 거리:0.125mm)에 의해, 피막 표면의 동적 발수(접촉각 히스테리시스, 전락각)를 측정하였다.
- [0252] 합성예 1
- [0253] 3구 플라스크에, 트리스(트리메틸실록시)실라놀을 4.69g, THF를 21.0g 넣고, 교반하였다. -40℃로 냉각하고, n-BuLi 헥산 용액(1.6mol/L)을 9.38mL 적하하였다. 0℃까지 승온하고, 21g의 THF에 용해한 헥사메틸시클로트리 실록산 10.01g을 적하하여, 17시간 교반하였다. -40℃로 냉각하고, 반응액에 THF(테트라히드로푸란), 이온 교환수, 헥산을 차례로 첨가하고, 분액하여, 유기층을 나누었다. 이온 교환수로 세정하고, 무수황산 마그네슘으로 건조 후 감압 농축하여, 무색 투명한 중간체(1)를 얻었다.
- [0254] 중간체(1)를 9.47g, TMOS(테트라메톡시실란)를 8.97g, t-부틸아민을 151.2 μ L 넣고, 교반하면서 30℃에서 5시간 반응을 행하였다. 12hPa, 140℃에서 감압 농축하여, 화합물 1을 얻었다. 식 중, 팔호로 묶인 단위의 평균 반복수를 NMR 스펙트럼으로부터 산출한 바, 3이었다.

[0255] [화학식 26]



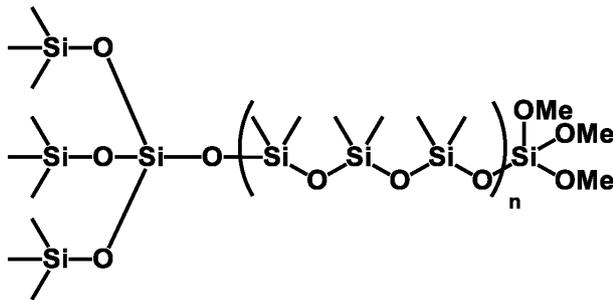
[0256]

[0257] 합성예 2

[0258] 3구 플라스크에, 트리스(트리메틸실록시)실라놀을 1.56g, THF를 7.0g 넣고, 교반하였다. -40℃로 냉각하고, n-BuLi 헥산 용액(1.6mol/L)을 3.13mL 적하하였다. 0℃까지 승온하고, 7g의 THF에 용해한 헥사메틸시클로트리실록산 8.90g을 적하하여, 17시간 교반하였다. -40℃로 냉각하고, 반응액에 THF, 이온 교환수, 헥산을 차례로 첨가하고, 분액하여, 유기층을 나누었다. 이온 교환수로 세정하고, 무수황산 마그네슘으로 건조 후 감압 농축하여, 무색 투명한 중간체(2)를 얻었다.

[0259] 중간체(2)를 9.9g, TMOS를 4.49g, t-부틸아민 75.6 μL를 넣고, 교반하면서 30℃에서 5시간 반응을 행하였다. 12hPa, 140℃에서 감압 농축하여, 화합물 2를 얻었다. 식 중, 괄호로 묶인 단위의 평균 반복수를 NMR 스펙트럼으로부터 산출한 바, 8이었다.

[0260] [화학식 27]

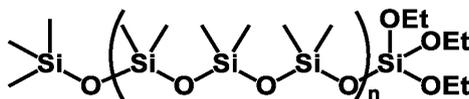


[0261]

[0262] 합성예 3

[0263] 트리메틸실라놀 0.45g, THF 5.1mL를 4구 플라스크에 넣고, 교반하였다. -40℃로 냉각하고, n-BuLi 헥산 용액(1.6mol/L)을 3.13mL 적하하였다. 0℃까지 승온하고, 11.9mL의 THF에 용해한 헥사메틸시클로트리실록산 16.68g을 적하하고, 실온으로 승온하여 17시간 교반하였다. -40℃로 냉각하고, 클로로트리에톡시실란 0.99g을 적하하였다. 헥산을 첨가하여 여과하였다. 여과액을 130hPa, 25℃에서 농축하여, 화합물 3을 16.33g 얻었다. 식 중, 괄호로 묶인 단위의 평균 반복수를 NMR 스펙트럼으로부터 산출한 바, 15였다.

[0264] [화학식 28]



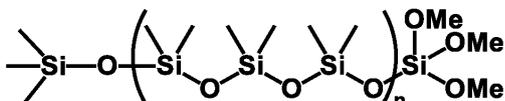
[0265]

[0266] 합성예 4

[0267] 트리메틸실라놀 1.6g, THF 8mL를 4구 플라스크에 넣고, 교반하였다. -40℃로 냉각하고, n-BuLi 헥산 용액(1.6mol/L)을 11.1mL 적하하였다. 0℃까지 승온하고, 28mL의 THF에 용해한 헥사메틸시클로트리실록산 31.68g을 적하하고, 실온으로 승온하여 17시간 교반하였다. 반응액에 THF, 이온 교환수, 헥산을 차례로 첨가하고, 분액하여, 유기층을 나누었다. 이온 교환수로 세정하고, 무수황산 마그네슘으로 건조 후 감압 농축하여, 무색 투명한 중간체(4)를 32g 얻었다.

[0268] 중간체(4)를 10g, TMOS를 4.8g, t-부틸아민 56mg을 넣고, 교반하면서 30℃에서 5시간 반응을 행하였다. 12hPa, 140℃에서 감압 농축하여, 화합물 4를 10.6g 얻었다. 식 중, 괄호로 묶인 단위의 평균 반복수를 NMR 스펙트럼으로부터 산출한 바, 8이었다.

[0269] [화학식 29]



[0270]

[0271] 실시예 1~3, 비교예 1~3

[0272] 유기 규소 화합물 (a)로서의 화합물 1~4, 금속 화합물 (b)로서의 테트라에톡시실란(TEOS), 0.01M 염산, 메틸에

틸케톤(MEK)을 표 7에 나타내는 바와 같은 조성으로 혼합하고, 24시간 교반하여 시료 용액을 제작하였다. 얻어진 시료 용액을 추가로 메틸에틸케톤(MEK)으로 20배로 희석하여, 도포 용액 1~6으로 하였다.

표 7

			실시에			비교예		
			1	2	3	1	2	3
유기 규소 화합물 (a)	화합물 1	mL	0.28					
		mmol	0.22					
	화합물 2	mL		0.20	0.20			
		mmol		0.08	0.08			
	화합물 3	mL				0.20		
		mmol				0.05		
	화합물 4	mL					0.20	0.40
		mmol					0.09	0.18
금속 화합물 (b)	테트라에톡시실란	mL		0.24		0.24	0.24	0.24
		mL	0.56	0.28	0.12	0.15	0.40	
		mmol	2.69	1.34	0.69	0.72	1.92	
(B)/(A) 몰 기준				16.90		14.69	21.72	0.00
용제 (c)	MEK	mL	12.0	7.20	4.80	5.10	8.50	7.80
		g	9.66	5.80	3.86	4.11	6.84	6.28
촉매 (d)	0.01M 염산	g	5.00	2.45	1.57	2.00	3.40	0.25

[0273]

[0274] 제막

[0275] 알칼리 세정한 유리 기관(EAGLE XG, Corning사제)에 스핀 코터(MIKASA사제)를 이용하여 상기 도포 용액 1~6을 3000rpm으로 20초간 코팅하고, 실온에서 정치하였다. 또한, 제막에 있어서 닦아냄 공정은 필요하지 않아, 간편하게 피막을 얻을 수 있었다. 얻어진 피막에 대하여, 초기의 접촉각, 내마모성, 액적 슬라이딩성을 평가하였다. 또한, 온수 침지 시험을 실시한 후, 접촉각, 내마모성, 액적 슬라이딩성을 평가하였다. 결과를 표 8에 나타낸다. 또한 표 8의 "-"은, 측정 불가능함을 나타낸다.

표 8

			실시에			비교예		
			1	2	3	1	2	3
초기	접촉각(물)	°	102.0	103.8	100.2	101.7	99.3	103.5
	전락각(물)	°	17.7	13.0	13.4	31.7	46.3	35.7
	접촉각 히스테리시스(물)	°	7.7	2.9	7.8	8.6	12.2	10.9
온수 시험 후	접촉각	°	102.0	101.5	100.0	83.0	84.2	89.3
	접촉각 변화율	%	0.0	-2.2	-0.2	-16.4	-15.2	-13.7
	전락각(물)	°	25.0	24.8	28.5	50<	50<	50<
	접촉각 히스테리시스(물)	°	7.5	7.4	9.4	-	-	-

[0276]

표 9

올비		실시에			비교예		
		1	2	3	1	2	3
O 1s	atom%	36.6	34.8	34.3	39.6	42.0	29.4
Ca 2p3/2	atom%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C 1s	atom%	32.7	34.7	36.0	29.1	26.8	40.9
Si 2p3/2	atom%	30.7	30.5	29.7	31.4	31.2	29.7
C/Si	—	1.07	1.14	1.21	0.92	0.86	1.38

[0277]

[0278]

XPS에 의한 원소 분석의 결과를 표 9에 나타낸다.

[0279]

측정시에, 막 두께가 너무 얇거나, 또는 X선의 입사각이 너무 큰 경우에는, 피막뿐만 아니라 기판의 신호도 검출되어 버릴 가능성이 있다. 기판과 피막의 신호가 모두 포함되는 분석을 한 경우, 피막 표면의 분석을 행했다고는 말하기 어려워, 분석 조건을 적절하게 조정할 필요가 있다. 분석 조건이 적절한지의 여부는, 예를 들면 기판의 원소(금변에는 유리 기판 중의 칼슘 원자)의 검출의 유무로 확인할 수 있다. 금변의 분석 결과에서는, 칼슘 원자가 검출되고 있지 않기 때문에, 피막만의 분석을 바르게 실시하였다고 생각해도 된다.

[0280]

[산업상의 이용 가능성]

[0281]

본 발명의 피막은, 온수에 대한 내구성이 양호하여, 터치 패널 디스플레이 등의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 자동차 부품, 나노 임프린트 기술 등에 있어서의 기재로서 유용하다. 본 발명의 조성물로 형성되는 피막은, 전차, 자동차, 선박, 항공기 등의 수송 기기에 있어서의 보디, 창유리(프론트 글래스, 사이드 글래스, 리어 글래스), 미러, 범퍼 등의 물품으로서 적합하게 이용된다. 또한, 건축물 외벽, 텐트, 태양광 발전 모듈, 차음판, 콘크리트 등의 옥외 용도에도 이용할 수 있다. 어망, 벌레잡이망, 수조 등에도 이용할 수 있다. 또한, 부엌, 욕실, 세면대, 거울, 화장실 주위의 각 부재의 물품, 샹들리에, 타일 등의 도자기, 인공 대리석, 에어컨 등의 각종 옥내 설비에도 이용 가능하다. 또한, 공장 내의 지그나 내벽, 배관 등의 방오 처리로서도 이용할 수 있다. 고글, 안경, 헬멧, 슬롯 머신, 섬유, 우산, 놀이 도구, 축구공 등에도 적합하다. 또한, 식품용 포장재, 화장품용 포장재, 포트의 내부 등, 각종 포장재의 부착 방지제로서도 이용할 수 있다.