



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월25일
(11) 등록번호 10-2570512
(24) 등록일자 2023년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 5/08 (2006.01) B05D 1/36 (2006.01)
B05D 3/14 (2006.01) B05D 7/02 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C08J 7/04 (2020.01)
C09D 183/04 (2006.01) C09D 183/12 (2006.01)
G02B 1/14 (2015.01)
(52) CPC특허분류
B05D 5/083 (2013.01)
B05D 1/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7016252
(22) 출원일자(국제) 2018년11월05일
심사청구일자 2021년06월29일
(85) 번역문제출일자 2020년06월05일
(65) 공개번호 10-2020-0085310
(43) 공개일자 2020년07월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/040944
(87) 국제공개번호 WO 2019/093259
국제공개일자 2019년05월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-214812 2017년11월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005046767 A*
W02016076245 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 2쵸메 7반 1고
(72) 발명자
이토 도모히로
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나
카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시키키가이
샤 내
시마자키 야스하루
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나
카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시키키가이
샤 내
우에하라 미치루
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나
카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시키키가이
샤 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이길호

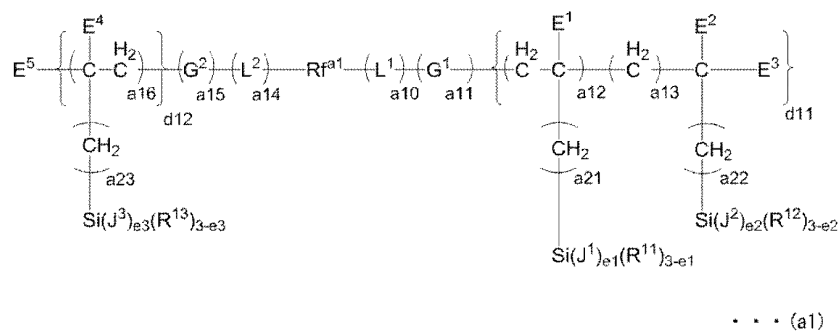
(54) 발명의 명칭 적층체

(57) 요약

퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 화합물을 포함하는 조성물로 형성되는 피막이 다른 층을 개재하여 기재와
(뒷면에 계속)

적층되는 경우, 용도에 따라서는, 알코올 등의 약품에 노출되는 경우가 있으며, 이와 같은 경우에는, 약품에 노출된 후에도 양호한 성능을 유지할 수 있는 것이 요구된다. 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 화합물을 포함하는 조성물로 형성되는 층이 다른 층을 개재하여 기재와 적층된 적층체로서, 내약품성이 우수한 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발수층 (r) 및 수지 기재층 (s)가, 가수분해성기가 결합된 규소 원자를 가지는 유기 규소 화합물로서, 아미노기 또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성되는 층 (c)를 개재하여 적층된 적층체, 상기 발수층 (r)은, 하기 식 (a1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물로 형성되는 층인 적층체.



(52) CPC특허분류

B05D 3/144 (2013.01)
B05D 7/02 (2013.01)
B05D 7/24 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/308 (2013.01)
C08J 7/04 (2022.01)
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 183/12 (2013.01)
G02B 1/14 (2020.05)

명세서

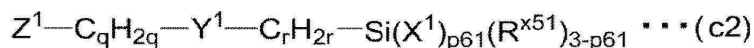
청구범위

청구항 1

발수층 (r) 및 수지 기재층 (s)가, 가수분해성기가 결합된 규소 원자를 가지는 유기 규소 화합물로서, 아미노기 또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성되는 층 (c)를 개재하여 적층된 적층체로서,

상기 유기 규소 화합물 (C)은, 하기 식 (c2)로 나타나는 유기 규소 화합물이거나, 또는 하기 식 (c20)으로 나타나는 유기 규소 화합물이고,

상기 발수층 (r)은, 하기 식 (a3)으로 나타나는 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물로 형성되는 층인 것을 특징으로 하는 적층체.



상기 식 (c2) 중,

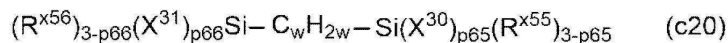
X^1 은, 메톡시기 또는 에톡시기이며, X^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 X^1 이 각각 상이해도 되고,

Y^1 은, -NH-이며,

Z^1 은, 아미노기이고,

R^{x51} 은, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x51} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x51} 이 각각 상이해도 되고,

p61은, 1~3의 정수이며, q는 2~5의 정수이고, r은 0~5의 정수이다.



상기 식 (c20) 중,

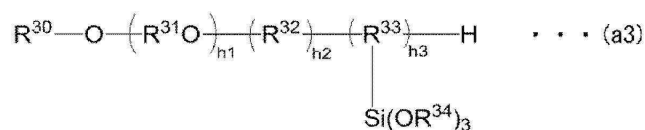
X^{30} 및 X^{31} 은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이며, X^{30} 및 X^{31} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 X^{30} 및 X^{31} 이 각각 상이해도 되고,

R^{x55} 및 R^{x56} 은, 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x55} 및 R^{x56} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x55} 및 R^{x56} 이 각각 상이해도 되고,

$-C_wH_{2w}-$ 는, 그 일부의 메틸렌기의 적어도 1개가 아민 골격 $-NR^{100}-$ 으로 치환되어 있으며, R^{100} 은 수소 원자 또는 알킬기이고, 상기 아민 골격의 수는 2~5이며,

w는 1~30의 정수이며(단, 아민 골격으로 치환된 메틸렌기의 수를 제외함),

p65 및 p66은, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이다.



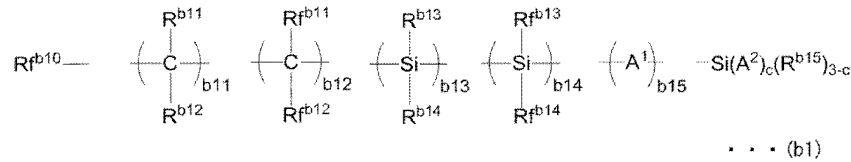
상기 식 (a3) 중, R^{30} 은 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬기이며, R^{31} 및 R^{32} 은 각각 독립적으로 모두 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{33} 은 탄소수가 2~6의 3가의 포화 탄화수소기이며, R^{34} 는 탄소수가 1~3의 알킬기이고, h1은 5~70이며, h2는 1~5이고, h3은 1~10이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 발수층 (r)은, 상기 식 (a3)으로 나타나는 유기 규소 화합물 (A)와 하기 식 (b1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (B)를 포함하는 조성물로 형성되는 층인 적층체.

[화학식 4]



상기 식 (b) 중,

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

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

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

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

A^1 은, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{NR}-$, $-\text{NRC}(=\text{O})-$, 또는 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ 이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이며, A^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 A^1 이 각각 상이해도 되고,

A^2 는, 가수분해성기이며, A^2 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 A^2 가 각각 상이해도 되고,

$b11$, $b12$, $b13$, $b14$ 및 $b15$ 는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이며,

c 는, 1~3의 정수이고,

$\text{Rf}^{b10}-$, $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$, $b11$ 개의 $-\{\text{C}(\text{R}^{b11})(\text{R}^{b12})\}-$, $b12$ 개의 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{b11})(\text{Rf}^{b12})\}-$, $b13$ 개의 $-\{\text{Si}(\text{R}^{b13})(\text{R}^{b14})\}-$, $b14$ 개의 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{b13})(\text{Rf}^{b14})\}-$, $b15$ 개의 $-\text{A}^1-$ 은, Rf^{b10} , $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$ 가 말단이 되며, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않고, 또한 $-\text{O}-$ 가 $-\text{O}-$ 내지 $-\text{F}$ 와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지 기재층 (s)는, 아크릴 수지계 하드 코팅층인 적층체.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 적층체의 제조 방법으로서,

상기 수지 기재층 (s)에, 상기 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물을 도포하여, 층 (c)를 형성하는 공정,

상기 층 (c)에, 상기 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물을 도포하고, 상온에서 경화시켜, 발수층 (r)을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 발수층 (r)을 형성하는 공정에서, 상기 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물이, 추가로 상기 유기 규소 화합물 (B)를 포함하는 적층체의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 수지 기재층 (s)에 플라즈마 처리를 실시하고, 당해 플라즈마 처리면에 상기 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물을 도포하는 적층체의 제조 방법.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 화합물을 포함하는 조성물로 형성되는 피막은, 그 표면 자유 에너지가 매우 작기 때문에, 터치 패널 디스플레이 등의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 자동차나 건물의 창 유리 등의 다양한 분야에 있어서 방오(防汚) 코팅, 또는 발수(撥水) 발유(撥油) 코팅 등으로서 이용되고 있다.

[0003] 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 화합물을 포함하는 조성물을 기재에 도포할 때에는, 기재에 미리 프라이머층 등의 다른 층을 형성한 후에, 상기 조성물을 도포하여 방오 코팅 또는 발수 발유 코팅을 형성하는 경우가 있다.

[0004] 예를 들면, 특허 문헌 1에는, 기재 중 적어도 일방의 면에 하드 코팅층 (X), 프라이머층 (Y) 및 표면층 (Z)가 차례로 적층된 하드 코팅 필름으로서, 상기 표면층 (Z)가 110° 이상의 수(水)접촉각을 가지는 하드 코팅 필름이 개시되어 있다. 상기 표면층 (Z)를 형성하기 위해서는, 폴리퍼플루오로폴리에테르쇄(鎖)를 가지는 불소계 화합물을 이용하는 것이 바람직한 것, 또한 프라이머층 (Y)를 형성하기 위해서는, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 실란 화합물이 바람직한 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

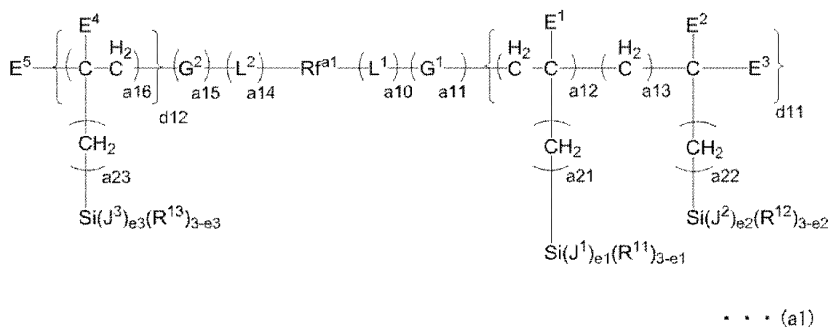
해결하려는 과제

- [0006] 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 화합물을 포함하는 조성물로 형성되는 피막이 다른 층을 개재하여 기재와 적층되는 경우, 용도에 따라서는, 알코올 등의 약품에 노출되는 경우가 있고, 이와 같은 경우에는, 약품에 노출된 후에도 양호한 성능(발수성 등)을 유지할 수 있는 것(이하, 내약품성이라고 부름)이 요구된다.
- [0007] 따라서, 본 발명은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 화합물을 포함하는 조성물로 형성되는 층이 다른 층을 개재하여 기재와 적층된 적층체로서, 내약품성이 우수한 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 달성한 본 발명은 이하와 같다.
- [0009] [1] 발수층 (r) 및 수지 기재층 (s)가, 가수분해성기가 결합된 규소 원자를 가지는 유기 규소 화합물로서, 아미노기 또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성되는 층 (c)를 개재하여 적층된 적층체로서,
- [0010] 상기 발수층 (r)은, 하기 식 (a1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물로 형성되는 층인 것을 특징으로 하는 적층체.

화학식 1



- [0011]
- [0012] 상기 식 (a1) 중,
- [0013] Rf^{a1}은, 양단(兩端)이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이며,
- [0014] R¹¹, R¹², 및 R¹³은, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, R¹¹이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R¹¹이 각각 상이해도 되며, R¹²가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R¹²가 각각 상이해도 되고, R¹³이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R¹³이 각각 상이해도 되며,
- [0015] E¹, E², E³, E⁴, 및 E⁵는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E¹이 복수 존재하는 경우에는 복수의 E¹이 각각 상이해도 되며, E²가 복수 존재하는 경우에는 복수의 E²가 각각 상이해도 되고, E³이 복수 존재하는 경우에는 복수의 E³이 각각 상이해도 되며, E⁴가 복수 존재하는 경우에는 복수의 E⁴가 각각 상이해도 되고,
- [0016] G¹ 및 G²는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~10가의 오르가노실록산기이며,
- [0017] J¹, J², 및 J³은, 각각 독립적으로, 가수분해성기 또는 -(CH₂)_{e6}-Si(OR¹⁴)₃이고, e6은 1~5이며, R¹⁴는 메틸기 또는 에틸기이고, J¹이 복수 존재하는 경우에는 복수의 J¹이 각각 상이해도 되며, J²가 복수 존재하는 경우에는 복수의 J²가 각각 상이해도 되고, J³이 복수 존재하는 경우에는 복수의 J³이 각각 상이해도 되며,
- [0018] L¹ 및 L²는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의

연결기이고, L^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 L^1 이 각각 상이해도 되며, L^2 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 L^2 가 각각 상이해도 되고,

[0019] d11은, 1~9이며,

[0020] d12는, 0~9이고,

[0021] a10 및 a14는, 각각 독립적으로 0~10이며,

[0022] a11 및 a15는, 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[0023] a12 및 a16은, 각각 독립적으로 0~9이며,

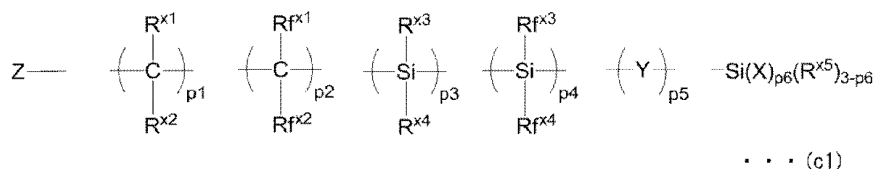
[0024] a13은, 0 또는 1이고,

[0025] a21, a22, 및 a23은, 각각 독립적으로 0~2이며,

[0026] e1, e2, 및 e3은, 각각 독립적으로 1~3이다.

[0027] [2] 상기 유기 규소 화합물 (C)가 하기 식 (c1)로 나타나는 유기 규소 화합물이거나, 또는 하기 식 (c10)으로 나타나는 유기 규소 화합물인 상기 [1]에 기재된 적층체.

화학식 2



[0028]

상기 식 (c1) 중,

[0029]

R^{x1} , R^{x2} , R^{x3} , R^{x4} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이며, R^{x1} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x1} 이 각각 상이해도 되고, R^{x2} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x2} 가 각각 상이해도 되며, R^{x3} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x3} 이 각각 상이해도 되고, R^{x4} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x4} 가 각각 상이해도 되며,

[0030]

Rf^{x1} , Rf^{x2} , Rf^{x3} , Rf^{x4} 는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x1} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x1} 이 각각 상이해도 되며, Rf^{x2} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x2} 가 각각 상이해도 되고, Rf^{x3} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x3} 이 각각 상이해도 되며, Rf^{x4} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x4} 가 각각 상이해도 되고,

[0031]

R^{x5} 는, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x5} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x5} 가 각각 상이해도 되고,

[0032]

X는, 가수분해성기이며, X가 복수 존재하는 경우에는 복수의 X가 각각 상이해도 되고,

[0033]

Y는, -NH-, 또는 -S-이며, Y가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Y가 각각 상이해도 되고,

[0034]

Z는, 비닐기, α -메틸비닐기, 스티릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 아미노기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 에폭시기, 우레이도기, 또는 메르캅토기이며,

[0035]

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

[0036]

p6은, 1~3의 정수이며,

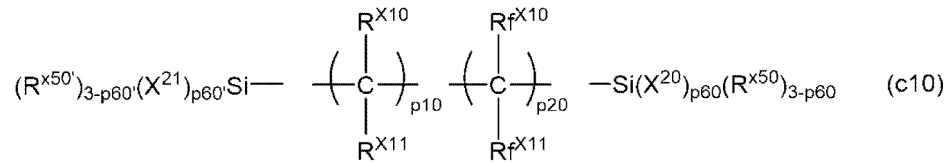
[0037]

Z-, $-Si(X)_{p6}(R^{x5})_{3-p6}$, p1개의 $-C(R^{x1})(R^{x2})-$, p2개의 $-C(Rf^{x1})(Rf^{x2})-$, p3개의 $-Si(R^{x3})(R^{x4})-$, p4개의

[0038]

$-\{Si(Rf^{x3})(Rf^{x4})\}-$, p5개의 $-Y-$ 는, Z- 및 $-Si(X)_{p6}(R^{x5})_{3-p6}$ 이 말단이 되고, $-O-$ 가 $-O-$ 와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합하며, 아미노기 및 $-NH-$ 중 어느 것을 적어도 1개 함유한다.

화학식 3



[0039]

[0040]

상기 식 (c10) 중,

[0041]

R^{x10} 및 R^{x11} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이며, R^{x10} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x10} 이 각각 상이해도 되고, R^{x11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x11} 이 각각 상이해도 되며,

[0042]

Rf^{x10} 및 Rf^{x11} 은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x10} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x10} 이 각각 상이해도 되며, Rf^{x11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x11} 이 각각 상이해도 되고,

[0043]

R^{x50} 및 R^{x51} 은 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x50} 및 R^{x51} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x50} 및 R^{x51} 이 각각 상이해도 되고,

[0044]

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

[0045]

p10은, 각각 독립적으로 1~30의 정수이며, p20은, 각각 독립적으로 0~30의 정수이고, p10 또는 p20을 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위의 적어도 1개는, 아민 골격 $-NR^{100}-$ 으로 치환되어 있으며, 상기 아민 골격에 있어서의 R^{100} 은 수소 원자 또는 알킬기이고,

[0046]

p60 및 p60'은 각각 독립적으로, 1~3의 정수이며,

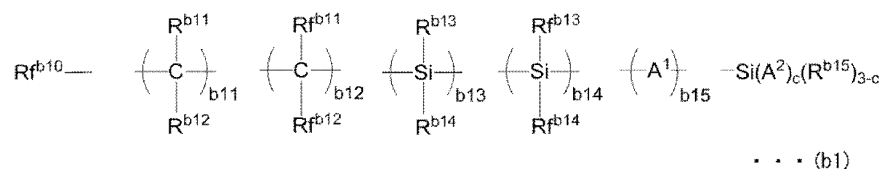
[0047]

p10개의 $-(C(R^{x10})(R^{x11}))-$, p20개의 $-(C(Rf^{x10})(Rf^{x11}))-$ 은, p10개 또는 p20개가 연속일 필요는 없고, 임의의 순서로 나란히 결합하여, 양 말단이 $-Si(X^{20})_{p60}(R^{x50})_{3-p60}$ 및 $-Si(X^{21})_{p60'}(R^{x51})_{3-p60'}$ 이 된다.

[0048]

[3] 상기 발수층 (r)은, 상기 식 (a1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (A)와 하기 식 (b1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (B)를 포함하는 조성물로 형성되는 층인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 적층체.

화학식 4



[0049]

[0050]

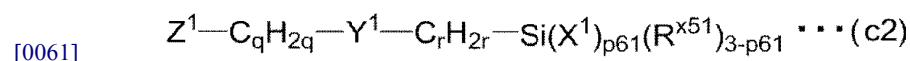
상기 식 (b1) 중,

[0051]

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

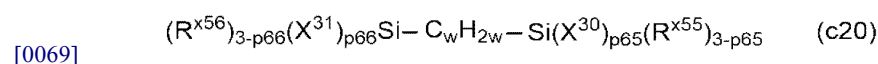
- [0052] R^{b11} , R^{b12} , R^{b13} 및 R^{b14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이고, R^{b11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{b11} 이 각각 상이해도 되며, R^{b12} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{b12} 가 각각 상이해도 되고, R^{b13} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{b13} 이 각각 상이해도 되며, R^{b14} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{b14} 가 각각 상이해도 되고,
- [0053] Rf^{b11} , Rf^{b12} , Rf^{b13} 및 Rf^{b14} 는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이며, Rf^{b11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{b11} 이 각각 상이해도 되고, Rf^{b12} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{b12} 가 각각 상이해도 되며, Rf^{b13} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{b13} 이 각각 상이해도 되고, Rf^{b14} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{b14} 가 각각 상이해도 되며,
- [0054] R^{b15} 는, 탄소수가 1~20의 알킬기이고, R^{b15} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{b15} 가 각각 상이해도 되며,
- [0055] A^1 은, $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR-$, $-NRC(=O)-$, 또는 $-C(=O)NR-$ 이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이며, A^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 A^1 이 각각 상이해도 되고,
- [0056] A^2 는, 가수분해성기이며, A^2 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 A^2 가 각각 상이해도 되고,
- [0057] $b11$, $b12$, $b13$, $b14$ 및 $b15$ 는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이며,
- [0058] c 는, 1~3의 정수이고,
- [0059] Rf^{b10} -, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$, $b11$ 개의 $-C(R^{b11})(R^{b12})-$, $b12$ 개의 $-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})-$, $b13$ 개의 $-Si(R^{b13})(R^{b14})-$, $b14$ 개의 $-Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})-$, $b15$ 개의 $-A^1-$ 은, Rf^{b10} -, $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 가 말단이 되며, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않고, 또한 $-O-$ 가 $-O-$ 내지 $-F$ 와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다.
- [0060] [4] 상기 식 (c1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (C)가 하기 식 (c2)로 나타나는 상기 [2]에 기재된 적층체.

화학식 5



- [0062] 상기 식 (c2) 중,
- [0063] X^1 은, 메톡시기 또는 에톡시기이며, X^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 X^1 이 각각 상이해도 되고,
- [0064] Y^1 은, $-NH-$ 이며,
- [0065] Z^1 은, 아미노기, 또는 메르캅토기이고,
- [0066] R^{x51} 은, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x51} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x51} 이 각각 상이해도 되고,
- [0067] $p61$ 은, 1~3의 정수이며, q 는 2~5의 정수이고, r 은 0~5의 정수이다.
- [0068] [5] 상기 식 (c10)으로 나타나는 유기 규소 화합물 (C)가 하기 식 (c20)으로 나타나는 상기 [2]에 기재된 적층체.

화학식 6



- [0070] 상기 식 (c20) 중,
- [0071] X^{30} 및 X^{31} 은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이며, X^{30} 및 X^{31} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 X^{30} 및 X^{31} 이 각각 상이해도 되고,
- [0072] R^{x55} 및 R^{x56} 은, 각각 독립적으로는, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x55} 및 R^{x56} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x55} 및 R^{x56} 이 각각 상이해도 되고,
- [0073] $-C_wH_{2w}-$ 는, 그 일부의 메틸렌기의 적어도 1개가 아민 골격 $-NR^{100}-$ 으로 치환되어 있으며, R^{100} 은 수소 원자 또는 알킬기이고,
- [0074] w 는 1~30의 정수이며(단, 아민 골격으로 치환된 메틸렌기의 수를 제외함),
- [0075] $p65$ 및 $p66$ 은, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이다.
- [0076] [6] 상기 수지 기재층 (s)는, 아크릴 수지계 하드 코팅층인 상기 [1]~[5] 중 어느 것에 기재된 적층체.
- [0077] [7] 상기 [1]~[6] 중 어느 것에 기재된 적층체의 제조 방법으로서,
- [0078] 상기 수지 기재층 (s)에, 상기 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물을 도포하여, 층 (c)를 형성하는 공정,
- [0079] 상기 층 (c)에, 상기 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물을 도포하여, 상온에서 경화시켜, 발수층 (r)을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.
- [0080] [8] 상기 발수층 (r)을 형성하는 공정에서, 상기 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물이, 추가로 상기 유기 규소 화합물 (B)를 포함하는 상기 [7]에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0081] [9] 상기 수지 기재층 (s)에 플라즈마 처리를 실시하고, 당해 플라즈마 처리면에 상기 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물을 도포하는 상기 [7] 또는 [8]에 기재된 적층체의 제조 방법.

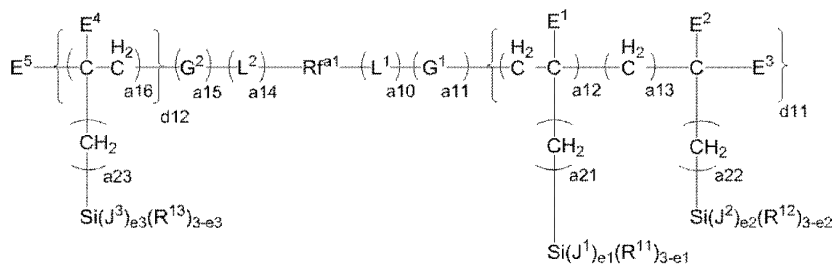
발명의 효과

- [0082] 본 발명의 적층체에서는, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 소정의 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물로 형성되는 발수층이, 소정의 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성되는 층을 개재하여 기재와 적층되어 있기 때문에, 양호한 내약품성을 실현할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0083] 본 발명의 적층체는, 발수층 (r) 및 수지 기재층 (s)가, 소정의 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성되는 층 (c)를 개재하여 적층되어 있다. 발수층 (r), 층 (c) 및 수지 기재층 (s)에 대하여, 이하에 차례로 설명한다.
- [0084] 1. 발수층 (r)
- [0085] 발수층 (r)은, 하기 식 (a1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물로 형성되는 층이며, 즉 유기 규소 화합물 (A) 유래의 구조를 가지고 있다. 후술과 같이, 유기 규소 화합물 (A)는 가수분해성기를 가지고 있으며, 가수분해에 의해 발생한 유기 규소 화합물 (A)의 $-SiOH$ 기끼리가 탈수 축합되기 때문에, 발수층 (r)은, 통상 유기 규소 화합물 (A) 유래의 축합 구조를 가진다.

화학식 7



• • • (a1)

[0086]

[0087] 상기 식 (a1) 중,

[0088] Rf^{a1} 은, 양단이 산소 원자인 2가의 퍼플루오로폴리에테르 구조이며,

[0089] R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 은, 각각 독립적으로(즉, R^{11} 과 R^{12} 와 R^{13} 은 동일해도 되고, 서로 상이해도 됨) 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{11} 이 각각 상이해도 되며, R^{12} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{12} 가 각각 상이해도 되고, R^{13} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{13} 이 각각 상이해도 되며

[0090] E^1 , E^2 , E^3 , E^4 , 및 E^5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이고, E^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 E^1 이 각각 상이해도 되며, E^2 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 E^2 가 각각 상이해도 되고, E^3 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 E^3 이 각각 상이해도 되며, E^4 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 E^4 가 각각 상이해도 되고,

[0091] G^1 및 G^2 는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~10가의 오르가노실록산기이며,

[0092] J^1 , J^2 , 및 J^3 은, 각각 독립적으로, 가수분해성기 또는 $-(\text{CH}_2)_{\text{e6}}-\text{Si}(\text{OR}^{14})_3$ 이고, e6 은 1~5이며, R^{14} 는 메틸기 또는 에틸기이고, J^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 J^1 이 각각 상이해도 되며, J^2 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 J^2 가 각각 상이해도 되고, J^3 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 J^3 이 각각 상이해도 되며,

[0093] L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~12의 2가의 연결기이고, L^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 L^1 이 각각 상이해도 되며, L^2 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 L^2 가 각각 상이해도 되고,

[0094] d11 은, 1~9이며,

[0095] d12 는, 0~9이고,

[0096] a10 및 a14 는, 각각 독립적으로 0~10이며,

[0097] a11 및 a15 는, 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[0098] a12 및 a16 은, 각각 독립적으로 0~9이며,

[0099] a13 은, 0 또는 1이고,

[0100] a21 , a22 , 및 a23 은, 각각 독립적으로 0~2이며,

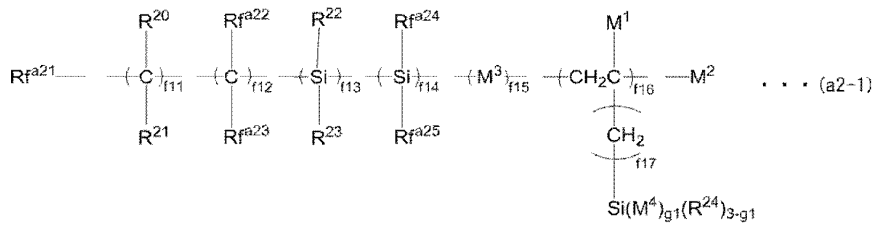
[0101] e1 , e2 , 및 e3 은, 각각 독립적으로 1~3이다.

[0102] 유기 규소 화합물 (A)는, 상기 식 (a1)로 나타나는 것 같이, Rf^{a1} 로 나타나는 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가짐과 함께, J^2 로 나타나는 가수분해성기 또는 $-(\text{CH}_2)_{\text{e6}}-\text{Si}(\text{OR}^{14})_3$ (단, R^{14} 는 메틸기 또는 에틸기)을 적어도 1개 가지

고 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조는, 폴리옥시알킬렌기의 전부의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 구조이며, 퍼플루오로옥시알킬렌기라고도 할 수 있고, 얻어지는 피막에 발수성을 부여할 수 있다. 또한, J²에 의해, 유기 규소 화합물 (A)끼리, 또는 다른 단량체와 함께 중합 반응(특히 중축합 반응)을 통하여 결합함으로써, 얻어지는 피막의 매트릭스가 될 수 있는 화합물이다.

- [0103] Rf^{a1}은, -O-(CF₂CF₂O)_{e4}-, 또는 -O-(CF₂CF₂CF₂O)_{e5}-가 바람직하다. e4, e5는, 모두 15~80이다.
- [0104] R¹¹, R¹², 및 R¹³은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하다.
- [0105] L¹ 및 L²는, 각각 독립적으로, 불소 원자를 포함한 탄소수 1~5의 2가의 연결기가 바람직하다.
- [0106] G¹ 및 G²는, 각각 독립적으로, 실록산 결합을 가지는 2~5가의 오르가노실록산기가 바람직하다.
- [0107] J¹, J², 및 J³은, 각각 독립적으로, 메톡시기, 에톡시기 또는 -(CH₂)_{e6}-Si(OR¹⁴)₃이 바람직하다.
- [0108] a10은 0~5가 바람직하고(보다 바람직하게는 0~3), a11은 0이 바람직하며, a12는 0~7이 바람직하고(보다 바람직하게는 0~5), a14는 1~6이 바람직하며(보다 바람직하게는 1~3), a15는 0이 바람직하고, a16은 0~6이 바람직하며, a21~a23은 모두 0 또는 1이 바람직하고(보다 바람직하게는 모두 0), d11은 1~5가 바람직하며(보다 바람직하게는 1~3), d12는 0~3이 바람직하고(보다 바람직하게는 0 또는 1), e1~e3은 모두 3이 바람직하다. 또한, a13은 1이 바람직하다.
- [0109] 화합물 (A)로서는, 상기 식 (a1)의 Rf^{a1}이 -O-(CF₂CF₂CF₂O)_{e5}-이며, e5가 35~50이고, L¹ 및 L²가 모두 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬렌기이며, E¹, E², 및 E³이 모두 수소 원자이고, E⁴, 및 E⁵가 수소 원자 또는 불소 원자이며, J¹, J², 및 J³이 모두 메톡시기 또는 에톡시기(특히 메톡시기)이고, a10이 1~3이며, a11이 0이고, a12가 0~5이며, a13이 1이고, a14가 2~5이며, a15가 0이고, a16이 0~6이며, a21~a23이, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고(보다 바람직하게는 a21~a23이 모두 0), d11이 1이며, d12가 0 또는 1이고, e1~e3이 모두 3인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0110] 또한, 후기하는 실시예에서 화합물 (A)로서 이용하는 화합물 a를, 상기 식 (a1)로 나타내면, Rf^{a1}이 -O-(CF₂CF₂CF₂O)₄₃-이며, L¹ 및 L²가 모두 -(CF₂)₂-이고, E¹, E², 및 E³이 모두 수소 원자이며, E⁵가 불소 원자이고, J¹, J²가 모두 메톡시기이며, a10이 2, a11이 0, a12가 0~5, a13이 1, a14가 3, a15가 0, a16이 0, a21, a22가 모두 0, d11이 1이고, d12가 0, e1, e2가 모두 3이다.
- [0111] 화합물 (A)로서는, 상기 식 (a1)의 Rf^{a1}이 -O-(CF₂CF₂CF₂O)_{e5}-이며, e5가 25~40이고, L¹이 불소 원자 및 산소 원자를 포함하는 탄소수 3~6의 2가의 연결기이며, L²가 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬렌기이고, E², E³이 모두 수소 원자이며, E⁵가 불소 원자이고, J²가 -(CH₂)_{e6}-Si(OCH₃)₃이며, e6이 2~4이고, a10이 1~3이며, a11이 0이고, a12가 0이며, a13이 0이고, a14가 2~5이며, a15가 0이고, a16이 0이며, a21~a23이, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고(보다 바람직하게는 a21~a23이 모두 0), d11이 1이며, d12가 0이고, e2가 3인 화합물을 이용하는 것도 바람직하다.
- [0112] 또한, 유기 규소 화합물 (A)는, 하기 식 (a2-1)로 나타나는 화합물인 것도 바람직하다.

화학식 8



[0113]

[0114] 상기 식 (a2-1) 중,

[0115] Rf^{a21}은, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이며,

[0116] Rf^{a22} , Rf^{a23} , Rf^{a24} , 및 Rf^{a25} 는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{a22} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a22} 가 각각 상이해도 되며, Rf^{a23} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a23} 이 각각 상이해도 되고, Rf^{a24} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a24} 가 각각 상이해도 되며, Rf^{a25} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a25} 가 각각 상이해도 되고,

[0117] R^{20} , R^{21} , R^{22} , 및 R^{23} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며, R^{20} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{20} 이 각각 상이해도 되고, R^{21} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{21} 이 각각 상이해도 되며, R^{22} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{22} 가 각각 상이해도 되고, R^{23} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{23} 이 각각 상이해도 되며,

[0118] R^{24} 는, 탄소수 1~20의 알킬기이고, R^{24} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{24} 가 각각 상이해도 되며,

[0119] M^1 은, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, M^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 M^1 이 각각 상이해도 되며,

[0120] M^2 는, 수소 원자 또는 할로젠 원자이고,

[0121] M^3 은, $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR-$, $-NRC(=O)-$, 또는 $-C(=O)NR-$ (R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기)이며, M^3 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 M^3 이 각각 상이해도 되고,

[0122] \mathbb{M}^4 는, 가수분해성기이며, \mathbb{M}^4 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 \mathbb{M}^4 가 각각 상이해도 되고,

[0123] f11, f12, f13, f14, 및 f15는 각각 독립적으로 0~600의 정수이며, f11, f12, f13, f14, 및 f15의 합계값은 13 이상이고,

[0124] f16은, 1~20의 정수이며,

[0125] f17은, 0~2의 정수이고,

[0126] g1은, 1~3의 정수이며,

[0127] Rf^{a21-} , M^2- , f11개의 $-\{\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})\}-$, f12개의 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{a22})(\text{Rf}^{a23})\}-$, f13개의 $-\{\text{Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})\}-$, f14개의 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{a24})(\text{Rf}^{a25})\}-$, f15개의 $-\text{M}^3-$, 및 f16개의 $-\text{[CH}_2\text{C}(\text{M}^1)\{(\text{CH}_2)_{f17}-\text{Si}(\text{M}^4)_{g1}(\text{R}^{24})_{3-g1}\}]-$ 은, Rf^{a21-} , M^2- 가 말단이 되고, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 나열되고, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다. 즉, 식 (a2-1)은, 반드시 f11개의 $-\{\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})\}-$ 이 연속하고, f12개의 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{a22})(\text{Rf}^{a23})\}-$ 이 연속하며, f13개의 $-\{\text{Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})\}-$ 이 연속하고, f14개의 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{a24})(\text{Rf}^{a25})\}-$ 가 연속하며, f15개의 $-\text{M}^3-$ 이 연속하고, f16개의 $-\text{[CH}_2\text{C}(\text{M}^1)\{(\text{CH}_2)_{f17}-\text{Si}(\text{M}^4)_{g1}(\text{R}^{24})_{3-g1}\}]-$ 이 연속하여, 이 순서로

나열된다고 하는 의미는 아니고, $-C(R^{20})(R^{21})-Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})-CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f17}-Si(M^4)_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})-M^3-Si(R^{22})(R^{23})-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})-$ 등과 같이, 각각이 임의의 순서로 나열되는 것이 가능하다.

[0128] Rf^{a21} 은, 바람직하게는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기이고, 더 바람직하게는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이다.

[0129] Rf^{a22} , Rf^{a23} , Rf^{a24} , 및 Rf^{a25} 는, 바람직하게는 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~2의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 모두 불소 원자이다.

[0130] R^{20} , R^{21} , R^{22} , 및 R^{23} 은, 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~2의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0131] R^{24} 는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0132] M^1 은, 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~2의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0133] M^2 는, 바람직하게는 수소 원자이다.

[0134] M^3 은, 바람직하게는, $-C(=O)-O-$, $-O-$, $-O-C(=O)-$ 이며, 보다 바람직하게는 모두 $-O-$ 이다.

[0135] M^4 는, 알콕시기, 할로젠 원자가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0136] 바람직하게는, $f11$, $f13$, 및 $f14$ 는, 각각 $f12$ 의 1/2 이하이며, 보다 바람직하게는 1/4 이하이고, 더 바람직하게는 $f13$ 또는 $f14$ 는 0이며, 특히 바람직하게는 $f13$ 및 $f14$ 는 0이다.

[0137] $f15$ 는, 바람직하게는 $f11$, $f12$, $f13$, $f14$ 의 합계값의 1/5 이상이며, $f11$, $f12$, $f13$, $f14$ 의 합계값 이하이다.

[0138] $f12$ 는, 20~600이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~200이며, 더 바람직하게는 50~200이다(한층 바람직하게는 30~150, 특히 50~150, 가장 바람직하게는 80~140). $f15$ 는 4~600이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4~200이며, 더 바람직하게는 10~200이다(한층 바람직하게는 30~60). $f11$, $f12$, $f13$, $f14$, $f15$ 의 합계값은, 20~600이 바람직하고, 20~200이 보다 바람직하며, 50~200이 더 바람직하다.

[0139] $f16$ 은, 바람직하게는 1~18이다. 보다 바람직하게는 1~15이다. 더 바람직하게는 1~10이다.

[0140] $f17$ 은, 바람직하게는 0~1이다.

[0141] $g1$ 은, 2~3이 바람직하고, 3이 보다 바람직하다.

[0142] $f11$ 개의 $-C(R^{20})(R^{21})-$, $f12$ 개의 $-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})-$, $f13$ 개의 $-Si(R^{22})(R^{23})-$, $f14$ 개의 $-Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})-$, 및 $f15$ 개의 $-M^3-$ 의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 나열되는 한, 식 중에 있어서 임의이지만, 바람직하게는 가장 고정단측(단소 원자와 결합하는 측)의 $f12$ 를 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위(즉, $-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})-$)은, 가장 자유단측의 $f11$ 을 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위(즉, $-C(R^{20})(R^{21})-$)보다 자유단측에 위치하고, 보다 바람직하게는 가장 고정단측의 $f12$ 및 $f14$ 를 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위(즉, $-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})-$, 및 $-Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})-$)는, 가장 자유단측의 $f11$ 및 $f13$ 을 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위(즉, $-C(R^{20})(R^{21})-$, 및 $-Si(R^{22})(R^{23})-$)보다 자유단측에 위치한다.

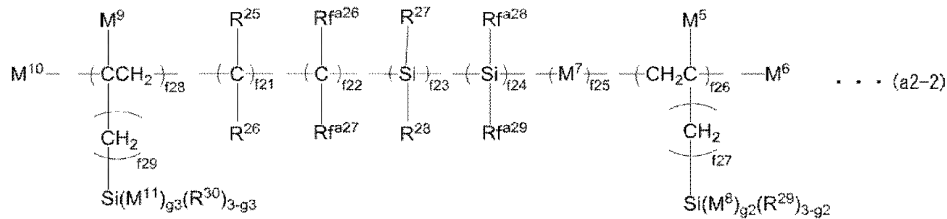
[0143] 상기 식 (a2-1)에 있어서, Rf^{a21} 이 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이며, Rf^{a22} , Rf^{a23} , Rf^{a24} , Rf^{a25} 가 모두 불소 원자이고, M^3 이 모두 $-O-$ 이며, M^4 가 모두 메톡시기, 에톡시기 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, M^1 , M^2 가 모두 수소 원자이며, $f11$ 이 0, $f12$ 가 30~150(보다 바람직하게는 80~140), $f15$ 가 30~60, $f13$ 및 $f14$ 가 0, $f17$ 이 0~1(특히 0), $g1$ 이 3, $f16$ 이 1~10인 것이 바람직하다.

[0144] 또한, 후기하는 실시예에서 화합물 (A)로서 이용하는 화합물 a는, 상기 식 (a2-1)로 나타내면, Rf^{a1} 이

C_3F_7- 이며, Rf^{a22} 및 Rf^{a23} 이 모두 불소 원자이고, $f11=f13=f14=0$ 이며, $f12$ 가 131, $f15$ 가 44, $f16$ 이 1~6, $f17$ 이 0, $M1$ 및 $M2$ 가 수소 원자, M^3 이 $-O-$ 이고, M^4 가 메톡시기, $g1$ 이 3이다.

[0145] 또한, 유기 규소 화합물 (A)는, 하기 식 (a2-2)로 나타나는 화합물인 것도 바람직하다.

화학식 9



[0146]

[0147] 상기 식 (a2-2) 중,

[0148] Rf^{a26} , Rf^{a27} , Rf^{a28} , 및 Rf^{a29} 는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이며, Rf^{a26} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a26} 이 각각 상이해도 되고, Rf^{a27} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a27} 이 각각 상이해도 되며, Rf^{a28} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a28} 이 각각 상이해도 되고, Rf^{a29} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{a29} 가 각각 상이해도 되며,

[0149] R^{25} , R^{26} , R^{27} , 및 R^{28} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고, R^{25} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{25} 가 각각 상이해도 되며, R^{26} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{26} 이 각각 상이해도 되고, R^{27} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{27} 이 각각 상이해도 되며, R^{28} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{28} 이 각각 상이해도 되고,

[0150] R^{29} , 및 R^{30} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기이며, R^{29} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{29} 가 각각 상이해도 되고, R^{30} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{30} 이 각각 상이해도 되며,

[0151] M^7 은, $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR-$, $-NRC(=O)-$, 또는 $-C(=O)NR-$ 이고, 상기 R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기이며, M^7 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 M^7 이 각각 상이해도 되고,

[0152] M^5 , M^9 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며, M^5 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 M^5 가 각각 상이해도 되고, M^9 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 M^9 가 각각 상이해도 되며,

[0153] M^6 , 및 M^{10} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 할로젠 원자이고,

[0154] M^8 , 및 M^{11} 은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이며, M^8 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 M^8 이 각각 상이해도 되고, M^{11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 M^{11} 이 각각 상이해도 되며,

[0155] $f21$, $f22$, $f23$, $f24$, 및 $f25$ 는 각각 독립적으로 0~600의 정수이고, $f21$, $f22$, $f23$, $f24$, 및 $f25$ 의 합계값은 13 이상이며,

[0156] $f26$, 및 $f28$ 은, 각각 독립적으로, 1~20의 정수이고,

[0157] $f27$, 및 $f29$ 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수이며,

[0158] $g2$, $g3$ 은, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이고,

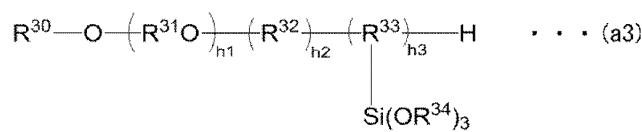
[0159] $M^{10}-$, M^6- , $f21$ 개의 $-(C(R^{25})(R^{26}))-$, $f22$ 개의 $-(C(Rf^{a26})(Rf^{a27}))-$, $f23$ 개의 $-(Si(R^{27})(R^{28}))-$, $f24$ 개의

$-\{Si(Rf^{a28})(Rf^{a29})\}-$, f25개의 $-M^7-$, f26개의 $-[CH_2C(M^5)\{(CH_2)_{f27}-Si(M^8)_{g2}(R^{29})_{3-g2}\}]$, 및 f28개의 $-[CH_2C(M^9)\{(CH_2)_{f29}-Si(M^{11})_{g3}(R^{30})_{3-g3}\}]$ 은, M^{10} , M^6 이 말단이 되며, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순서로 나열되고, -O-가 -O-와 연속하지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다. 임의의 순서로 나란히 결합하는 것에 대해서는, 상기 식 (a2-1)에서 설명한 것과 마찬가지이며, 각 반복 단위가 연속하여 상기 식 (a2-2)에 기재된 것과 같은 순서로 나열되는 의미에 한정되지 않는다.

[0160] 상기 식 (a2-2)에 있어서, Rf^{a26} , Rf^{a27} , Rf^{a28} , 및 Rf^{a29} 가 모두 불소 원자이며, M^7 이 모두 -O-이고, M^8 및 M^{11} 이 모두 메톡시기, 에톡시기 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이며, M^5 , M^6 , M^9 , 및 M^{10} 이 모두 수소 원자이고, f21이 0, f22가 30~150(보다 바람직하게는 80~140), f25가 30~60, f23 및 f24가 0, f27 및 f29가 0~1(특히 바람직하게는 0), g2 및 g3이 3, f26 및 f28이 1~10인 것이 바람직하다.

[0161] 화합물 (A)로서, 보다 구체적으로는 하기 식 (a3)의 화합물을 들 수 있다.

화학식 10

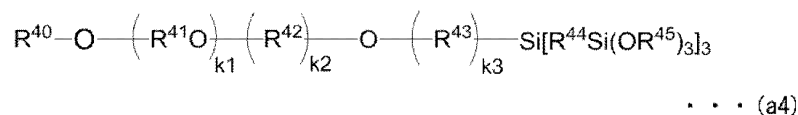


[0162]

[0163] 상기 식 (a3) 중, R^{30} 은 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬기이며, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 모두 탄소수가 2~6의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{33} 은 탄소수가 2~6의 3가의 포화 탄화수소기이며, R^{34} 는 탄소수가 1~3의 알킬기이다. R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} 의 탄소수는, 각각 독립적으로 2~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하다. h1은 5~70이며, h2는 1~5이고, h3은 1~10이다. h1은 10~60이 바람직하고, 20~50이 보다 바람직하며, h2는 1~4가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하며, h3은 1~8이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하다.

[0164] 화합물 (A)로서는, 하기 식 (a4)로 나타나는 화합물도 들 수 있다.

화학식 11



[0165]

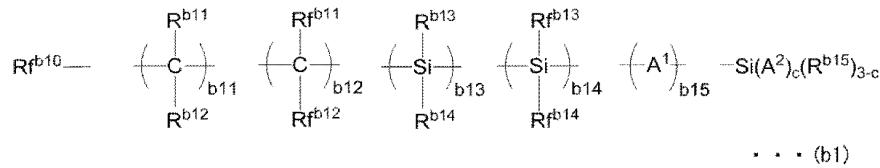
[0166] 상기 식 (a4) 중, R^{40} 은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬기이며, R^{41} 은 탄소수가 2~5의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{42} 는 탄소수 2~5의 알킬렌기의 수소 원자의 일부가 불소로 치환된 플루오로알킬렌기이며, R^{43} , R^{44} 는 각각 독립적으로 탄소수가 2~5의 알킬렌기이고, R^{45} 는 메틸기 또는 에틸기이다. k1, k2, k3은 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.

[0167] 유기 규소 화합물 (A)의 수평균 분자량은, 2,000 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4,000 이상이며, 더 바람직하게는 6,000 이상, 특히 바람직하게는 7,000 이상이고, 또한 40,000 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 20,000 이하이고, 더 바람직하게는 15,000 이하이다.

[0168] 발수층 (r)은, 상기한 유기 규소 화합물 (A)와 함께, 추가로 하기 식 (b1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (B)를 포함하는 조성물로 형성되는 층인 것이 바람직하다. 유기 규소 화합물 (B)는, 후술하는 것 같이, 가수분해성기를 가지고 있으며, 통상, 가수분해에 의해 발생한 유기 규소 화합물 (B)의 -SiOH기가, 가수분해에 의해 발생한 유기 규소 화합물 (A)의 -SiOH기 및/또는 가수분해에 의해 발생한 유기 규소 화합물 (B)의 -SiOH기와 탈수 축합하기 때문에, 바람직한 양태에 있어서, 발수층 (r)은 유기 규소 화합물 (A) 유래의 축합 구조와 함께, 유기 규

소 화합물 (B) 유래의 축합 구조를 가진다.

화학식 12



[0169]

[0170]

상기 식 (b1) 중,

[0171]

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

[0172]

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

[0173]

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

[0174]

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

[0175]

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

[0176]

A^2 는, 가수분해성기이며, A^2 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 A^2 가 각각 상이해도 되고,

[0177]

$b11$, $b12$, $b13$, $b14$, $b15$ 는, 각각 독립적으로 0~100의 정수이며,

[0178]

c 는, 1~3의 정수이고,

[0179]

Rf^{b10} -, $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$, $b11$ 개의 $-\{\text{C}(\text{R}^{b11})(\text{R}^{b12})\}-$, $b12$ 개의 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{b11})(\text{Rf}^{b12})\}-$, $b13$ 개의 $-\{\text{Si}(\text{R}^{b13})(\text{R}^{b14})\}-$, $b14$ 개의 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{b13})(\text{Rf}^{b14})\}-$, $b15$ 개의 $-\text{A}^1-$ 은, Rf^{b10} -, $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$ 가 말단이 되며, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하지 않고, 또한 -O-가 -O- 내지 -F와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합한다.

[0180]

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

[0181]

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

[0182]

R^{b15} 는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0183]

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

[0184]

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

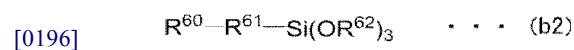
[0185]

$b11$ 은 1~30이 바람직하고, 1~25가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하고, 1~5가 특히 바람직하며, 가장 바람

직하게는 1~2이다.

- [0186] b12는, 0~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~10이다.
- [0187] b13은, 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.
- [0188] b14는, 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.
- [0189] b15는, 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다.
- [0190] c는, 2~3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.
- [0191] b11, b12, b13, b14, 및 b15의 합계값은, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 바람직하며, 또한 80 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 이하이며, 더 바람직하게는 20 이하이다.
- [0192] 특히, Rf^{b10} 이 불소 원자 또는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이며, R^{b11} , R^{b12} 가 모두 수소 원자이고, A^2 가 메톡시기 또는 에톡시기임과 함께, b11이 1~5, b12가 0~5이며, b13, b14, 및 b15가 모두 0이고, c가 3인 것이 바람직하다.
- [0193] 또한, 후기하는 실시예에서, 화합물 (B)로서 이용하는 FAS13E를 상기 식 (b1)로 나타내면, R^{b11} , R^{b12} 가 모두 수소 원자, b11이 2, b13, b14, 및 b15가 모두 0, c가 3, A^2 가 에톡시기이며, $Rf^{b10}-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}_{b12}$ -가 말단이 되고, C_6F_{13} -이 되도록 정해진다.
- [0194] 상기 식 (b1)로 나타나는 화합물로서는, 구체적으로, $CF_3-Si-(OCH_3)_3$, $C_jF_{2j+1}-Si-(OC_2H_5)_3$ (j는 1~12의 정수)을 들 수 있고, 이 중에서 특히 $C_4F_9-Si-(OC_2H_5)_3$, $C_6F_{13}-Si-(OC_2H_5)_3$, $C_7F_{15}-Si-(OC_2H_5)_3$, $C_8F_{17}-Si-(OC_2H_5)_3$ 이 바람직하다. 또한, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3COO(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 을 들 수 있다(k는 모두 5~20이며, 바람직하게는 8~15이다). 또한, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSiCl_3$, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSi(OC_2H_5)_3$ 을 들 수도 있다(m은 모두 1~10이며, 바람직하게는 3~7이고, n은 모두 1~5이며, 바람직하게는 2~4이다). $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_q-Si-(CH_2CH=CH_2)_3$ 을 들 수도 있다(p는 모두 2~10이며, 바람직하게는 2~8이고, q는 모두 1~5이며, 바람직하게는 2~4이다). 또한, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_2Cl_2$, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OC_2H_5)_2$ 를 들 수 있다(p는 모두 2~10이며, 바람직하게는 3~7이고, q는 모두 1~5이며, 바람직하게는 2~4이다).
- [0195] 상기 식 (b1)로 나타나는 화합물 중에서, 하기 식 (b2)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

화학식 13



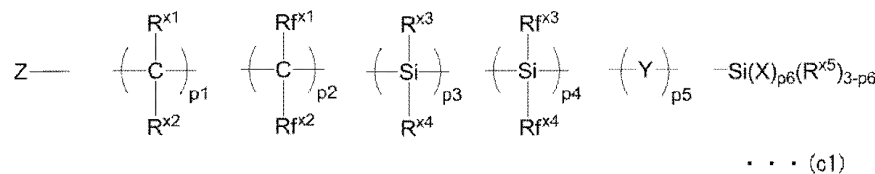
- [0197] 상기 식 (b2) 중, R^{60} 은 탄소수 3~8의 퍼플루오로알킬기이며, R^{61} 은 탄소수 1~5의 알킬렌기이고, R^{62} 은 탄소수 1~3의 알킬기이다.
- [0198] 상기 발수층 (r)의 두께는, 예를 들면 1~1000nm 정도이다.
- [0199] 2. 층 (c)
- [0200] 층 (c)는, 가수분해성기가 결합된 규소 원자를 가지는 유기 규소 화합물로서, 아미노기 또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성된다. 상기 유기 규소 화합물 (C)로서는, 아민 골격을 1개 이상 가지는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 아미노기 또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물 (C)를, 단순히 유기 규소 화합물 (C)라고 하는 경우가 있다. 층 (c)는 발수층 (r)의 프라이머층으로서 기능할 수 있다. 상기한 바와 같이, 유기 규소 화합물 (C)는 규소에 결합된 가수분해성기를 가지고 있으며, 가수분해에

의해 발생한 유기 규소 화합물 (C)의 -SiOH기끼리가 탈수 축합되기 때문에, 층 (c)는, 통상 유기 규소 화합물 (C) 유래의 축합 구조를 가진다.

[0201] 아미노기 또는 아민 골격을 가지는 유기 규소 화합물 (C)의 예로서는, 하기 식 (c1)로 나타나는 유기 규소 화합물 및 하기 식 (c10)으로 나타나는 아민 골격을 1개 이상 가지고, 2개 이상의 가수분해성기를 가지는 유기 규소 화합물을 들 수 있다. 이하, 이들의 유기 규소 화합물에 대하여 설명한다. 또한, 상기 아민 골격은, $-NR^{10}-$ 으로 나타나고, R^{10} 은 수소 또는 알킬기이다. R^{10} 은 수소 또는 탄소수 1~5의 알킬기인 것이 바람직하다. 또한 유기 규소 화합물 (C) 중에 복수 개의 아민 골격이 포함되는 경우, 복수의 아민 골격은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0202] 층 (c)는, 하기 식 (c1)로 나타나는 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성할 수 있다.

화학식 14



[0203]

상기 식 (c1) 중,

[0205] R^{x1} , R^{x2} , R^{x3} , 및 R^{x4} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이며, R^{x1} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x1} 이 각각 상이해도 되고, R^{x2} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x2} 가 각각 상이해도 되며, R^{x3} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x3} 이 각각 상이해도 되고, R^{x4} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x4} 가 각각 상이해도 되며,

[0206] Rf^{x1} , Rf^{x2} , Rf^{x3} , 및 Rf^{x4} 는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x1} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x1} 이 각각 상이해도 되며, Rf^{x2} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x2} 가 각각 상이해도 되고, Rf^{x3} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x3} 이 각각 상이해도 되며, Rf^{x4} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x4} 가 각각 상이해도 되고,

[0207] R^{x5} 는, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x5} 가 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x5} 가 각각 상이해도 되고,

[0208] X는, 가수분해성기이며, X가 복수 존재하는 경우에는 복수의 X가 각각 상이해도 되고,

[0209] Y는, $-NH-$, 또는 $-S-$ 이며, Y가 복수 존재하는 경우에는 복수의 Y가 각각 상이해도 되고,

[0210] Z는, 비닐기, α -메틸비닐기, 스티릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 아미노기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 에폭시기, 우레이도기, 또는 메르캅토기이며,

[0211] p1은, 1~20의 정수이고, p2, p3, 및 p4는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수이며, p5는, 1~10의 정수이고,

[0212] p6은, 1~3의 정수이며,

[0213] Z-, $-Si(X)_{p6}(R^{x5})_{3-p6}$, p1개의 $-C(R^{x1})(R^{x2})-$, p2개의 $-C(Rf^{x1})(Rf^{x2})-$, p3개의 $-Si(R^{x3})(R^{x4})-$, p4개의 $-Si(Rf^{x3})(Rf^{x4})-$, 및 p5개의 $-Y-$ 는, Z- 및 $-Si(X)_{p6}(R^{x5})_{3-p6}$ 이 말단이 되고, $-O-$ 가 $-O-$ 와 연결되지 않는 한, 임의의 순서로 나란히 결합하고, 아미노기 및 $-NH-$ 중 어느 것을 적어도 1개 함유한다.

[0214] R^{x1} , R^{x2} , R^{x3} , 및 R^{x4} 는, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0215] Rf^{x1} , Rf^{x2} , Rf^{x3} , 및 Rf^{x4} 는, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬

기 또는 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0216] R^{x5} 는, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0217] X는, 알콕시기, 할로게노기, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하며, 메톡시기 또는 에톡시기인 것이 더 바람직하다.

[0218] Y는, -NH-인 것이 바람직하다.

[0219] Z는, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 메르캅토기 또는 아미노기인 것이 바람직하고, 메르캅토기 또는 아미노기가 보다 바람직하며, 아미노기가 더 바람직하다.

[0220] p1은 1~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~10이다.

[0221] p2, p3 및 p4는, 각각 독립적으로, 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 모두 0~2이다.

[0222] p5는, 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~3이다.

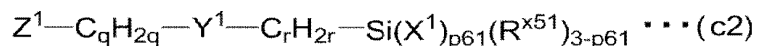
[0223] p6은, 2~3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.

[0224] 유기 규소 화합물 (C)로서는, 상기 식 (c1)에 있어서, R^{x1} 및 R^{x2} 가 모두 수소 원자이며, Y가 -NH-이고, X가 알콕시기(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이며, Z가 아미노기 또는 메르캅토기이고, p1이 1~10이며, p2, p3 및 p4가 모두 0이고, p5가 1~5(특히 1~3)이며, p6이 3인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0225] 또한, 후기하는 실시예에서 화합물 (C)로서 이용하는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란을 상기 식 (c1)로 나타내면, Z가 아미노기, R^{x1} 및 R^{x2} 가 모두 수소 원자, p1이 5, p2, p3 및 p4가 모두 0, Y가 -NH-, p5가 1, p6이 3, X가 메톡시기이다.

[0226] 유기 규소 화합물 (C)는, 하기 식 (c2)로 나타나는 것이 바람직하다.

화학식 15



[0227]

[0228] 상기 식 (c2) 중,

[0229] X^1 은, 가수분해성기이며, X^1 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 X^1 이 각각 상이해도 되고,

[0230] Y^1 은, -NH-이며,

[0231] Z^1 은, 아미노기, 또는 메르캅토기이고,

[0232] R^{x51} 은, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x51} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x51} 이 각각 상이해도 되고,

[0233] p61은, 1~3의 정수이며, q는 2~5의 정수이고, r은 0~5의 정수이다.

[0234] X^1 은, 알콕시기, 할로게노기, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하다.

[0235] Z^1 은, 아미노기인 것이 바람직하다.

[0236] R^{x51} 은, 탄소수가 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

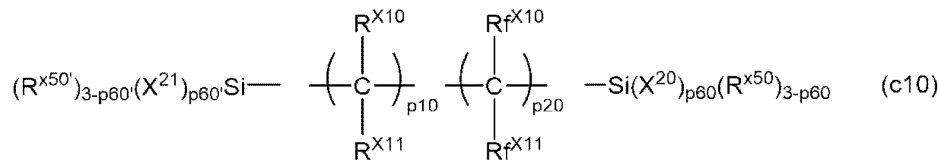
[0237] p61은, 2~3의 정수인 것이 바람직하고, 3인 것이 보다 바람직하다.

[0238] q는 2~3의 정수인 것이 바람직하고, r은 2~4의 정수인 것이 바람직하다.

[0239] 또한, 층 (c)는, 하기 식 (c10)으로 나타나는, 아민 골격을 1개 이상 가지고, 2개 이상의 가수분해성기를 가지

는 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물로 형성할 수 있다.

화학식 16



[0240]

[0241]

상기 식 (c10) 중,

[0242]

R^{x10} 및 R^{x11} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수가 1~4의 알킬기이며, R^{x10} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x10} 이 각각 상이해도 되고, R^{x11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x11} 이 각각 상이해도 되며,

[0243]

Rf^{x10} 및 Rf^{x11} 은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 원자이고, Rf^{x10} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x10} 이 각각 상이해도 되며, Rf^{x11} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 Rf^{x11} 이 각각 상이해도 되고,

[0244]

R^{x50} 및 $R^{x50'}$ 은 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x50} 및 $R^{x50'}$ 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x50} 및 $R^{x50'}$ 이 각각 상이해도 되고,

[0245]

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

[0246]

$p10$ 은, 각각 독립적으로 1~30의 정수이며, $p20$ 은, 각각 독립적으로 0~30의 정수이고, $p10$ 또는 $p20$ 을 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위의 적어도 1개는, 아민 골격 $-NR^{100}-$ 으로 치환되어 있으며, 상기 아민 골격에 있어서의 R^{100} 은 수소 원자 또는 알킬기이고,

[0247]

$p60$ 및 $p60'$ 은 각각 독립적으로, 1~3의 정수이며,

[0248]

$p10$ 개의 $-(C(R^{x10})(R^{x11}))-$, $p20$ 개의 $-(C(Rf^{x10})(Rf^{x11}))-$ 은, $p10$ 개 또는 $p20$ 개가 연속일 필요는 없고, 임의의 순서로 나란히 결합하여, 양 말단이 $-Si(X^{20})_{p60}(R^{x50})_{3-p60}$ 및 $-Si(X^{21})_{p60'}(R^{x50'})_{3-p60'}$ 이 된다.

[0249]

R^{x10} 및 R^{x11} 은, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0250]

Rf^{x10} 및 Rf^{x11} 은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 알킬기 또는 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0251]

R^{x50} 및 $R^{x50'}$, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0252]

X^{20} 및 X^{21} 은, 알콕시기, 할로게노기, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하며, 메톡시기 또는 에톡시기인 것이 더 바람직하다.

[0253]

아민 골격 $-NR^{100}-$ 은, 상기한 것과 같이 분자 내에 적어도 1개 존재하면 되고, $p10$ 또는 $p20$ 을 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위 중 어느 것이 상기 아민 골격으로 치환되어 있으면 되지만, $p10$ 을 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위의 일부인 것이 바람직하다. 상기 아민 골격은, 복수 존재해도 되고, 그 경우의 아민 골격의 수는, 1~10인 것이 바람직하며, 1~5인 것이 보다 바람직하고, 2~5인 것이 더 바람직하다. 또한, 이 경우, 이웃하는 아민 골격의 사이에 알킬렌기를 가지는 것이 바람직하다. 알킬렌기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하다. 이웃하는 아민 골격의 사이의 알킬렌기의 탄소수는, $p10$ 또는 $p20$ 의 총수에 포함된다.

- [0254] 아민 골격 $-NR^{100}-$ 에 있어서, R^{100} 이 알킬기인 경우, 탄소수는 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하다. 아민 골격 $-NR^{100}-$ 은, $-NH-(R^{100}$ 이 수소 원자)인 것이 바람직하다.
- [0255] p10은, 아민 골격으로 치환된 반복 단위의 수를 제외하고, 1~15가 바람직하며, 보다 바람직하게는 1~10이다.
- [0256] p20은, 아민 골격으로 치환된 반복 단위의 수를 제외하고, 0~5가 바람직하며, 보다 바람직하게는 모두 0~2이다.
- [0257] p60 및 p60'은, 2~3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.
- [0258] 유기 규소 화합물 (C)로서는, 상기 식 (c10)에 있어서, R^{x10} 및 R^{x11} 이 모두 수소 원자이며, X^{20} 및 X^{21} 이 알콕시기(특히 메톡시기 또는 에톡시기)이고, p10을 부여하여 괄호로 묶여진 반복 단위가, 적어도 1개 아민 골격 $-NR^{100}-$ 으로 치환되어 있으며, R^{100} 이 수소 원자이고, p10이 1~10이며(단, 아민 골격으로 치환된 반복 단위의 수를 제외함), p20이 0이고, p60 및 p60'이 3인 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0259] 또한, 후기하는 실시예에서 화합물 (C)로서 이용하는, 일본국공개특허 특개2012-197330호에 기재된 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란과 클로로프로필트리메톡시실란의 반응물(상품명; X-12-5263HP, 신에츠화학공업(주)제)을 상기 식 (c10)으로 나타내면, R^{x10} 및 R^{x11} 이 모두 수소 원자, p10이 8, p20이 0, 아민 골격이 2개(모두 R^{100} 이 수소 원자), 양 말단이 동일하며, p60 및 p60'이 3이고 X^{20} 및 X^{21} 이 메톡시기이다.
- [0260] 유기 규소 화합물 (C)는, 하기 식 (c20)으로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 17

- [0261] $(R^{x56})_{3-p66}(X^{31})_{p66}Si-C_wH_{2w}-Si(X^{30})_{p65}(R^{x55})_{3-p65} \quad (c20)$
- [0262] 상기 식 (c20) 중,
- [0263] X^{30} 및 X^{31} 은, 각각 독립적으로, 가수분해성기이며, X^{30} 및 X^{31} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 X^{30} 및 X^{31} 이 각각 상이해도 되고,
- [0264] R^{x55} 및 R^{x56} 은, 각각 독립적으로, 탄소수가 1~20의 알킬기이며, R^{x55} 및 R^{x56} 이 복수 존재하는 경우에는 복수의 R^{x55} 및 R^{x56} 이 각각 상이해도 되고,
- [0265] $-C_wH_{2w}-$ 는, 그 일부의 메틸렌기 중 적어도 1개가 아민 골격 $-NR^{100}-$ 으로 치환되어 있으며, R^{100} 은 수소 원자 또는 알킬기이고,
- [0266] w는 1~30의 정수이며(단, 아민 골격으로 치환된 메틸렌기의 수를 제외함),
- [0267] p65 및 p66은, 각각 독립적으로, 1~3의 정수이다.
- [0268] X^{30} 및 X^{31} 은, 알콕시기, 할로게노기, 시아노기, 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하다.
- [0269] 아민 골격 $-NR^{100}-$ 은, 복수 존재해도 되고, 그 경우의 아민 골격의 수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하며, 2~5인 것이 더 바람직하다. 또한, 이 경우, 이웃하는 아민 골격의 사이에 알킬렌기를 가지는 것이 바람직하다. 상기 알킬렌기의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하다. 이웃하는 아민 골격의 사이의 알킬렌기의 탄소수는, w의 총수에 포함된다.
- [0270] 아민 골격 $-NR^{100}-$ 에 있어서, R^{100} 이 알킬기인 경우, 탄소수는 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하다. 아민 골격 $-NR^{100}-$ 은, $-NH-(R^{100}$ 이 수소 원자)인 것이 바람직하다.
- [0271] R^{x55} 및 R^{x56} 은, 탄소수가 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1~5의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

- [0272] p65 및 p66은, 2~3의 정수인 것이 바람직하고, 3인 것이 보다 바람직하다.
- [0273] w는, 1이상인 것이 바람직하고, 2 이상인 것이 보다 바람직하며, 또한 20 이하인 것이 바람직하고, 10 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0274] 상기 층 (c)의 두께는, 예를 들면 1~1000nm 정도이다.
- [0275] 3. 수지 기재층 (s)
- [0276] 본 발명의 수지 기재층 (s)의 재질은 특별히 한정되지 않고, 유기계 재료, 무기계 재료 중 어느 것이어도 되고, 또한 기재의 형상은 평면, 곡면 중 어느 것이어도 되며, 이들이 조합된 형상이어도 된다. 유기계 재료로서는, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 공중합 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리올레핀 수지, 비닐계 수지(폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 비닐벤질클로라이드계 수지, 폴리비닐알코올 등) 등의 열가소성 수지; 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르, 실리콘 수지, 우레탄 수지 등의 열경화성 수지 등을 들 수 있다. 무기계 재료로서는, 철, 실리콘, 구리, 아연, 알루미늄 등의 금속, 또는 이들 금속을 포함하는 합금, 세라믹, 유리 등을 들 수 있다. 이 중에서도 특히, 유기계 재료가 바람직하다. 수지 기재 중에서도 아크릴 수지, 벤질클로라이드계 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 및 우레탄 수지의 적어도 1종이 바람직하고, 아크릴 수지가 특히 바람직하다.
- [0277] 본 발명에 있어서의 수지 기재층 (s)는, 전자기기의 디스플레이 등의 내마모성이 요구되는 용도로 물품을 상처리로부터 지키기 위해 마련되는 보호층(이하, 하드 코팅층이라고 하는 경우가 있다.)인 것이 바람직하고, 이 보호층이 아크릴 수지계인 것이 더 바람직하다.
- [0278] 상기한 하드 코팅층은, 표면 경도를 가지는 층이며, 그 경도는 예를 들면 연필 경도로 2H 이상이다. 하드 코팅층은, 단층 구조여도 되고, 다층 구조여도 된다. 하드 코팅층은 하드 코팅층 수지를 포함하여 이루어지며, 하드 코팅층 수지로서는, 예를 들면, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 비닐벤질클로라이드계 수지, 비닐계 수지 혹은 실리콘계 수지 또는 이들의 혼합 수지 등의 자외선 경화형, 전자선 경화형, 또는 열 경화형의 수지를 들 수 있다. 특히, 하드 코팅층은, 고경도를 발현시키기 위해서는, 아크릴계 수지를 포함하는 것도 바람직하다. 상기 층 (c)를 개재한 상기 발수층 (r)과의 밀착성이 양호해지는 경향이 보여지는 점에서, 에폭시계 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0279] 하드 코팅층은, 추가로 자외선 흡수제를 포함하고 있어도 되고, 실리카, 알루미나 등의 금속 산화물이나, 폴리 오르가노실록산 등의 무기 필러를 포함하고 있어도 된다. 이와 같은 무기 필러를 포함함으로써, 상기 층 (c)를 개재한 상기 발수층 (r)과의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 하드 코팅층의 두께는, 예를 들면 1~100 μ m이다.
- [0280] 본 발명의 적층체는, 발수층 (r), 층 (c) 및 수지 기재층 (s)가 이 순서로 나열되는 한, 상기 발수층 (r)과 층 (c)의 사이, 층 (c)와 수지 기재층 (s)의 사이, 층 (s)의 표면층에 다른 층을 포함하고 있어도 되지만, 상기 층 (r)과 층 (c)의 사이에는 다른 층이 없는 것이 바람직하다. 또한, 수지 기재층 (s)가 하드 코팅층인 경우에는, 수지 기재층 (s)와 층 (c)의 사이에 다른 층이 없는 것이 바람직하다. 본 발명의 적층체는, 수지 기재층 (s)와는 상이한 수지층 (s2)를 추가로 포함하고 있는 것이 바람직하고, 적층체의 표면으로부터 차례로, 발수층 (r), 층 (c), 수지 기재층 (s), 수지층 (s2)의 순서로 하면 된다. 수지층 (s2)의 수지 성분은 특별히 한정되지 않지만, 수지 기재층 (s)가 하드 코팅층인 경우에는 특히 폴리아크릴레이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 아세틸셀룰로오스계 수지, 시클로올레핀계 수지, 폴리비닐알코올계 수지 등이 하드 코팅층과의 밀착성을 향상시키기 쉬운 점에서 바람직하고, 그 중에서도 폴리이미드계 수지 및 폴리아미드이미드계 수지가 바람직하다. 수지층 (s2)의 두께는, 예를 들면 10~500 μ m이다.
- [0281] 수지층 (s2)와 수지 기재층 (s)(특히 하드 코팅층)과의 사이에는 프라이머층을 형성해도 된다. 프라이머제로서, 예를 들면 자외선 경화형, 열 경화형, 혹은 2액 경화형의 에폭시계 화합물 등의 프라이머제가 있다. 프라이머층에 포함되는 화합물이 수지층 (s2)에 포함되는 수지 성분 또는 필요에 따라 포함되는 규소 재료와 화학 결합하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 프라이머제로서, 폴리아믹산을 이용해도 되고, 수지층 (s2)와 수지 기재층 (s)(특히 하드 코팅층)의 밀착성을 높일 수 있다. 또한, 프라이머제로서 실란커플링제를 들 수 있고, 축합 반응에 의해 수지 기재에 필요에 따라 포함되는 규소 재료와 화학 결합해도 된다. 프라이머층의 두께는, 예를 들면 0.1~20 μ m이다.
- [0282] 본 발명의 적층체는, 액적법(해석 방법: $\Theta/2$ 법)으로 액량: 3 μ L에서 측정되는 수접촉각(초기 접촉각)이, 예를

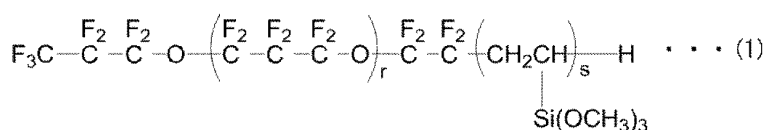
들면 105° 이상이고, 보다 바람직하게는 110° 이상이며, 또한 예를 들면 120° 이하이다. 또한, 후기하는 실시예에서 행한 내약품 시험을 행한 후, 액적법(해석 방법: $\Theta/2$ 법)으로 액량: 3 μ L에서 측정되는 수접촉각(내약품 시험 후 접촉각)이, 예를 들면 82.0° 이상이며, 바람직하게는 85° 이상, 보다 바람직하게는 90° 이상이고, 상한은 예를 들면 110° 이하이며, 100° 이하여도 된다.

- [0283] 이어서, 본 발명의 적층체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0284] 본 발명의 적층체를 제조하는 방법은, 수지 기재층 (s) 상에 (i) 유기 규소 화합물 (C) 유래의 구조를 가지는 층 (c)를 형성하는 공정과, (ii) 발수층 (r)을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0285] 상기 층 (c)를 형성하는 공정에서는, 수지 기재층 (s)에, 상기 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물을 도포한다. 상기 조성물은, 유기 규소 화합물 (C)와 용제 (E)를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 용제 (E)는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 알코올계 용제, 케톤계 용제, 에테르계 용제, 탄화수소계 용제 등을 이용할 수 있고, 특히 알코올계 용제, 케톤계 용제가 바람직하다.
- [0286] 알코올계 용제로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올 등을 들 수 있다.
- [0287] 케톤계 용제로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등을 들 수 있다.
- [0288] 에테르계 용제로서는, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.
- [0289] 탄화수소계 용제로서는, 펜탄, 헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제, 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소계 용제, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0290] 유기 규소 화합물 (C)는, 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물 100질량% 중, 0.05질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.08질량% 이상이며, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상이고, 또한 2질량% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.5질량% 이하이고, 더 바람직하게는 1.2질량% 이하이다.
- [0291] 층 (c) 형성용의 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들면 딥 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 다이 코팅법, 그라비아 코팅법 등을 들 수 있고, 특히 스핀 코팅법이 바람직하다.
- [0292] 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물을 도포하기 전에, 수지 기재층 (s)에 이접착 처리를 실시해 두는 것이 바람직하다. 이접착 처리로서는, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 친수화 처리를 들 수 있다. 플라즈마 처리 등의 이접착 처리를 행함으로써, 기재의 표면에 OH기(특히 기재가 에폭시 수지인 경우)나 COOH기(특히 기재가 아크릴 수지인 경우) 등의 관능기를 형성시킬 수 있고, 기재 표면에 이와 같은 관능기가 형성되어 있는 경우에 특히 층 (c)와 수지 기재층 (s)와의 밀착성이 보다 향상될 수 있다.
- [0293] 유기 규소 화합물 (C)를 포함하는 조성물을 도포하여 층 (c)를 형성시킨 후, 상기 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물을 도포하고, 상온에서 경화시킴으로써, 발수층 (r)을 형성할 수 있다.
- [0294] 상기 유기 규소 화합물 (A)를 포함하는 조성물은, 추가로 상기 유기 규소 화합물 (B)를 포함하는 것이 바람직하고, 또한 통상, 용제 (D)를 포함하고 있다. 용제 (D)로서는 불소계 용제를 이용하는 것이 바람직하고, 예를 들면 불소화 에테르계 용제, 불소화 아민계 용제, 불소화 탄화수소계 용제 등을 이용할 수 있으며, 특히 비점이 100℃ 이상인 것이 바람직하다. 불소화 에테르계 용제로서는, 플루오로알킬(특히 탄소수 2~6의 퍼플루오로알킬기)-알킬(특히 메틸기 또는 에틸기)에테르등의 하이드로플루오로에테르가 바람직하고, 예를 들면 에틸노나플루오로부틸에테르 또는 에틸노나플루오로이소부틸에테르를 들 수 있다. 에틸노나플루오로부틸에테르 또는 에틸노나플루오로이소부틸에테르로서는, 예를 들면 Novec(등록상표) 7200(3M사제, 분자량 약 264)을 들 수 있다. 불소화 아민계 용제로서는, 암모니아의 수소 원자의 적어도 1개가 플루오로알킬기로 치환된 아민이 바람직하고, 암모니아의 모든 수소 원자가 플루오로알킬기(특히 퍼플루오로알킬기)로 치환된 제 3 급 아민이 바람직하며, 구체적으로는 트리(헵타플루오로 프로필)아민을 들 수 있고, 플루오리니트(등록상표) FC-3283(3M사제, 분자량 약 521)이 이에 해당한다. 불소화 탄화수소계 용제로서는, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄 등의 불소화 지방족 탄화수소계 용제, 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠 등의 불소화 방향족 탄화수소계 용제를 들 수 있다. 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄으로서, 예를 들면 솔브 55(솔벡스사제) 등을 들 수 있다.
- [0295] 불소계 용제로서는, 상기 외에, 아사히클린(등록상표) AK225(아사히글래스사제) 등의 하이드로클로로플루오로카본, 아사히클린(등록상표) AC2000(아사히글래스사제) 등의 하이드로플루오로카본 등을 이용할 수 있다.
- [0296] 용제 (D)로서, 적어도 불소화 아민계 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 또한 용제 (D)로서는, 2종 이상의 불소계 용제를 포함하고 있는 것이 바람직하고, 불소화 아민계 용제와 불소화 탄화수소계 용제(특히 불소화 지방

족 탄화수소계 용제)를 포함하고 있는 것이 바람직하다.

- [0297] 또한 발수층 (r) 형성용의 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 실라놀 축합 촉매, 산화방지제, 방청제, 자외선 흡수제, 광안정제, 방미제(防黴濟), 항균제, 생물 부착 방지제, 소취제, 안료, 난연제, 대전방지제 등, 각종의 첨가제를 함유하고 있어도 된다.
- [0298] 발수층 (r) 형성용의 조성물을 층 (c)의 위에 도포하고, 건조함으로써 발수층 (r)을 형성할 수 있다. 발수층 (r) 형성용의 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들면 딥 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 다이 코팅법, 그라비아 코팅법 등을 들 수 있다.
- [0299] 발수층 (r) 형성용의 조성물을 층 (c)의 위에 도포한 후의 조건은, 특별히 한정되지 않고, 상온, 대기중에서, 예를 들면 1시간 이상 정치하면 된다. 본 발명에 있어서 상온이란, 5~60℃이며, 바람직하게는 15~40℃의 온도 범위에서 정치함으로써 피막을 형성 가능하다. 그 후, 추가로 50~300℃, 바람직하게는 100~200℃의 온도로, 10~60분 정도 가온(소성)해도 된다.
- [0300] 발수층 (r) 형성용의 조성물에 있어서의 유기 규소 화합물 (A)의 함유량은, 당해 조성물 100질량% 중, 예를 들면 0.01질량% 이상이며, 바람직하게는 0.05질량% 이상이고, 또한 0.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이하이다.
- [0301] 발수층 (r) 형성용의 조성물이 유기 규소 화합물 (B)를 포함하는 경우, 당해 조성물 중의 유기 규소 화합물 (B)의 함유량은, 예를 들면 0.01질량% 이상이며, 바람직하게는 0.03질량% 이상이고, 또한 0.3질량% 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.2질량% 이하이다.
- [0302] 유기 규소 화합물 (A)에 대한 유기 규소 화합물 (B)의 질량비는, 0.2 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.4 이상이고, 또한 3 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.5 이하이다.
- [0303] **실시예**
- [0304] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니고, 상기, 후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 물론 가능하며, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0305] [실시예 1]
- [0306] 유기 규소 화합물 (C)로서 KBM-603(신에츠화학공업주식회사제, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란)을 0.25질량% 포함하고, 용제 (E)로서 메틸에틸케톤을 99.75질량% 포함하는 용액을, 실온에서 교반하여, 층 (c) 형성용 용액을 얻었다. 얻어진 용액을, 대기압 플라즈마 장치(후지기계제조주식회사제)를 이용하여 피도포면을 활성화 처리한 아크릴계 하드 코팅층을 가지는 기재의 위에, 주식 회사 MIKASA제 OPTICOAT MS-A100(스핀 코터)을 이용하여, 도포액량 200 μl, 회전 스피드 2000rpm, 회전 초수 20초의 조건으로 도포하여 층 (c)를 얻었다.
- [0307] 이어서, 유기 규소 화합물 (A)로서, 하기 식 (1)로 나타나는 화합물(이하, 화합물 a), 용제 (D)로서 FC-3283(C₉F₂₁N, 플루오리너트, 3M사제)을 혼합하고, 실온에서 소정의 시간 교반하여, 발수층 (r) 형성용 용액을 얻었다. 발수층 (r) 형성용 용액 중의 유기 규소 화합물 (A)의 비율은, 0.085질량%였다. 발수층 (r) 형성용 용액을, 층 (c)의 위에 주식회사아피로스제 스프레이 코터를 이용하여 도포했다. 스프레이 코팅의 조건은, 스캔 속도: 600mm/sec, 피치: 5mm, 액량: 6cc/min, 아토마이징 에어: 350kPa, 갭: 70mm이다. 그 후, 120℃에서 20분 소성하고, 수지 기재층 (s), 층 (c), 발수층 (r)을 이 순서로 포함하는 적층체를 얻었다.

화학식 18



[0308]

[0309] 상기 식 (1)에서 나타나는 화합물 a는, 일본국공개특허 특개2014-15609호 공보의 합성에 1, 2에 기재된 방법에

의해 합성한 것이며, r은 43, s는 1~6의 정수이고, 수평균 분자량은 약 8000이다.

[0310] [실시예 2]

[0311] 발수층 (r) 형성용 용액에, 추가로 유기 규소 화합물 (B)로서 FAS13E(C₆F₁₃-C₂H₄-Si(OC₂H₅)₃, 도쿄화성공업주식회사제)를, 당해 용액 중 0.05질량% 포함한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다.

[0312] [비교예 1]

[0313] 층 (c) 형성용 용액에, KBM-603 대신에 KBM-5103(신에츠화학공업주식회사제, 3-아크틸로일옥시프로필트리메톡시실란)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 적층체를 얻었다.

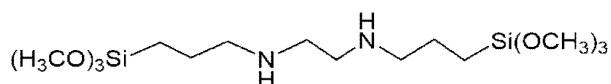
[0314] [비교예 2]

[0315] 층 (c) 형성용 용액에, KBM-603 대신에 KBM-5103(신에츠화학공업주식회사제, 3-아크틸로일옥시프로필트리메톡시실란)을 이용한 것 이외는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 적층체를 얻었다.

[0316] [실시예 3]

[0317] 유기 규소 화합물 (C)로서, 하기 식으로 나타내는, 일본국공개특허 특개2012-197330호 공보에 기재된 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란과 클로로프로필트리메톡시실란의 반응물(상품명; X-12-5263HP, 신에츠화학공업(주)제)을 사용하고, 이것을 0.50질량% 포함하는 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다.

화학식 19



[0318]

[0319] [비교예 3 및 비교예 4]

[0320] 유기 규소 화합물 (C) 대신에, 분자 내에 아미노기를 가지지 않는 KBM3086(신에츠화학공업주식회사제, 1,8-비스(트리메틸실릴)옥탄)을 사용하고, 이것을 각각 0.25질량% 또는 0.50질량% 포함하는 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다.

[0321] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 피막에 대하여, 하기의 측정을 행했다.

[0322] (1) 수접촉각의 측정(초기 접촉각)

[0323] 얻어진 피막에, 3μL의 수적을 적하하고, 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제, DM700)를 이용하여, 액적법(해석 방법: $\Theta/2$ 법)으로, 물의 접촉각을 측정했다.

[0324] (2) 내약품 시험 후의 수접촉각의 측정

[0325] 얻어진 피막에, minoan제 지우개를 구비한 스크래치 장치를 이용하여, 지우개가 피막에 접한 상태에서 하중 1000g을 가했다. 거기에 에탄올을 약 2.5ml 적하하고, 지우개를 40r/min의 속도(1분 동안에 40 왕복하는 속도)로 피막 위를 왕복시켜, 내약품 시험을 행했다. 지우개가 피막을 3000회 왕복한 후의 물의 접촉각을 측정했다.

[0326] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

종류	유기 규소 화합물(A)	실시에 1		실시에 2		비교예 1		비교예 2		실시에 3		비교예 3		비교예 4	
		화합물(a)		화합물(a)		화합물(a)		화합물(a)		화합물(a)		화합물(a)		화합물(a)	
(가)	유기 규소 화합물(B)	0.085%		0.085%		0.085%		0.085%		0.085%		0.085%		0.085%	
	용제(D)	-		FAST3E 0.05%		-		FAST3 0.05%		FAST3E 0.05%		FAST3E 0.05%		FAST3E 0.05%	
		FC3283		FC3283		FC3283		FC3283		FC3283		FC3283		FC3283	
(나)	유기 규소 화합물(C)	KBM603		KBM603		KBM5103		KBM5103		X-12-5263HP		KBM3086		KBM3086	
		0.25%		0.25%		0.25%		0.25%		0.50%		0.25%		0.50%	
	용제(E)	메틸에틸케톤		메틸에틸케톤		메틸에틸케톤		메틸에틸케톤		메틸에틸케톤		메틸에틸케톤		메틸에틸케톤	
초기 점촉각(°)		110.1		111.8		112.3		112.2		114		113		113	
내약품 시험 후 점촉각(°)		91.8		96.9		75.4		80.4		98		28.9		32.1	

[0327]

[0328] 본 발명에서 특정하는 유기 규소 화합물 (C)를 이용하여 층 (c)를 형성한 실시예 1~3에서는, 내약품 시험 후의 수접촉각이 82.0° 이상(특히 90° 이상)으로 양호했던 것에 비해, 본 발명의 유기 규소 화합물 (C) 대신에, 유기 규소 화합물 (C)와는 상이한 유기 규소 화합물을 이용한 비교예 1~4에서는 내약품 시험 후의 수접촉각이 저하되었다.

산업상 이용가능성

[0329] 본 발명의 적층체는, 터치 패널 디스플레이 등의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 나노임프린트 기술, 태양 전지, 자동차나 건물의 창 유리, 조리 기구 등의 금속 제품, 식기 등의 세라믹 제품, 플라스틱제의 자동차 부품 등에 적합하게 성막할 수 있어, 산업상 유용하다. 또한, 부엌, 목욕탕, 세면대, 거울, 화장실 주

위의 각 부재의 물품, 고글, 안경 등에도 바람직하게 이용된다.