

까지 확대한 공정단면도.

제2도는 본 발명의 제2실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제3도는 본 발명의 제3실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제4도는 본 발명의 제4실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제5도는 본 발명의 제5실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제6도는 본 발명의 제6실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제7도는 본 발명의 제7실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제8도는 본 발명의 제8실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제9도는 본 발명의 제9 및 10실시예인 친수성 단분자박막의 제조공정을 설명하기 위하여, 기판표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제10도는 본 발명의 제1실시예인 거울용 유리표면에 흐름방지성 단분자막을 형성하는 공정을 설명하기 위하여, 유리표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제11도는 본 발명의 제12실시예인 창문유리표면에 흐름방지성 단분자막을 형성하는 공정을 설명하기 위하여, 유리표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제12도는 본 발명의 제13실시예인 창문유리에 흐름방지성 단분자박막을 형성하는 공정을 설명하기 위하여, 유리표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제13도는 본 발명의 제14실시예인 플라스틱제 렌즈표면에 흐름방지성 단분자막을 형성하는 공정을 설명하기 위하여, 렌즈표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제14도는 본 발명의 제15실시예인 유리표면에 흐름방지성 단분자박막을 형성하는 공정을 설명하기 위하여, 유리표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제15도는 본 발명의 제16실시예인 안경렌즈 표면에 흐름방지성 단분자박막을 형성하는 공정을 설명하기 위하여, 렌즈표면을 분자레벨까지 확대한 공정단면도.

제16도는 본원발명의 표면이 친수성으로 씌워진 흐름방지발유성 불화탄소계 화학흡착 단분자누적막의 제조방법을 설명하기 위하여 사용한 공정개념도.

제17도는 본 발명의 표면이 친수성이고 씌워진 흐름방지발유성 불화탄소계 화학흡착 단분자누적막의 제조방법을 설명하기 위하여 사용한 공정개념도.

제18도는 본원 발명의 표면이 불화탄소기로 씌워진 흐름방지발유성 불화탄소계 화학 흡착단분자 누적막의 제조방법을 설명하기 위하여 사용한 공정개념도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

(11), (21), (31), (41), (51), (61), (71), (81), (91) : 기판

(12) : 수산기, (13), (22), (32), (33), (34), (42), (43), (44), (52), (53), (62), (72), (73), (74), (82), (83), (92), (93), (94), (95) : 단분자막

(111) : 거울용유리 (121), (131), (151) : 유리

(141) : 플라스틱렌즈 (161) : 안경용유리렌즈

(112), (122), (132), (142), (152), (162) : 수산기

(113), (114), (115), (123), (124), (125), (133), (134), (143), (145), (153), (154), (163), (164), (165), (166) : 단분자막

(211) : 기체 (212) : 수산기

(213), (215), (216), (218), (219) : 단분자막

(214), (217), (220) : 2분자막

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 친수성 화학흡착막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 친수성의 작용기가 화학 흡착된 분자에 화학결합으로 고정되어 있는 것을 특징으로 한 친수성화학흡착막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

또, 상기한 친수성화학흡착막을 응용한 광학재료의 기재표면이 친수성화된 흐름방지 기재에 관한 것이

다. 더 상세하게는, 욕실용 거울이나 화장용거울, 창문유리, 혹은 승용차의 창문유리나 백미러, 안경 등의 광학렌즈의 표면에 친수성의화학흡착막을 형성한 흐림방지성 기재에 관한 것이다.

또한, 상기한 친수성화학흡착막을 응용한, 고내구성의 흐림방지발유단분자막에 또는 흐림방지발유발누적수 관한 것이다. 더 상세하게는, 투명성기재의 표면의 흐림방지발유성 향상을 위하여, 나노미터레벨의 막두께로 형성된 친수성이며 또한 발유성이 높은 표면이 친수기로 씌워진 흐림방지발유를 목적으로 한 불화탄소계 화학흡착막 또는 화학흡착 누적막에 관한 것이다.

소수(疎水)성 물질의 표면의 친수성부여는 여러가지 분야에서 요구되고 있다. 예를 들면 플라스틱 섬유, 세라믹스 등의 재료에는 표면의 친수성화가 요청되고 있는 것이 있다. 일례로서 합성섬유를 들어보면, 폴리에스테르나 폴리올레핀 등의 합성섬유의 표면이 친수화되면, 가령 내의 등의 의류용되거나, 와이퍼 등의 산업용도에 더욱 확대될 것이 예상되고 있다. 소망의 친수성을 가진 화학흡착막을 제작하는 방법으로서, 범용성이 풍부한 분자구축기술을 제공하는 것은 산업용 중요한 과제이다.

종래, 플라스틱, 섬유, 세라믹스 등의 재료표면의 친수성화 수단으로서는, 플라즈마 처리 등이 알려져 있다.

다른 수단으로서, 먼저 화학흡착용 시약 그 자체속에 특성의 기능을 가진 작용기를 편입해 두고, 화학흡착을 행함으로써 특성의 화학흡착막을 제조하는 방법이, 일본인 오가와(USP-4, 673, 474호 명세서외)의 방법으로서 제안되어 있다.

그러나, 상기 플라즈마처리는 반드시 만족할 만한 친수성을 부여할 수 없고, 또 공정이 복잡하다고 하는 과제가 있다. 또 상기 오가와외의 방법에서는, 먼저 화학흡착용시약 그 자체속에 친수성기를 편입하는 것은 곤란하고, 소망의 친수성을 가진 화학흡착막을 제작하는 것이 대폭으로 제한되어 있다. 따라서, 이 방법은 범용성이 부족하다고 하는 문제가 있었다.

한편, 기후 등의 영향으로 특히 습도가 높을때나 온도가 낮은 거울 등에 있어서는, 가령 자동차의 창문유리는 주행중 흐림이 발생하여 시계가 나빠지거나, 욕실의 거울이 흐려져 보이지 않거나 한다. 이것은, 일반적으로 창문유리나 거울 등의 광학기재의 열전도성이 나쁘기 때문에, 기온이 급히 상승되거나, 한쪽면이 냉각된 상태에서 다른 면이 온도가 높은 공기분위기에 접촉되면 표면에서 공기속의 수분이 결로하여, 소위 흐림이 발생하게 된다. 혹은 장마철 등에는, 공기속의 습도가 포화상태에 있기 때문에, 사람들이 호흡하는 숨이나 땀 등으로 간단히 결로에 의한 흐림이 발생한다.

종래 이 흐림을 방지하기 위하여, 광학재료의 표면에 예를 들면 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜 등의 친수성화합물을 함유한 약품이나 수지를 도포하거나, 친수성의 필름을 부착하는 방법이 알려져 있다.

그러나, 광학재료의 표면에 친수성의 수지를 도포하거나 친수성의 필름을 부착하거나 하는 방법으로서, 투명성이 떨어질 뿐 아니라, 박리나 손상되기 쉬운 등의 결점이 있었다. 또, 친수성의 약품이나 수지를 도포하는 방법에서는, 코스트는 낮지만, 내구성이 낮다고 하는 면에서 문제가 있었다.

또한, 창문유리, 욕실의 거울, 안경의 렌즈 등 수증기나 물방울에 의하여 흐려지기 쉬운 표면에 대해서 흐림 방지성을 부여하는 것은, 종래 여러가지 제안이 되어 있다.

종래, 유리나 플라스틱 등의 기재의 흐림방지성을 향상시키는 방법으로서, 폴리에틸렌 글리콜변성체, 폴리(히드록시에틸메타크릴레이트)등의 친수성 코우팅막을 도포하거나, 각종 실리콘계 수지를 도포하는 방법이 다수 제안되어 있다.

그러나, 실리콘계수지는 투명성이 낮기 때문에 기재의 색조나 광택을 유지한 그대로 도포하려고 하면, 도포두께를 매우 얇게 할 필요가 있었다. 그러나, 실리콘계수지는, 경도가 낮고 굽힘내성(耐性)이 부족한 결점이 있기 때문에, 도포막을 얇게하는 것은 내구성의 열화에 연결된다고 하는 문제점이 있었다. 폴리에틸렌 글리콜 변성체, 폴리(히드록시에틸 메타크릴레이트)등도 마찬가지로 내마모성이 낮고, 내구성이 떨어진다고 하는 문제가 있었다.

본 발명은, 상기 종래 기술의 과제를 해결하기 위하여, 친수성기를 편입한 화학흡착막 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 본 발명은, 상기 종래 기술의 과제를 해결하기 위하여, 광학재료의 표면에 투명성이나 내구성이 높고, 또한 소망의 흐림방지성을 가진 친수성의 코우팅막을 형성한 흐림방지기재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 상기 종래의 과제를 해결하기 위하여, 나노미터 레벨의 얇은 균일 두께의 화학흡착막 및 그 누적막을 응용함으로써, 흐림방지발유성이 뛰어나고, 또한 기재의 색조나 광택을 유지한 채로 상처가 나기 어려워 굽힘내성이 높고 표면이 친수성인 불화탄소제의 도포막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 친수성화학흡착막은, 기재표면에 실록산 결합에 의하여 화학결합되어 있는 화학흡착막으로서, 상기 화학흡착막은 친수성기를 함유하는 것을 특징으로 한다.

상기 구성에 있어서는, 친수성기가 $-CN$, $-SCN$, $-OH$, $-COOH$, $-NH_2=NH$, $-N^+R_3X^-$ (X 는 할로겐원자를 표시함), $-NO_2$, $-SH$ 및 $-SO_3H$ 기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기인 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기의 H가 알칼리금속 또는 알칼리토류금속으로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, 화학흡착막이 단분자막 또는 폴리머막인 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, 기재가 광학재료이고, 또한 흐림방지성을 지니는 것이 바람직하다. 또 상기 구성에 있어서는, 친수성화학흡착막이, 실록산결합을 함유한 내측막(inner layer containing siloxane

bonds)의 표면에 누적되어 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또 상기 구성에 있어서는, 흡착막의 분자속에 불소기를 함유하고, 또한 상기 화학흡착막의 표면에 친수성기를 가진 것이 바람직하다. 또 상기 구성에 있어서는, 불소를 함유한 화학흡착막이 누적되어 있는 것이 바람직하다.

다음에 본 발명의 제1의 제조방법은, 친수성기를 가지거나 친수성기를 부여한 기재를 준비하여, 클로로실릴기를 직사슬형상 분자의 일단부에 함유하고, 타단부에 브로모기, 요오드기, 시아노기, 티오시아노기, 클로로실릴기 또는 에스테르결합을 함유한 유기기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기(functional group)를 함유한 화학흡착제를 존재시킨 비수계용매에 접촉시켜 상기 기재표면의 친수성과 상기 화학흡착제의 클로로실릴기를 탈염화수소반응(dehydrochlorination reaction) 시켜서 상기 기재표면에 화학흡착막을 형성하는 공정과, 상기 화학흡착제의 타단부의 작용기를 $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $=NH$, $-N^+R_3X^-$ (X는 할로겐 원자, R은 알킬기를 표시함), $-NO_2$, $-SH$ 및 $-SO_3H$ 기로부터 선택되는 적어도 1개의 친수성기로 변환하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 구성에 있어서는, 클로로실릴기를 분자말단에 함유한 화학흡착제로서,

$A-(B)_p-SiX_qCl_{3-q}$ (단, A는 브로모기, 요오드기, 시아노기, 티오시아노기, 클로로실릴기 또는 에스테르결합을 함유한 유기기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기, q는 0 또는 2, p는 1~30의 범위의 정수, B는 직사슬형상 유기기)를 사용하는 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, 클로로실릴기를 분자말단에 함유한 화학흡착제로서, $A-(CH_2)_m-SiCl_3$ 또는 $A-[Si(CH_3)_2O]_n-SiCl_3$ (단, A는 브로모기, 요오드기, 시아노기, 티오시아노기, 클로로실릴기 또는 에스테르결합을 함유한 유기기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기, m, n은 1~30의 범위의 정수)를 사용하는 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기로 변환 후, 상기 카르복시산기 또는 술폰산기내의 H를 알칼리금속 또는 알칼리토류금속과 치환하는 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, 화학흡착막이 단분자막 또는 폴리머막인 것이 바람직하다. 또 상기 구성에 있어서는, 표면에 수산기를 함유한 기재로서 유리, 금속, 세라믹 또는 플라스틱을 사용하는 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, 표면에 수산기를 함유한 기재로서, 먼저 표면을 산소를 함유한 플라즈마분위로 처리해서 친수성화한 기재를 사용하는 것이 바람직하다.

다음에 본 발명의 제2의 제조방법은, 친수성기를 가지거나 친수성기를 부여한 기재를 준비하여, 클로로실릴기를 분자 양말단에 함유한 불화탄소계 화학흡착제를 혼합한 비수계용매에 상기 기재를 접촉시켜서, 상기 기재 표면의 수산기와 상기 불화탄소계 화학 흡착제의 일단부의 클로로실릴기를 반응시키는 공정과, 비수계 유기용매를 사용하여, 상기 기재위에 남은 미반응화학흡착제를 세정하거나 또는 하지 않고, 물과 반응시켜서, 표면에 친수성기가 고정된 단분자막을 상기 기재위에 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 구성에 있어서는, 클로로실릴기를 분자양말단에 함유한 불화탄소계 화학흡착제로서, $X_pCl_{3-p}Si-R^1(CF_2)_n-R^2-SiX_qCl_{3-q}$ (단, n은 정수, R^1 , R^2 는 알킬기 또는 규소 혹은 산소원자를 함유한 치환기, X는 H 또는 알킬기의 치환기, p, q는 0 또는 1 또는 2), 또는 $R^1-R^2-(CF_2)_n-R^3-SiX_pCl_{3-p}$ (단, n은 정수, R^1 은 불포화기 또는 디메틸실릴기, R^2 및 R^3 은 알킬기 또는 규소 혹은 산소원자를 함유한 치환기, X는 H 또는 알킬기의 치환기, p는 0 또는 1 또는 2)를 사용하는 것이 바람직하다.

다음에 본 발명의 제3의 제조방법은, 친수성기를 가지거나 친수성기를 부여한 기재를 준비하여, 클로로실릴기를 일단부에 함유하고 다른 일단부에 반응성 관능기 불포화기를 함유한 화학흡착제를 혼합한 비수계 용매에 접촉시켜, 상기 기재표면의 수산기와 상기 활성제의 일단부의 클로로실릴기를 반응시키는 공정과, 비수계 유기용매를 사용하여, 상기 기재위에 남은 미반응화학흡착제를 세정제거하여, 상기 기재위에 화학흡착 내층막을 형성하는 공정과, 상기 내층막표면의 반응성관능기를 클로로실릴기에 대해서 활성화시켜서 반응시키는 공정과, 클로로실릴기를 분자양말단에 함유한 불화탄소계 화학흡착제를 혼합한 비수계 용매에 접촉시켜서 상기 단분자표면의 활성화된 기와 상기 불화탄소계 화학흡착제의 일단부의 클로로실릴기를 반응시켜 상기 활성제를 상기 기재표면에 흡착시키는 공정과, 비수계 유기용매를 사용하여 상기 기재위에 남은 미반응불화탄소계 화학흡착제를 세정제거한 후 물과 반응시켜서, 상기 내층막위에 불화탄소계 화학흡착막을 누적하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서는 친수성의 작용기가 화학흡착된 분자를 개재해서 화학결합으로 기판표면에 고정되기 때문에, 화학흡착용 시약으로서, 미리 시약 그 자체속에 특정의 친수기를 편입해둘 필요가 없고, 비교적 자유롭게 임의의 친수성을 가진 화학흡착막을 제조할 수 있다.

또 흐름방지성을 부여하기 위해서는, 상술한 친수성기중에서도, 이온화하기 쉬운 작용기를 사용한다. 즉, 본 발명의 흐름방지기재는 기재표면에 화학흡착막을 형성한 광 재료로서, 상기 화학흡착막은 친수성기를 함유한 직사슬형상분자를 실록산결합을 개재해서 화학결합시킨 코우팅막을 형성한 것을 특징으로 한다.

상기 구성에 있어서는, 친수성기가 이온화하기 쉬운 $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-N^+R_3X^-$ (R은 알킬기, X는 할로겐원자를 표시함), $-NO_2$ 또는 $-SO_3H$ 기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기인 것이 바람직하다.

또 상기 구성에 있어서는, $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기의 H가 알칼리금속 또는 알칼리토류금속 또는 다른금속으로

치환되어 있는 것이 바람직하다. 여기서 다른 금속이란 예를 들면 지르코늄, 크롬, 철, 구리, 코발트, 망간, 니켈 등이다.

상기 본 발명의 흐름방지재의 구성에 의하면, 친수성의 작용기를 함유한 직사슬형상분자가 실록산 결합을 개재해서 광학재료의 기재표면에 고정되기 때문에, 가령 표면에서 결로가 발생해도, 물방울은 기재 표면을 적셔 표면전체면에 퍼지는 흐름이 발생하지 않는다. 또, 화학흡착하고 있기 때문에 박리되는 일도 없다. 또한 이단분자막은 막두께가 나노미터레벨이기 때문에, 투과성이 뛰어나고 기재의 광학적 성능을 방해하는 일도 없고, 내구성도 뛰어난 것으로 만들 수 있다.

또, 친수성기가 -OH, -COOH, -NH₂, -N⁺R₃X⁻ (R은 알킬기, X는 할로겐원자를 표시함), -NO₂ 또는 -SO₃H기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기라고 하는 본 발명의 바람직한 구성에 의하면, 더욱 뛰어난 흐름방지효과를 발휘할 수 있다.

또 -COOH 또는 -SO₃H기의 H가 알칼리금속 또는 알칼리토류금속 또는 다른 금속으로 치환되어 있다고 하는 본 발명의 바람직한 구성에 의하면, 특히 뛰어난 흐름방지효과를 발휘할 수 있다. 여기서 다른 금속이란, 예를 들면 지르코늄, 크롬, 철, 구리, 코발트, 망간, 니켈 등이다.

또한, 친수성이고 또한 발수성을 부여하고자 하는 경우에는, 탄소사슬부에 F(불소) 원자를 도입해준다. 즉, 기재표면에 불소를 함유한 단분자막이 기재와 실록산 결합을 개재해서 형성되고, 상기 화학흡착막의 표면에 친수성기가 고정되어 있어도 좋다.

상기한 본 발명의 구성에 의하면, 표면이 친수성이며 흐름방지 발유성이 뛰어난 매우 얇은 나노미터레벨의 막두께의 불화탄소계 단분자막 또는 단분자 누적막을, 기재표면에 화학결합(공유결합)한 상태에서 형성하기 때문에, 기재본래의 색조나 광택을 손상하는 일 없이, 굽힘내성이나 마모내성이 뛰어난 흐름방지 발유막이 얻어진다.

즉, 기재표면에 불소를 함유한 단분자막이 기재와 실록산결합(공유결합)을 개재해서 형성되어 있으므로, 굽힘내성이나 마모내성이 뛰어나고, 흐름방지방유성도 뛰어나다. 또 화학흡착단분자막의 표면에는 친수성기가 고정되어 있으므로 흐름방지 발유성도 뛰어나다.

또, 상기 불소를 함유한 화학흡착단분자막이 누적되어 있다고 하는 본 발명의 바람직한 구성에 의하면, 또 발유성이 뛰어난 막으로 할 수 있다.

또 상기한 본 발명의 제조방법에 의하면, 본 발명의 흐름방지방유성 단분자막을 효율좋게 합리적으로 제조할 수 있다. 또 이 제조방법을 반복하면, 누적막을 효율좋게 얻을 수 있다.

또 상기한 본 발명의 제조방법에 의하면, 본 발명의 흐름방지방유성의 단분자 누적막을 효율좋게 합리적으로 제조할 수 있다.

이하, 본 발명에 관한 친수성을 가진 화학흡착 단분자막의 제작에는, 친수성기로서 -CN, -SCN, -OH, -COOH, -NH₂, =NH, -N⁺R₃X⁻ (X는 할로겐원자를 표시함), -NO₂, -SH, 또는 -SO₃H,기 등을 도입하는 방법이 있으나, 이하 차례로 설명한다.

실시예 1(-CN기의 도입)

먼저, 친수성의 기판(11)(예를 들면 유리기판)을 준비하여(제1도(a)), 유기용매로 세정한 후, 시아노기 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면 NC(CH₂)₇SiCl₃를 사용하여, 1wt% 정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 2시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기(12)가 다수 함유되어 있으므로, 시아노기를 함유한 물질의 클로로실란(SiCl)기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용하여, 미반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음에 표시한 화학식.②의 결합이 생성되고, 시아노기를 함유한 친수성의 단분자막(13)(제1도(b))이 기판의 표면과 공유결합한 상태에서 약 15Å의 막두께로 형성되었다.

화학식 1



또한, 단분자막은 매우 강고히 공유결합되어 있으므로 박리되는 일이 없었다. 상기에 있어서, 클로로 포름에 의한 세정공정을 생략하면, 폴리머흡착막이 형성되었다.

실시예 2(-SCN기의 도입)

먼저, 친수성의 기판(21)을 준비하여(제2도(a)), 유기용매로 세정한 후, 티오시아노기 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, NCS(CH₂)₇SiCl₃를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 5시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 티오시아노기 및 클로로실란기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발

생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용하여, 미반응 흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음에 표시한 화학식③의 결합이 생성되고, 티오시아노기를 함유한 친수성의 단분자막(22)이 기판의 표면과 공유결합한 상태에서 약 15Å의 막두께로 형성되었다.(제2도(b)).

화학식 2



또한, 단분자막은 매우 강고히 화학결합되어 있으므로 박리하는 일이 없었다. 상기에 있어서, 클로로포름에 의한 세정공정을 생략하면, 폴리머흡착막이 형성되었다.

실시에 3(-OH기의 도입)

먼저, 친수성의 기판(31)을 준비하여(제3도(a)), 유기용매로 세정한 후, 에스테르결합(R-CO-OCH₂-(R은 작용기)) 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, CH₃OOC(CH₂)₇SiCl₂를 사용하여, 2wt%정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 5시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 에스테르결합 및 클로로실란기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용하여, 미반응 흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음에 표시한 화학식④의 결합이 생성되고, 에스테르결합을 함유한 단분자막(32)이 기판의 표면과 공유결합한 상태에서 약 15Å의 막두께로 형성되었다(제3도(b)).

화학식 3



다음에, 이 기판을 수%의 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH₄)를 함유한 에테르용액속에서 실온하에서 20분 반응시켜서, 말단에 친수성의 수산기로 변환하여, 다음 화학식⑤로 표시되는 단분자막(33)을 형성하였다.(제3도(c)).

화학식 4



또한, 이 단분자막(33)도 매우 강고히 기판에 공유결합하고 있으므로 박리하는 일이 없었다.

상기에 있어서, 클로로포름에 의한 세정공정을 생략하면, 폴리머흡착막이 형성되었다.

또, 여기서 알칼리금속의 유기화합물, 예를 들면 Li(CH₂)₃CH₃(NaOCH₃라도 좋다)를 5wt%정도 용해한 헥산용액에 기판을 침지하면, 다음에 표시한 화학식⑥으로 표시되는 매우 친수성이 높은 막(34)이 형성되었다(제3도(d)).

화학식 5



실시에 4(-COOH기의 도입)

먼저, 친수성의 기판(41)을 준비하여(제4도(a)), 유기용매로 세정한 후, 에스테르결합(R-CO-OCH₂-(R은 유기기)) 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, CH₃OOC(CH₂)₁₀SiCl₃를 사용하여, 2wt%정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4

염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 5시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 에스테르결합 및 클로로실란기를 함유한 물질의 SiCl기과 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용하여, 미반응 흡착제를 세정. 제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음에 표시한 화학식⑦의 결합이 생성되고, 에스테르 결합을 함유한 단분자막(42)이 기판의 표면과 공유결합한 상태에서 약 20Å의 막두께로 형성되었다(제4도(b)).

화학식 6



상기에 있어서, 클로로포름에 의한 세정공정을 생략하면, 폴리머흡착이 형성되었다.

다음에, 이 기판을 염산(HCl)의 36wt% 용액속에서 65℃에서 30분 반응시켜서, 말단에 친수성의 카르복실기를 형성하였다. 이와 같이 해서 얻어진 단분자막을 다음의 화학식⑧로 표시한다.

화학식 7



또한, 이 단분자막(43)(제4도(c))도 매우 강고히 기판에 공유결합하고 있으므로 박리하는 일이 없었다.

또, 여기서 알칼리금속이나 알칼리토류금속 또는 다른 금속의 유기화합물, 예를 들면, LaOH(Ca(OH)₂라도 좋다)를 1wt%정도 용해한 수용액에 기판을 침지하면, 다음의 화학식⑨으로 표시되는 매우 친수성이 높은 막(44)(제4도(d))이 형성되었다.

화학식 8



실시에 5(-NH₂기 도입)

먼저, 친수성의 기판(51)을 준비하여(제5도(a)), 유기용매로 세정한 후, 시아노기 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, NC(CH₂)₁₇SiCl₃를 사용하여, 1wt%정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 2시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 시아노기를 함유한 물질의 SiCl기과 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음의 화학식⑩으로 표시되는 결합이 생성되고, 시아노기를 함유한 단분자막(52)이 기판의 표면과 공유결합한 상태에서 형성되었다.(제5도(b)).

화학식 9



다음에, 리튬알루미늄하이드라이드를 용해한 에테르(10mg/ml)에 기판을 침지하고, 하룻밤 반응시킨다. 그 후, 용액으로부터 꺼내서 에테르, 계속해서 에테르와 같은 용량의 10wt%의 염산을 가한다. 그 후, 또 트리에틸아민용액에 넣어, 2시간 반응을 행한 후, 클로로포름용액으로 세정하면, 다음의 화학식⑪로 표시되는 친수성이 높은 막두께 약 25Å의 단분자막을 얻었다.

화학식 10



또한, 이 단분자막(53)(제5도(c))도 매우 강고히 기판에 공유 결합해 있으므로 박리하는 일이 없었다.

혹은, 다른 -NH₂기의 도입실시예로서, 다음과 같은 것이 있다.

먼저, 친수성의 기판을 준비하여, 유기용매로 세정한 후, 브로모기 또는 요오드기와 클로로 실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면 Br(CH₂)₁₇SiCl₃을 사용하여, 1wt%정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다). 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 2시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 함유되어 있으므로, 브로모기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응해서 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용하여, 미반응 흡착제를 세정 제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면전체면에 걸쳐, 다음 화학식⑫의 결합이 생성되고, 브로모기를 함유한 단분자막이 기판의 표면과 공유결합한 상태에서 형성되었다.

화학식 11



다음에, 나트륨아미드가 용해한 N,N 디메틸 포름아미드용액 (8mg/ml)에 기판(51)을 넣고 하룻밤 반응을 행하면, 다음 화학식⑬으로 표시되는 단분자막이 얻어졌다.

화학식 12



또, 리튬알루미늄 히드라이드가 용해된 에테르(10mg/ml)에 기판을 침지하여, 하룻밤 반응시킨 후 꺼내고, 빈 용기에 넣어서, 에테르, 이어서 에테르와 같은 용량의 10%염산을 가한다. 그 후, 트리에틸아민용액에 넣어서, 2시간 반응을 행한 후, 클로로포름용액으로 세정하면, 다음 화학식⑭로 표시되는 단분자막이 얻어졌다.

화학식 13



또한, 이 단분자막도 매우 강고히 기판에 공유결합되어 있으므로 박리되는 일이 없었다.

실시예 6(=NH기의 도입)

먼저, 친수성의 기판(61)을 준비하여(제6도(a)), 유기용매로 세정한 후, 일단부에 클로로실란기 및 다른 일단부에도 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, ClSi(CH₃)₂(CH₂)₁₀SiCl₃을 사용하여, 2wt%정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 5시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 일단부에 클로로실란기 및 다른 일단부에도 클로로실란기를 함유한 물질의 일단부의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용하여, 미반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음 화학식⑮의 결합이 생성되고, 클로로실란기를 함유한 단분자막(62)(제6도(b))이 기판의 표면과 공유결합한 상태에서 형성되었다.

화학식 14

그래서, 10wt% CH_2NH_2 의 클로로포름용액에 기판을 침지해서 탈염산반응을 발생시킨 후, 클로로포름으로 세정하면, 다음 화학식 15

화학식 15

또한, 단분자막은 매우 강고히 공유 결합되어 있으므로 전혀 박리되는 일이 없었다.

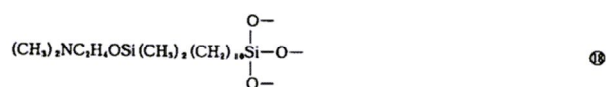
실시에 7(-N⁺R₃X⁻기(X는 할로겐원자를 표시함)의 도입)

먼저, 친수성의 기판(71)을 준비하여(제7도(a)), 유기용매로 세정한 후, 일단부에 클로로실란기 및 다른 일단부에도 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ 를 사용하여, 2wt%정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 5시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 일단부에 클로로실란기 및 다른 일단부에도 클로로실란기를 함유한 물질의 일단부의 SiCl기과 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

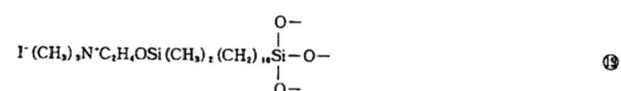
이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음의 화학식 16

화학식 16

그래서, 10wt% $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 의 클로로포름용액에 기판을 침지하여 탈염산반응을 발생시킨 후, 클로로포름으로 세정하면, 다음 화학식 17

화학식 17

그래서, 또 할로겐원자로서 요오드를 함유한 CH_3I 를 용해시킨 클로로포름용액에 침지하여 2시간 환류하면 다음 화학식 18

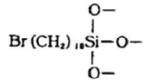
화학식 18

실시에 8(-NO₂기의 도입)

먼저, 친수성의 기판(81)을 준비하여(제8도(a)), 유기용매로 세정한 후, 브로모 혹은 요오드기 및 클로

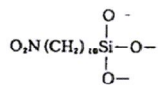
로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ 를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 5시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 브로모기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응 흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음의 화학식 20



20

다음에 이 기판을 5wt% AgNO_3 를 함유한 알칼리성 수용액속에서 80℃, 2시간 반응시키면, 다음 화학식 21



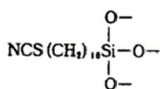
21

또한, 이 단분자막도, 매우 강고히 기판에 공유결합하고 있으므로 박리되는 일이 없었다.

실시에 9(-SH기의 도입)

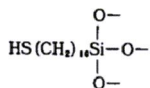
먼저, 친수성의 기판(91)을 준비하여(제9도(a)), 유기용매로 세정한후, 티오시아노기(-SCN) 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, $\text{NCS}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ 를 사용하여, 2%정도의 농도로 용해한 80wt%의 n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기판을 5시간 정도 침지하면, 기판의 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로 티오시아노기 및 클로로실란기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기판표면 전체면에 걸쳐, 다음의 화학식 22



22

다음에, 리튬알루미늄 히드라이드가 용해된 에테르(10mg/ml)에 기판을 넣고, 4시간 반응시켜면, 다음 화학식 23



23

실시에 10(-SO₃H기의 도입)

실시에 9에서 얻은 화학식 23, 24.

화학식 23

또, 여기서 알칼리금속이나 알칼리토류금속 또는 다른 금속의 유기화합물, 예를 들면 $\text{NaOH}(\text{Ca}(\text{OH})_2$ 라도 좋다)를 2wt% 정도 용해한 수용액에 기판을 침지하면, 다음 화학식 23

화학식 24

실시에 11(-OH기의 도입)

먼저, 가공이 종료된 거울용 유리(111)를 준비하여(제10도(a)), 유기용매로 세정한 후, 표면을 에스테르 결합($\text{R}-\text{CO}-\text{OCH}_2-$ (R은 작용기))을 함유한 작용기 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$ 를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 거울용 유리표면을 5시간 정도 침지하면, 거울용 유리표면에는 수산기(112)가 다수 함유되어 있으므로, 에스테르결합 및 클로로실란기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응 흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 거울용 유리의 표면전체면에 걸쳐, 하기 화학식 25

화학식 25

다음에, 이 거울용 유리표면을 수 wt%의 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH_4)를 함유한 에테르용액 속에서 실온하에서 20분 반응시켜서 말단에 친수성의 수산기로 변환하여, 다음의 화학식 26

화학식 26

또한, 이 단분자막(114)은 매우 강고히 거울용 유리표면에 공유결합되어 있으므로 전혀 박리되는 일이 없었다.

또, 여기서 알칼리 금속의 유기화합물, 예를 들면 $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3(\text{NaOCH}_3$ 라도 좋다)를 5wt%정도 용해한 헥산 용액에 거울용 유리표면을 침지하면, 다음화학식 27

화학식 27

로 표시되는 매우 친수성이 높은 막(115)이 형성되었다(제10도(d)).

상기 단분자막의 물에 대한 젖는 각도는 대략 70°C 이고, 공기속의 수증기를 흡착하여 결로조건하에서도

유리표면이 흐려지는 일이 없었다.

또한, 이 실시예에 있어서는, 반사층 형성전의 유리에 흡착을 행하였으나, 거울면을 형성한 후 본 발명의 화학흡착막을 형성해도 좋다.

실시예 12(-COOH기의 도입)

예를 들며, 창문유리(121)을 준비하여(제11도(a)), 잘 세정한 후, 에스테르결합(R-CO-OCH₂-(R은 작용기))을 가진 작용기와 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, CH₃OOC(CH₂)₁₀SiCl₃를 사용하여, 2wt%정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt%클로로포름용액을 조정하여, 상기 창문유리를 5시간 정도 침지하면, 창문유리의 표면에는 수산기(122)가 다수 함유되어 있으므로, 에스테르결합 및 클로로실란기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서, 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 비반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기관표면 전체면에 걸쳐, 하기 화학식 28



다음에, 이 표면을 염산(HCl)의 36wt% 용액속에서 65℃에서 30분 반응시켜서, 하기 화학식 29



또한, 이 단분자막(124)(제11도(c))도 매우 강고히 창문유리표면에 공유결합하고 있으므로 박리되는 일이 없었다. 또, 이 단분자막은 공기속의 수증기를 흡착하여, 건조조건하에서도 유리표면이 흐려지는 일이 없었다.

또, 여기서 알칼리금속이나 알칼리토류금속의 유기화합물, 예를 들면 NaOH(다른 것으로 Ca(OH)₂라도 좋다)를 1wt%정도 용해한 수용액에 창문유리 표면을 침지하면, 하기 일반식 30

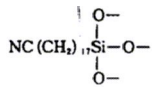


상기 단분자막은 물에 대한 젖는 각도가 55℃이고, 창문유리 표면에 매우 흐림방지 효과가 높은 단분자막을 형성할 수 있었다.

실시예 13(-NH₂기의 도입)

먼저, 조립전의 창문유리(131)를 준비하여(제12도(a)), 중크롬산을 함유한 수용액으로 80℃에서 30분 정도 세정하고, 그 후 수세하여 시아노기 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, NC(CH₂)₁₇SiCl₃를 사용하여 1wt%정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 유리를 2시간 정도 침지하면, 유리표면에는 수산기(132)가 다수 함유되어 있으므로, 시아노기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 표면전체면에 걸쳐, 하기 화학식 32

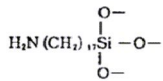
화학식 31

32

다음에, 리튬알루미늄 히드라이드가 용해된 에테르(mg/ml)에 유리를 침지하여, 하룻밤 반응시킨다. 그 후, 용액으로부터 꺼내어 에테르, 이어서 에테르와 같은 용량의 10wt%의 염산을 가한다. 그 후, 또 트리

33

에틸아민 용액에 넣어서, 2시간 반응을 행한 후 클로로포름용액으로 세정하면, 하기 화학식

화학식 32

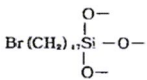
34

또, 다른-NH₂기의 도입실시예로서, 다음과 같은 것이 있다.

먼저, 유리를 잘 수세한 후, 브로모기 또는 요오드기와 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면 Br(CH₂)₁₇SiCl₃을 사용하여, 1wt%정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 유리를 2시간 정도 침지하면, 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 브로모기를 함유한 물질의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응

35

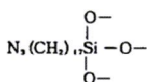
흡착제를 세정제거 하고, 그 후 물과 반응시켜, 표면전체에 걸쳐, 하기 화학식

화학식 33

36

다음에, 나트륨아미드가 용해된 N, N 디메틸포름아미드용액(8mg/ml)에 유리를 넣고 하룻밤 반응을 행하면, 하기 화학식

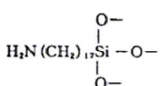
37

화학식 34

38

또, 리튬알루미늄 히드라이드가 용해된 에테르(10mg/ml)에 유리를 침지하여, 하룻밤 반응시킨 후 꺼내고, 빈 용기에 넣어서, 에테르, 이어서 에테르와 같은 용량의 10wt%의 염산을 가한다. 그 후 트리에틸아민용액에 넣어서, 2시간 반응을 행한 후, 클로로포름용액으로 세정하면, 하기 화학식

39

화학식 35

40

또한, 상기 단분자막도 매우 강고히 유리표면에 공유결합되어 있으므로 박리되는 일이 없었다.

실시예 14(-N₃R₃X-기(X는 할로겐원자를 표시함)의 도입)

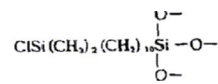
먼저, 플라스틱제 렌즈(141)(예를 들면, 폴리카아보네이트수지나 아크릴수지의 경우에는, 산소를 함유한 분위기 속에서 300w 20분 정도의 플라즈마 처리를 행하나, 중크롬산 혼합액으로 80℃에서 30분 정도를 처리해서 표면에 약간의 애기를 형성할 수 있었다)를 준비하여(제13도(a)), 유기용매로 세정한 후, 일단

부에 클로로실란기 및 다른 일단부에도 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면 SiCl_4 를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 프레온 113 용액을 조정하여, 상기 렌즈기재 표면(141)을 1시간 정도 침지하고, 그후 프레온계용제로 세정해서 또 수세하면, 렌즈기재 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 표면에 $(\text{HO})_3\text{SiO}-$ 가 형성되어, 표면에 수산기(142)가 정렬된 상태에서 다수 형성된다.

그래서, 일단부에 클로로실란기 및 다른 일단부에도 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ 를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름 용액을 조정하여, 상기 렌즈기재 표면(141)을 5시간 정도 침지하면, 렌즈표면에는 수산기(142)가 다수 함유되어 있으므로, 일단부의 SiCl

기와 상기 수산기가 반응해서 탈염산반응이 발생하고, 하기 화학식

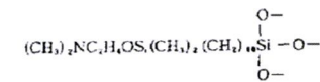
화학식 36



37

그래서 10wt% $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 의 클로로포름 용액에 기재를 침지하여 탈염산반응을 발생시킨 후, 클로로포름으로 세정하면, 하기 화학식

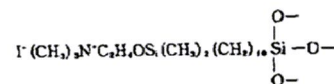
화학식 37



38

그래서, 또 할로겐원자로서 요오드를 함유한 CH_3I 를 용해시킨 클로로포름 용액에 침지하여 2시간 환류하면, 하기 화학식

화학식 38



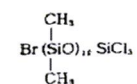
39

또, 상기 단분자막은 물에 대한 젖는 각도가 50° 인 매우 흐름방지효과가 높은 것이었다.

실시에 15(- NO_2 기의 도입)

먼저, 유리기재(151)를 준비하여(제14도(a)), 유기용매로 세정한 후, 브로모 혹은 요오드기 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면, 하기 화학식

화학식 39



40

상기 화합물 2wt% 정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름 용액을 조정하여, 상기 유리기재 표면(151)을 5시간 정도 침지하면, 기재 표면에는 수산기가 다수 함유되어 있으므로, 브로모기를 함유한 물질의 SiCl 기와 상기 수산기(152)가 반응해서 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응 흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기재 표면 전체에 걸쳐, 하기 화학식

화학식 40

다음에, 이 유리기재표면을 5wt% AgNO_3 를 함유한 알칼리성 수용액 속에서 80°C , 2시간 반응시키면서, 하기 화학식 41

화학식 41

상기 단분자막도 물에 대한 젖는 각도는 70°C 이고, 공기속의 수증기를 흡착하여, 결로조건하에서도 유리 표면이 흐려지는 일은 없었다.

실시에 16($-\text{SO}_3\text{H}$ 기의 도입)

먼저, 안경용 렌즈(161)를 준비하여(제15도(a)), 유기용매로 세정한 후, 티오시아노기($-\text{SCN}$) 및 클로로실란기를 함유한 물질을 혼합한 비수계의 용매, 예를 들면 $\text{NCS}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ 를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 80wt% n-헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 렌즈기재표면(161)을 5시간 정도 침지하면, 기재표면에는 수산기(162)가 다수 함유되어 있으므로, 티오시아노기 및 클로로실란기를 함유한 물질의 SiCl 기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응 흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기재표면에 걸쳐서, 하기 화학식 42

화학식 42

다음에 리튬알루미늄 히드라이드를 용해한 에테르($10\text{mg}/\text{ml}$)에 기재를 넣고, 4시간 반응시키면, 하기 화학식 43

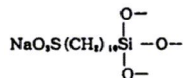
화학식 43

다음에, 10wt%의 과산화수소와 10wt%의 아세트산이 용량비로 1 : 5인 혼합액 속에 넣고, 40°C 에서 50°C 의 사이에서 30분 반응시키면, 하기 화학식 44

화학식 44

또, 여기서 알칼리금속이나 알칼리토류금속 또는 다른금속의 유기화합물, 예를 들면 NaOH (다른것으로서

Ca(OH)₂라도 좋다)를 2wt%정도 용해한 수용액에 렌즈기재를 침지하면, 하기 화학식



⑩

또한, 상기 막의 물에 대한 젖는 각도는, 대략 45° 였다.

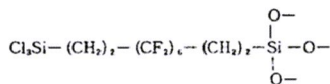
실시에 17

먼저, 제16도에 표시한 바와 같이 투명기체(211)(유리, 기타표면이 산화된 기체라면 되나, 플라스틱 등의 발수성기체의 경우는, 표면을 중크롬산이나 O₂ 플라즈마로 처리해서 산화하여 친수성으로 하면 좋다)를 준비하여(제16도(a)), 잘 건조한 후, 분자 양말단에 클로로실릴기를 복수개 함유한 물질, 예를 들면 Cl₃Si-(CH₂)₂-(CF₂)₆-(CH₂)₂-SiCl₃를 사용하여, 1wt%정도의 농도로 용해한 80wt% 헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실 등이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기체를 2시간 정도 침지하면, 침수성기체의 표면은 수산기(212)가 다수 함유되어 있으므로, 클로로실릴기(-SiCl)를 분자 양말단에 복수개 함유한 물질의 어느 한 쪽의 SiCl기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발생한다.

이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용해서, 미반응착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기체표면 전체면에 걸쳐, 하기 화학식

⑪

화학식 46

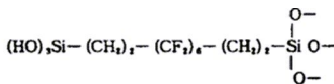


⑪

그래서, 또 유기용제로 잘 세정하여 기체표면에 잔류한 여분의 계면활성제를 제거하여, 수세하면, 하기 화학식

⑫

화학식 47



⑫

다음에, 화학흡착공정으로부터 수세공정까지를 한번 더 반복하면 제16도(c)로 표시되는 2분자막(214)을 형성할 수 있었다.

이하, 마찬가지로 화학흡착공정으로부터 수세공정을 필요로 하는 총수 만큼 반복하면, 표면이 수산기로 싸워진 친수발유성이며 매우 밀착강도가 높은 불화탄소계 화학흡착단분자누적막을 작성할 수 있었다.

또한, 이 막은, 불화탄소계의 단분자막인데도 불구하고, 친수성을 나타내었다. 그리고 흐름방지발유성이 뛰어나고, 마모내성, 내구성도 뛰어났다.

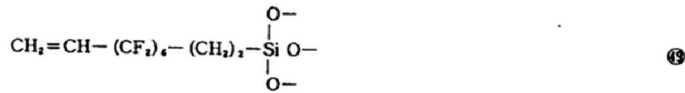
또, 상기 실시예에서는, Cl₃Si-(CH₂)₂-(CF₂)₆-(CH₂)₂-SiCl₃를 사용하였으나, Cl₃Si-(CH₂)₂-(CF₂)₈-(CH₂)₂-SiCl₃, Cl(CH₃)₂Si-(CH₂)₂-(CF₂)₆-(CH₂)₂-SiCl₃, Cl(CH₃)₃S-(CH₂)₂-(CF₂)₆-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂Cl, 또는 Cl₃Si-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂Cl 등이 이용되었다.

실시에 18

먼저, 제17도에 표시한 바와 같이, 실시예 17과 마찬가지로 유리기체(211)를 준비하여(제17도(a)), 잘 건조한 후, 일단부에 클로로실릴기(-SiCl)를 복수개 함유하고 다른 일단부에 반응성 작용기(예를 들면, 비닐기)를 함유한 물질, 예를 들면 CH₂=CH-(CF₂)₆-(CH₂)₂-SiCl₃를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 80wt% 헥사데칸(톨루엔, 크실렌, 디시클로헥실 등이라도 좋다), 12wt% 4염화탄소, 8wt% 클로로포름용액을 조정하여, 상기 기체를 2시간 정도 침지하면, 친수성 기체의 표면은 수산기(212)가 다수 함유되어 있으므로, 일단부에 클로실릴기(-SiCl)를 복수개 함유하고 다른 일단부에 비닐기를 함유한 물질인 SiCl기와 상기 수산기가 반응해서 탈염산반응이 발생한다. 이어서 비수용액(예를 들면 클로로포름)을 사용하여, 미반응흡착제를 세정제거하고, 그 후 물과 반응시키면, 기체표면에 걸쳐, 하기 화학식

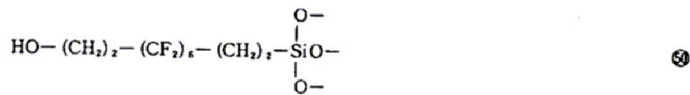
⑬

화학식 48

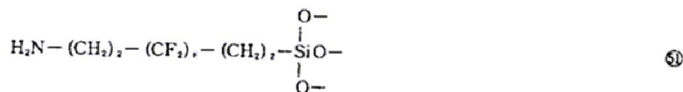


그래서, 또, 유기용제로 잘 세정하여 기체표면에 잔류한 여분의 계면활성제를 제거하고 반응성 가스분위기속에서 에너지비임(전자선, 이온비임, 감마선, 자외선 등)을 조사(예를 들면, 공기 속에서 전자선을 5Mrads 정도조사)하면, 하기 화학식 49~52

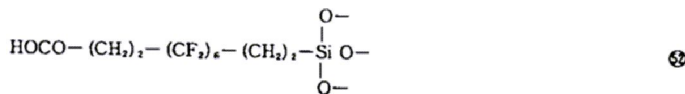
화학식 49



화학식 50



화학식 51



다음에, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ 를 사용한 화학흡착공정에서 수세공정을 한번 더 반복하면 제17도(d)에서 표시되는 불화탄소기를 함유한 2분자막(217)을 작성할 수 있었다.

이하, 마찬가지로 화학흡착공정에서 에너지비임 조사공정을 필요로 하는 총수 만큼 반복하면, 표면이 수산기나 이미노기 등으로 덮인 친수유발성이며 매우 밀착강도가 높은 불화탄소계 화학흡착단분자누적막을 작성할 수 있었다.

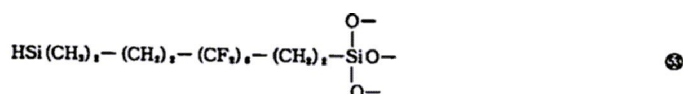
또한, 상기 막은, 불화탄소계의 단분자막인데도 불구하고, 친수성을 나타내었다. 그리고 흐림방지발유성이 뛰어나고, 내구성도 뛰어났다.

실시예 19

먼저, 제18도에 표시한 바와 같이, 플라스틱기체(211)를 준비하여, 표면을 중크롬산으로 처리하여 산화해서 친수성으로 가공한 후 잘 건조하고(제18도(a)), 일단부에 클로로실릴기($-\text{SiCl}$)를 복수개 함유하고, 다른 일단부에 디메틸 실릴기($\text{HSi}(\text{CH}_3)_2-$)를 함유한 물질, 예를 들면 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-\text{SiCl}_3$ 를 사용하여, 2wt% 정도의 농도로 용해한 프레온 113 용액을 조정하여, 상기 기체를 2시간 정도 침지하면, 친수성기체의 표면은 수산기(212)가 다수 함유되어 있으므로, 일단부에 클로로실릴기($-\text{SiCl}$)를 복수개 함유하고 다른 일단부에 디메틸실릴기를 함유한 물질의 SiCl 기와 상기 수산기가 반응하여 탈염산반응이 발

생하여 기체표면 전체면에 걸쳐, 하기 화학식 52

화학식 52

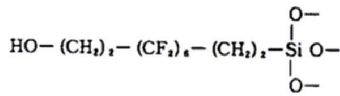


그래서, 또 유기용제로 잘 세정하여 기체표면에 잔류한 여분의 계면활성제를 제거한 후, KF 및 KHCO_3 ,

MeOH, THF를 함유한 H₂O₂용액으로 10시간 정도 처리하면, 하기 화학식



화학식 53



53

다음에, HSi(CH₃)₂-(CH₂)₂-(CF₂)₆-(CH₂)₂-SiCl₃를 사용한 화학흡착공정에서 H₂O₂ 처리공정을 한번 더 반복하면, 제18도(d)에서 표시되는 불화탄소기를 함유한 2분자막(220)이 작성되었다.

이하, 마찬가지로 화학흡착공정에서 H₂O₂ 처리공정을 필요로 하는 총수분 만큼 반복하면, 표면이 수산기로 덮인 친수발유성이며 매우 밀착강도가 높은 불화탄소계 화학흡착단분자 누적막을 작성할 수 있었다.

또한, 상기 막도, 불화탄소계의 단분자막인데도 불구하고, 친수성을 나타냈다. 또, 흐림방지 발유성, 마모내성, 내구성도 뛰어났다.

또, 최후의 흡착공정에서, Cl₃Si-(CH₂)₂-(CF₂)₆-(CH₂)₂-SiCl₃를 사용하면, 더욱 친수성을 개선할 수 있었다.

이상 설명한 바와 같이, 본원 발명의 방법을 사용하면, 친수성의 작용기가 화학흡착된 분자를 개재하여 화학결합으로 기판표면에 고정되기 때문에, 화학흡착용 시약으로서, 미리 시약 그 자체속에 특정의 친수기를 짜넣어둘 필요가 없고, 비교적 자유롭게 임의의 친수성을 가진 화학흡착 단분자막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

또, 본원 발명의 방법을 사용하면, 흐림방지를 목적으로 한 친수성 작용기가 유리 등의 기재표면에 화학흡착된 분자를 개재해서 화학결합으로 고정된 기재를 제작할 수 있다. 따라서, 가령 표면에서 결로가 생겨도, 물방울은 기재표면을 적셔 표면전체면에 확대된다. 또, 상기 막은, 화학결합으로 표면에 고정되어 있기 때문에, 상처가 나거나 박리되는 일도 없다. 또한 이 단분자막은, 막두께가 나노미터 레벨이기 때문에, 기재의 투명도를 열화시킬 염려도 없다. 따라서, 기재의 광학적성능을 방해하는 일없이 표면의 흐림을 배제할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명에 의하면, 표면이 친수성이고 흐림방지발유성이 뛰어난 매우 얇은 나노미터 레벨의 막두께의 불화탄소계 단분자막이나 단분자누적막을, 기재표면에 화학결합(공유결합)한 상태에서 형성하기 때문에, 기재 본래의 색조나 광택은 손상하는 일이 없고, 굽힘 내성이나 마모내성이 뛰어난 흐림방지발유막을 얻을 수 있다.

또, 상기 불소를 함유한 화학흡착단분자막이 누적되어 있다고 하는 본 발명의 바람직한 구성에 의하면, 더욱 발유성이 뛰어난 막으로 할 수 있다.

또 상기의 제조방법에 의하면, 본 발명의 흐림방지발유성의 단분자막을 효율좋게 합리적으로 제조할 수 있다. 또 상기 본 제조방법을 반복하면, 누적막을 효율좋게 얻을 수 있다.

또 상기한 제조방법에 의하면, 본 발명의 흐림방지발유성의 단분자누적막을 효율좋게 합리적으로 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기재표면에 실록산 결합에 의해서 화학결합되어 있는 화학흡착막에 있어서, 상기 화학흡착막은 친수성기를 함유하는 것을 특징으로 하는 친수성화학흡착막.

청구항 2

제1항에 있어서, 친수성기가 -CN, -SCN, -OH, -COOH, -NH₂, =NH, -N⁺R₃X⁻(X는 할로겐원자를 표시함), -NO₂, -SH 및 -SO₃H기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기인 것을 특징으로 하는 친수성화학흡착막.

청구항 3

제2항에 있어서, -COOH 또는 -SO₃H기의 H가 알칼리금속 또는 알칼리토류금속 또는 다른금속으로 치환되어 이루어진 것을 특징으로 하는 친수성화학흡착막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학흡착막이 단분자막 또는 폴리머막인 것을 특징으로 하는 친수성화학흡착막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 기재가 광학재료인 것을 특징으로 하는 친수성화학흡착막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 친수성화합층착막이, 실록산결합을 함유한 내층막의 표면에 누적되어 형성되어서 있는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 흡착막의 분자속에 불소기를 함유하고, 또한 상기 화학흡착막의 표면에 친수성기를 가진 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막.

청구항 8

제7항에 있어서, 불소를 함유한 화학흡착막이 누적되어 있는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막.

청구항 9

친수성기를 가지거나 친수성기를 부여한 기재를 준비하여, 클로로실릴기를 직사슬형상분자의 일단부에 함유하고 타단부에 브로모기, 요오드기, 시아노기, 티오시아노기, 클로로실릴기 또는 에스테르결합을 함유한 유기기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기를 함유한 화학흡착제를 존재시킨 비수계용매에 접촉시켜 상기 기재표면의 친수성과 상기 화학흡착제의 클로로실릴기를 탈염화수소 반응시켜서 상기 기재표면에 화학흡착막을 형성하는 공정과, 상기 화학흡착제의 타단부의 작용기를 -OH, -COOH, -NH₂, =NH, -N⁺R₃X⁻ (X는 할로겐원자, R은 알킬기를 표시함), -NO₂, -SH 및 -SO₃H기로부터 선택되는 적어도 1개의 친수성기로 변환하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 클로로실릴기를 분자말단에 함유한 화학흡착제로서, A-(B)_p-SiX_qCl_{3-q} (단, A는 브로모기, 요오드기, 시아노기, 티오시아노기, 클로로실릴기, 또는 에스테르결합을 함유한 유기기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기, q는 0 또는 1 또는 2, p는 1~30의 범위의 정수, B는 직사슬형상 유기기)를 사용하는 것을 특징으로 하는 친수성 화학흡착막의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 클로로실릴기를 분자말단에 함유한 화학흡착제로서, A-(CH₂)_m-SiCl₃ 또는 A-[Si(CH₃)₂O]_n-SiCl₃ (단, A는 브로모기, 요오드기, 시아노기, 티오시아노기, 클로로실릴기 또는 에스테르결합을 함유한 유기기로부터 선택되는 적어도 1개의 작용기, m, n은 1~30의 범위의 정수)를 사용하는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서, -COOH 또는 -SO₃H기로 변환 후, 상기 카르복시산기 또는 술폰산기내의 H를 알칼리 금속, 알칼리토류금속 또는 다른 금속과 치환하는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 화학흡착막이 단분자막 또는 폴리머막인 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 표면에 수산기를 함유한 기재로서 유리, 금속, 세라믹 또는 플라스틱을 사용하는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 표면에 수산기를 함유한 지재로서, 먼저 표면을 산소를 함유한 플라즈마 분위기로 처리해서 친수성화한 기재를 사용하는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막의 제조방법.

청구항 16

친수성기를 가지거나 친수성기를 부여한 기재를 준비하여, 클로로실릴기를 분자양말단에 함유한 불화탄소계 화학흡착제를 혼합한 비수계용매에 상기 기재를 접촉시켜서, 상기 기재표면의 수산기와 상기 불화탄소계 화학흡착제의 일단부의 클로로실릴기를 반응시키는 공정과, 비수계 유기용매를 사용하여 상기 기재위에 남은 미반응화학흡착제를 세정하거나 또는 하지 않고, 물과 반응시켜서, 표면에 친수성기가 고정된 단분자막을 상기 기재위에 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성화합층착막의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 클로로실릴기를 분자양말단에 함유한 불화탄소계 화학흡착제로서 X_pCl_{3-p}Si-R¹-(CF₂)_n-R²-SiX_qCl_{3-q} (단, n은 정수, R¹, R²는 알킬기 또는 규소 혹은 산소원자를 함유한 치환기, X는 H 또는 알킬기의 치환기, p, q는 0 또는 1 또는 2), 또는 R¹-R²-(CF₂)_n-R³-SiX_pCl_{3-p} (단, n은 정수, R¹은 불포

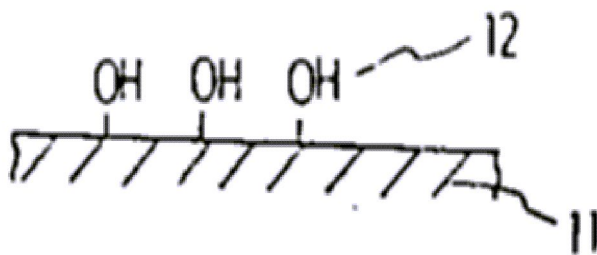
화기 또는 디메틸실릴기, R^2 및 R_9 은 알킬기 또는 규소 혹은 산소원자를 함유한 치환기, X는 H 또는 알킬기의 치환기, p는 0 또는 1 또는 2)를 사용하는 것을 특징으로 하는 친수성화학흡착막의 제조방법.

청구항 18

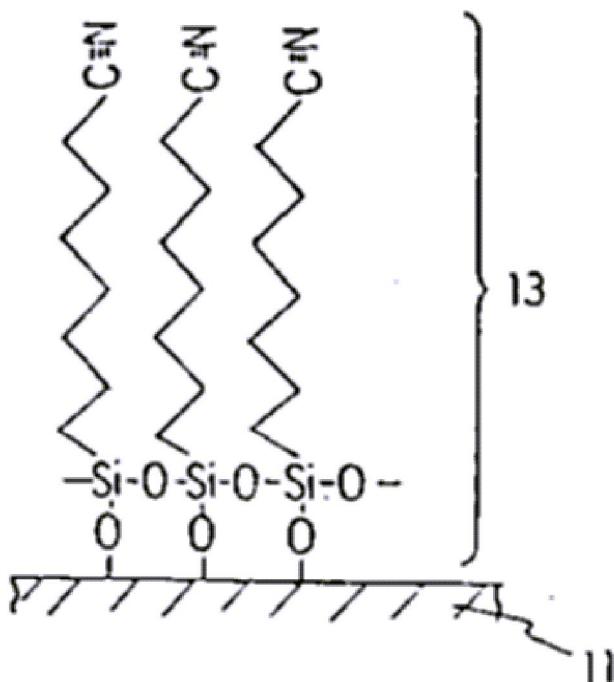
친수성기를 가지거나 친수성기를 부여한 기재를 준비하여, 클로로실릴기를 일단부에 함유하고 다른 일단부에 반응성 작용기 불포화기를 함유한 화학흡착제를 혼합한 비수계 용매에 접촉시켜, 상기 기재표면의 수산기와 상기 활성제의 일단부의 클로로실릴기를 반응시키는 공정과, 비수계 유기용매를 사용하여 상기 기재위에 남은 미반응화학흡착제를 세정제거하여, 상기 기재위에 화학흡착 내층막을 형성하는 공정과, 상기 내층막표면의 반응성 작용기를 클로로실릴기에 대해서 활성인 기로 변환시키는 공정과, 클로로실릴기를 분자 양말단에 함유한 불화탄소계 화학흡착제를 혼합한 비수계용매에 접촉시켜 상기 단분자표면의 활성인 기와 사아기 불화탄소계 화학흡착제의 일단부의 클로로실릴기를 반응시켜서 상기 활성제를 상기 기재표면에 흡착시키는 공정과, 비수계유기용매를 사용하여 상기 기재위에 남은 미반응 불화탄소계 화학흡착제를 세정제거한 후 물과 반응시켜서, 상기 내층막위에 불화탄소계 화학흡착막을 누적하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성화학흡착막의 제조방법.

도면

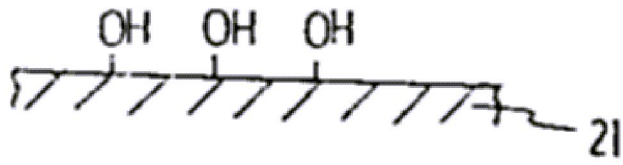
도면 1a



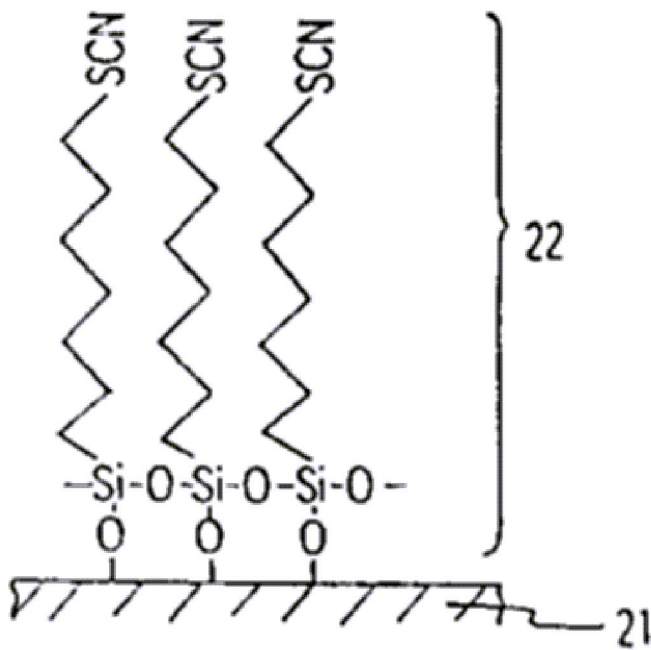
도면 1b



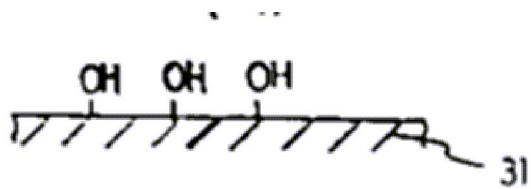
도면2a



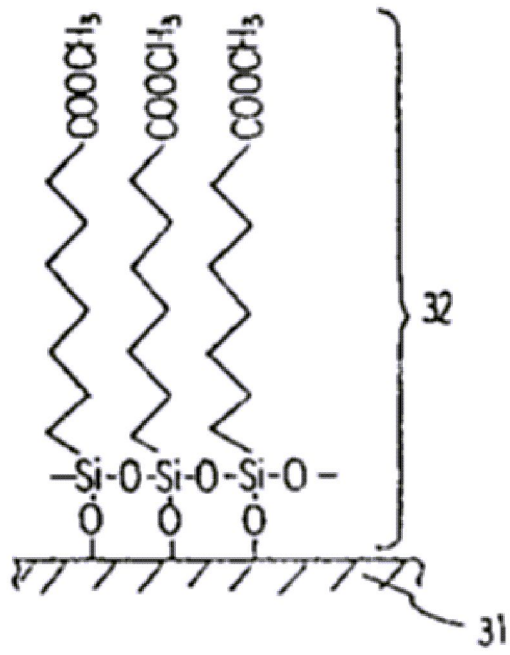
도면2b



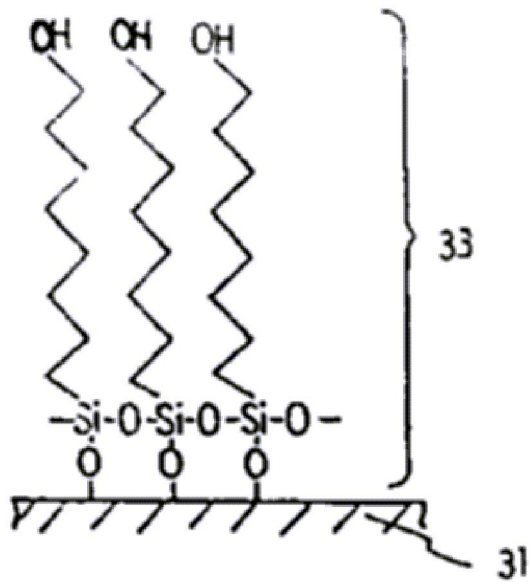
도면3a



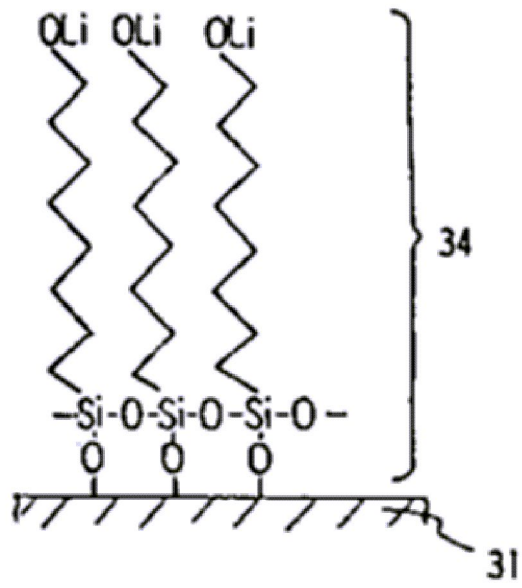
도면 3b



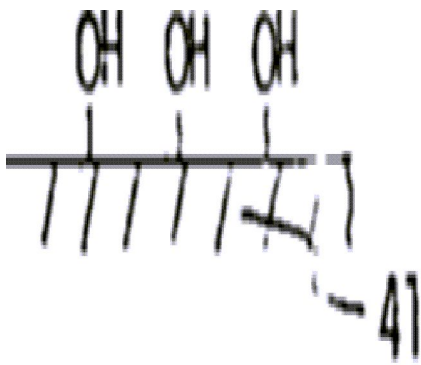
도면 3c



도면3d



도면4a



· l

도면4b

