



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0144662
(43) 공개일자 2021년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/00 (2006.01) *C08G 77/04* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 5/05* (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
 (52) CPC특허분류
C09D 183/00 (2013.01)
C08G 77/04 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2021-7023712
 (22) 출원일자(국제) 2020년03월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2021년07월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/009079
 (87) 국제공개번호 WO 2020/195629
 국제공개일자 2020년10월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2019-063872 2019년03월28일 일본(JP)

(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1코
 (72) 발명자
우에하라 미치루
 일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤 내
시마자키 야스하루
 일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤 내
미야모토 도모노리
 일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가테나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤 내
 (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **조성물 및 막**

(57) 요약

메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 알킬기인 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)과, 적어도 1개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되어 있는 유기 규소 화합물 (A), 20℃에서의 증기압이 1000Pa 초과이고 또한 비점이 120℃ 미만인 저비점 용매 (C1), 20℃에서의 증기압이 1000Pa 이하인 것 및 비점이 120℃ 이상인 것 중 적어도 어느 것을 충족시키는 고비점 용매 (C2), 및 pKa가 1 이상 5 이하의 약산 (E)인 혼합 조성물.

(52) CPC특허분류

C08K 3/32 (2013.01)
C08K 5/05 (2013.01)
C08K 5/092 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)
C09D 7/20 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 알킬기인 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)과, 적어도 1개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되어 있는 유기 규소 화합물 (A),

20℃에서의 증기압이 1000Pa 초과이고 또한 비점이 120℃ 미만인 저비점 용매 (C1),

20℃에서의 증기압이 1000Pa 이하인 것 및 비점이 120℃ 이상인 것 중 적어도 어느 것을 충족시키는 고비점 용매 (C2),

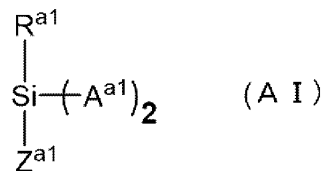
및 pKa가 1 이상 5 이하의 약산 (E)의 혼합 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 규소 화합물 (A)가, 하기 식 (AI)로 나타나는 조성물.

[화학식 1]



[상기 식 (AI)중, R^{a1}은 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 나타내고, 복수의 A^{a1}은, 각각 독립적으로, 상기 가수분해성기를 나타낸다. Z^{a1}은, 탄화수소쇄 함유기 (HC), 또는, 가수분해성기를 나타내고, Z^{a1}이 탄화수소쇄 함유기 (HC)인 경우, R^{a1}과 Z^{a1}은 동일해도 상이해도 되며, Z^{a1}이 가수분해성기인 경우, Z^{a1}과 A^{a1}은, 동일해도 상이해도 된다. 또한, 복수의 식 (AI) 사이에서 R^{a1}과 Z^{a1}은 동일해도 상이해도 된다.]

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

적어도 1개의 가수분해성기가 금속 원자에 결합되어 있으며,

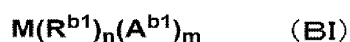
메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~5의 탄화수소기인 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)가 상기 금속 원자에 결합되어 있어도 되는 금속 화합물 (B)가 혼합되어 있는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 금속 화합물 (B)가, 하기 식 (BI)로 나타나는 것인 조성물.

[화학식 2]



[상기 식 (BI) 중, M은, Al, Fe, In, Ge, Hf, Si, Ti, Sn, Zr, 또는, Ta를 나타낸다.

n은 0 또는 1을 나타내고, m은 1 이상의 정수를 나타낸다. n과 m의 합계는 금속 M의 가수와 같다.

R^{b1}은, 상기 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)를 나타낸다. A^{b1}은, 상기 가수분해성기를 나타내고, A^{b1}이 복수인 경우, 복수의 A^{b1}은, 각각, 동일해도 상이해도 된다.]

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,
상기 유기 규소 화합물 (A)에 대한 상기 금속 화합물 (B)의 몰비가 0.1배 이상 48배 이하인 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 저비점 용매 (C1)이 알코올계 용매인 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고비점 용매 (C2)의 용해도 파라미터가 $14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이상인 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
물 (D)가 혼합되어 있으며, 이 물 (D) 100질량%에 대하여, 상기 고비점 용매 (C2)의 비율이 0.01~30질량%인 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 약산 (E)가 다가 카르본산 화합물 또는 인산 화합물인 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 약산 (E)의 pKa가 4.3 이하인 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
촉매 (F)가 혼합되어 있는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 촉매 (F)가 pKa 1 미만의 강산인 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 경화한 막.

청구항 14

제 12 항에 있어서,
활각각이 30° 이하인 막.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 각종 기재(基材)에 발수(撥水)·발유성(撥油性)을 가지는 피막을 형성 가능한 조성물에 관한

[0001]

것이다.

배경 기술

- [0002] 각종 차량이나 옥외 설비 등에 있어서, 창 유리 표면의 오염에 유래하는 시인성의 악화나, 외관 불량 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 이 때문에, 유리 등의 기재 표면의 발수·발유성이 양호한 것이 요구된다. 특히 기재 표면에 대한 액적의 부착을 방지할 뿐만 아니라, 부착된 액적의 제거가 용이한 것도 요구된다.
- [0003] 예를 들면, 특허 문헌 1에는, 유기 실란, 금속 알콕시드를 소정의 비율로 혼합하고, 증기압이 물보다 큰 유기 용매, 물, 촉매를 포함하는 용액을, 유리 기판 상에 스핀 코팅한 예가 개시되어 있다. 특허 문헌 2에는, 아미노 변성 폴리실록산, 산, 및 활성제를 포함하는 발수제에 있어서, 추가로, 아미노실란을 포함하는 유리용 발수제를 핸드 스프레이로 도포하는 것이 개시되어 있다. 또한 특허 문헌 3에는, 아미노 변성 디메틸폴리실록산과, 알코올류와, 물을 함유하는 자동차용 광택을 내는 조성물을 스프레이로 도포하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2013-213181호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 특개2009-173491호 공보
- (특허문헌 0003) 일본공개특허 특개2009-40936호 공보
- (특허문헌 0004) 일본공개특허 특개2017-201008호 공보

발명의 내용

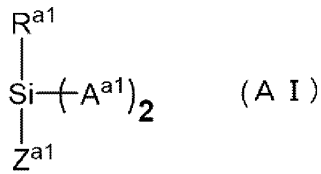
해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 특허 문헌 1은 스핀 코팅하기 위한 도포 장치를 사용할 필요가 있고, 특허 문헌 2, 3에서는 스프레이 코팅하기 위한 도포 장치를 사용할 필요가 있어, 간편성이 뒤떨어진다.
- [0006] 특허 문헌 4에는 탄소수 6~20의 알킬기와 가수분해성기를 가지는 유기 규소 화합물과, 고비점 용제와, 저비점 용제를 포함하는 조성물이 개시되어 있으며, 이 조성물은 기재에 핸드 코팅 가능한 것이 기재되어 있다. 그러나, 핸드 코팅과 같은 간편성이 높은 도포 작업은, 작업 장소를 막론하고 실시하는 것이 가능하고, 예를 들면, 염천(炎天) 하의 옥외에서 실시하는 것도 생각된다. 그런데 특허 문헌 4의 조성물을 염천 하에서 도포하면, 도막에 적하된 물이 미끄러지기 시작하는 각도(활락각(滑落角))이 커지는 것이 판명되었다.
- [0007] 본 발명의 목적은, 핸드 코팅 가능하고, 또한 염천 하에서 도포해도 도막이 작은 활락각을 유지 가능한 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은, 이하와 같다.
- [0009] [1] 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 알킬기인 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)과, 적어도 1개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되어 있는 유기 규소 화합물 (A),
- [0010] 20℃에서의 증기압이 1000Pa 초과이고 또한 비점이 120℃ 미만인 저비점 용매 (C1),
- [0011] 20℃에서의 증기압이 1000Pa 이하인 것 및 비점이 120℃ 이상인 것 중 적어도 어느 것을 충족시키는 고비점 용매 (C2),
- [0012] 및 pKa가 1 이상 5 이하의 약산 (E)의 혼합 조성물.
- [0013] [2] 상기 유기 규소 화합물 (A)가, 하기 식 (AI)로부터 나타나는 [1]에 기재된 조성물.

화학식 1



[0014]

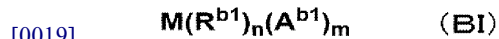
[0015] [상기 식 (AI)중, R^{a1}은 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 나타내고, 복수의 A^{a1}은, 각각 독립적으로, 상기 가수분해성기를 나타낸다. Z^{a1}은, 탄화수소쇄 함유기 (HC), 또는, 가수분해성기를 나타내고, Z^{a1}이 탄화수소쇄 함유기 (HC)인 경우, R^{a1}과 Z^{a1}은 동일해도 상이해도 되고, Z^{a1}이 가수분해성기인 경우, Z^{a1}과 A^{a1}은, 동일해도 상이해도 된다. 또한, 복수의 식 (AI) 사이에서 R^{a1}과 Z^{a1}은 동일해도 상이해도 된다.]

[0016]

[3] 적어도 1개의 가수분해성기가 금속 원자에 결합되어 있으며,
 [0017] 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~5의 탄화수소기인 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)가 상기 금속 원자에 결합되어 있어도 되는 금속 화합물 (B)가 혼합되어 있는 [1] 또는 [2]에 기재된 조성물.

[0018]

화학식 2



[0019]

- [0020] [상기 식 (BI) 중, M은, Al, Fe, In, Ge, Hf, Si, Ti, Sn, Zr, 또는, Ta를 나타낸다.
 [0021] n은 0 또는 1을 나타내고, m은 1 이상의 정수를 나타낸다. n과 m의 합계는 금속 M의 가수와 같다.
 [0022] R^{b1}은, 상기 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)를 나타낸다. A^{b1}은, 상기 가수분해성기를 나타내고, A^{b1}이 복수인 경우, 복수의 A^{b1}은, 각각, 동일해도 상이해도 된다.]
 [0023] [5] 상기 유기 규소 화합물 (A)에 대한 상기 금속 화합물 (B)의 몰비가 0.1배 이상 48배 이하인 [3] 또는 [4]에 기재된 조성물.
 [0024] [6] 상기 저비점 용매 (C1)이 알코올계 용매인 [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 조성물.
 [0025] [7] 상기 고비점 용매 (C2)의 용해도 파라미터가 14.0(cal/cm³)^{1/2} 이상인 [1]~[6] 중 어느 것에 기재된 조성물.
 [0026] [8] 물 (D)가 혼합되어 있으며, 이 물 (D) 100질량%에 대하여, 상기 고비점 용매 (C2)의 비율이 0.01~30질량%인 [1]~[7] 중 어느 것에 기재된 조성물.
 [0027] [9] 상기 약산 (E)가 다가(多價) 카르본산 화합물 또는 인산 화합물인 [1]~[8] 중 어느 것에 기재된 조성물.
 [0028] [10] 상기 약산 (E)의 pKa가 4.3 이하인 [1]~[9] 중 어느 것에 기재된 조성물.
 [0029] [11] 촉매 (F)가 혼합되어 있는 [1]~[10] 중 어느 것에 기재된 조성물.
 [0030] [12] 상기 촉매 (F)가 pKa 1 미만의 강산인 [11]에 기재된 조성물.
 [0031] [13] [1]~[12] 중 어느 것에 기재된 조성물을 경화한 막.
 [0032] [14] 활락각이 30° 이하인 [12]에 기재된 막.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 조성물에 의하면, 발수·발유성을 가지는 피막을, 얇은 하, 핸드 코팅으로 형성할 수 있다.

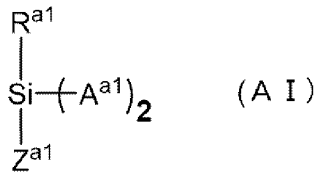
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명은,
- [0035] 메틸렌기(-CH₂-의 뜻. 이하, 동일)의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 알킬기인 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)과, 적어도 1개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되어 있는 유기 규소 화합물 (A),
- [0036] 20℃에서의 증기압이 1000Pa 초과이고 또한 비점이 120℃ 미만인 저비점 용매 (C1),
- [0037] 20℃에서의 증기압이 1000Pa 이하인 것 및 비점이 120℃ 이상인 것 중 적어도 어느 것을 충족시키는 고비점 용매 (C2),
- [0038] 및 pKa가 1 이상 5 이하의 약산 (E)의 혼합 조성물(이하, 발수·발유성 피막 형성용 조성물이라고 칭하는 경우가 있음)이다. 이들 유기 규소 화합물 (A), 저비점 용매 (C1), 고비점 용매 (C2), 및 약산 (E)의 혼합 조성물은, 염천 하에서 기재에 핸드 코팅이 가능하고, 또한 얻어지는 피막은 발수·발유성이 우수하다.
- [0039] 또한 상기 혼합 조성물은, 유기 규소 화합물 (A), 저비점 용매 (C1), 고비점 용매 (C2), 및 약산 (E)가 혼합된 조성물이며, 그들 (A), (C1), (C2), 및 (E)를 혼합함으로써 얻어진다((A), (C1), (C2), 및 (E) 이외의 성분이 혼합되어 있는 후술의 혼합 조성물에 있어서도 마찬가지이다). 이 혼합 조성물 및 후술하는 혼합 조성물은, 혼합 후, 예를 들면 보관 중에 반응이 진행된 것도 포함한다.
- [0040] 또한 본 명세서에서는, 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 포함하고, 메틸렌기가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 복수종의 탄화수소쇄 함유기에 대하여 설명한다. 이하에서는, 산소 비치환형의 예를 이용하여 탄화수소쇄 함유기에 대하여 설명하지만, 어느 설명에서도, 특별히 언급하지 않는 한 그 메틸렌기를 산소 원자로 치환하는 것이 가능하다.
- [0041] (1) 유기 규소 화합물 (A)
- [0042] 유기 규소 화합물 (A)는, 상기 서술한 바와 같이, 규소 원자에, 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 알킬기인 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)가 결합되어 있다. 알킬기는 탄화수소쇄를 가지고 있으며, 알킬기의 일부가 산소 원자로 치환된 기도 나머지의 부분에 탄화수소쇄를 가지기 때문에, 알킬기와, 그 일부가 산소 원자로 치환된 기는, 탄화수소쇄 함유기로 분류된다. 이 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)에 의해, 얻어지는 피막 계면(표면)에 발수·발유성이 부여된다. 또한 액적(수적(水滴), 유적(油滴) 등)과 피막의 사이의 마찰 계수가 작아져, 액적이 이동하기 쉬워진다. 또한 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)에서는, Si 원자에 인접하는 메틸렌기는 산소 원자로 치환되지 않고, 또한 연속하는 2개의 메틸렌기가 동시에 산소 원자로 치환되지도 않는다. 또한 유기 규소 화합물 (A)는, 1종이어도 되고, 2종 이상을 조합해도 된다.
- [0043] 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)은, 분기쇄여도 직쇄여도 된다. 또한 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)의 탄소수는, 7 이상, 17 이하인 것이 바람직하고, 8 이상, 15 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 메틸렌기가 산소 원자로 치환되어 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 형성하는 경우, 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)의 탄소수란, 메틸렌기가 산소 원자로 치환되기 전의 알킬렌기의 탄소수를 의미하는 것으로 한다.
- [0044] 탄소수 6~20의 알킬기에는, 예를 들면, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기 등이 포함된다.
- [0045] 탄소수 6~20의 알킬기의 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환된 기로서는, (폴리)에틸렌글리콜 단위를 가지는 기, (폴리)프로필렌글리콜 단위를 가지는 기 등이 포함된다.
- [0046] 유기 규소 화합물 (A)의 규소 원자에는, 탄소수가 임의인 탄화수소쇄 함유기 (HC)가 1개 이상 결합되어 있어도 된다. 당해 탄화수소쇄 함유기 (HC)는, 포화 또는 불포화의 지방족 탄화수소쇄 함유기인 것이 바람직하고, 포화 지방족 탄화수소쇄 함유기인 것이 보다 바람직하며, 알킬기인 것이 보다 더 바람직하다. 상기 탄화수소쇄 함유기, 바람직하게는 지방족 탄화수소쇄 함유기, 보다 바람직하게는 알킬기에서는, 그 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 된다. 다만, 당해 Si 원자에 인접하는 메틸렌기는 산소 원자로 치환되지 않고, 또한 연속하는 2개의 메틸렌기가 동시에 산소 원자로 치환되지도 않는다. 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환된 탄화수소쇄 함유기 (HC)로서는, (폴리)에틸렌글리콜 단위를 가지는 기, (폴리)프로필렌글리콜 단위를 가지는 기 등을 들 수 있다.
- [0047] 탄화수소쇄 함유기 (HC)의 탄소수는, 1 이상, 20 이하인 것이 바람직하다. 또한 메틸렌기가 산소 원자로 치환

되어 탄화수소쇄 함유기 (HC)를 형성하는 경우, 탄화수소쇄 함유기 (HC)의 탄소수란, 메틸렌기가 산소 원자로 치환되기 전의 알킬렌기의 탄소수를 의미하는 것으로 한다.

- [0048] 탄화수소쇄 함유기 (HC)로서, 바람직하게는 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 탄화수소쇄 함유기 (HC), 보다 바람직하게는 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 알킬기(즉 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)과 마찬가지로)를 들 수 있다.
- [0049] 또한 탄화수소쇄 함유기 (HC)로서는, 바람직하게는, 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로서, 탄화수소쇄 부분의 최대 쇄장(鎖長)(주쇄라고도 함)이 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)보다 짧은 탄화수소쇄 함유기 (HCS)를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기로서, 탄화수소쇄 부분의 최대 쇄장(주쇄라고도 함)이 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)보다 짧은 탄화수소쇄 함유기 (ALS) 등을 들 수 있다. 다만, Si 원자에 인접하는 메틸렌기는 산소 원자로 치환되지 않고, 또한 연속하는 2개의 메틸렌기가 동시에 산소 원자로 치환되지도 않는다. 또한 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있는 경우, 메틸렌기가 산소 원자로 치환되기 전의 상태에서 최대 쇄장을 비교한다.
- [0050] 상기 탄화수소쇄 함유기 (HCS) 또는 (ALS)의 최대 쇄장을, 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)의 최대 쇄장보다 짧게 하기 위해서는, 탄화수소쇄 함유기 (HCS) 또는 (ALS)를 형성하는 탄화수소기 또는 알킬기의 탄소수를, 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 형성하는 알킬기의 탄소수 (6~20)보다 작게 하면 되고, 당해 탄화수소기 또는 알킬기의 탄소수를 1~5로 해도 된다. 탄화수소쇄 함유기 (HCS) 중 탄소수가 1~5인 것을, 이하, 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)라고 칭하고, 탄화수소쇄 함유기 (ALS) 중 탄소수가 1~5인 것을, 이하, 탄화수소쇄 함유기 (AL1~5)라고 칭한다.
- [0051] 탄화수소쇄 함유기 (HCS)는, 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 포화 또는 불포화의 지방족 탄화수소쇄 함유기인 것이 바람직하고, 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 포화 지방족 탄화수소쇄 함유기인 것이 보다 바람직하며, 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기(즉 탄화수소쇄 함유기 (ALS))가 보다 더 바람직하다. 상기 포화 지방족 탄화수소쇄 함유기 또는 탄화수소쇄 함유기 (ALS)로서는, 산소 비치환형인 포화 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하다. 포화 지방족 탄화수소기에는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등이 포함된다.
- [0052] 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5), (AL1~5)의 탄소수는, 보다 바람직하게는 1 이상, 3 이하이다.
- [0053] 탄화수소쇄 함유기 (HC), (HCS), (ALS), (HC1~5), (AL1~5)의 탄화수소쇄는, 직쇄여도 되고, 분기쇄여도 된다.
- [0054] 유기 규소 화합물 (A)의 규소 원자에, 탄화수소쇄 함유기 (HC)로서의 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)이 결합되는 경우, 당해 규소 원자에 복수의 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)이 결합하게 된다. 규소 원자에 결합되는 2개의 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0055] 유기 규소 화합물 (A)의 규소 원자에, 탄화수소쇄 함유기 (HC)로서의 탄화수소쇄 함유기 (HCS)가 결합되는 경우, 당해 규소 원자에는 최장 쇄장이 상이한 2종류의 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20), (HCS)가 결합하게 된다.
- [0056] 규소 원자에 결합되는 탄화수소쇄 함유기 (HC)의 수는, 0, 1, 2 중 어느 것이며, 0, 1이 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.
- [0057] 유기 규소 화합물 (A)의 규소 원자에 결합되는 가수분해성기로서는, 가수분해에 의해 히드록시기(실라놀기)를 부여하는 기이면 되고, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 알콕시기; 히드록시기; 아세톡시기; 염소 원자; 이소시아네이트기; 등을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소수 1~4의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~2의 알콕시기가 보다 바람직하다.
- [0058] 유기 규소 화합물 (A)에 있어서, 규소 원자에 결합되는 가수분해성기의 개수는, 통상 1 이상이며, 2 이상인 것이 바람직하고, 통상, 3 이하이다. 규소 원자에 결합되는 가수분해성기의 개수는 3인 것이 가장 바람직하다.
- [0059] 상기 유기 규소 화합물 (A)는, 하기 식 (AI)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 3



[0060]

[0061]

[상기 식 (AI)중, R^{a1}은 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 나타내고, 복수의 A^{a1}은, 각각 독립적으로, 상기 가수분해성기를 나타낸다. Z^{a1}은, 상기 탄화수소쇄 함유기 (HC), 또는, 가수분해성기를 나타내고, Z^{a1}이 탄화수소쇄 함유기 (HC)인 경우, R^{a1}과 Z^{a1}은 동일해도 상이해도 되며, Z^{a1}이 가수분해성기인 경우, Z^{a1}과 A^{a1}은, 동일해도 상이해도 된다. 또한, 복수의 식 (AI) 사이에서 R^{a1}과 Z^{a1}은 동일해도 상이해도 된다.]

[0062]

식 (AI) 중, Z^{a1}은, 상기 탄화수소쇄 함유기 (HCS), 또는, 가수분해성기인 것이 바람직하고, 가수분해성기인 것이 보다 바람직하다. Z^{a1}이 탄화수소쇄 함유기 (HCS)인 경우, 당해 Z^{a1}은, 탄화수소쇄 함유기 (ALS)인 것이 보다 바람직하고, 탄화수소쇄 함유기 (AL1~5)인 것이 보다 더 바람직하다.

[0063]

유기 규소 화합물 (A)로서는, 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 1개와, 가수분해성기를 3개 가지는 화합물; 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 1개와, 탄화수소쇄 함유기 (HCS)를 1개와, 가수분해성기를 2개 가지는 화합물; 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0064]

탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 1개와, 가수분해성기를 3개 가지는 화합물은, 3개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되는 기를 가진다. 3개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되는 기로서는, 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기, 트리프로폭시실릴기, 트리부톡시실릴기 등의 트리알콕시실릴기; 트리히드록시실릴기; 트리아세톡시실릴기; 트리클로로실릴기; 트리아이소시아네이트실릴기; 등을 들 수 있다.

[0065]

탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 1개와, 탄화수소쇄 함유기 (HCS)를 1개와, 가수분해성기를 2개 가지는 화합물은, 1개의 탄화수소쇄 함유기 (HCS)와, 2개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되는 기를 가지고 있다. 1개의 탄화수소쇄 함유기 (HCS)와, 2개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되는 기로서는, 메틸디메톡시실릴기, 에틸디메톡시실릴기, 메틸디에톡시실릴기, 에틸디에톡시실릴기, 메틸디프로폭시실릴기 등의 알킬디알콕시실릴기; 등을 들 수 있다.

[0066]

탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 1개와, 가수분해성기를 3개 가지는 화합물로서는, 구체적으로는, 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리메톡시실란, 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리에톡시실란 등의 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리알콕시실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리히드록시실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리아세톡시실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리클로로실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리아이소시아네이트실란; 등을 들 수 있다.

[0067]

또한, 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 1개와, 탄화수소쇄 함유기 (HCS)를 1개와, 가수분해성기를 2개 가지는 화합물로서는, 구체적으로는, 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬메틸디메톡시실란, 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬메틸디에톡시실란 등의 알킬메틸디알콕시실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬메틸디히드록시실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬메틸디아세톡시실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬메틸디클로로실란; 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬메틸다이소시아네이트실란; 등을 들 수 있다.

[0068]

그 중에서도, 탄소수가 6~20의 알킬기를 1개와, 가수분해성기를 3개 가지는 화합물이 바람직하고, 탄소수 6~20의 알킬기를 가지는 알킬트리알콕시실란이 보다 바람직하다.

[0069]

유기 규소 화합물 (A)의 양은, 발수·발유성 피막 형성용 조성물 전체를 100질량%로 하였을 때, 예를 들면, 0.001~2.0질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005~1.6질량%, 보다 더 바람직하게는 0.01~1.2질량%이다.

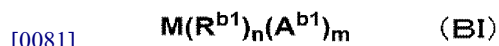
[0070]

또한 유기 규소 화합물 (A)의 양은, 저비점 용매 (C1) 및 고비점 용매 (C2)의 합계 100질량%에 대하여, 0.0015~3.0질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.055~2.4질량%이며, 보다 더 바람직하게는 0.075~1.7

질량%이다.

- [0071] 또한 상기 유기 규소 화합물 (A)의 양은, 조성물의 조제 시에 조정할 수 있다. 상기 유기 규소 화합물 (A)의 양은, 조성물의 분석 결과로부터 산출해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 각 성분의 양, 질량비 또는 몰비의 범위를 기재하고 있는 경우, 상기와 마찬가지로, 당해 범위는, 조성물의 조제 시에 조정할 수 있다.
- [0072] (2) 금속 화합물 (B)
- [0073] 유기 규소 화합물 (A)는, 필요에 따라, 소정의 금속 화합물 (B)와 조합하여 이용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 화합물 (B)는, 적어도 1개의 가수분해성기가 금속 원자에 결합되어 있으며, 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)가 상기 금속 원자에 결합되어 있어도 되는 화합물이다. 금속 화합물 (B)를 사용하면, 유기 규소 화합물 (A)가 가지는 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)의 사이의 스페이스가 넓어져, 피막의 발수·발유 특성을 더 향상시킬 수 있다. 금속 화합물 (B)는 1종이어도 되고, 2종 이상을 조합해도 된다.
- [0074] 금속 화합물 (B)의 금속 원자는, 알콕시기와 결합하여 금속 알콕시드를 형성할 수 있는 금속 원자이면 되고, 이 경우의 금속에는, Si, Ge 등의 반금속도 포함된다. 금속 화합물 (B)의 금속 원자로서는, 구체적으로는, Al, Fe, In 등의 3가 금속; Ge, Hf, Si, Ti, Sn, Zr 등의 4가 금속; Ta 등의 5가 금속; 등을 들 수 있고, 바람직하게는 Al 등의 3가 금속; Si, Ti, Zr, Sn 등의 4가 금속;이며, 보다 바람직하게는 Al, Si, Ti, Zr이고, 더 바람직하게는 Si이다. 이들 금속 원자의 알콕시드는, 액상화가 용이하며, 피막 중, 스페이스로서 기능할 수 있는 하기 구조 (b)의 분포의 균일성을 높이는 것이 용이하다.
- [0075] 금속 화합물 (B)의 가수분해성기로서는, 유기 규소 화합물 (A)의 가수분해성기와 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 탄소수 1~4의 알콕시기가 바람직하며, 탄소수 1~2의 알콕시기가 보다 바람직하다. 또한, 유기 규소 화합물 (A)와 금속 화합물 (B)의 가수분해성기는, 동일해도 상이해도 된다. 또한, 유기 규소 화합물 (A)와 금속 화합물 (B)의 가수분해성기는, 모두 탄소수 1~4의 알콕시기인 것이 바람직하다. 금속 화합물 (B)에 있어서, 가수분해성기의 개수는 1 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상, 더 바람직하게는 3 이상이며, 4 이하인 것이 바람직하다. 가수분해성기의 개수는 4인 것이 가장 바람직하다.
- [0076] 금속 화합물 (B)의 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)는, 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~5의 탄화수소기를 의미한다. 당해 탄소수 1~5의 탄화수소기는, 알킬기, 알케닐기 등의 쇄상(鎖狀) 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 상기 쇄상 지방족 탄화수소기는, 분기쇄여도 직쇄여도 된다. 또한 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)의 탄소수는, 1 이상, 3 이하인 것이 바람직하다. 또한, 메틸렌기가 산소 원자로 치환되어 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)를 형성하는 경우, 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)의 탄소수란, 메틸렌기가 산소 원자로 치환되기 전의 알킬렌기의 탄소수를 의미하는 것으로 한다.
- [0077] 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)로서의 알킬기에는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, tert-부틸기, n-펜틸기, 3-메틸부틸기 등이 포함된다. 탄소수 1~5의 알킬기의 메틸렌기의 일부가 산소 원자로 치환된 기로서는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 에톡시에틸기 등이 포함된다.
- [0078] 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)로서의 알케닐기에는, 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 부탄디에닐기 등이 포함된다.
- [0079] 금속 화합물 (B)의 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)의 개수는, 1 이하인 것이 바람직하고, 0인 것이 특히 바람직하다.
- [0080] 금속 화합물 (B)는, 하기 식 (BI)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 4



[0082] [상기 식 (BI) 중, M은, Al, Fe, In, Ge, Hf, Si, Ti, Sn, Zr, 또는, Ta를 나타낸다.

[0083] n은 0 또는 1을 나타내고, m은 1 이상의 정수를 나타낸다. n과 m의 합계는 금속 M의 가수와 같다.

[0084] R^{b1}은, 상기 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)를 나타낸다. A^{b1}은, 상기 가수분해성기를 나타내고, A^{b1}이 복수인 경우,

복수의 A^{b1}은, 각각, 동일해도 상이해도 된다.]

- [0085] 식 (BI) 중, n은 0인 것이 바람직하다. 또한 A^{b1}로 나타나는 가수분해성기는, 유기 규소 화합물 (A)가 가지는 가수분해성기와 동일해도 상이해도 된다. 금속 M의 가수(즉 n과 m의 합계)는, M이 Al, Fe, 또는 In인 경우에는 3이며, M이 Ge, Hf, Si, Ti, Sn, 또는 Zr인 경우에는 4이고, M이 Ta인 경우에는 5이다.
- [0086] 금속 화합물 (B)로서는, 가수분해성기만을 가지는 화합물; 1개의 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)와 복수의 가수분해성기를 가지는 화합물; 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0087] 가수분해성기만을 가지는 화합물로서는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라부톡시실란 등의 테트라알콕시실란; 트리에톡시알루미늄, 트리프로폭시알루미늄, 트리부톡시알루미늄 등의 트리알콕시알루미늄; 트리에톡시 철 등의 트리알콕시 철; 트리메톡시인듐, 트리에톡시인듐, 트리프로폭시인듐, 트리부톡시인듐 등의 트리알콕시인듐; 테트라메톡시게르마늄, 테트라에톡시게르마늄, 테트라프로폭시게르마늄, 테트라부톡시게르마늄 등의 테트라알콕시게르마늄; 테트라메톡시하프늄, 테트라에톡시하프늄, 테트라프로폭시하프늄, 테트라부톡시하프늄 등의 테트라알콕시하프늄; 테트라메톡시티탄, 테트라에톡시티탄, 테트라프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄 등의 테트라알콕시티탄; 테트라메톡시 주석, 테트라에톡시 주석, 테트라프로폭시 주석, 테트라부톡시 주석 등의 테트라알콕시 주석; 테트라메톡시지르코늄, 테트라에톡시지르코늄, 테트라프로폭시지르코늄, 테트라부톡시지르코늄 등의 테트라알콕시지르코늄; 펜타메톡시탄탈, 펜타에톡시탄탈, 펜타프로폭시탄탈, 펜타부톡시탄탈 등의 펜타알콕시탄탈; 등을 들 수 있다.
- [0088] 탄화수소쇄 함유기 (HC1~5)와 가수분해성기를 가지는 화합물로서는, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란 등의 알킬트리알콕시실란; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등의 알케닐트리알콕시실란; 등을 들 수 있다.
- [0089] 발수·발유성 피막용 조성물로 금속 화합물 (B)가 이용되는 경우, 상기 유기 규소 화합물 (A)에 대한 금속 화합물 (B)의 몰비가, 0.1배 이상 48배 이하인 것이 바람직하다. 상기 몰비의 하한은 0.2인 것이 보다 바람직하고, 0.5인 것이 보다 더 바람직하며, 0.8인 것이 특히 바람직하고, 1.0인 것이 가장 바람직하다. 상기 몰비의 상한은, 44 이하인 것이 바람직하고, 40 이하인 것이 보다 더 바람직하며, 36 이하인 것이 특히 바람직하고, 20 이하, 또는 10 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0090] 유기 규소 화합물 (A)와 금속 화합물 (B)의 합계의 양은, 저비점 용매 (C1) 및 고비점 용매 (C2)의 합계 100질량%에 대하여 0.005질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.025질량% 이상이며, 더 바람직하게는 0.05질량% 이상이고, 한층 바람직하게는 0.25질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 1.0질량% 이상이다. 또한, 유기 규소 화합물 (A)와 금속 화합물 (B)의 합계의 양은, 저비점 용매 (C1) 및 고비점 용매 (C2)의 합계 100질량%에 대하여, 예를 들면, 30질량% 이하, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하이다.
- [0091] 본 발명의 발수·발유성 피막용 조성물은, 유기 규소 화합물 (A)로서 탄소수가 8 이상, 12 이하인 알킬기가 1개와, 3개의 가수분해성기가 규소 원자에 결합되어 있는 화합물이 이용되고, 금속 화합물 (B)로서 4개의 가수분해성기가 금속 원자(특히 규소 원자)에 결합되어 있는 화합물이 이용되며, 상기 금속 화합물 (B)와 유기 규소 화합물 (A)의 질량비(금속 화합물 (B)/유기 규소 화합물 (A))가, 예를 들면, 0.3 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 보다 바람직하게는 0.7 이상이며, 예를 들면, 36 이하, 바람직하게는 10 이하가 되는 조성물인 것이 특히 바람직하다. 유기 규소 화합물 (A), 금속 화합물 (B)의 구조나 질량비를 이와 같이 조정함으로써, 얻어지는 피막의 경도와 발수·발유성을 양립할 수 있다.
- [0092] (3) 저비점 용매 (C1)
- [0093] 발수·발유성 피막용 조성물 중의 저비점 용매 (C1)이 빠르게 휘발함으로써, 당해 조성물의 성막성을 양호하게 할 수 있다. 저비점 용매란, 20℃에서의 증기압이 1000Pa 초과이고, 또한 비점이 120℃ 미만인 용매를 의미한다. 또한 저비점 용제의 융점은, 예를 들면, 15℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 이하이다.
- [0094] 이와 같은 저비점 용매 (C1)로서는, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 지환식 탄화수소계 용매를 들 수 있고, 특히 알코올계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매가 바람직하고, 알코올계 용매가 가장 바람직하다. 알코올계 용매는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로필알코올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올 등이다. 케톤계 용매는, 예를 들면 아세톤, 에틸메틸케톤 등이다. 에테르계 용매로서는, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 테트라히드로퓨란, 1,4-디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다. 지환식 탄화수소계 용매로서는, 헥산을 들 수 있다. 이들 저비점 용매 (C1)은, 1종을 사용하

도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0095] 저비점 용매 (C1)의 20℃에서의 증기압은 2000Pa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3000Pa 이상이며, 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 13000Pa이다.
- [0096] 상기 유기 규소 화합물 (A)는, 상기 저비점 용매 (C1) 100질량%에 대하여, 예를 들면, 0.001~3.5질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005~3.0질량%이다. 상기 금속 화합물 (B)는, 상기 저비점 용매 (C1) 100질량%에 대하여, 예를 들면, 0.001~3.5질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005~3.0질량%이다.
- [0097] (4) 고비점 용제 (C2)
- [0098] 발수·발유성 피막용 조성물로 고비점 용매 (C2)를 이용함으로써, 염천 하에서 핸드 코팅이 가능해지고, 또한 얻어지는 피막은 발수·발유성이 우수해진다. 고비점 용매란, 20℃에서의 증기압이 1000Pa 이하인 것 및 비점이 120℃ 이상인 것 중 적어도 어느 것을 만족시키는 용매를 의미한다. 또한 고비점 용제의 용점은, 예를 들면, 30℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 이하이다.
- [0099] 고비점 용매 (C2)로서는, m-크실렌, 클로로벤젠 등의 치환기를 가지는 방향족계 탄화수소류; 1-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 시클로헥산올 등의 탄소수 4 이상의 모노올류; 에틸렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 글리세린 등의 폴리올류; 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 등의 상기 폴리올류의 축합 에테르(이하, 「축합 에테르」라고 칭하는 경우가 있음); 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 상기 폴리올류 또는 축합 에테르의 모노 또는 폴리에테르화물(이하, 「폴리에테르화물」라고 칭하는 경우가 있음); 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트 등의 상기 폴리올류 또는 축합 에테르의 에스테르화물(이하, 「폴리에스테르」라고 칭하는 경우가 있음); 아세트산 n-부틸 등의 상기 모노올류의 에스테르화물(이하, 「모노에스테르」라고 칭하는 경우가 있음); 아세트페논 등의 방향족 에스테르 화합물; 아닐린, N-에틸모르폴린 등의 함질소 용매 등을 들 수 있다. 이들 고비점 용매 (C2)는, 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 바람직한 고비점 용매 (C2)는, 탄소수 4 이상의 모노올류, 폴리올류, 축합 에테르, 폴리에테르 등이며, 보다 바람직하게는 폴리올류이다. 또한 상기 고비점 용매 (C2)의 구체예의 비점, 증기압, 및 용해도 파라미터는 표 1과 같다. 또한 표 1에는, 저비점 용매 (C1)에 해당하는 이소프로판올도 참고를 위해 기재했다.

표 1

	1013hPa에서의 비점(°C) 또는 온도 20°C의 증기압(Pa)	용해도 파라미터 (cal/cm ³) ^{1/2}
m-크실렌	139.1°C	8.8
클로로벤젠	131.7°C	9.5
1-부탄올	117.7°C (585Pa)	11.6
2-에틸-1-헥산올	184.0°C	9.5
시클로헥산올	161°C	11.4
에틸렌글리콜	197.9°C	14.6
1,3-부탄디올	207°C (8Pa)	11.6
1,4-부탄디올	229.2°C	12.1
글리세린	290°C	16.5
에틸렌글리콜모노부틸에테르	170°C	9.5
에틸렌글리콜모노헥실에테르	205°C	9.6
에틸렌글리콜디에틸에테르	121.4°C	8.3
디에틸렌글리콜모노에틸에테르	202°C	10.2
디에틸렌글리콜모노부틸에테르	230.4°C	10.2
에틸렌글리콜디아세테이트	190.2°C	10
아세트산 n-부틸	126.1°C	8.5
아세트페논	202.0°C	10.6
아닐린	184.7°C	10.3
N-에틸모르폴린	138°C	8.9
프로필렌카보네이트	132°C	13.3
이소프로판올: 저비점 용매 (C1)	82°C (4319Pa)	8.8

[0100]

[0101]

상기 고비점 용매 (C2)로서는, 용해도 파라미터(SP값, Solubility Parameter)가 8.0(cal/cm³)^{1/2} 이상인 것이 바람직하다. 용해도 파라미터를 8.0(cal/cm³)^{1/2}로 하면, 저비점 용매 (C1)과의 친화성이 좋아진다. 또한 상기 용해도 파라미터(SP값)은, 12.0(cal/cm³)^{1/2} 이상인 것이 더 바람직하고, 14.0(cal/cm³)^{1/2} 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 용해도 파라미터를 12.0(cal/cm³)^{1/2} 이상, 특히 14.0(cal/cm³)^{1/2} 이상으로 하면, 발수·발유성 피막용 조성물을 염천 하에서 핸드 코팅한 후의 피막의 발수·발유성이 더 좋아진다. 용해도 파라미터(SP값)는, 예를 들면, 18(cal/cm³)^{1/2} 이하이다.

[0102]

또한 상기 용해도 파라미터(SP값)는, 「R.F.Fedors, Polym. Eng. Sci., 14[2], 147-154(1974)」에 기재된 방법에 의해 산출되는 값이다.

[0103]

고비점 용매 (C2)의 20°C에서의 증기압은 800Pa 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 600Pa 이하이며, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 5Pa이다. 또한 고비점 용매 (C2)의 비점은, 바람직하게는 150°C 이상이며, 보다 바람직하게는 170°C 이상이고, 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 300°C이다.

[0104]

상기 고비점 용매 (C2)는, 상기 저비점 용매 (C1) 100질량%에 대하여, 예를 들면, 0.01~15질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~10질량%이며, 더 바람직하게는 0.05~5질량%이고, 3질량% 이하여도 된다.

[0105]

또한 고비점 용매 (C2)는, 유기 규소 화합물 (A) 100질량%에 대하여, 예를 들면, 0.5~210000질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.5~170000질량%, 보다 더 바람직하게는 5.0~85000질량%이다. 하한은 50질량%, 70질량%, 100질량% 등이어도 된다. 상한은 20000질량%, 15000질량%, 10000질량%, 5000질량%, 3000질량%, 1000질량%, 500질량% 등이어도 된다.

[0106]

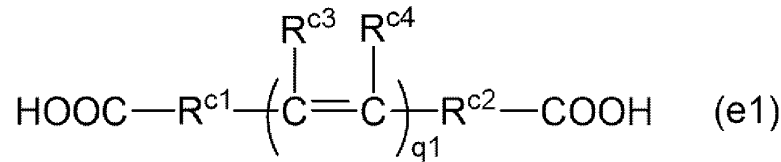
고비점 용매 (E)는, 유기 규소 화합물 (A) 및 금속 화합물 (B)의 합계 100질량%에 대하여, 1~10000질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~5000질량%이며, 보다 더 바람직하게는 10~3000질량%이다.

- [0107] 발수·발유성 피막용 조성물에서는, 필요에 따라, 상기 저비점 용매 (C1) 및 고비점 용매 (C2) 이외의 용매(이하, 「다른 용매」라고 하는 경우가 있음)를 혼합시켜도 된다. 다른 용매는, 저비점 용매 (C1) 및 고비점 용매 (C2)의 합계 100질량%에 대하여, 예를 들면, 30질량% 이하, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하이며, 보다 더 바람직하게는 5질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하이고, 0질량%여도 된다.
- [0108] (5) 물 (D)
- [0109] 발수·발유성 피막용 조성물에서는, 필요에 따라, 물 (D)를 혼합시켜도 된다. 물 (D)를 혼합시키면, 염천 하에서 핸드 코팅하였을 때의 발수·발유 특성이 더 개선된다. 물 (D)는, 후술하는 약산 (E), 촉매 (F) 등을 수용액으로서 사용하는 경우에 당해 수용액에 포함되는 물이어도 되고, 단독으로 더해지는 물이어도 되지만, 단독으로 더해지는 물인 것이 바람직하다. 발수·발유 특성의 개선에는 물 (D)로 고비점 용매 (C2)를 고배율 희석하는 것이 바람직하고, 고배율 희석에는, 단독으로 물을 더하는 것이 간편하다.
- [0110] 물 (D) 100질량%에 대한 상기 고비점 용매 (C2)의 비율은, 예를 들면, 0.01~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05~15질량%이며, 더 바람직하게는 0.1~10질량%이고, 한층 바람직하게는 0.5~7.0질량%, 특히 바람직하게는, 0.9~6.0질량%이다.
- [0111] 유기 규소 화합물 (A) 100질량%에 대한 상기 물 (D)의 비율은, 예를 들면, 30.0질량% 이상이다. 상기 비율은, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 100질량% 이상, 더 바람직하게는 1000질량% 이상, 한층 바람직하게는, 5000질량% 이상, 특히 바람직하게는, 10000질량% 이상이다. 상기 비율 (D/A)의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 80000000질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 64000000질량% 이하, 더 바람직하게는 32000000질량% 이하이다.
- [0112] (6) 약산 (E)
- [0113] 본 발명에서는, 발수·발유성 피막용 조성물로 약산 (E)를 이용하고 있기 때문에, 염천 하에서 핸드 코팅하였을 때에 우수한 발수·발유 특성을 도막에 부여할 수 있다. 약산 (E)의 pKa는, 바람직하게는 4.3 이하, 보다 바람직하게는 4.0 이하, 보다 더 바람직하게는 3.5 이하이다. 또한 약산 pKa는, 예를 들면, 1 이상이다. 또한 약산 (E)가 복수의 pKa를 가지는 경우, 가장 작은 pKa에 의거하여 pKa의 범위의 속부(屬否)를 판단한다. 당해 약산 (E)는, 무기산, 유기산 중 어느 것이어도 되고, 예를 들면, 카르본산 화합물, 인산 화합물 등을 들 수 있다. 당해 약산 (E)는, 1종이어도 되고, 2종 이상을 조합해도 된다.
- [0114] 카르본산 화합물은, 1가의 카르본산 화합물, 다가 카르본산 화합물(카르복시기를 2개 이상 가지는 카르본산 화합물) 중 어느 것이어도 되지만, 다가 카르본산 화합물이 바람직하다. 상기 다가 카르본산 화합물로서는, 2개의 카르복시기가 직접 결합되어 있는 옥살산이거나, 또는 2가의 탄화수소기의 양 말단에 카르복시기가 결합되어, 당해 탄화수소기의 주쇄(최장 직쇄)의 탄소수가 1~15(보다 바람직하게는 탄소수가 1~5, 더 바람직하게는 탄소수가 1~4, 보다 더 바람직하게는 탄소수가 1~3, 특히 바람직하게는 탄소수가 1 또는 2)인 다가 카르본산 화합물(특히 디카르본산, 트리카르본산, 또는 테트라카르본산)인 것이 보다 바람직하다. 이 때, 상기 2가의 탄화수소기는 직쇄상이어도 분기쇄상이어도 되고, 지방족 탄화수소기여도 방향족 탄화수소기여도 되고, 또한 포화 탄화수소기여도 불포화 탄화수소기여도 되고, 또한 당해 탄화수소기의 양 말단 이외의 탄소 원자에는, 히드록시기나 카르복시기가 결합되어 있어도 된다.
- [0115] 상기 카르본산 화합물로서는, 옥살산(pKa=1.27), 말론산(pKa=2.60), 숙신산(pKa=3.99), 말레산(pKa=1.84), 푸마르산(pKa=3.02), 글루타르산(pKa=4.13), 아디프산(pKa=4.26), 피멜산(pKa=4.71), 주석산(pKa=2.98), 말산(pKa=3.23), 프탈산(pKa=2.89), 이타콘산(pKa=3.85), 뮌콘산(pKa=3.87), 1,4-시클로헥산디카르본산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 2,7-나프탈렌디카르본산, 4,4'-비페닐디카르본산 등의 디카르본산; 구연산(pKa=2.90), 아코니트산(pKa=2.8), 트리멜리트산(pKa=2.52), 트리메신산, 비페닐-3,4',5-트리카르본산, 트리카르발릴산(pKa=3.49) 등의 트리카르본산; 부탄테트라카르본산 등의 테트라카르본산; 등을 들 수 있다. 상기 카르본산 화합물 (E)는, 보다 바람직하게는 옥살산이거나, 또는 탄소수가 1~3(특히 탄소수가 1 또는 2)의 포화 또는 불포화의 직쇄상 탄화수소기의 양 말단에 카르복시기가 결합된 디카르본산, 또는 트리카르본산이다. 상기 카르본산 화합물 (E)는, 구체적으로는, 옥살산(pKa=1.27), 말론산(pKa=2.60), 숙신산(pKa=3.99), 말레산(pKa=1.84), 글루타르산(pKa=4.13), 트리카르발릴산(pKa=3.49) 등이 바람직하고, 옥살산, 말론산, 숙신산, 말레산, 트리카르발릴산이 보다 바람직하다.
- [0116] 상기 카르본산 화합물 (E)는, 분자 내에 적어도 1개의 카르복시기를 가지는 중합체여도 된다. 당해 중합체로서는, 예를 들면, 측쇄에 카르복시기를 가지는 구조 단위를 포함하는 중합체를 들 수 있고, 측쇄에 2종 이상의 카

르복시기를 가지는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 분자 내에 적어도 1개의 카르복시기를 가지는 중합체로서는, 카르복시기를 가지는 (메타)아크릴계 중합체, 카르복시기를 가지는 폴리에스테르 중합체, 카르복시기를 가지는 폴리올레핀 중합체 등을 들 수 있다.

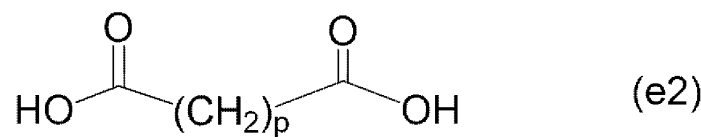
- [0117] 상기 카르복산 화합물 (E)는, 분자량이 1000 이하인 것이 바람직하고, 500 이하인 것이 보다 바람직하다. 분자량은, 50 이상인 것이 바람직하고, 80 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0118] 상기 카르복산 화합물 (E)로서는, 하기 식 (e1)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

화학식 5



- [0119]
- [0120] [식 (e1) 중, R^{c1} 및 R^{c2}는, 각각 독립하여, 단결합, 카르복시기를 가지고 있어도 되는 탄소수가 1~10의 2가의 지방족 탄화수소기, 또는 카르복시기를 가지고 있어도 되는 탄소수가 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. R^{c3} 및 R^{c4}는, 각각 독립하여, 카르복시기를 가지고 있어도 되는 탄소수가 1~10의 알킬기, 또는 수소 원자를 나타낸다. q1은, 0 또는 1이다.]
- [0121] R^{c1} 및 R^{c2}로 나타나는 탄소수 1~10의 2가의 지방족 탄화수소기는, 직쇄여도 되고, 분기쇄여도 되며, 환상(環狀)이어도 된다. R^{c1} 및 R^{c2}로서, 구체적으로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등의 알칸디일기 등을 들 수 있다.
- [0122] R^{c1} 및 R^{c2}로 나타나는 탄소수가 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0123] R^{c1} 및 R^{c2}로 나타나는 2가의 지방족 탄화수소기 또는 2가의 방향족 탄화수소기는, 카르복시기를 가지고 있어도 된다.
- [0124] R^{c1}은, 단결합이거나, 또는 카르복시기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1~10의 2가의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, R^{c2}은, 단결합이거나, 또는 카르복시기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1~10의 2가의 직쇄의 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하다. R^{c3}는, 단결합인 것이 바람직하다.
- [0125] R^{c3} 및 R^{c4}로 나타나는 탄소수 1~10의 알킬기는, 직쇄여도 되고, 분기쇄여도 되며, 환상이어도 되고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있다.
- [0126] R^{c3}은, 수소 원자인 것이 바람직하다. R^{c4}는, 수소 원자인 것이 바람직하다.
- [0127] 상기 식 (e1)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (e2)로 나타나는 화합물인 것이 더 바람직하다.

화학식 6



- [0128]
- [0129] [식 (e2) 중, p는, 0~2의 정수이다.]
- [0130] p는, 1이 바람직하다.

- [0131] 상기 카르본산 화합물은 1종이어도 되고, 2종 이상을 조합해도 된다.
- [0132] 인산 화합물로서는, 오르토인산(pKa=1.83); 피로인산(pKa=1.57), 트리폴리인산, 테트라폴리인산, 트리메타인산, 십산화사인, 메타인산 등의 폴리인산 등을 들 수 있다. 오르토인산이 바람직하다.
- [0133] 상기 인산 화합물은 1종이어도 되고, 2종 이상을 조합해도 된다.
- [0134] 약산 (E)는, 유기 규소 화합물 (A) 및 금속 화합물 (B)의 합계 100질량%에 대하여, 1~21질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~15질량%이며, 보다 더 바람직하게는 1.5~10.5질량%이다.
- [0135] (7) 촉매 (F)
- [0136] 본 발명의 발수·발유성 피막 형성용 조성물에서는, 졸겔법에서 일반적으로 사용되는 촉매 (F)를 이용하는 것이 바람직하다. 촉매 (F)로서는, 염기 촉매, 유기 금속 촉매, pKa 1 미만의 강산 등을 들 수 있고, pKa 1 미만의 강산이 바람직하다. 당해 강산에는, 염산, 황산, 질산 등의 무기산, 메탄술폰산, 톨루엔술폰산 등의 유기 술폰산 등을 들 수 있다. 또한 염산 등의 강산은, 수용액이어도 된다. 당해 수용액을 구성하는 물은, 본 발명에서는, 상기 물 (D)에 포함된다.
- [0137] 촉매 (F)(특히 바람직하게는 염산)는, 유기 규소 화합물 (A)와 금속 화합물 (B)의 합계 100질량%에 대하여, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03질량% 이상이며, 0.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이하, 더 바람직하게는 0.2질량% 이하이다.
- [0138] (8) 첨가제
- [0139] 발수·발유성 피막 형성용 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 산화 방지제, 방청제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 방미제(防黴濟), 항균제, 생물 부착 방지제, 소취제, 안료, 난연제, 대전 방지제 등의 각종의 첨가제를 혼합시켜도 된다.
- [0140] 상기 산화 방지제로서는, 페놀계 산화 방지제, 유허계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 힌더드 아민계 산화 방지제 등을 들 수 있다.
- [0141] 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.
- [0142] 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.
- [0143] 상기 인계 산화 방지제로서는, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠밀페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 비스-[2,4-디-t-부틸-(6-메틸)페닐]에틸포스파이트 등을 들 수 있다.
- [0144] 상기 힌더드아민계 산화 방지제로서는, 세바스산 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)에스테르, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜메타크릴레이트, 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.
- [0145] 상기 방청제로서는, 트리에탄올아민 등의 알칸올아민; 제 4 급 암모늄염; 알칸티올; 이미다졸린, 이미다졸, 알킬이미다졸린 유도체, 벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 벤조트리아졸 등의 아졸류; 메타나드산 나트륨; 구연산 비스무트; 페놀 유도체; 알킬아민이나 폴리알케닐아민 등의 지방족 아민, 방향족 아민, 에톡시

화 아민, 시아노알킬아민, 벤조산 시클로헥실아민, 알킬렌디아민 등의 지방족 디아민, 방향족 디아민 등의 아민 화합물; 상기 아민 화합물과 카르본산과의 아미드; 알킬에스테르; 피리미딘; 나프텐산; 술폰산 복합체; 아질산 칼슘, 아질산 나트륨, 아질산 디시클로헥실아민 등의 아질산염; 폴리알코올, 폴리페놀 등의 폴리올 화합물; 폴리브덴산 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 설파이드, 방향족 설파이드, 아세틸렌 설파이드 등의 설파이드 화합물; 술폰시드, 디벤질술폰시드 등의 술폰시드 화합물; 티오 요소; 아민 또는 제 4 급 암모늄염과 할로겐 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.

[0146] 상기 자외선 흡수제/광안정제로서는, 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[(핵심)옥시]-페놀, 2-에톡시-2'-에틸-옥살산 비스아닐리드 등을 들 수 있다.

[0147] 상기 방미제/항균제로서는, 2-(4-티아졸릴)벤즈이미다졸, 소르브산, 1,2-벤즈이소티아졸린-3온, (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 혹은 디브로모 시아노아세트아미드류, 1,2-디브로모-2,4-디시아노부탄, 1,1-디브로모-1-니트로프로판올 및 1,1-디브로모-1-니트로-2-아세톡시프로판 등을 들 수 있다.

[0148] 상기 생물 부착 방지제로서는, 테트라메틸티우람디설파이드, 비스(N,N-디메틸디티오카르바민산)아연, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 디클로로-N-((디메틸아미노)술폰)플루오로-N-(P-톨릴)메탄술폰아미드, 피리딘-트리페닐보란, N,N-디메틸-N'-페닐-N'-(플루오로디클로로메틸티오)술폰아미드, 티오시안산 제 1 구리 (1), 산화제 1 구리, 테트라부틸티우람디설파이드, 2,4,5,6-테트라클로로이소프탈로니트릴, 징크에틸렌비스티오카바메이트, 2,3,5,6-테트라클로로-4-(메틸술폰)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, 푸라논류, 알킬피리딘 화합물, 그라민계 화합물, 이소니트릴 화합물 등을 들 수 있다.

[0149] 상기 소취제로서는, 젖산, 숙신산, 말산, 구연산, 말레산, 말론산, 에틸렌디아민폴리아세트산, 알칸-1,2-디카르본산, 알켄-1,2-디카르본산, 시클로알칸-1,2-디카르본산, 시클로알켄-1,2-디카르본산, 나프탈렌술폰산 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)테트라술폰산 프탈로시아닌, 이산화티탄, 가시광 응답형 이산화티탄(질소도프형 등) 등의 금속 화합물; 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, 활성탄, 실리카겔, 활성 알루미늄나, 제올라이트, 세라믹 등의 다공질체 등을 들 수 있다.

[0150] 상기 안료로서는, 카본 블랙, 산화티탄, 프탈로시아닌계 안료, 퀴나크리논계 안료, 이소인돌리논계 안료, 페릴렌 또는 페리논계 안료, 퀴노프탈론계 안료, 디케토피롤로-피롤계 안료, 디옥사진계 안료, 디스아조 축합계 안료나 벤즈이미다졸론계 안료 등을 들 수 있다.

[0151] 상기 난연제로서는 데카브로모비페닐, 삼산화안티몬, 인계 난연제, 수산화 알루미늄 등을 들 수 있다.

[0152] 상기 대전 방지제로서는, 4급 암모늄염형의 카티온 계면활성제, 베타인형의 양성(兩性) 계면활성제, 인산 알킬형의 아니온 계면활성제, 제 1 급 아민염, 제 2 급 아민염, 제 3 급 아민염, 제 4 급 아민염이나 피리딘 유도체 등의 카티온 계면활성제, 황산화유, 비누, 황산화 에스테르유, 황산화 아미드유, 올레핀의 황산화 에스테르염류, 지방 알코올 황산 에스테르염류, 알킬 황산 에스테르염, 지방산 에틸술폰산염, 알킬나프탈렌술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 숙신산 에스테르술폰산염이나 인산 에스테르염 등의 아니온 계면활성제, 다가 알코올

의 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 논이온 계면활성제, 카르복산 유도체나 이미다졸린 유도체 등의 양성 계면활성제 등을 들 수 있다.

- [0153] 또한, 첨가제로서 추가로, 활제, 충전제, 가소제, 핵제, 안티 블로킹제, 발포제, 유화제, 광택제, 결착제 등을 공존시켜도 된다.
- [0154] 발수·발유성 피막용 조성물에서 첨가제를 이용하는 경우, 첨가제의 양은, 당해 조성물 전체를 100질량%로 하였을 때, 통상, 0.1~70질량%이며, 바람직하게는 0.1~50질량%이고, 보다 바람직하게는 0.5~30질량%이며, 더 바람직하게는 1~15질량%이다.
- [0155] 발수·발유성 피막용 조성물은, 각 구성 성분을 적당히 혼합시킴으로써 조제할 수 있다. 저비점 용매 (C1)에, 유기 규소 화합물 (A)와 금속 화합물 (B)를 투입하여 용해시켜(예를 들면 실온에서 10~30분 정도 교반), 촉매 (F)의 수용액을 첨가하고, 또한, 약산 (E)을 첨가하여, 예를 들면 1~30시간 정도 교반하는 등 하여 용액을 제작용으로, 이것을 미리 혼합한 저비점 용매 (C1)과 고비점 용매 (C2)와 물 (D)로 이루어지는 혼합 용매로 희석하는 것이 바람직하다. 혼합 용매로의 희석 배율은 체적비로 5~1000배 정도가 바람직하다. 그 후, 필요에 따라, 첨가제를 첨가하여 발수·발유성 피막용 조성물을 조제하는 것이 바람직하다.
- [0156] (9) 발수·발유성 피막의 형성 방법
- [0157] 본 발명의 발수·발유성 피막용 조성물은, 핸드 코팅으로 기재에 불균일 없이 접촉시킬 수 있고, 유기 규소 화합물 (A)의 가수분해성기, 및 필요에 따라 사용되는 금속 화합물 (B)의 가수분해성기가 가수분해·중축합되어, 기재 표면에 피막이 형성된다. 여기서, 핸드 코팅이란, 천 등의 흡수체에 도포 용액을 스며들게 하여, 기재에 침투하는 방법이다.
- [0158] 본 발명의 발수·발유성 피막용 조성물에 있어서의 핸드 코팅성의 양호함이나 핸드 코팅 후의 막 평가에 대해서는, 실제로 핸드 코팅을 행하여 판단해도 되지만, 핸드 코팅법을 통일할 수 없기 때문에 핸드 코팅성의 양호함이나 막 평가의 판단 결과가 변동하는 경우에는, 핸드 코팅하는 방법을 통일하고, 당해 통일법에서의 우열로 핸드 코팅성의 영향을 판단해도 된다. 예를 들면, 이하와 같은 방법은, 실사용에 가까운 상태를 재현할 수 있어, 통일법으로서 적절하다. 우선 폴리에틸렌테레프탈레이트의 부직포 상에 의사지(擬似指)(툼보우사제 모노윈 더스트캐치)을 2개 얹어, 스틸을 시험기(다이에정밀기계사제)에 장착하고, 부직포에 도포 용액 1을 1mL 스며들게 한다. 이어서 1kg의 하중을 가하면서, 스트로크 50mm, 속도 60r/min의 조건으로 온도 50℃로 가열한 기재(유리 기판)에 왕로(往路)만 도포하고, 시간을 두지 않고 기재(유리 기판)를 어긋나게 겹치는 개소가 될 수 있도록, 다시 왕로만 도포한다. 이와 같이 도포를 행함으로써, 정량적으로 핸드 코팅을 재현할 수 있다.
- [0159] 또한, 조성물과 기재를 접촉시킨 상태에서, 공기 중에서 정치하면(예를 들면 10분~48시간 정도 정치하면), 공기 중의 수분이 들어와, 가수분해성기의 가수분해·중축합이 촉진되기 때문에, 바람직하다. 얻어진 피막은, 또한, 건조해도 된다. 가온 건조시키는 온도로서는, 통상 40~250℃이며, 바람직하게는 60~200℃이고, 더 바람직하게는 60~150℃이다.
- [0160] 본 발명의 발수·발유성 피막용 조성물을 접촉시키는 기재는 특별히 한정되지 않고, 기재의 형상은 평면, 곡면 중 어느 것이어도 되고, 다수의 면이 짜 맞춰진 삼차원적 구조여도 된다.
- [0161] 상기 기재의 재질은 한정되지 않고, 유기계 재료, 무기계 재료 중 어느 것으로 구성되어 있어도 된다. 상기 유기계 재료로서는, 예를 들면, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 공중합 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리올레핀 수지 등의 열가소성 수지; 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르, 실리콘 수지, 우레탄 수지 등의 열경화성 수지; 등을 들 수 있다. 상기 무기계 재료로서는, 예를 들면, 세라믹; 유리; 철, 실리콘, 구리, 아연, 알루미늄 등의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 등을 들 수 있다.
- [0162] 상기 기재에는 미리 이접착 처리를 실시해도 된다. 상기 이접착 처리로서는, 예를 들면, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 친수화 처리를 들 수 있다. 또한, 수지, 실란 커플링제, 테트라알콕시실란 등에 의한 프라이머 처리를 실시해도 되고, 폴리실라잔 등의 유리 피막을 기재에 미리 도포하고 있어도 된다.
- [0163] 상기 핸드 코팅에 이용하는 흡수체는, 천이나 스핀지를 들 수 있고, 예를 들면, 이용하는 천으로서, 나일론, 아크릴, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 이용할 수 있다.

[0164] 상기 천의 소재는, 상기 조성물이 침출 가능하면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 직물, 편물, 부직포 등을 들 수 있다. 상기 직물이나 편물의 소재가 되는 섬유의 종류는 특별히 한정되지 않고, 천연 섬유 또는 화학 섬유를 이용할 수 있다. 상기 천연 섬유로서는, 예를 들면, 면이나 삼베 등의 식물 섬유, 양모, 비단, 캐시미어 등의 동물 섬유 등을 이용할 수 있다. 상기 화학 섬유로서는, 예를 들면, 나일론, 아크릴, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 이용할 수 있다. 상기 부직포로서는, 습식 부직포, 건식 펄프 부직포, 건식 부직포, 스펀 본드식 부직포, 멜트 블로우식 부직포, 플래시 방사식 부직포 등을 들 수 있다.

[0165] (10) 발수·발유성 피막

[0166] 상기 조성물로부터 얻어지는 피막은, 유기 규소 화합물 (A)에 포함되는 규소 원자가, 바람직하게는 추가로 금속 화합물 (B)에 포함되는 금속 원자(바람직하게는 규소 원자)가 산소 원자를 통하여 결합된 망목상(網目狀)의 골격을 가지고 있으며, 유기 규소 화합물 (A)에 유래하고, 이 골격을 형성하는 규소 원자 중 적어도 일부의 규소 원자에, 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)이 결합된 구조를 가진다.

[0167] 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)이 규소 원자에 결합된 구조로서는, 하기 식 (1)로 나타나는 구조 (a1)이 바람직하다.

화학식 7



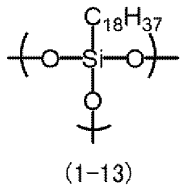
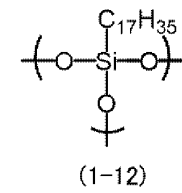
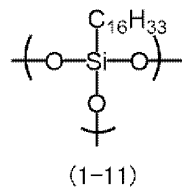
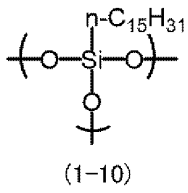
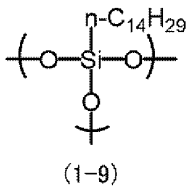
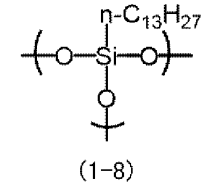
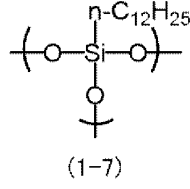
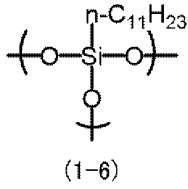
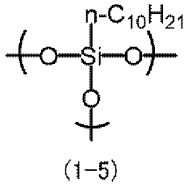
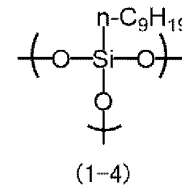
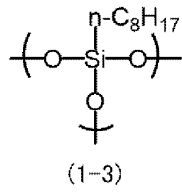
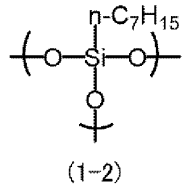
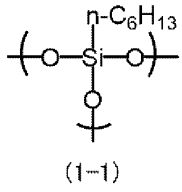
[0168]

[0169] [식 (1) 중, R^{a3}은 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)을 나타내고, Z^{a3}은, 상기 탄화수소쇄 함유기 (HC), 또는, -O-기를 나타내며, Z^{a3}이 탄화수소쇄 함유기 (HC)인 경우, R^{a3}과 Z^{a3}은 동일해도 상이해도 되고, 복수의 식 (1) 사이에서 R^{a3}과 Z^{a3}은 동일해도 상이해도 된다.]

[0170] Z^{a3}으로서, 상기 탄화수소쇄 함유기 (HCS) 또는 -O-기가 바람직하고, -O-기가 특히 바람직하다.

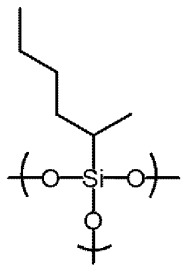
[0171] 구조 (a1)로서는, 예를 들면, 하기 식 (1-1)~식 (1-32)로 나타나는 구조를 바람직하게 예시할 수 있다.

화학식 8

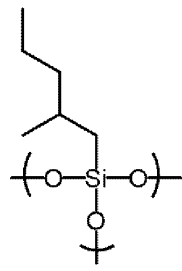


[0172]

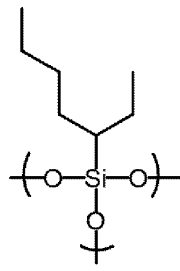
화학식 9



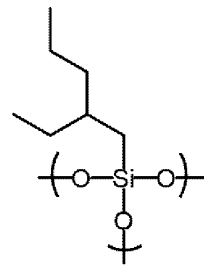
(1-14)



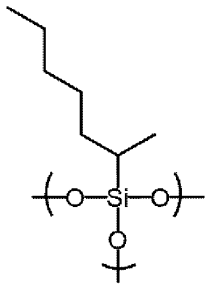
(1-15)



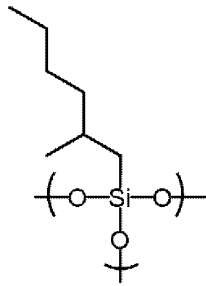
(1-16)



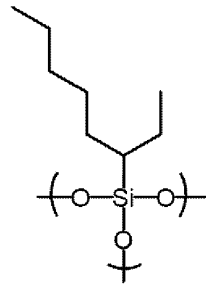
(1-17)



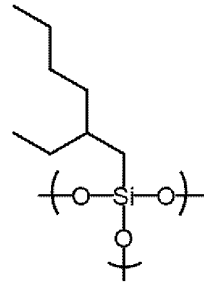
(1-18)



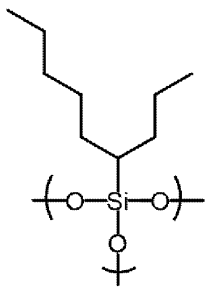
(1-19)



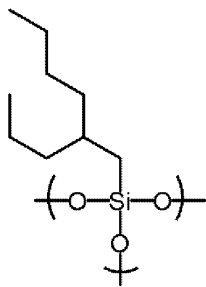
(1-20)



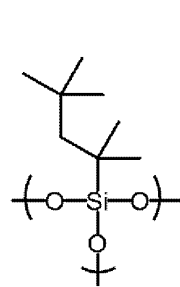
(1-21)



(1-22)



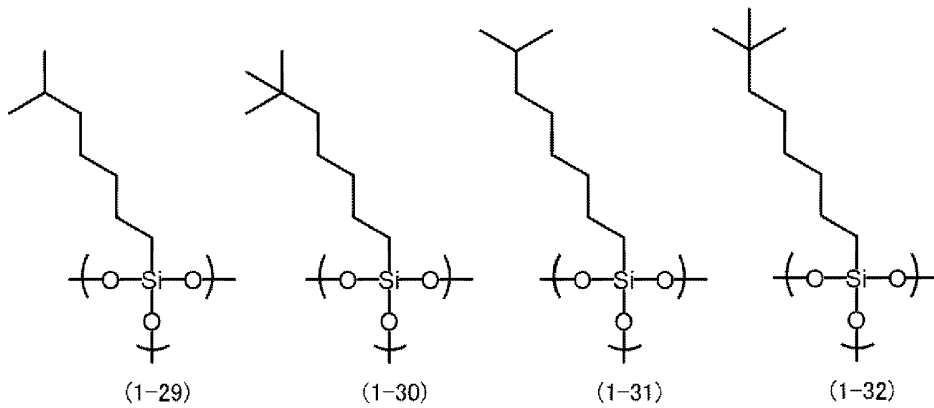
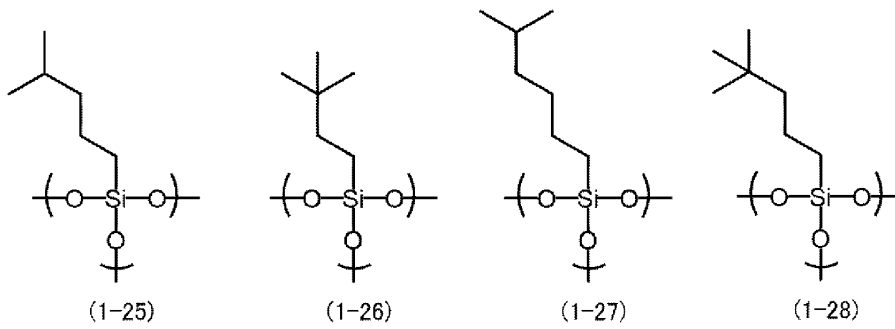
(1-23)



(1-24)

[0173]

화학식 10



[0174]

[0175]

본 발명의 발수·발유성 피막은, 상기 금속 화합물 (B)를 이용하여 얻어지는 피막인 것이 바람직하고, 당해 피막에서는, 상기 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)이 결합되는 규소 원자와는 상이한 규소 원자(제 2 규소 원자)에, 상기 탄화수소쇄 함유기 (ALS), 히드록시기, 알콕시기, 또는 히드록시기가 축합된 기가 결합되어 있어도 된다. 히드록시기가 축합된 기는, 구체적으로는, 히드록시기가 상이한 히드록시기, 알콕시기 등과 축합하여 형성하는 기 -O-를 의미하고, 이와 같은 히드록시기가 축합된 기(이하, 축합 히드록시기라고 하는 경우가 있음)가 제 2 규소 원자에 결합되어 있어도 된다. 또한 상기 제 2 규소 원자는, 다른 금속 원자(예를 들면, Al, Fe, In, Ge, Hf, Si, Ti, Sn, Zr, 또는, Ta)로 치환되어 있도 된다. 이러한 제 2 규소 원자나 다른 금속 원자도 또한쇄장이 짧은 탄화수소쇄 함유기 (ALS), 히드록시기, 알콕시기, 또는 축합 히드록시기가 결합되어 있기 때문에 스페이서로서 작용하고, 탄화수소쇄 함유기 (AL6~20)의 알킬기에 의한 발수·발유 특성 향상 작용을 높이는 것이 가능해진다.

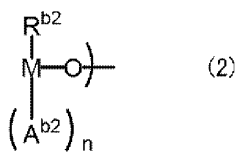
[0176]

상기 알콕시기는, 탄소수 1~4인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3이다. 예를 들면, 부톡시기, 프로폭시기, 에톡시기, 메톡시기 등을 들 수 있다.

[0177]

탄화수소쇄 함유기 (ALS) 또는 히드록시기가 제 2 규소 원자 또는 다른 금속 원자에 결합된 구조로서는, 하기 식 (2)로 나타나는 구조 (b)가 바람직하다.

화학식 11



[0178]

[0179]

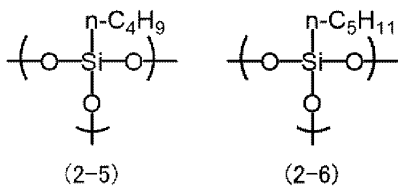
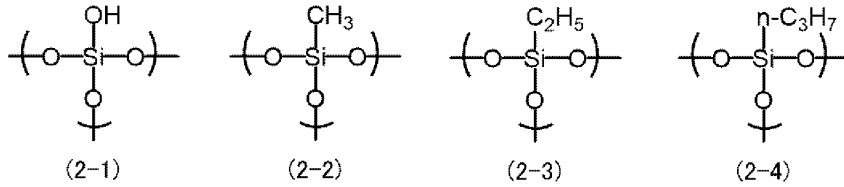
[식 (2) 중, R^{b2}는, 상기 탄화수소쇄 함유기 (ALS) 또는 히드록시기를 나타내고, A^{b2}는 히드록시기, 또는, -O-

나타낸다. M은, Al, Fe, In, Ge, Hf, Si, Ti, Sn, Zr, 또는, Ta를 나타낸다. n은, M의 가수보다 2개 적은 수를 나타내고, 구체적으로는 0~3의 정수를 나타낸다.]

[0180] 식 (2) 중, R^{b2}는, 히드록시기인 것이 바람직하다.

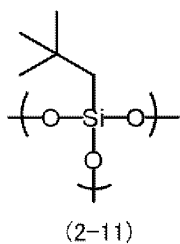
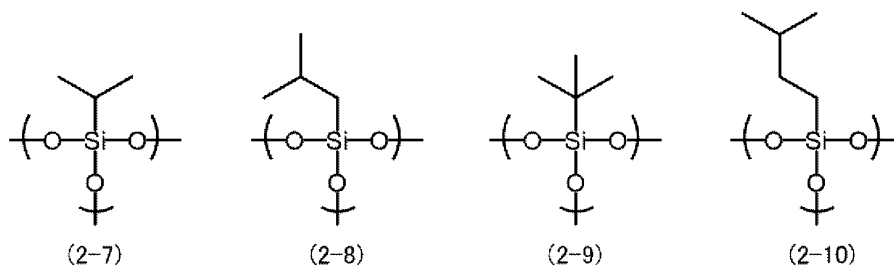
[0181] 구조 (b)로서는, M이 Si인 경우, 예를 들면, 하기 식 (2-1)~식 (2-11)로 나타나는 구조를 바람직하게 예시할 수 있다.

화학식 12



[0182]

화학식 13



[0183]

[0184] 발수·발유성 피막에 있어서, 구조 (a)와 구조 (b)의 존재비(구조 (a)/구조 (b))는, 물 기준으로, 예를 들면, 0.01 이상, 바람직하게는 0.02 이상, 보다 바람직하게는 0.03 이상이며, 예를 들면 3 이하, 바람직하게는 2 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이하, 더 바람직하게는 1 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.25 이하이다.

[0185] 본 발명의 발수·발유성 피막의 두께는, 통상, 1~50nm 정도이다.

[0186] 또한 염천 하에서 형성된 경우라도, 발수, 발유성이 우수하며, 접촉각, 활락각(미끄러짐성) 모두가 우수하다. 나아가서는 핸드 코팅성도 우수하며, 헤이즈가 작다. 본 발명의 발수·발유성 피막의 접촉각은, $\theta/2$ 법에 의해 구한 액량: 3 μ L의 수적의 접촉각으로 평가할 수 있고, 접촉각은 예를 들면 97° 이상이고, 보다 바람직하게는 100° 이상이며, 더 바람직하게는 105° 이상이고, 상한은 특별히 한정되지 않지만 예를 들면 115° 이다. 또한, 본 발명의 발수·발유성 피막에서는, 액량 6 μ L의 수적의 활락각이 30° 이하인 것이 바람직하고, 보다

바람직하게는 28° 이하이며, 더 바람직하게는 25° 이하이고, 하한은 예를 들면 5° 이다. 발수·발유성 피막의 헤이즈는, 예를 들면, 0.3 이하, 바람직하게는 0.15 이하, 보다 바람직하게는 0.10 이하이다.

- [0187] 또한 본 발명의 발수·발유성 피막용 조성물은 보존 안정성이 우수하다. 예를 들면 온도 50℃에서 30일 보관한 후의 발수·발유성 피막용 조성물을 염천 하에서 핸드 코팅으로 도포하고, 얻어진 피막의 접촉각, 활락각, 헤이즈를 측정할 경우에도, 상기 범위를 만족시키는 것이 가능하다.
- [0188] 본 발명의 조성물에 의하면, 염천 하에서의 핸드 코팅이 가능하기 때문에, 옥외 등의 가혹한 조건에서도 간편하게 발수·발유성 피막을 형성할 수 있고, 각종 차량이나 건축물의 창유리에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0189] **실시예**
- [0190] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 원래 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니고, 전·후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 더해 실시하는 것도 물론 가능하고, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0191] 본 발명의 실시예에서 이용한 측정법은 하기와 같다.
- [0192] (1) 도포액의 성상(性狀)의 확인
- [0193] 도포 용액의 성상을 실내의 형광등의 아래에서, 눈으로 확인했다.
- [0194] (2) 정적 접촉각의 측정
- [0195] 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제 DM700)를 이용해, $\Theta/2$ 법으로 액량: 3 μ L로 피막 표면의 물의 접촉각을 측정했다.
- [0196] (3) 활락각의 측정
- [0197] 교와계면과학사제 DM700을 사용하고, 활락법(수적량: 6.0 μ L, 경사 방법: 연속 경사, 활락 검출: 활락 후, 활락 판정 거리: 0.25mm)에 의해, 피막 표면의 동적 발수 특성(활락각)을 측정했다.
- [0198] (4) 헤이즈 평가
- [0199] 헤이즈 미터 HZ-2(스가시험기)를 이용하여, D65 광원(평균 주광)에 의해, 표면의 헤이즈(흐림도)를 측정하여, 핸드 코팅성의 평가를 행했다.
- [0200] [실시예 1]
- [0201] (코팅액의 제작)
- [0202] 유기 규소 화합물 (A)로서의 n-데실트리메톡시실란 9.40×10^{-4} mol, 금속 화합물 (B)로서의 오르토규산 테트라에틸(테트라에톡시실란) 3.77×10^{-3} mol을, 저비점 용매 (C1)로서의 이소프로필알코올 1.24ml에 용해시켜, 실온에서 10분 교반했다. 얻어진 용액에 촉매 (F)로서의 0.01M 염산 수용액 1.265ml를 적하한 후, 1시간 교반했다. 얻어진 용액에, 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)로 질량비 10배로 희석한 말론산 용액 1.321ml(약산 (E)에 상당)를 적하하고, 2시간 교반하여, 시료 용액 1을 얻었다.
- [0203] 얻어진 시료 용액 1을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 482:7.13:264)으로 체적비 150배로 희석하고, 도포 용액 1을 제작했다. 도포 용액에 있어서의 각 화합물의 비율(질량%)은 표 2에 기재된 바와 같다(다른 실시예 및 비교예에 대하여 동일).
- [0204] (피막의 제작)
- [0205] 피막의 제작은 염천 하를 상정하여, 50℃로 가열한 기관 상에 행했다. 구체적으로는, 대기압 플라즈마 처리에 의해 표면을 활성화시킨 유리 기관 $5 \times 5 \text{cm}^2$ (소다라임 글래스, 미츠루 광학사)를 50℃까지 가열한 후, 0.5ml의 도포 용액 1을 폴리우레탄제의 부직포에 스며들게 하여, 유리 기관 전면에 핸드 코팅으로 도포했다. 도포 후, 상온상습하에서 24시간 방치하여 경화시킴으로써 유리 기관 상에 피막을 형성시켜, 피막의 평가를 행했다.
- [0206] 또한, 상기 도포 용액 1을 50℃에서 30일간 보관한 후에, 상기와 마찬가지로 하여 유리 기관 상에 피막을 형성시켜, 피막의 평가를 행했다.

- [0207] [실시예 2]
- [0208] 시료 용액 1을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 119:1.47:31.3)으로 체적비 30배로 희석하고, 도포 용액 2를 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0209] [실시예 3]
- [0210] 시료 용액 1을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 56.8:0.74:15.6)으로 체적비 15배로 희석하고, 도포 용액 3을 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0211] [실시예 4]
- [0212] 유기 규소 화합물 (A)로서의 n-옥틸트리에톡시실란 9.20×10^{-4} mol, 금속 화합물 (B)로서의 오르토규산 테트라에틸(테트라에톡시실란) 3.77×10^{-3} mol을, 저비점 용매 (C1)로서의 이소프로필알코올 1.24ml에 용해시켜, 실온에서 10분 교반했다. 얻어진 용액에 촉매 (F)로서의 0.01M 염산 수용액 1.240ml를 적하한 후, 1시간 교반했다. 얻어진 용액에, 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)로 질량비 10배로 희석한 말론산 용액 1.313ml(약산 (E)에 상당)를 적하해, 2시간 교반하여, 시료 용액 2를 얻었다.
- [0213] 얻어진 시료 용액 2를 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 119:1.47:31.2)으로 체적비 30배로 희석하여, 도포 용액 4을 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0214] [실시예 5]
- [0215] 유기 규소 화합물 (A)로서의 도데실트리메톡시실란 9.20×10^{-4} mol, 금속 화합물 (B)로서의 오르토규산 테트라에틸(테트라에톡시실란) 3.77×10^{-3} mol을, 저비점 용매 (C1)로서의 이소프로필알코올 1.24ml에 용해시켜, 실온에서 10분 교반했다. 얻어진 용액에 촉매 (F)로서의 0.01M 염산 수용액 1.265ml를 적하한 후, 1시간 교반했다. 얻어진 용액에, 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)로 질량비 10배로 희석한 말론산 용액 1.319ml(약산 (E)에 상당)를 적하해, 2시간 교반하여, 시료 용액 3을 얻었다.
- [0216] 얻어진 시료 용액 3을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 119:1.47:31.2)으로 체적비 30배로 희석하고, 도포 용액 5를 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0217] [실시예 6]
- [0218] 시료 용액 1을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 1376:25.02:1096)으로 체적비 500배로 희석하여, 도포 용액 6을 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0219] [실시예 7]
- [0220] 시료 용액 1을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 1,3-부탄디올과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 119:1.47:31.3)으로 체적비 30배로 희석하여, 도포 용액 7을 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0221] [실시예 8]
- [0222] 유기 규소 화합물 (A)로서의 n-데실트리메톡시실란 9.40×10^{-4} mol, 금속 화합물 (B)로서의 오르토규산 테트라에틸(테트라에톡시실란) 3.77×10^{-3} mol을, 저비점 용매 (C1)로서의 이소프로필알코올 1.24ml에 용해시켜, 실온에서 10분 교반했다. 얻어진 용액에 촉매 (F)로서의 0.01M 염산 수용액 1.265ml를 적하한 후, 1시간 교반했다. 얻어진 용액에, 물로 질량비 10배로 희석한 오르토인산 수용액 1.053ml(약산 (E)에 상당)를 적하하고, 2시간 교반하여, 시료 용액 4을 얻었다.
- [0223] 얻어진 시료 용액 4를 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 119:1.47:30.2)으로 체적비 30배로 희석하고, 도포 용액 8을 제작한 것

이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.

- [0224] [실시예 9]
- [0225] 시료 용액 1을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 프로필렌카보네이트와 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 120:0.15:31.3)으로 체적비 30배로 희석하고, 도포 용액 9를 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0226] [실시예 10]
- [0227] 시료 용액 1을 이소프로필알코올(저비점 용매 (C1)에 상당)과 고비점 용매 (C2)로서의 글리세린과 물(물 (D)에 상당)과의 혼합액(체적비는 120:0.15:31.3)으로 체적비 30배로 희석하여, 도포 용액 10을 제작한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코팅액, 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0228] [비교예 1]
- [0229] 유기 규소 화합물 (A)로서의 n-데실트리메톡시실란 1.80×10^{-4} mol, 금속 화합물 (B)로서의 오르토규산 테트라에틸(테트라에톡시실란) 3.50×10^{-3} mol을, 저비점 용매 (C1)로서의 이소프로필알코올 0.940ml와 고비점 용매 (C2)로서의 1-부탄올 0.960ml의 혼합 용매에 용해시켜, 실온에서 10분 교반했다. 얻어진 용액에 촉매 (F)로서의 0.01M 염산 수용액 1.000ml를 적하한 후, 24시간 교반하여 비교 시료 용액 1을 얻었다.
- [0230] 얻어진 비교 시료 용액 1을 이소프로필알코올로 체적비 30배로 희석하여, 비교 도포 용액 1을 제작했다. 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0231] [비교예 2]
- [0232] 유기 규소 화합물 (A)로서의 메틸트리에톡시실란 2.01×10^{-3} mol, 금속 화합물 (B)로서의 오르토규산 테트라에틸(테트라에톡시실란) 5.24×10^{-3} mol을, 고비점 용매 (C2)로서의 에틸렌글리콜모노부틸에테르 0.559ml와 물 (D) 2.589ml의 혼합 용매에 용해시켜, 실온에서 10분 교반했다. 얻어진 용액에 촉매 (F)로서의 0.5N 아세트산 수용액 1.046ml를 적하한 후, 24시간 교반하여 비교 도포 용액 2를 얻었다. 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 피막의 제작·평가를 행했다.
- [0233] 실시예 및 비교예의 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다.

표 2

			실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6
성분 (질량 %)	유기 규소 화합물 (A)	n-데실 트리메톡시실란	0.0378	0.1898	0.3779	—	—	0.0112
		n-옥틸 트리메톡시실란	—	—	—	0.1959	—	—
		도데실 트리메톡시실란	—	—	—	—	0.2055	—
	금속 화합물 (B)	메틸트리메톡시실란	—	—	—	—	—	—
		오르토규산 테트라에틸	0.1203	0.6040	1.2030	0.5935	0.5878	0.0357
	저비점 용매 (C1)	이소프로필알코올	58.010	72.840	71.115	72.861	72.841	48.880
	고비점 용매 (C2)	에틸렌글리콜	1.2152	1.2586	1.2533	1.2587	1.2586	1.2644
		프로필렌카보네이트	—	—	—	—	—	—
		1,3-부탄디올	—	—	—	—	—	—
		글리세린	—	—	—	—	—	—
		1-부탄올	—	—	—	—	—	—
	물 (D)(염산으로부터의 물을 포함)	에틸렌글리콜 모노부틸에테르	—	—	—	—	—	—
			40.601	25.028	25.892	25.012	25.028	49.804
	약산 (E)	말론산	0.0158	0.0794	0.1581	0.0789	0.0793	0.0047
		오르토인산	—	—	—	—	—	—
		아세트산	—	—	—	—	—	—
	촉매 (F)	염산 (염화수소 환산)	0.0001	0.0004	0.0007	0.0004	0.0004	0.00002
	고형분 농도	(A)+(B)	0.1581	0.7938	1.5809	0.7894	0.7933	0.0469
		(A)+(B)+(E)	0.1739	0.8732	1.7390	0.8683	0.8726	0.0516
(A)+(E)		0.0536	0.2692	0.5360	0.2748	0.2848	0.0159	
(B)/(A)	몰비	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	질량비	3.2	3.2	3.2	3.0	2.9	3.2	
질량비 (질량%)	(A)/[(C1)+(C2)] × 100	0.064	0.256	0.522	0.264	0.277	0.022	
	[(A)+(B)]/[(C1)+(C2)]	0.267	1.071	2.185	1.065	1.071	0.094	
	(A)/(C1) × 100	0.0652	0.2606	0.5314	0.2689	0.2821	0.0229	
	(B)/(C1) × 100	0.2074	0.8292	1.6916	0.8146	0.8070	0.0730	
	(C2)/(A) × 100	3215	663	332	643	612	11289	
	(C2)/(C1) × 100	2.09	1.73	1.76	1.73	1.73	2.59	
	(C2)/(D) × 100	2.99	5.03	4.84	5.03	5.03	2.54	
	(D)/(A) × 100	107410	13187	6852	12768	12179	444679	
	(C2)/[(A)+(B)] × 100	769	159	79	159	159	2696	
(E)/[(A)+(B)] × 100	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
(F)/[(A)+(B)] × 100	0.0633	0.0504	0.0443	0.0507	0.0504	0.0426		
도포액의 성상 (육안)	조제 직후	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	
	50℃ 1개월 보관 후	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	
50℃ 기판 핸드코팅 피막 평가 (조제 직후)	접촉각(°)	107.8	109.4	109.2	106.3	109	109.5	
	활각각(°)	20.2	26.2	24	23.9	25.5	23	
	헤이즈	0.07	0.06	0.08	0.08	0.1	0.05	
50℃ 기판 핸드코팅 피막 평가 (50℃, 30일 보관 후)	접촉각(°)	102.3	105	102.8	102.8	106.7	109.4	
	활각각(°)	21.3	27.3	24.7	24.7	26	23	
	헤이즈	0.04	0.04	0.07	0.07	0.1	0.05	

상태 A=무색 투명 액체 상태 B=반투명 겔상

[0234]

표 3

			실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	비교예 1	비교예 2
성분 (질량%)	유기 규소 화합물 (A)	n-데실 트리메톡시실란	0.1900	0.1898	0.1919	0.1919	0.0521	—
		n-옥틸 트리메톡시실란	—	—	—	—	—	—
		도데실 트리메톡시실란	—	—	—	—	—	—
	금속 화합물 (B)	메틸트리메톡시실란 오르토규산 테트라에틸	0.6047	0.6041	0.6109	0.6109	0.8045	7.8360 23.868
	저비점 용매 (C1)	이소프로필알코올	72.925	72.852	73.667	73.663	97.182	—
	고비점 용매 (C2)	에틸렌글리콜	—	1.2587	—	—	—	—
		프로필렌카보네이트	—	—	0.1384	—	—	—
		1,3-부탄디올	1.1433	—	—	—	—	—
		글리세린	—	—	—	0.1441	—	—
		1-부탄올	—	—	—	—	0.8580	—
		에틸렌글리콜 모노부틸에테르	—	—	—	—	—	10.998
	물 (D)(염산으로부터의 물을 포함)		25.057	25.032	25.312	25.310	1.103	56.612
	약산 (E)	말론산	0.0795	—	0.0803	0.0803	—	—
		오르토인산	—	0.0633	—	—	—	—
		아세트산	—	—	—	—	—	0.6861
	촉매 (F)	염산 (염화수소 환산)	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	—
	고형분 농도	(A)+(B)	0.7947	0.7939	0.8028	0.8028	0.8566	31.7040
(A)+(B)+(E)		0.8742	0.8572	0.8831	0.8831	0.8566	32.3901	
(A)+(E)		0.2695	0.2531	0.2722	0.2722	0.0521	0.6861	
(B)/(A)	몰비	4.0	4.0	4.0	4.0	19.4	2.6	
	질량비	3.2	3.2	3.2	3.2	15.4	—	
질량비 (질량%)	(A)/[(C1)+(C2)] × 100		0.257	0.256	0.260	0.260	0.053	0.000
	[(A)+(B)]/[(C1)+(C2)]		1.073	1.071	1.088	1.088	0.874	288.271
	(A)/(C1) × 100		0.2605	0.2605	0.2605	0.2605	0.0536	—
	(B)/(C1) × 100		0.8292	0.8292	0.8293	0.8293	0.8278	—
	(C2)/(A) × 100		602	663	72	75	1647	—
	(C2)/(C1) × 100		1.57	1.73	0.19	0.20	0.88	—
	(C2)/(D) × 100		4.56	5.03	0.55	0.57	77.79	19.43
	(D)/(A) × 100		13188	13189	13190	13189	2117	—
	(C2)/[(A)+(B)] × 100		144	159	17	18	100	35
(E)/[(A)+(B)] × 100		10.0	8.0	10.0	10.0	—	2.2	
(F)/[(A)+(B)] × 100		0.0503	0.0504	0.0498	0.0498	0.0467	—	
도포액의 성상 (육안)	조제 직후	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	
	50℃ 1개월 보관 후	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 A	상태 B	
50℃ 기판 핸드코팅 피막 평가 (조제 직후)	접촉각(°)	108.7	110.2	108.3	108.3	107.4	60.9	
	활각각(°)	25.5	20.5	23.5	20.5	53	61.3	
	헤이즈	0.11	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	
50℃ 기판 핸드코팅 피막 평가 (50℃, 30일 보관 후)	접촉각(°)	108.4	107.9	108	109.7	92	—	
	활각각(°)	20	22	20.5	21.5	55.3	—	
	헤이즈	0.1	0.1	0.3	0.22	0.08	상태 B	

상태 A=무색 투명 액체 상태 B=반투명 겔상

[0235]