



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0003632
(43) 공개일자 2019년01월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/02 (2006.01) **C08G 65/323** (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) **C09D 171/02** (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 71/02 (2013.01)
C08G 65/323 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7034259
- (22) 출원일자(국제) 2017년04월26일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년11월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/016587
- (87) 국제공개번호 WO 2017/188330
국제공개일자 2017년11월02일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-091548 2016년04월28일 일본(JP)

- (71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츠오구 신카와 2초메 27반 1고
- (72) 발명자
미야모토 도모노리
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이
샤 내
시마자키 야스하루
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나
카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이
샤 내
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 조성물

(57) 요 약

양호한 내마모성과 시인성을 가지는 발수 발유 코팅을 실현할 수 있는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기와, 가수분해성기, 규소 원자에 결합하고 있는 화합물 (A)를 0.05~0.15질량%와, 수평균 분자량이 10000~30000인 폴리알킬렌글리콜로서, OH기의 수소 원자가 폴루오로알킬기에 의해 치환되어 있어도 되고 알킬렌기의 적어도 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 폴리알킬렌글리콜 (B)를 0.02~0.15질량% 포함하는 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C08G 65/336 (2013.01)

C09D 171/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

페플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기와, 가수분해성기가, 규소 원자에 결합하고 있는 화합물 (A)를 0.05~0.15질량%와,

수평균 분자량이 10000~30000인 폴리알킬렌글리콜로서, OH기의 수소 원자가 플루오로알킬기에 의해 치환되어 있어도 되고 알킬렌기의 적어도 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 폴리알킬렌글리콜 (B)를 0.02~0.15질량% 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

추가로, 분자량이 1000 이하인 불소계 용제 (C)를 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

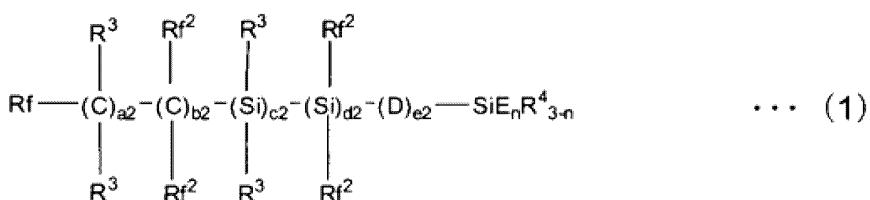
상기 화합물 (A)가 가지는 가수분해성기가, 알콕시기, 아세톡시기 및 할로겐 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 조성물.

청구항 4

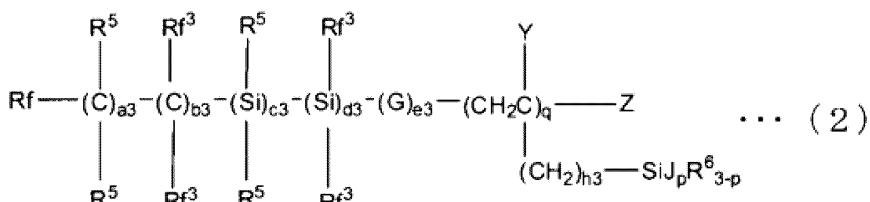
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물 (A)가, 하기 식(1)로 나타내어지는 화합물 및 하기 식(2)로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 조성물.

[화학식 18]



[화학식 19]



[상기 식(1)에 있어서,

Rf는 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

Rf^2 는 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1~4인 알킬기를 나타내고,

R^4 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

D는 각각 독립적으로, -O-, -COO-, -OCO-, -NR-, -NRCO-, -CONR-(R은 수소 원자, 탄소수가 1~4인 알킬기 또는 탄소수가 1~4인 함불소 알킬기)을 나타내고,

E는 각각 독립적으로, 알콕시기, 아세톡시기, 또는 할로겐 원자를 나타내고,

a₂, b₂, c₂, d₂, e₂는 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수로서, a₂, b₂, c₂, d₂, e₂의 합계값은 13 이상이고,

n은 1 이상 3 이하의 정수이고,

a₂, b₂, c₂, d₂, e₂를 붙여 팔호로 묶인 각 반복 단위의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순으로 나열하는 한, 식 중에 있어서 임의이다.

상기 식(2)에 있어서,

Rf는 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

R³은 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

R⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고,

R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

G는 각각 독립적으로, -O-, -COO-, -OCO-, -NR-, -NRCO-, -CONR-(R은 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기)을 나타내고,

J는 각각 독립적으로, 알콕시기, 아세톡시기, 또는 할로겐 원자를 나타내고,

Y는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고,

Z는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 할로겐 원자를 나타내고,

a₃, b₃, c₃, d₃, e₃는 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수로서, a₃, b₃, c₃, d₃, e₃의 합계값은 13 이상이고,

h₃은 0 이상 2 이하의 정수이고,

p는 1 이상 3 이하의 정수이고,

q는 1 이상 20 이하의 정수이고,

a₃, b₃, c₃, d₃, e₃를 붙여 팔호로 묶인 각 반복 단위의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순으로 나열하는 한, 식 중에 있어서 임의이다.]

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

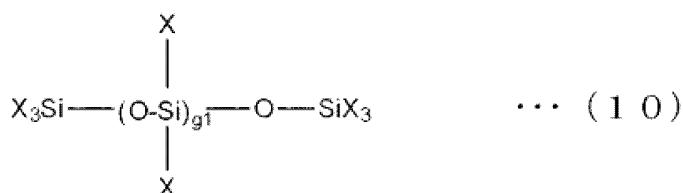
추가로 가수분해성 올리고머 (D2)를 포함하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 가수분해성 올리고머 (D2)가, 하기 식(10)으로 나타내어지는 화합물인 조성물.

[화학식 20]



[상기 식(10)에 있어서, X는 각각 독립적으로, 가수분해성기, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기를 나타내고, g1은 0 이상 100 이하의 정수이다.]

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로 형성되는 피막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발수 발유성(撥油性)을 가지는 피막의 용도, 예를 들면 자동차나 건물의 창유리 등의 용도에는, 발수 발유 기능 외에, 추가로 피막의 내마모성이 요구된다.

[0003] 플루오로옥시알킬렌기 함유 화합물은, 그 표면 자유 에너지가 매우 작기 때문에, 발수 발유성, 내약품성, 이형성 등을 가진다. 그 성질을 이용하여, 특허문헌 1에는, (A)플루오로옥시알킬렌기 함유 폴리머에 의해 변성된 가수분해성기 함유 실란 및/또는 그 부분 가수분해 축합물과, 당해 (A)성분의 평균 분자량 이하의 평균 분자량을 가지는 (B)플루오로옥시알킬렌기 함유 폴리머를 포함하는 함불소 코팅제가 개시되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에서는 (A)플루오로폴리에테르기 함유 폴리머에 의해 변성된 가수분해성기 함유 실란 및/또는 그 부분 가수분해 축합물과, (B)플루오로폴리에테르-폴리실록산 공중합체에 의해 변성된 가수분해성기 함유 실란 및/또는 그 부분 가수분해 축합물을 포함하는 함불소 코팅제가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2015-199915호 공보

(특허문헌 0002) 일본공개특허 특개2015-196716호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기한 특허문헌 1에서는 내마모성에 대하여 평가되어 있지만 아직 개선의 여지가 있고, 또한 특허문헌 2에 대해서는 내마모성에 대하여 검토되어 있지 않다. 또한, 발수 발유성을 가지는 피막에는, 내마모성에 더하여, 시인성이 요구되는 경우가 있지만, 이러한 물성의 발현은 충분하지 않았다.

[0007] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 양호한 내마모성 및 시인성을 가지는 발수 발유 피막을 얻을 수 있는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 페플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기와, 가수분해성기가, 규소 원자에 결합하고 있는 화합물 (A)를 0.05~0.15질량%와, 수평균 분자량이 10000~30000인 폴리알킬렌글리콜로서, OH기의 수소 원자가 플루오로알킬기에 의해 치환되어 있어도 되고 알킬렌기의 적어도 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 폴리알킬렌글리콜 (B)를 0.02~0.15질량% 포함하는 조성물이다.

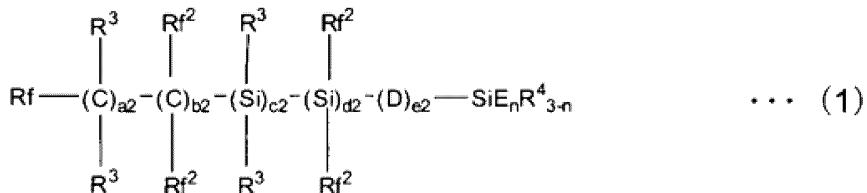
[0009] 본 발명의 조성물은, 추가로, 분자량이 1000 이하인 불소계 용제 (C)를 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0010] 상기 화합물 (A)가 가지는 가수분해성기는, 알콕시기, 아세톡시기 및 할로겐 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.

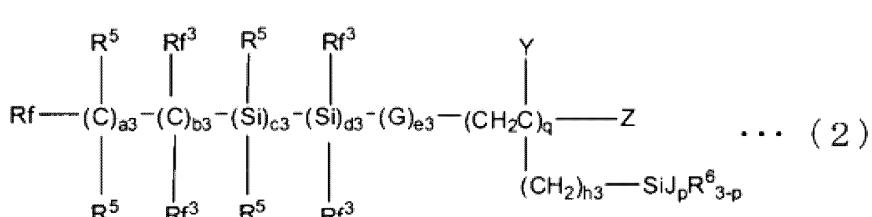
[0011] 또한, 상기 화합물 (A)가, 하기 식(1)로 나타내어지는 화합물 및 하기 식(2)로 나타내어지는 화합물로 이루어지

는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것도 바람직하다.

[0012] [화학식 1]



[0013] [화학식 2]



[0016] [상기 식(1)에 있어서,

[0017] Rf는 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

[0018] Rf^2 는 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

[0019] R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1~4인 알킬기를 나타내고,

[0020] R^4 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

[0021] D는 각각 독립적으로, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NR-$, $-NRCO-$, $-CONR-$ (R은 수소 원자 또는 탄소수가 1~4인 알킬기 또는 탄소수가 1~4인 함불소 알킬기)을 나타내고,

[0022] E는 각각 독립적으로, 알콕시기, 아세톡시기, 또는 할로겐 원자를 나타내고,

[0023] a2, b2, c2, d2, e2는 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수로서, a2, b2, c2, d2, e2의 합계값은 13 이상이고,

[0024] n은 1 이상 3 이하의 정수이고,

[0025] a2, b2, c2, d2, e2를 붙여 팔호로 묶인 각 반복 단위의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순으로 나열하는 한, 식 중에 있어서 임의이다.

[0026] [상기 식(2)에 있어서,

[0027] Rf는 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

[0028] Rf^3 은 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

[0029] R^5 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고,

[0030] R^6 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

[0031] G는 각각 독립적으로, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NR-$, $-NRCO-$, $-CONR-$ (R은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 함불소 알킬기)을 나타내고,

[0032] J는 각각 독립적으로, 알콕시기, 아세톡시기, 또는 할로겐 원자를 나타내고,

[0033] Y는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고,

[0034] Z는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 할로겐 원자를 나타내고,

[0035] a3, b3, c3, d3, e3은 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수로서, a3, b3, c3, d3, e3의 합계값은 13 이상

이고,

[0036] h_3 은 0 이상 2 이하의 정수이고,

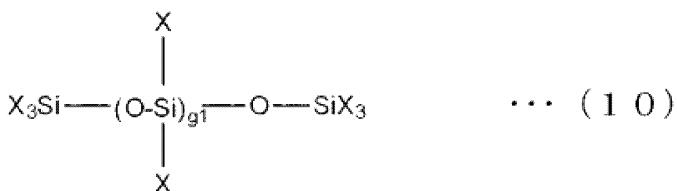
[0037] p 는 1 이상 3 이하의 정수이고,

[0038] q 는 1 이상 20 이하의 정수이고,

[0039] a_3, b_3, c_3, d_3, e_3 을 붙여 괄호로 묶인 각 반복 단위의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순으로 나열하는 한, 식 중에 있어서 임의이다.]

[0040] 본 발명의 조성물은, 추가로 가수분해성 올리고머 (D2)를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 가수분해성 올리고머 (D2)가, 하기 식(10)으로 나타내어지는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0041] [화학식 3]



[0042]

[0043] [상기 식(10)에 있어서, X는 각각 독립적으로, 가수분해성기, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 1~4의 함볼소 알킬기를 나타내고, $g1$ 은 0 이상 100 이하의 정수이다.]

[0044] 본 발명은, 상기한 어느 것의 조성물로 형성되는 피막도 포함한다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 조성물에 의하면, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 특징으로 하는 화합물 (A)와, 수평균 분자량이 10000~30000인 폴리알킬렌글리콜 (B)가, 각각 소정량 포함되어 있기 때문에, 이 조성물로부터 얻어지는 피막은 발수·발유성을 가짐과 함께, 내마모성, 시인성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본 발명의 조성물은, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 특징으로 하는 화합물 (A)와, 수평균 분자량이 10000~30000인 소정의 폴리알킬렌글리콜 (B)를 포함하고 있다. 화합물 (A)가 가지는 퍼플루오로폴리에테르 구조에 의해 발수·발유성을 발휘할 수 있음과 함께, 소정의 요건을 충족시키는 폴리알킬렌글리콜 (B)를 이용할 수 있음으로써, 피막의 내마모성 및 시인성을 향상시킬 수 있다.

[0047] 화합물 (A)는, 불소를 함유함과 함께, 화합물 (A)끼리 또는 다른 단량체와 함께 중합 반응(특히 중축합 반응)을 통해 결합함으로써 피막의 매트릭스가 될 수 있는 화합물이면 된다. 화합물 (A)는, 바람직하게는 함볼소기와 가수분해성기를 함유하는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 본 발명에서는, 화합물 (A)로서, 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기와, 가수분해성기가, 규소 원자에 결합하고 있는 화합물을 이용한다.

[0048] 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조란, 폴리알킬렌에테르기 또는 폴리알킬렌글리콜디알킬에테르 잔기의 전부의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 구조이며, 퍼플루오로폴리알킬렌에테르기, 또는 퍼플루오로폴리알킬렌글리콜디알킬에테르 잔기라고 할 수도 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조는 발수·발유성을 가진다. 퍼플루오로폴리에테르 구조의 가장 긴 직쇄 부분에 포함되는 탄소수는, 예를 들면 5 이상인 것이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하며, 보다 바람직하게는 20 이상이다. 상기 탄소수의 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 200 정도여도 된다.

[0049] 화합물 (A)에서는, 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기가 규소 원자와 결합하고 있다. 퍼플루오로폴리에테르 구조가 규소 원자와 결합하는 측에는, 적당한 연결기가 존재하고 있어도 되고, 당해 연결기 없이 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조가 직접 규소 원자에 결합해도 된다. 연결기로서는, 예를 들면, 알킬렌기, 방향족 탄화수소기 등의 탄화수소기, (폴리)알킬렌글리콜기, 또는 이들의 수소 원자의 일부가 F로 치환된 기, 및 이들이 적당히 연결된 기 등을 들 수 있다. 연결기의 탄소수는, 예를 들면 1 이상, 20 이하이고, 바람직하게는 2 이상, 10 이하이다.

- [0050] 또한, 하나의 연결기에는 복수의 규소 원자가 결합해도 되고, 하나의 연결기에 복수의 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로폴리에테르기가 결합해도 된다. 규소 원자에 결합하는 상기 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기의 수는, 1개 이상이면 되고, 2 또는 3이어도 되지만, 1 또는 2인 것이 바람직하고, 1인 것이 특히 바람직하다.
- [0051] 또한, 화합물 (A)에서는, 규소 원자에 가수분해성기가 결합하고 있고, 당해 가수분해성기는, 가수분해·탈수 축합 반응을 통해, 화합물 (A)끼리를, 또는 화합물 (A)와 기재 표면의 활성 수소(수산기 등)를 결합하는 작용을 가진다. 이러한 가수분해성기로서는, 예를 들면 알콕시기(특히 탄소수 1~4의 알콕시기), 아세톡시기, 할로겐 원자(특히 염소 원자) 등을 들 수 있다. 바람직한 가수분해성기는, 알콕시기 및 할로겐 원자이고, 특히 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 바람직하다.
- [0052] 규소 원자에 결합하는 가수분해성기의 수는, 1개 이상이면 되고, 2 또는 3이어도 되지만, 2 또는 3인 것이 바람직하고, 3인 것이 특히 바람직하다. 2개 이상의 가수분해성기가 규소 원자에 결합하고 있는 경우, 상이한 가수분해성기가 규소 원자에 결합하고 있어도 되지만, 동일한 가수분해성기가 규소 원자에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 규소 원자에 결합하는 합불소기(퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기)와 가수분해성기의 합계수는 통상 4이지만, 2 또는 3(특히 3)이어도 된다. 3 이하의 경우, 나머지의 결합손에는, 예를 들면, 알킬기(특히 탄소수가 1~4인 알킬기), 수소 원자, 이소시아네이토기 등을 결합할 수 있다.
- [0053] 화합물 (A)의 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 1가의 기는, 직쇄형이어도 되고, 측쇄를 가지고 있어도 된다.
- [0054] 화합물 (A)로서는, 예를 들면 하기 식(1)의 화합물을 들 수 있다.
- [0055] [화학식 4]
- $$\begin{array}{c} R^3 \quad Rf^2 \quad R^3 \quad Rf^2 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ Rf - (C)_{a2} - (C)_{b2} - (Si)_{c2} - (Si)_{d2} - (D)_{e2} - SiE_nR^4_{3-n} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ R^3 \quad Rf^2 \quad R^3 \quad Rf^2 \end{array} \dots (1)$$
- [0056]
- [0057] 상기 식(1) 중,
- [0058] Rf는 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. Rf는 바람직하게는 1개 이상의 불소 원자에 의해 치환된 탄소수 1~10의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기이며, 더 바람직하게는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이다.
- [0059] Rf^2 는 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. Rf^2 는 바람직하게는 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 탄소수 1~2의 합불소 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 불소 원자이다.
- [0060] R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 저급 알킬기를 나타낸다. R^3 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 또는 탄소수 1 또는 2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.
- [0061] R^4 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. R^4 는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.
- [0062] D는 각각 독립적으로, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NR-$, $-NRCO-$, $-CONR-$ 을 나타내고(R은 수소 원자, 저급의 알킬기 또는 저급의 합불소 알킬기)을 나타낸다. D는 바람직하게는 각각 독립적으로, $-COO-$, $-O-$, $-OCO-$ 이고, 보다 바람직하게는 모두 $-O-$ 이다.
- [0063] E는 각각 독립적으로, 가수분해성을 나타낸다. E는, 탄소수 1~4의 알콕시기, 아세톡시기, 또는 할로겐 원자가 바람직하고, 특히 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 바람직하다.
- [0064] a2, b2, c2, d2, e2는 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수로서, a2, b2, c2, d2, e2의 합계값은 13 이상이다.
- [0065] a2, b2, c2, d2, e2를 붙여 괄호로 묶인 각 반복 단위의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를

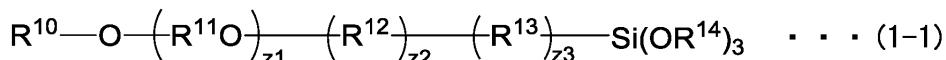
형성하는 순으로 나열하는 한, 식 중에 있어서 임의이지만, 바람직하게는 가장 고정단층(함불소기의 규소 원자와 결합하는 층)의 b2를 붙여 괄호로 묶인 반복 단위는, 가장 자유단층의 a2를 붙여 괄호로 묶인 반복 단위보다 자유단층에 위치하고, 보다 바람직하게는 가장 고정단층의 b2 또는 d2를 붙여 괄호로 묶인 반복 단위는, 가장 자유단층의 a2 또는 c2를 붙여 괄호로 묶인 반복 단위보다 자유단층에 위치한다.

[0066] n은 1 이상 3 이하의 정수이다. n은 2 이상 3 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3이다.

[0067] 식(1)에 있어서, 특히, Rf가 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기, Rf²가 모두 불소 원자, D가 모두 -O-, E가 메톡시기, 에톡시기, 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기), a2, c2 및 d2가 모두 0, n이 3, e2가 4 이상, 600 이하인 것이 바람직하다.

[0068] 식(1)로 나타내어지는 화합물 (A)로서는, 예를 들면 하기 식(1-1)의 화합물을 들 수 있다.

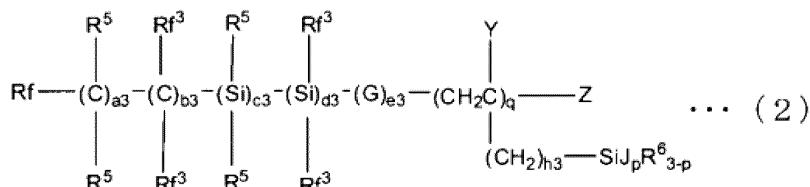
[0069] [화학식 5]



[0070] [0071] 상기 식(1-1)에 있어서, R¹⁰은 탄소수가 1~5인 퍼플루오로알킬기이고, R¹¹은 탄소수가 1~5인 퍼플루오로알킬렌기이며, R¹²는 탄소수가 1~3인 퍼플루오로알킬렌기이고, R¹³은 탄소수가 1~3인 알킬렌기이며, R¹⁴는 탄소수가 1~3인 알킬기이고, z2, z3은 모두 1~3의 정수이며, z1은 상기 식(1-1)로 나타내어지는 화합물이 상압에서 액체를 유지할 수 있도록 설정되는 값이다.

[0072] 또한 화합물 (A)로서는, 상기 식(1)의 화합물 외에, 하기 식(2)의 화합물을 예시할 수 있고, 바람직하게는 하기 식(2)의 화합물이다.

[0073] [화학식 6]



[0074] [0075] 상기 식(2) 중,

[0076] Rf는 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. Rf는 바람직하게는 1개 이상의 불소 원자에 의해 치환된 탄소수 1~10의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기이며, 더 바람직하게는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기이다.

[0077] Rf³은 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.

Rf³은 바람직하게는 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 탄소수 1~2의 함불소 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 불소 원자이다.

[0078] R⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 저급 알킬기를 나타낸다. R⁵는 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 또는 2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0079] R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0080] G는 각각 독립적으로, -O-, -COO-, -OCO-, -NR-, -NRCO-, -CONR-을 나타낸다(R은 수소 원자, 저급의 알킬기 또는 저급의 함불소 알킬기). G는 바람직하게는 각각 독립적으로, -COO-, -O-, -OCO-이고, 보다 바람직하게는 모두 -O-이다.

[0081] J는 각각 독립적으로, 가수분해성기를 나타낸다. J는, 알콕시기, 아세톡시기, 또는 할로겐 원자가 바람직하고, 특히 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 바람직하다.

[0082] Y는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 저급 알킬기를 나타낸다. Y는 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자

또는 탄소수 1 또는 2의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 모두 수소 원자이다.

[0083] Z는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 할로겐 원자를 나타낸다. Z는, 바람직하게는 수소 원자이다.

[0084] a3, b3, c3, d3, e3은 각각 독립적으로 0 이상 600 이하의 정수이고, a3, b3, c3, d3, e3의 합계값은 13 이상이다. 바람직하게는 a3, c3, d3은 각각 독립적으로 b3의 1/2 이하이고, 보다 바람직하게는 1/4 이하이며, 더 바람직하게는 c3 또는 d3은 0이고, 특히 바람직하게는 c3 및 d3은 0이다.

[0085] e3은, 바람직하게는 a3, b3, c3, d3의 합계값의 1/5 이상이고, a3, b3, c3, d3의 합계값 이하이다.

[0086] b3은, 20 이상, 600 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 이상, 200 이하이며, 더 바람직하게는 50 이상, 200 이하이다. e3은 4 이상, 600 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4이상, 200 이하이며, 더 바람직하게는 10 이상, 200 이하이다. a3, b3, c3, d3, e3의 합계값은, 20 이상, 600 이하가 바람직하고, 20 이상, 200 이하가 바람직하며, 50 이상, 200 이하가 더 바람직하다.

[0087] h3은 0 이상 2 이하의 정수이고, 바람직하게는 0 이상, 1 이하이며,

[0088] q는 1 이상 20 이하의 정수이고, 바람직하게는 1 이상, 18 이하이다. 더 바람직하게는, 2 이상 15 이하이다.

[0089] a3, b3, c3, d3, e3을 붙여 괄호로 묶인 각 반복 단위의 순서는, 적어도 일부에서 퍼플루오로폴리에테르 구조를 형성하는 순으로 나열하는 한, 식 중에 있어서 임의이지만, 바람직하게는 가장 고정단층(함불소기의 규소 원자와 결합하는 층)의 b3을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위는, 가장 자유단층의 a3을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위보다 자유단층에 위치하고, 보다 바람직하게는 가장 고정단층의 b3 또는 d3을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위는, 가장 자유단층의 a3 또는 c3을 붙여 괄호로 묶인 반복 단위보다 자유단층에 위치한다.

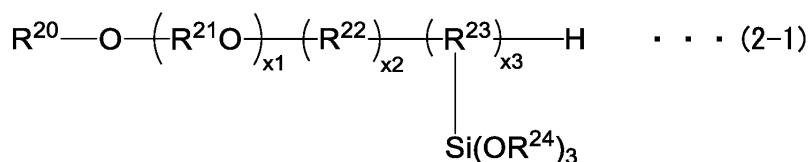
[0090] p는 1 이상 3 이하의 정수이고, 2 이상 3 이하가 바람직하며, 3이 보다 바람직하다.

[0091] 또한, 상기 식(1), (2) 중의 저급이란, 탄소수가 1~4인 것을 의미한다.

[0092] 식(2)에 있어서, 특히 Rf가 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기, Rf³이 모두 불소 원자, G가 모두 -O-, J가 메톡시기, 에톡시기, 또는 염소 원자(특히 메톡시기 또는 에톡시기), Y 및 Z가 모두 수소 원자, a3이 0, b3이 30~150(보다 바람직하게는 80~140), e3이 30~60, c3 및 d3이 0, h3이 0 이상 1 이하(특히 0), p가 3, q가 1~10인 것이 바람직하다.

[0093] 상기 식(2)로 나타내어지는 화합물 (A)로서는, 예를 들면 하기 식(2-1)의 화합물을 들 수 있다.

[화학식 7]



[0095]

[0096] 상기 식(2-1) 중, R²⁰은 탄소수가 2~6인 퍼플루오로알킬기이고, R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로 탄소수가 2~6인 퍼플루오로알킬렌기이며, R²³은 탄소수가 2~6인 3가의 포화 탄화수소기이고, R²⁴는 탄소수가 1~3인 알킬기이다. R²⁰, R²¹, R²², R²³의 탄소수는, 각각 독립적으로 2~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하다. x1은 5~70이고, x2는 1~5이며, x3은 1~10이다. x1은 10~60이 바람직하고, 20~50이 보다 바람직하며, x2는 1~4가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하며, x3은 1~8이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하다.

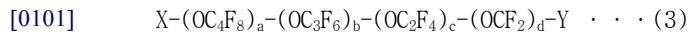
[0097] 본 발명의 조성물에 있어서의 화합물 (A)의 함유량은, 0.05~0.15질량%이다. 화합물 (A)의 함유량이 0.05질량% 미만이면 양호한 발수 발유성이 얻어지지 않는다. 반면, 화합물 (A)의 함유량이 0.15질량%를 초과하면, HAZE가 높아지고, 시인성이 저하한다. 화합물 (A)의 함유량의 하한은, 바람직하게는 0.06질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.07질량% 이상이다. 반면, 화합물 (A)의 함유량의 상한은, 바람직하게는 0.13질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.11질량% 이하이다.

[0098] 다음에, 수평균 분자량이 10000~30000인 폴리알킬렌글리콜 (B)에 대하여 설명한다. 본 발명의 조성물이 포함하는 폴리알킬렌글리콜 (B)는, 보다 상세하게는, OH기의 수소 원자가 플루오로알킬기에 의해 치환되어 있어도 되고 알킬렌기의 적어도 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 폴리알킬렌글리콜이다. OH기의 수소

원자가 치환되어 있는 경우, 플루오로알킬기에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하고, 퍼플루오로알킬기에 의해 치환되어 있는 것이 보다 바람직하고, 트리플루오로메틸기에 의해 치환되어 있는 것이 더 바람직하다. 또한, 폴리알킬렌글리콜 (B)에서는, 알킬렌기의 적어도 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있고, 특히 퍼플루오로옥시알킬렌 단위를 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0099] 특히, OH기의 수소 원자가 트리플루오로메틸기에 의해 치환되어 있고, 알킬렌기의 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 폴리알킬렌글리콜, 또는 OH기의 수소 원자가 치환되어 있지 않고, 알킬렌기의 일부의 수소 원자만이 불소 원자로 치환되어 있는 폴리알킬렌글리콜이 바람직하다.

[0100] 폴리알킬렌글리콜 (B)로서는, 예를 들면 하기 식(3)으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.



[0102] 식(3)에 있어서, a, b, c, d는 모두 반복 단위를 나타내는 기호이고, 그 범위는 상암에서 액체를 유지할 수 있는 범위에서 적절히 설정 가능하다. 또한, a, b, c, d로 묶이는 반복 단위는, 서로 랜덤으로 반복해도 된다. X는, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~16의 알킬기이고, Y는, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~16의 알콕시기, 또는 OH기를 나타낸다.

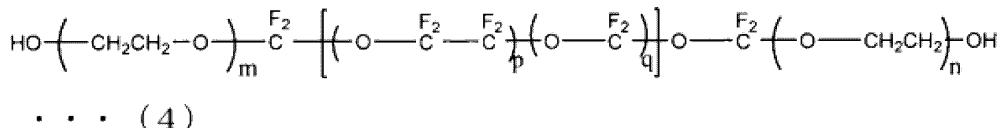
[0103] 식(3)에 있어서, $-(OC_4F_8)-$ 은, $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$, $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$, $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$, $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$, $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 및 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 의 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 이다. $-(OC_3F_6)-$ 은, $-(OCF_2CF_2CF_2)-$, $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 및 $-(OCF_2CF(CF_3))-$ 의 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 이다. $-(OC_2F_4)-$ 는, $-(OCF_2CF_2)-$ 및 $-(OCF(CF_3))-$ 의 어느 것이어도 된다.

[0104] X는, 바람직하게는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬기(특히 트리플루오로메틸기)이고, Y는, 바람직하게는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알콕시기(특히 트리플루오로메톡시기) 또는 OH기이다.

[0105] 식(3)에 있어서, 특히 $a=b=0$ 이고, X가 트리플루오로메틸기, Y가 트리플루오로메톡시기인 것이 바람직하다.

[0106] 또한, 폴리알킬렌글리콜 (B)로서, 하기 식(4)로 나타내어지는 화합물도 예시할 수 있다.

[화학식 8]



[0108]

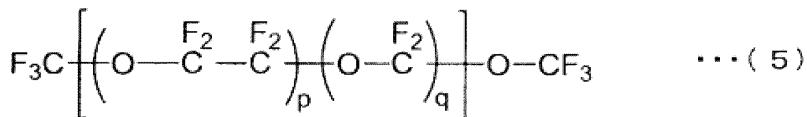
[0109] 상기 식(4)에 있어서, p, q, m, n은 모두 반복 단위를 나타내는 기호이고, 그 범위는 상암에서 액체를 유지할 수 있는 범위에서 적절히 설정 가능하다. 또한, p로 묶이는 반복 단위와 q로 묶이는 반복 단위는, 서로 랜덤으로 반복해도 된다.

[0110] 본 발명의 조성물에 있어서 폴리알킬렌글리콜 (B)는, 수평균 분자량이 10000~30000이다. 수평균 분자량이 10000 미만이면, 얻어지는 피막의 내마모성이 열화한다. 반면, 수평균 분자량이 30000을 초과하면 HAZE가 높아지고, 시인성이 저하한다. 폴리알킬렌글리콜 (B)의 수평균 분자량의 하한은, 바람직하게는 11000 이상이고, 보다 바람직하게는 12000 이상이다. 수평균 분자량의 상한은, 바람직하게는 25000 이하이고, 보다 바람직하게는 20000 이하이다.

[0111] 상기 식(3) 중, 특히, 하기 식(5)로 나타내어지는 것을 적합하게 이용할 수 있고, 이와 같은 구조를 가지는 화합물로서, 품블린 M60(등록상표, Solvay사제, 수평균 분자량 12500)을 들 수 있다.

[0112]

[화학식 9]



[0113]

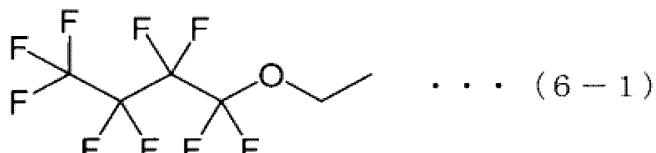
[0114] 본 발명의 조성물 중에 있어서의 폴리알킬렌글리콜 (B)의 함유량은, 0.02~0.15질량%이다. 폴리알킬렌글리콜

(B)의 함유량이, 0.02질량% 미만이면, 얻어지는 피막의 내마모성이 열화한다. 반면, 폴리알킬렌글리콜 (B)의 함유량이 0.15질량%를 초과하면, 얻어지는 피막의 시인성이 열화한다. 폴리알킬렌글리콜 (B)의 함유량의 하한은, 바람직하게는 0.03질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.04질량% 이상이다. 폴리알킬렌글리콜 (B)의 함유량의 상한은, 바람직하게는 0.13질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.10질량% 이하이다.

[0115] 본 발명의 조성물은, 상기한 화합물 (A) 및 폴리옥시알킬렌글리콜 (B)에 더하여, 추가로 분자량이 1000 이하인 불소계 용제 (C)를 포함하는 것이 바람직하다.

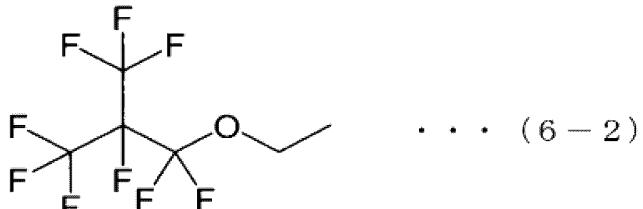
[0116] 불소계 용제 (C)는, 예를 들면 불소화 에테르계 용제, 불소화 아민계 용제, 불소화 방향족 용제 등을 이용할 수 있고, 특히 비점이 100°C 이상인 것이 바람직하다. 불소화 에테르계 용제로서는, 플루오로알킬(특히 탄소수 2 ~ 6의 퍼플루오로알킬기)-알킬(특히 메틸기 또는 에틸기)에테르 등의 하이드로플루오로에테르가 바람직하고, 예를 들면 하기 식(6-1) 또는 (6-2)로 나타내어지는 에틸노나플루오로부틸에테르 또는 에틸노나플루오로이소부틸에테르를 들 수 있다. 에틸노나플루오로부틸에테르 또는 에틸노나플루오로이소부틸에테르로서는, 예를 들면 Novec(등록상표) 7200(3M사제, 분자량 약 264, 비점 76°C)을 들 수 있다. 불소화 아민계 용제로서는, 암모니아의 수소 원자의 적어도 하나가 플루오로알킬기에 의해 치환된 아민이 바람직하고, 암모니아의 모든 수소 원자가 플루오로알킬기(특히 퍼플루오로알킬기)에 의해 치환된 제3급 아민이 바람직하며, 구체적으로는 하기 식(7)로 나타내어지는 트리스(헵타플루오로프로필)아민을 들 수 있고, 플루오리너트(등록상표) FC-3283(분자량 약 521, 비점 128°C)이 이에 해당한다. 불소화 방향족 용제로서는, 하기 식(8)로 나타내어지는 1,3-비스(트리플루오로메틸벤젠)(비점: 약 116°C)을 들 수 있다.

[0117] [화학식 10]



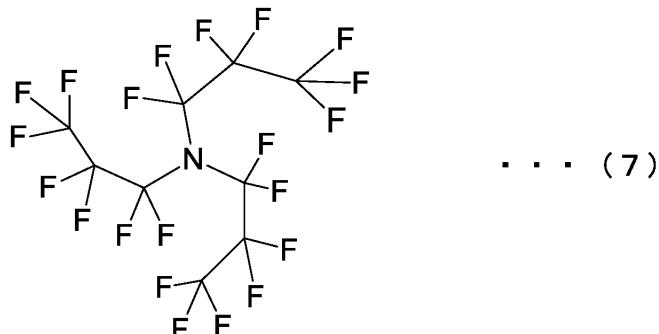
[0118]

[화학식 11]



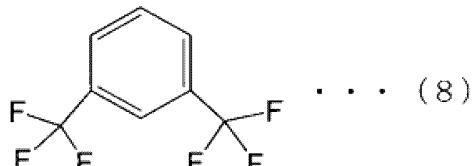
[0120]

[화학식 12]



[0122]

[화학식 13]

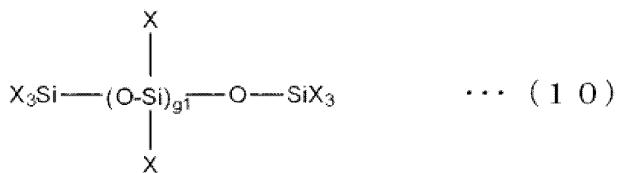


[0124]

- [0125] 불소계 용제 (C)로서는, 상기 외에, 아사히크린 AK225(아사히글라스사제) 등의 하이드로클로로플루오로카본, 아사히크린 AC2000(아사히글라스사제) 등의 하이드로플루오로카본 등을 이용할 수 있다.
- [0126] 불소계 용제 (C)의 분자량은, 바람직하게는 900 이하이고, 보다 바람직하게는 800 이하이며, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 300 정도이다.
- [0127] 본 발명의 조성물 중에 있어서의 불소계 용제 (C)의 함유량은, 예를 들면 90질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 93질량% 이상이며, 더 바람직하게는 95질량% 이상이다.
- [0128] 또한, 본 발명의 조성물은, 플루오로알킬실란 (D1) 및 가수분해성 실란 올리고머 (D2)의 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 이들을 포함함으로써, 얻어지는 페막의 내마모성을 더 향상시킬 수 있다. (D1) 및 (D2)는, 소정의 증기압을 나타내는 고비점 화합물이어도 된다. 즉, (D1) 및 (D2)는, 온도 100°C에서의 증기압이 1기압 이하인 고비점 화합물인 것이 바람직하다. 또한 고비점 화합물은, 비점이 존재하지 않아도 되지만, 비점을 가지는 경우에는, 그 비점이 100°C 이상이 되는 화합물이 상기 화합물에 해당한다. 바람직한 화합물로서는, 증기압이 1기압 이상이 되는 온도가 110°C 이상이고, 보다 바람직하게는 120°C 이상, 더 바람직하게는 130°C 이상이다. 증기압이 1기압 이상이 되는 온도의 상한은 특별히 한정되지 않고, 증기압이 1기압 이상이 되기 전에 분해가 개시되는 화합물이어도 된다.
- [0129] 상기 (D1)의 플루오로알킬실란은, 당해 플루오로알킬실란의 규소 원자에 가수분해성기가 결합한 화합물인 것이 바람직하다. 당해 플루오로알킬실란의 플루오로알킬기는, 플루오로알킬기를 말단에 가지는 기가 바람직하고, 특히 말단이 트리플루오로메틸기 등의 퍼플루오로알킬기인 기가 바람직하다. 플루오로알킬기로서는, 예를 들면, 플루오로메틸기, 플루오로에틸기, 플루오로프로필기, 플루오로부틸기, 플루오로펜틸기, 플루오로헥실기, 플루오로헵틸기, 플루오로옥틸기, 플루오로노닐기, 플루오로데실기, 플루오로운데실기, 플루오로도데실기 등의 탄소수가 1~12인 플루오로알킬기를 들 수 있다.
- [0130] 상기 (D1)의 플루오로알킬실란의 규소 원자에 가수분해성기가 결합하고 있는 경우, 당해 가수분해성기로서는, 화합물 (A)에서 예시한 가수분해성기와 마찬가지의 것을 들 수 있고, 바람직한 가수분해성기는, 알콕시기 및 할로겐 원자이며, 특히 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자가 바람직하다. 가수분해성기가 복수 개 존재하는 경우에는 동일해도 상이해도 되지만, 동일한 것이 바람직하다.
- [0131] 규소 원자에 결합하는 플루오로알킬기와 가수분해성기의 합계수는, 4인 것이 바람직하고, 이 경우, 플루오로알킬기의 수가 3이고 가수분해성기의 수가 1, 플루오로알킬기 및 가수분해성기의 수가 모두 2, 플루오로알킬기의 수가 1이고 가수분해성기의 수가 3 중 어느 것이어도 되지만, 플루오로알킬기의 수가 1이고 가수분해성기의 수가 3인 것이 바람직하다. 규소 원자에 결합하는 플루오로알킬기와 가수분해성기의 합계수는, 2 또는 3(특히 3)이어도 되고, 3 이하의 경우, 나머지의 결합손에는, 예를 들면, 알킬기(특히 탄소수가 1~4인 알킬기), 수소 원자, 시아노기 등을 결합할 수 있다.
- [0132] 플루오로알킬기와 가수분해성기의 조합은 특별히 한정되지 않고, 후술하는 식(9)를 포함하는 것이나 포함하지 않는 것의 어느 것이어도 되지만, 바람직하게는, 플루오로알킬기와 알콕시기의 조합(플루오로알킬알콕시실란 등, 특히 플루오로알킬트리알콕시실란 등), 플루오로알킬기와 할로겐 원자의 조합(플루오로알킬할로실란 등, 특히 플루오로알킬트리할로실란)을 들 수 있다.
- [0133] 상기 (D1)의 플루오로알킬실란으로서는, 합성의 간편성으로부터 하기 식(9)로 나타내어지는 화합물인 것이 더 바람직하다.
- [0134] [화학식 14]
- $$\begin{array}{c}
 R^1 \quad Rf^1 \quad R^1 \quad Rf^1 \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 Rf^1 - (C)_{a1} - (C)_{b1} - (Si)_{c1} - (Si)_{d1} - (A)_{e1} - SiB_mR^{2-3-m} \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 R^1 \quad Rf^1 \quad R^1 \quad Rf^1
 \end{array} \cdots (9)$$
- [0135]
- [0136] 상기 식(9) 중,
- [0137] Rf^1 은 각각 독립적으로 불소 원자 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,

- [0138] R^1 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 저급 알킬기를 나타내고,
- [0139] R^2 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고,
- [0140] A는 각각 독립적으로, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NR-$, $-NRCO-$, $-CONR-(R$ 은 수소 원자 또는, 저급의 알킬기, 또는 저급의 함불소 알킬기를 나타낸다)을 나타내고,
- [0141] B는 각각 독립적으로, 가수분해성기를 나타내고,
- [0142] a1, b1, c1, d1, e1은 각각 독립적으로 0 이상 100 이하의 정수로서,
- [0143] a1, b1, c1, d1, e1을 붙여 팔호로 뮤인 각 반복 단위의 순서는 식 중에 있어서 임의이고,
- [0144] a1, b1, c1, d1, e1의 합계값은 100 이하이고,
- [0145] m은 1 이상 3 이하의 정수이다.
- [0146] 상기 식(9) 중 저급이란, 탄소수가 1~4인 것을 의미한다.
- [0147] Rf^1 은 불소 원자 또는 탄소수 1~10(보다 바람직하게는 탄소수 1~6)의 퍼플루오로알킬이 바람직하다. R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬인 것이 바람직하다. R^2 는 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. A는, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$ 가 바람직하다. B는 탄소수 1~4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기, 염소 원자이다. a1은 1~30이 바람직하고, 1~25가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하고, 1~5가 특히 바람직하며, 가장 바람직하게는 1~2이다. b1은 0~15가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~10이다. c1은 0~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다. d1은 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다. e1은 0~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~2이다. m은 2~3이 바람직하고, 3이 보다 바람직하다. a1, b1, c1, d1, e1의 합계값은 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하며, 또한 80 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 20 이하이다.
- [0148] 특히, Rf^1 이 불소 원자 또는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬이고, R^1 이 수소 원자이며, B가 메톡시기 또는 애톡시기임과 함께, c1, d1 및 e1이 모두 0이고, m이 3이며, a1이 1~5, b1이 0~6인 것이 바람직하다.
- [0149] 상기 (D1)의 플루오로알킬실란으로서는, 예를 들면 $CF_3-Si-(OCH_3)_3$, $C_jF_{2j+1}-Si-(OC_2H_5)_3$ (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, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 을 들 수 있다(k는 모두 5~20이고, 바람직하게는 8~15임). 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 1~10이고, 바람직하게는 3~7이며, n은 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임). 또한, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3Cl_2$, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OC_2H_5)_2$ 를 들 수 있다(p는 모두 2~10이고, 바람직하게는 3~7이며, q는 모두 1~5이고, 바람직하게는 2~4임).
- [0150] 가수분해성 실란 올리고머 (D2)는, 2 이상의 가수분해성기를 가지는 실란 화합물, 바람직하게는 2 이상(특히 3)의 가수분해성기와 함불소기(특히 저급의 함불소 알킬기)를 가지는 실란 화합물이 가수분해 축합함으로써 생성하는 올리고머를 말한다. 올리고머에 포함되는 규소 원자의 수(축합수)는, 예를 들면 3 이상이고, 바람직하게는 5 이상이며, 보다 바람직하게는 7 이상이다. 축합수는 바람직하게는 15 이하이고, 보다 바람직하게는 13 이하이며, 더 바람직하게는 10 이하이다.
- [0151] 상기 올리고머가 가지는 가수분해성기로서는, 메톡시기, 애톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메톡시기, 애톡시기 등이다. 상기 올리고머는, 이러한 가수분해성기의 1종 또는 2종 이상을 가질 수 있고, 바람직하게는 1종을 가진다.
- [0152] 가수분해성 실란 올리고머 (D2)로서는, 하기 식(10)으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

[0153] [화학식 15]



[0154]

[0155] 상기 식(10) 중,

[0156] X는 각각 독립적으로, 가수분해성기, 저급의 알킬기, 또는 저급의 함불소 알킬기를 나타내고,

[0157] g1은 0 이상 100 이하의 정수이다.

[0158] 식(10)에 있어서, 저급이란, 탄소수가 1~4인 것을 의미한다.

[0159] 상기 가수분해성기는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기를 들 수 있다. X 중 적어도 하나는 가수분해성기(특히 에톡시기, 메톡시기)이고, g1은 0 이상 10 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 이상 7 이하이다. X 중 적어도 하나가 저급의 함불소 알킬기인 것도 바람직하다.

[0160] 가수분해성 실란 올리고머로서는, 예를 들면, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{-Si-(OSi(OCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3))_4\text{-OCH}_3$ 등을 들 수 있다.

[0161] 본 발명의 조성물에 있어서의 (D1) 및 (D2)의 함유량(1종의 경우에는 단독의 함유량, 2종 이상 포함하는 경우에는 합계 함유량)은, 0.01~0.5질량%인 것이 바람직하다.

[0162] 본 발명의 조성물은, 추가로 실라놀 축합 촉매를 포함하고 있어도 된다. 실라놀 축합 촉매로서는, 염산, 질산 등의 무기산, 아세트산 등의 유기산, 티탄 치체(예를 들면, 마츠모토파인케미컬제, 오르가티스 TC-750 등)나 주석 치체 등의 금속 치체나 금속 알콕시드 등을 들 수 있다. 실라놀 축합 촉매의 양은, 예를 들면, 0.00001~0.1질량%, 바람직하게는, 0.00002~0.01질량%, 더 바람직하게는 0.0005~0.001질량%이다.

[0163] 본 발명의 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 등, 각종의 첨가제를 함유하고 있어도 된다.

[0164] 산화 방지제로서는, 이하의 폐놀계 산화 방지제, 유황계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 힌더드아민계 산화 방지제를 예시할 수 있다.

[0165] 예를 들면, 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}펜타에리스리틸에스테르, 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'-부틸리텐비스(6-t-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-t-부틸-3-메틸페놀) 등의 폐놀계 산화 방지제.

[0166] 예를 들면, 3,3'-티오디프로피온산 디-n-도데실에스테르, 3,3'-티오디프로피온산 디-n-테트라데실에스테르, 3,3'-티오디프로피온산 디-n-옥타데실에스테르, 테트라키스(3-도데실티오프로피온산)펜타에리스리틸에스테르 등의 유황계 산화 방지제.

[0167] 예를 들면, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠밀페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 비스-[2,4-디-t-부틸,(6-메틸)페닐]에틸포스파이트 등의 인계 산화 방지제.

[0168] 예를 들면, 세바스산 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)에스테르(융점 81~86°C), 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜메타크릴레이트(융점 58°C), 폴리[(6-(1,1,3,3,-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디

일}((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)-1,6-헥사메틸렌((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)] 등의 힌더드아민계 산화 방지제.

[0169] 또한, 방청제로서는, 예를 들면, 알칸올아민, 제4 암모늄염, 알칸티올, 이미다졸린, 메타바나딘산 나트륨, 시트르산 비스무트, 폐놀 유도체, 폴리알케닐아민, 알킬이미다졸린 유도체, 디아노알킬아민, 카르본산 아미드, 알킬렌디아민, 피리미딘 및 이들의 카르본산, 나프텐산, 술품산 복합체, 아질산 칼슘, 알킬아민과 에스테르, 폴리알코올, 폴리페놀, 알칸올아민, 몰리브덴산 나트륨, 텅스텐산 나트륨, 아질산 나트륨, 포스폰산 나트륨, 크롬산 나트륨, 규산 나트륨, 젤라틴, 카르본산의 폴리머, 지방족 및 방향족 아민 또는 디아민, 에톡시화 아민, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 니트로 화합물, 포름알데히드, 아세틸렌알코올, 지방족 및 방향족 티올 또는 술파이드, 술폴시드, 티오요소, 아세틸렌알코올, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 아민 또는 제4 암모늄염+할로겐 이온, 아세틸렌티올 및 술파이드, 디벤질술포시드, 알킬아민+요오드화 칼륨, 아질산 디시클로헥실아민, 벤조산 시클로헥실아민, 벤조트리아졸, 탄닌+인산 나트륨, 트리에탄올아민+라우릴사르코신+벤조트리아졸, 알킬아민+벤조트리아졸+아질산 나트륨+인산 나트륨 등의 방청제를 예시할 수 있다.

[0170] 자외선 흡수제/광 안정제로서는, 예를 들면, 2-(5-메틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 메틸-3-[3-t-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시페닐]프로피오네이트-폴리에틸렌글리콜(분자량 약 300)과의 축합물, 히드록시페닐벤조트리아졸 유도체, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5[(헥실)옥시]-페놀, 2-에톡시-2'-에틸-옥살산 비스아닐리드 등의 자외선 흡수제/광 안정제를 들 수 있다.

[0171] 방미제/항균제로서는, 예를 들면, 2-(4-티아졸릴)벤즈이미다졸, 소르빈산, 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 또는 디브로모시아노아세트아미드류, 1,2-디브로모-2,4-디시아노부탄, 1,1-디브로모-1-니트로프로판을 및 1,1-디브로모-1-니트로-2-아세톡시프로판 등의 방미제/항균제를 함유해도 된다.

[0172] 생물 부착 방지제로서는, 예를 들면, 테트라메틸티우람디술파이드, 비스(N,N-디메틸디티오카르바민산)아연, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 디클로로-N-((디메틸아미노)술포닐)플루오로-N-(P-톨릴)메탄술펜아미드, 피리딘-트리페닐보란, N,N-디메틸-N'-페닐-N'-(플루오로디클로로메틸티오)술파미드, 티오시안산 제1구리(1), 산화제1구리, 테트라부틸티우람디술파이드, 2,4,5,6-테트라클로로이소프탈로니트릴, 징크에틸렌비스디티오카바메이트, 2,3,5,6-테트라클로로-4-(메틸술포닐)피리딘, N-(2,4,6-트리클로로페닐)말레이아미드, 비스(2-피리딘티올-1-옥사이드)아연염, 비스(2-피리딘티올-1-옥사이드)구리염, 2-메틸티오-4-t-부틸아미노-6-시클로프로필아미노-s-트리아진, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 푸란온류, 알킬피리딘 화합물, 그라민계 화합물, 이소토닐 화합물 등의 생물 부착 방지제를 예시할 수 있다.

[0173] 소취제로서는, 예를 들면, 젖산, 숙신산, 말산, 시트르산, 말론산, 에틸렌디아민폴리아세트산, 알칸-1,2-디카르본산, 알켄-1,2-디카르본산, 시클로알칸-1,2-디카르본산, 시클로알켄-1,2-디카르본산, 나프탈렌술포산 등의 유기산류; 운데실렌산 아연, 2-에틸헥산산 아연, 리시놀산 아연 등의 지방산 금속류; 산화철, 황산철, 산화아연, 황산아연, 염화아연, 산화은, 산화구리, 금속(철, 구리 등) 클로로필린나트륨, 금속(철, 구리, 코발트 등) 프탈로시아닌, 금속(철, 구리, 코발트 등) 테트라술포산 프탈로시아닌, 이산화티탄, 가시광 응답형 이산화티탄(질소 도프형 등) 등의 금속화합물; α-, β- 또는 γ-시클로덱스트린, 그 메틸 유도체, 히드록시프로필 유도체, 글루코실 유도체, 말토실 유도체 등의 시클로덱스트린류; 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 알루미나, 제올라이트, 세라믹 등의 다공질체 등의 소취제를 예시할 수 있다.

[0174] 안료로서는, 예를 들면, 카본블랙, 산화티탄, 프탈로시아닌계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 이소인돌리논계 안료, 페릴렌 또는 페리논계 안료, 퀴노프탈론계 안료, 디케토피롤로-피롤계 안료, 디옥사진계 안료, 디스아조 축합계 안료나 벤즈이미다졸론계 안료 등의 안료를 들 수 있다.

[0175] 난연제로서는, 예를 들면, 데카브로모비페닐, 삼산화안티몬, 인계 난연제, 수산화 알루미늄 등의 난연제를 함유 할 수 있다.

[0176] 대전 방지제로서는, 예를 들면, 4급 암모늄염형의 카티온 계면 활성제, 베타인형의 양성 계면 활성제, 인산 알

킬형의 아니온 계면 활성제, 제1급 아민염, 제2급 아민염, 제3급 아민염, 제4급 아민염이나 피리딘 유도체 등의 카티온 계면 활성제, 황산화유, 비누, 황산화 에스테르유, 황산화 아미드유, 올레핀의 황산화 에스테르염류, 지방 알코올황산 에스테르염류, 알킬황산 에스테르염, 지방산 에틸술폰산염, 알킬나프탈렌술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 숙신산 에스테르술폰산염이나 인산 에스테르염 등의 아니온 계면 활성제, 다가 알코올의 부분적 지방산 에스테르, 지방 알코올의 에틸렌옥사이드 부가물, 지방산의 에틸렌옥사이드 부가물, 지방 아미노 또는 지방산 아미드의 에틸렌옥사이드 부가물, 알킬페놀의 에틸렌옥사이드 부가물, 다가 알코올의 부분적 지방산 에스테르의 에틸렌옥사이드 부가물이나 폴리에틸렌글리콜 등의 비이온 계면 활성제, 카르본산 유도체나 이미다졸린 유도체 등의 양성 계면 활성제 등의 대전 방지제를 예시할 수 있다.

[0177] 본 발명의 조성물이 각종의 첨가제를 포함하는 경우, 각종의 첨가제의 함유량으로서는, 예를 들면, 본 발명의 조성물의 전체 중량에 대하여, 0.01~70질량%, 바람직하게는 0.05~50질량%, 보다 바람직하게는 0.1~30질량%, 더 바람직하게는 0.5~5질량%이다.

[0178] 활제, 충전제, 가소제, 핵제, 안티블로킹제, 발포제, 유화제, 광택제, 결착제 등도 본 발명의 조성물에 함유되어 있어도 된다.

[0179] 본 발명의 조성물을 기판에 도포하고 공기 중에서 정치(靜置) 또는 가온 건조(예를 들면 120~180°C에서 10분~60분)함으로써, 공기 중의 수분을 받아들여 가수분해성기가 가수분해 되고, 실록산 결합이 형성된다. 얻어진 피막은, 추가로 가온 건조해도 된다.

[0180] 기판에 조성물을 도포하는 방법으로서는, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스판 코팅법, 스프레이 코팅법, 다이 코팅법 등을 채용할 수 있다. 얻어지는 피막의 막 두께는, 예를 들면 4~10nm 정도이다.

[0181] 본 발명의 조성물에 의해 얻어지는 투명 피막은, 발수·발유성을 가짐과 함께, 내마모성 및 시인성이 우수하다. 예를 들면, 본 발명의 투명 피막은, 수직량 $3.0\mu l$ 에서 $\theta/2$ 법에 의해 측정한 접촉각이 통상 100° 이상, 바람직하게는 110° 이상이고, 상한은 한정되지 않지만, 예를 들면 120° 이하이다. 또한, JIS K 7136에 따라 헤이즈 미터를 이용하여 측정한 투과율(HAZE)은 0.2% 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 0.15% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.10% 이하이다. HAZE의 하한은 예를 들면 0.03%이다.

[0182] 본 발명의 조성물을 도포하는 기판은 특별히 한정되지 않고, 유기계 재료, 무기계 재료의 어느 것이어도 되며, 형상은 평면, 곡면의 어느 것이어도 되고, 다수의 면이 조합된 삼차원적 구조여도 된다. 상기 유기계 재료로서는, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 스티렌 수지, 아크릴스티렌 공중합 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리비닐알코올 등의 열가소성 수지; 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르, 실리콘 수지, 우레탄 수지 등의 열경화성 수지 등을 들 수 있다. 상기 무기계 재료로서는, 철, 실리콘, 구리, 아연, 알루미늄 등의 금속, 이러한 금속을 포함하는 합금, 세라믹, 유리 등을 들 수 있다.

[0183] 기판에는 미리 이접착(易接着) 처리를 실시해 두어도 된다. 이접착 처리로서는, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 친수화 처리를 들 수 있다. 또한, 수지, 실란 커플링제, 테트라알콕시실란 등에 의한 프라이머 처리를 이용해도 된다.

[0184] 프라이머층으로서는, 하기 식(11)로 나타내어지는 화합물 및/또는 그 부분 가수분해 축합물로 이루어지는 (E)성분을 포함하는 하지층(下地層) 형성용 조성물을 이용하여 형성된 층이 바람직하다.

[0185] $\text{Si}(\text{X}^2)_4 \cdots \text{(11)}$

[0186] (단, 식(11) 중, X^2 는 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 알콕시기 또는 이소시아네이토기를 나타낸다.)

[0187] 상기 식(11) 중, X^2 는, 염소 원자, 탄소 원자수 1~4의 알콕시기 또는 이소시아네이토기인 것이 바람직하고, 또한 4개의 X^2 가 동일한 것이 바람직하다.

[0188] 이와 같은 식(11)로 나타내어지는 화합물로서, 구체적으로는, $\text{Si}(\text{NCO})_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 등이 바람직하게 이용된다. (E)성분은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0189] 프라이머층 형성용 조성물에 포함되는 (E)성분은, 상기 식(11)로 나타내어지는 화합물의 부분 가수분해 축합물이어도 된다. 상기 식(11)로 나타내어지는 화합물의 부분 가수분해 축합물은, 산이나 염기 촉매를 이용한 일반

적인 가수분해 축합 방법을 적용함으로써 얻을 수 있다. 단, 부분 가수분해 축합물의 축합도(다량화도(多量化度))는, 생성물이 용매에 용해되는 정도일 필요가 있다. (E)성분으로서는, 상기 식(11)로 나타내어지는 화합물이 되고, 상기 식(11)로 나타내어지는 화합물의 부분 가수분해 축합물이 되며, 상기 식(11)로 나타내어지는 화합물과 그 부분 가수분해 축합물과의 혼합물, 예를 들면, 미반응의 상기 식(11)로 나타내어지는 화합물이 포함되는 당해 화합물의 부분 가수분해 축합물이 되기도 된다. 또한, 상기 식(11)로 나타내어지는 화합물이나 그 부분 가수분해 축합물로서는 시판품이 있고, 본 발명에는 이와 같은 시판품을 이용하는 것이 가능하다.

[0190] 또한, 하지층 형성용 조성물은, 상기 (E)성분과, 하기 식(12)로 나타내어지는 화합물(화합물 (12)라고 하는 경우가 있음) 및/또는 그 부분 가수분해 축합물로 이루어지는 (F)성분을 포함하거나, 또는, 상기 (E)성분과 상기 (F)성분의 부분 가수분해 축합물(단, 상기 (E)성분 및/또는 상기 화합물 (12)를 포함해도 됨)을 포함하는 조성물이 되기도 된다.

[0191] $(X^3)_3Si-(CH_2)_p-Si(X^3)_3 \dots (12)$

[0192] (단, 식(12) 중, X^3 은 각각 독립적으로 가수분해성기 또는 수산기를 나타내고, p 는 1~8의 정수이다.)

[0193] 식(12)로 나타내어지는 화합물은, 2가 유기기를 사이에 두고 양 말단에 가수분해성 실릴기 또는 실라놀기를 가지는 화합물이다.

[0194] 식(12) 중, X^3 으로 나타내어지는 가수분해성기로서는, 상기 X^2 와 마찬가지의 기 또는 원자를 들 수 있다. 상기 식(12)로 나타내어지는 화합물의 안정성과 가수분해의 용이성의 밸런스의 점에서, X^3 으로서는, 알록시기 및 이소시아네이토기가 바람직하고, 알록시기가 특히 바람직하다. 알록시기로서는, 탄소 원자수 1~4의 알록시기가 바람직하고, 메톡시기 또는 에톡시기가 보다 바람직하다. 이들은, 제조상의 목적, 용도 등에 따라 적절히 선택되어 이용된다. 식(12) 중에 복수 개 존재하는 X^3 은 동일한 기여도 상이한 기여도 되고, 동일한 기인 것이 입수 용이성의 점에서 바람직하다.

[0195] 식(12)로 나타내어지는 화합물로서, 구체적으로는, $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $(OCN)_3SiCH_2CH_2Si(NCO)_3$, $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$, $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 등을 들 수 있다. (F)성분은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0196] 프라이머층 형성용 조성물에 포함되는 성분은, 식(12)로 나타내어지는 화합물의 부분 가수분해 축합물이 되기도 한다. 식(12)로 나타내어지는 화합물의 부분 가수분해 축합물은, 식(11)로 나타내어지는 화합물의 부분 가수분해 축합물의 제조에 있어서 설명한 것과 마찬가지의 방법으로 얻을 수 있다. 부분 가수분해 축합물의 축합도(다량화도)는, 생성물이 용매에 용해되는 정도일 필요가 있다. (F)성분으로서는, 식(12)로 나타내어지는 화합물이 되고, 식(12)로 나타내어지는 화합물의 부분 가수분해 축합물이 되며, 식(12)로 나타내어지는 화합물과 그 부분 가수분해 축합물과의 혼합물, 예를 들면, 미반응의 식(12)로 나타내어지는 화합물이 포함되는 당해 화합물의 부분 가수분해 축합물이 되기도 한다. 또한, 상기 식(12)로 나타내어지는 화합물이나 그 부분 가수분해 축합물로서는 시판품이 있고, 본 발명에는 이와 같은 시판품을 이용하는 것이 가능하다.

[0197] 또한, 하지층에는, 상기 식(11)과 마찬가지의 규소를 주성분으로 하는 산화막을 얻을 수 있는, 각종 폴리실라잔을 이용해도 된다.

[0198] 프라이머층 형성용 조성물은, 통상, 층 구성 성분이 되는 고형분 외에, 경제성, 작업성, 얻어지는 프라이머층의 두께 제어의 용이성 등을 고려하여, 유기 용제를 포함한다. 유기 용제는, 프라이머층 형성용 조성물이 함유하는 고형분을 용해하는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 유기 용제로서는, 본 발명의 조성물에 이용되는 용제와 마찬가지의 화합물을 들 수 있다. 유기 용제는 1종에 한정되지 않고, 극성, 증발 속도 등이 상이한 2종 이상의 용제를 혼합하여 사용해도 된다. 프라이머층 형성용 조성물이, 부분 가수분해 축합물이나 부분 가수분해 공축합물을 함유하는 경우, 이들을 제조하기 위하여 사용한 용매를 포함해도 된다.

[0199] 또한, 프라이머층 형성용 조성물에 있어서는, 부분 가수분해 축합물이나 부분 가수분해 공축합물을 포함하지 않는 것이라도, 가수분해 공축합 반응을 촉진시키기 위하여, 부분 가수분해 축합의 반응에 있어서 일반적으로 사용되는 것과 마찬가지의 산 촉매 등의 촉매를 배합해 두는 것도 바람직하다. 부분 가수분해 축합물이나 부분 가수분해 공축합물을 포함하는 경우라도, 그들의 제조에 사용한 촉매가 조성물 중에 잔존하고 있지 않은 경우에는, 촉매를 배합하는 것이 바람직하다. 하지층 형성용 조성물은, 상기 함유 성분이 가수분해 축합 반응이나 가

수분해 공축합 반응하기 위한 물을 포함하고 있어도 된다.

[0200] 프라이머층 형성용 조성물을 이용하여 하지층을 형성하는 방법으로서는, 오르가노실란 화합물계의 표면 처리제에 있어서의 공지의 방법을 이용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 솔칠, 흐름칠, 회전 도포, 침지 도포, 스퀴지 도포, 스프레이 도포, 손칠 등의 방법으로 하지층 형성용 조성물을 기체의 표면에 도포하고, 대기 중 또는 질소 분위기 중에 있어서, 필요에 따라 건조한 후, 경화시킴으로써, 하지층을 형성할 수 있다. 경화의 조건은, 이용하는 조성물의 종류, 농도 등에 따라 적절히 제어된다. 또한, 프라이머층 형성용 조성물의 경화는, 발수막 형성용 조성물의 경화와 동시에 행해도 된다.

[0201] 프라이머층의 두께는, 그 위에 형성되는 투명 피막에 내습성을 부여할 수 있는 것 외에, 기판과의 밀착성을 부여할 수 있고, 또한 기판으로부터의 알칼리 등을 배리어할 수 있는 두께면 특별히 한정되지 않는다.

[0202] 본 발명의 조성물에 의해 얻어지는 투명 피막은, 터치 패널 디스플레이 등의 표시 장치, 광학 소자, 반도체 소자, 건축 재료, 나노 임프린트 기술, 태양 전지, 자동차나 건물의 창유리, 조리 기구 등의 금속 제품, 식기 등의 세라믹 제품, 플라스틱제의 자동차 부품 등에 적합하게 제작할 수 있어, 산업상 유용하다. 또한, 어망, 벌레잡이망, 수조 등에도 이용할 수 있다. 또한, 부엌, 욕실, 세면대, 거울, 화장실 주위의 각 부재의 물품, 샹들리에, 타일 등의 도자기, 인공 대리석, 에어컨 등의 각종 옥내 설비에도 이용 가능하다. 또한, 공장 내의 지그나 내벽, 배관 등의 방오(防汚) 처리로서도 이용할 수 있다. 고글, 안경, 헬멧, 슬롯 머신, 섬유, 우산, 놀이 도구, 축구공 등에도 적합하다. 또한, 식품용 포장재, 화장품용 포장재, 포트의 내부 등, 각종 포장재의 부착 방지제로서도 이용할 수 있다.

[실시예]

[0203] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 의해 제한을 받는 것이 아니고, 전기, 후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 하여 실시하는 것도 물론 가능하며, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0204] 본 발명의 실시예에서 얻어진 피막은 하기의 방법에 의해 측정하였다.

(1) 접촉각의 측정

[0205] 접촉각 측정 장치(교와계면과학사제 DM700)를 이용하여, 액적법(해석 방법: $\Theta/2$ 법)으로 액량: $3\mu\text{L}$ 에서, 피막 표면의 물의 접촉각을 측정하였다.

(2) 내마모성 평가

[0206] 지우개 부착 HB연필(미츠비시연필사)을 구비한 스크래치 장치를 이용하여, 지우개가 피막 표면에 접한 상태에서, 500g의 하중을 걸어 40r/min으로 샘플을 움직임으로써 마모 시험을 행하였다. 마모 횟수 1000회마다 접촉각을 측정하고, 마모 시험 후의 접촉각이 초기의 접촉각으로부터 처음으로 15도 이상 저하되었을 때의 횟수를 측정하였다.

(3) 투과율 측정(HAZE 측정)

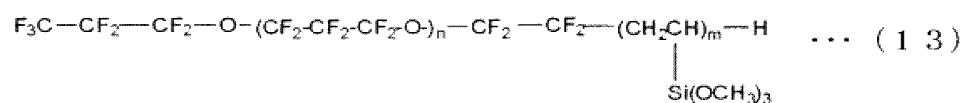
[0207] JIS K7136에 따라, 헤이즈 미터(스가시험기주식회사제, HZ-2)를 이용하여 투과율(HAZE)을 측정하였다. HAZE는 하기 식에 의해 산출되고, 수치가 작을수록 피막의 시인성이 좋은(투명성이 높은) 것을 의미한다.

$$\text{HAZE}(\%) = \frac{\text{확산 투과율}(\%)}{[\text{평행 광선 투과율}(\%) + \text{확산 투과율}(\%)]} \times 100$$

실시예 1

[0208] 일본공개특허 특개2014-15609호 공보의 합성예 1, 2에 기재된 방법에 의해, 하기 식(13)으로 나타내어지는 화합물 a(수평균 분자량 약 8000)를 합성하였다.

[화학식 16]



[0209]

상기 식(13)에 있어서, n은 43이고, m은 1~6의 정수이다.

[0210] 화합물 (A)로서 상기 식(13)으로 나타내어지는 화합물 a, 화합물 (B)로서 불소오일, 품블린(등록상표)

M60(Solvay사제, 수평균 분자량 12500), 주용제 (C)로서 FC-3283(플루오리너트, 3M사제)을 혼합하고, 실온에서 교반하여, 조성물을 얻었다. 당해 조성물 중, 화합물 a의 비율은 0.08질량%이고, 불소오일 M60의 비율은 0.02질량%이다. 얻어진 조성물을, 전처리를 행한 실리카글라스(이글XG, 코닝사제)의 위에, 스픈 코터(MS-A100, MIKASA사제)를 이용하여 3000rpm/min, 20초간, 200 μl(조성물)의 조건에서 스픈코팅을 행하였다. 그 후, 150°C, 30min의 조건에서 건조를 행하여, 실리카글라스 상에 투명 피막을 얻었다. 또한, 상기 전처리로서, 10질량% 수산화나트륨 수용액에 실리카글라스를 담그고, 20분간의 초음파 세정을 행한 후, 순수로 행군 후, 순수로 10분간의 초음파 세정을 행하고, 표면에 수분이 남지 않도록 60°C, 1시간의 조건에서 건조시키는 처리를 행하였다.

[0219] 실시예 2

불소오일 M60의 비율을 0.05질량%로 바꾼 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실리카글라스 상에 투명 피막을 제작하였다.

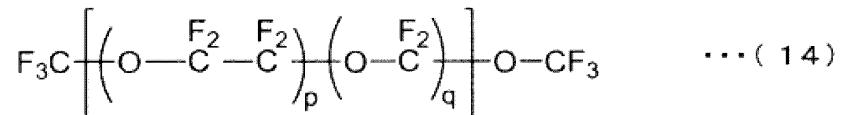
[0221] 실시예 3

불소오일 M60의 비율을 0.1질량%로 바꾼 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실리카글라스 상에 투명 피막을 제작하였다.

[0223] 비교예 1

화합물 (A)로서 상기 식(13)으로 나타내어지는 화합물 a를 0.05질량%, 하기 식(14)로 나타내어지는 불소오일, 폼블린(등록상표) M03(Solvay사제, 수평균 분자량 4000)을 0.05질량%, 주용제 (C)로서 Novec(등록상표) 7200(3M사제)을 혼합하고, 실온에서 교반하여 조성물을 얻었다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실리카글라스 상에 투명 피막을 제작하였다.

[0225] [화학식 17]



[0226]

[0227] 비교예 2

불소오일 M60의 비율을 0.005질량%로 하고, 주용제 (C)로서 FC-3283 대신에 Novec 7200을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실리카글라스 상에 투명 피막을 제작하였다.

[0229] 비교예 3

불소오일 M60 대신에 불소오일 M03을 0.02질량% 이용한 것 이외에는 비교예 2와 마찬가지로 하여 실리카글라스 상에 투명 피막을 제작하였다.

[0231] 비교예 4

불소오일 M60의 비율을 0.2질량%로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실리카글라스 상에 투명 피막을 제작하였다.

[0233] 실시예 및 비교예의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

발수 발유 코팅 조성(질량%)	실시예 1 실시예 2 실시예 3 비교예 1 비교예 2 비교예 3 비교예 4							
	화합물 (A)	화합물 a	0.08	0.08	0.08	0.05	0.08	0.08
플리얼킬렌글리콜 (B)	M60	0.02	0.05	0.1		0.005		0.2
기타	M03				0.05		0.02	○
불소계 용제 (C)	FC3283 Novec 7200	○	○	○	○	○	○	○
집적각(°)		115.0	114.5	115.3	115.5	113.1	113.8	115.2
내마모성(회)		5000	6000	6000	2000	4000	4000	6000
HAZE(%)	0.09	0.1	0.17	0.08	0.06	0.04	0.35	

[0234]

[0235] 표 1로부터, 본 발명의 조성물에 의하면, 내마모성과 시인성이 우수한 발수 발유 피막이 얻어지는 것을 알 수 있다.