



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월11일

(11) 등록번호 10-1419153

(24) 등록일자 2014년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/12 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
G02C 7/02 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7014890

(22) 출원일자(국제) 2010년11월10일

심사청구일자 2012년06월08일

(85) 번역문제출일자 2012년06월08일

(65) 공개번호 10-2012-0093343

(43) 공개일자 2012년08월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/056194

(87) 국제공개번호 WO 2011/060047

국제공개일자 2011년05월19일

(30) 우선권주장

PCT/US2009/64016 2009년11월11일 세계지적재산
권기구(WIPO)(WO)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070118285 A

US7294731 B1

JP2000094567 A

JP2008534696 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자

에셀로르 앙페르나씨오날(공파니 제네랄 뎀띠끄)

프랑스공화국, 에프-94227 샤랑통, 뤼 드 빠리,
147

다이킨 교교 가부시키가이샤

일본국 오사카시 기타구 나까자끼니시 2쵸메 4반
12고우메다센터빌딩

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 피오박스 994
웨스트 살즈버그 로드 2200

(72) 발명자

에르비외 그레고리

프랑스 에프-94220 샤랑통 르 폰트 뤼 드 파리
147 에셀로르 앙페르나씨오날 내

칼바 피에르-장

프랑스 에프-94220 샤랑통 르 폰트 뤼 드 파리
147 에셀로르 앙페르나씨오날 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백만기, 양영준

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 표면 처리 조성물의 제조 방법

(57) 요약

(i) 불소-함유 폴리에테르 사슬의 말단에 알콕시실란 관능기를 갖는 유기규소 화합물, 및 (ii) 불소-함유 폴리에테르 화합물을 포함하며, 표면 처리 조성물 중 불소-함유 폴리에테르 화합물의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만인 표면 처리 조성물.

(72) 발명자

클레이어 돈 리

미국 48626 미시간주 험락 노쓰 포드니 로드 4265

하야시 마사유키

일본 299-0108 지바켄 이찌하라시 지구사카이간 2
방 2고 다우 코닝 도레이 가부시키가이샤 내

허필드 피터 체서

영국 다이페드 에스에이33 6에이에이 트레바우간
헨프울즈 로드 파키젤리

요시다 도모히로

일본 566-8585 오사카후 셋쓰시 니시히토쓰야 1방
1고 다이킨 고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사
꾸쇼 내

이따미 야스오

일본 566-8585 오사카후 셋쓰시 니시히토쓰야 1방
1고 다이킨 고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사
꾸쇼 내

마에다 마사히코

일본 530-8323 오사카후 오사카시 기따꾸 나카자끼
니시 2초메 4 방 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨
고교 가부시키가이샤 내

마스따니 데즈야

일본 566-8585 오사카후 셋쓰시 니시히토쓰야 1방
1고 다이킨 고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사
꾸쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

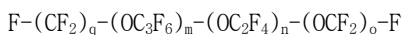
(a) 하기 화학식 i 및 ii로 표시되는 화합물을 포함하는 원료 혼합물을 환원제와 접촉시켜 화합물 (i)을 반응시킴으로써, 이에 따라 제조된 하기 화학식 i-b로 표시되는 알콜과 화학식 ii로 표시되는 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계:

<화학식 i>



(상기 식에서, q는 1 내지 3의 정수이고; m, n 및 o는 독립적으로 0 내지 200의 정수임)

<화학식 ii>



(상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같음)

<화학식 i-b>

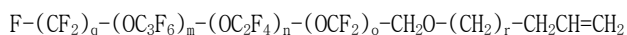


(상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같음);

(b) 상기 단계에서 수득된 반응 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 화합물의 적어도 일부를 제거함으로써, 정제된 물질 중 화학식 i-b로 표시되는 화합물의 함량이 반응 혼합물 중에서의 함량보다 높은 정제된 물질을 생성하는 단계;

(c) 단계 (b)에서 생성된 정제된 물질을 화학식 $Z-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$ (여기서, Z는 할로젠 원자이고; r은 0 내지 17의 정수임)의 화합물과 접촉시켜 화합물 (i-b)을 반응시킴으로써, 이에 따라 제조된 하기 화학식 i-c로 표시되는 알릴 화합물과 화학식 ii로 표시되는 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계이며, 여기서 이러한 중간체 조성물 중 화학식 ii로 표시되는 화합물의 함량이 중간체 조성물을 기준으로 하여 10 몰% 미만인 단계:

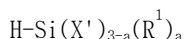
<화학식 i-c>



(상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같음); 및

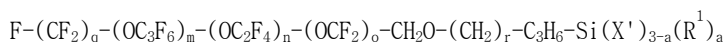
(d) 단계 (c)에서 수득된 반응 혼합물을 전이 금속 촉매 및 이성질체 환원제의 존재 하에 하기 화학식 iii으로 표시되는 히드로실란 화합물과 접촉시키고, 이어서, 필요에 따라, 알칼리 금속 알콕시드와 접촉시켜 화합물 (i-c)을 반응시킴으로써, 하기 화학식 i-d로 표시되는 유기규소 화합물 및 화학식 ii 및 하기 화학식 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물을 생성하는 단계이며, 여기서 표면 처리 조성물 중 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만인 단계:

<화학식 iii>



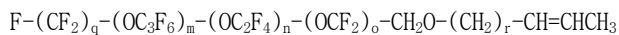
(상기 식에서, R^1 은 불포화 지방족 결합을 갖지 않는 C_{1-22} 선형 또는 분지형 탄화수소 기이고; a는 0 내지 2의 정수이고; X'은 가수분해성 기임)

<화학식 i-d>



(상기 식에서, q, m, n, o, a, r, X' 및 R^1 은 상기된 바와 같음)

<화학식 i-c-d>



(상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같음)

를 포함하는, 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 (d)가 단계 (c)에서 수득된 반응 혼합물을 이성질체 환원제 및 전이 금속 촉매의 존재 하에 트리클로로실란 ($HSiCl_3$)과 접촉시키고 이어서 알킬아민과 접촉시킴으로써, 하기 화학식 i-d-i 또는 i-d-ii로 표시되는 유기규소 화합물 및 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물을 생성하는 것을 포함하는 것인 표면 처리 조성물의 제조 방법.

<화학식 i-d-i>



<화학식 i-d-ii>



상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같고, R은 독립적으로 C_1-C_{22} 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 두 개의 R 기는 시클릭 아미노 기의 일부일 수 있다.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 환원제가 $NaBH_4$ 또는 $LiAlH_4$ 인 표면 처리 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (c)를 염기의 존재 하에 수행하는 표면 처리 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (d)에서 사용되는 전이 금속 촉매가 백금, 로듐 또는 팔라듐 중 임의의 하나인 표면 처리 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서, 이성질체 환원제가 카르복실산 화합물인 표면 처리 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제8항 또는 제9항에 있어서, 이성질체 환원제가 1종 이상의 실릴화 카르복실산으로부터 선택되는 것인 표면 처리 조성물의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 i) 각종 재료의 표면 상에 저 표면 에너지 층 또는 방오층을 형성하는 데 사용하기 위한 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물, ii) 그의 제조 방법, 및 iii) 그러한 조성물이 적용된 표면-처리된 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반사방지 코팅, 광학 필터, 광학 렌즈, 안경 렌즈, 빔 분할기, 프리즘, 거울 및 기타 광학 소자 및 위생 도기는 사용시 지문, 피부 유분, 땀, 화장품 등으로 오염되기 쉽다. 그러한 오염물은 일단 부착되면 제거하기가 쉽지 않으며, 특히, 반사방지 코팅이 있는 광학 부재에 부착된 오염물은 쉽게 눈에 띄며 문제를 일으킨다.

[0003] 방오성과 관련된 그러한 문제점을 해결하기 위하여, 각종 표면 처리 조성물을 사용하는 기술이 이제까지 제안되어 오고 있다.

[0004] 예를 들어, 일본 특허출원 공고 제1994-29332호는 표면 상에 폴리플루오로알킬 기-함유 모노- 및 디실란 화합물 및 할로젠-, 알킬- 또는 알콕시실란 화합물을 포함하는 반사방지 코팅을 갖는 방오성 저-반사 플라스틱을 제시하고 있다.

[0005] 최근에, W02006/107083은 플루오로중합체 사슬의 말단에 알콕시실릴 관능기를 함유하는 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물을 제안한 바 있다. 이 표면 처리 조성물은 수분이나 오염물이 각종 재료의 표면, 특히 반사방지 필름 및 유사 광학 부재 및 유리 등의 표면 상에 부착되는 것을 방지하는 저-표면 에너지 층을 제공한다.

[0006] 그러나, 이제까지 알려진 방법으로 형성된 방오 코팅은 방오 특성에 있어서 반드시 충분한 것은 아니며, 특히, 그들의 내오염성은 장기간 사용시 급격히 감소한다. 따라서, 우수한 방오 특성 및 우수한 내구성을 갖는 방오 코팅의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 선행 기술의 문제점 해결하고, 지문, 피부 유분, 땀 및 화장품과 같은 수분 또는 오염물이 각종 재료, 특히, 반사방지 필름, 광학 부재 및 유리 등의 표면에 부착되는 것을 방지하며, 일단 부착된 오염물

및 수분이 쉽게 닦여지는, 높은 내구성의 우수한 저-표면 에너지 처리된 층을 형성하는 표면 처리 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 높은 내구성의 우수한 저-표면 에너지 층을 형성할 수 있는 표면 처리 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

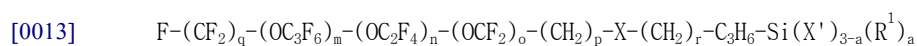
[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 높은 내구성의 우수한 저-표면 에너지 층을 쉽게 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 높은 내구성의 우수한 저-표면 에너지 층이 제공된 광학 부재 (예를 들어, 반사방지 필름, 광학 필터, 광학 렌즈, 안경 렌즈, 빔 분할기, 프리즘 및 거울) 및 각종 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 하기 화학식 A로 표시되는 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물로서, 표면 처리 조성물 중 하기 화학식 B 및 C로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만인 표면 처리 조성물을 제공한다.

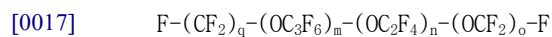
[0012] <화학식 A>



[0014] 상기 식에서,

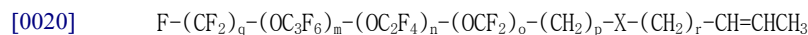
[0015] q는 1 내지 3의 정수이고; m, n 및 o는 독립적으로 0 내지 200의 정수이며; p는 1 또는 2이고; X는 산소 또는 2가 유기 기이며; r은 0 내지 17의 정수이고; R¹은 불포화 지방족 결합을 갖지 않는 C₁-C₂₂ 선형 또는 분지형 탄화수소 기이며; a는 0 내지 2의 정수이고; X'은 독립적으로 선택된 가수분해성 기이다.

[0016] <화학식 B>



[0018] 상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같다.

[0019] <화학식 C>

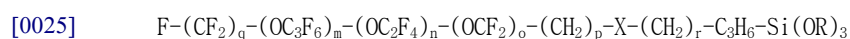


[0021] 상기 식에서, q, m, n, o, p, r 및 X는 상기된 바와 같다.

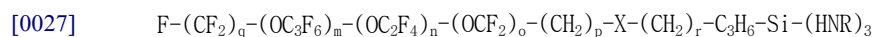
[0022] 본 발명은 특히 화학식 A에서 가수분해성 기 X'이 알콕시 (-OR) 기 및 알킬아미노 (-NHR 또는 -NR₂) 기 (여기서, R은 독립적으로 C₁-C₂₂ 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 두 개의 R 기는 시클릭 아민을 형성할 수 있음)로부터 선택된 적어도 하나이고, 정수 a가 0인 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물을 제공한다.

[0023] 본 발명은 특히 하기 화학식 A-1, A-2 및 A-3 중 임의의 하나로 표시되는 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물로서, 표면 처리 조성물 중 화학식 B 및 C로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만인 표면 처리 조성물을 제공한다.

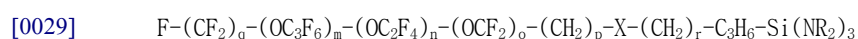
[0024] <화학식 A-1>



[0026] <화학식 A-2>



[0028] <화학식 A-3>



[0030] 상기 식에서, q, m, n, o, p, X 및 r은 상기된 바와 같으며, R은 독립적으로 C₁-C₂₂ 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 두 개의 R 기는 시클릭 아민을 형성할 수 있다.

- [0031] 본 발명은 보다 바람직하게는 화학식 A에서 가수분해성 기 X'이 알킬아미노 (-NHR 또는 -NR₂) 기 (여기서, R은 상기된 바와 같음)이고, 정수 a가 0인 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물로서, 표면 처리 조성물 중 화학식 B 및 C로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만인 표면 처리 조성물을 제공한다.
- [0032] 본 발명은 보다 특히 화학식 A로 표시되는 유기규소 화합물이 화학식 i-d-i 또는 i-d-ii로 표시되고, 화학식 B 및 C로 표시되는 불소-함유 화합물이 각각 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 것인 표면 처리 조성물을 제공한다.
- [0033] <화학식 i-d-i>
- [0034]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si-(HNR)_3$$
- [0035] <화학식 i-d-ii>
- [0036]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(NR_2)_3$$
- [0037] 상기 식에서, q, m, n, o, r 및 R은 상기된 바와 같다.
- [0038] <화학식 ii>
- [0039]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$$
- [0040] <화학식 i-c-d>
- [0041]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$$
- [0042] 본 발명은,
- [0043] (a) 퍼플루오로폴리에테르의 산 플루오라이드 (D)와 비-반응성 퍼플루오로폴리에테르 (E)를 포함하는 혼합물을 환원제와 접촉시켜 산 플루오라이드를 반응시킴으로써 이에 따라 생성된 히드록실 퍼플루오로폴리에테르 (F)와 비-반응성 퍼플루오로폴리에테르 (E)를 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계;
- [0044] (b) 단계 (a)에서 제조된 반응 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써 정제된 물질 중의 히드록실 퍼플루오로폴리에테르 (F)의 함량이 반응 혼합물 중의 히드록실 퍼플루오로폴리에테르 (F)의 함량 보다 높은 정제된 물질을 생성하는 단계;
- [0045] (c) 단계 (b)에서 수득된 정제된 물질을 알릴 할라이드와 접촉시켜 히드록실 퍼플루오로폴리에테르 (F)를 반응시킴으로써 이에 따라 생성된 알릴 퍼플루오로폴리에테르 (G)와 비-반응성 퍼플루오로폴리에테르 (E)를 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계; 및
- [0046] (d) 단계 (c)에서 수득된 반응 혼합물을 이성질체 환원제 및 전이 금속 촉매의 존재 하에 히드로실란과 접촉시켜 알릴 퍼플루오로폴리에테르를 반응시킴으로써, 불소-함유 폴리에테르 사슬의 한쪽 말단에 각각 알콕시실란 관능기를 갖는 유기규소 화합물 (I), 비-반응성 퍼플루오로폴리에테르 (F), 및 알릴 퍼플루오로폴리에테르 (G)의 이성질체 (H)를 포함하는 표면 처리 조성물을 생성하는 단계이며, 여기서 표면 처리 조성물 중 비-반응성 퍼플루오로폴리에테르 (E) 및 이성질체 (H)의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만인 단계
- [0047] 를 포함하는, 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0048] 본 발명은 또한,
- [0049] (a) 하기 화학식 i 및 ii로 표시되는 화합물을 포함하는 원료 혼합물을 환원제와 접촉시켜 화합물 (i)을 반응시킴으로써, 이에 따라 제조된 하기 화학식 i-b로 표시되는 알콜과 화학식 ii로 표시되는 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계:
- [0050] <화학식 i>
- [0051]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-C(=O)F$$
- [0052] (상기 식에서, q는 1 내지 3의 정수이고; m, n 및 o는 독립적으로 0 내지 200의 정수임)
- [0053] <화학식 ii>

- [0054] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$
- [0055] (상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같음)
- [0056] <화학식 i-b>
- [0057] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2OH$
- [0058] (상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같음);
- [0059] (b) 상기 단계에서 수득된 반응 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 화합물의 적어도 일부를 제거함으로써, 정제된 물질 중 화학식 i-b로 표시되는 화합물의 함량이 반응 혼합물 중에서의 함량보다 높은 정제된 물질을 생성하는 단계;
- [0060] (c) 단계 (b)에서 생성된 정제된 물질을 화학식 $Z-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$ (여기서, Z는 할로겐 원자이고; r은 0 내지 17의 정수임)의 화합물과 접촉시켜 화합물 (i-b)을 반응시킴으로써, 이에 따라 제조된 화학식 i-c로 표시되는 알릴 화합물과 화학식 ii로 표시되는 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계이며, 여기서 이러한 중간체 조성물 중 화학식 ii로 표시되는 화합물의 함량이 중간체 조성물을 기준으로 하여 바람직하게는 5 몰% 미만인 단계;
- [0061] <화학식 i-c>
- [0062] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$
- [0063] (상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같음); 및
- [0064] (d) 단계 (c)에서 수득된 반응 혼합물을 전이 금속 촉매의 존재 하에 화학식 iii으로 표시되는 히드로실란 화합물 및 이성질체 환원제와 접촉시키고, 이어서, 필요에 따라, 알칼리 금속 알콕시드와 접촉시켜 화합물 i-c을 반응시킴으로써, 화학식 i-d로 표시되는 유기규소 화합물 및 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물을 생성하는 단계이며, 여기서 표면 처리 조성물 중 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만인 단계;
- [0065] <화학식 iii>
- [0066] $H-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$
- [0067] (상기 식에서, R^1 , a 및 X'은 상기된 바와 같음)
- [0068] <화학식 i-d>
- [0069] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$
- [0070] (상기 식에서, q, m, n, o, a, r, X' 및 R^1 은 상기된 바와 같음)
- [0071] <화학식 i-c-d>
- [0072] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$
- [0073] (상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같음)
- [0074] 를 포함하는, 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0075] 본 발명은 특히 유기규소 화합물이 화학식 i-d로 표시되고, 히드로실릴화 반응이 트리클로로실란 ($HSiCl_3$) 또는 트리알콕시실란 ($HSi(OR)_3$)과 화학식 i-c로 표시되는 화합물 사이에서 수행되는 것인 표면 처리 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0076] <화학식 i-d>
- [0077] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$

- [0078] 상기 식에서, r은 0이고, X'은 염소 또는 알콕시이며, a는 0이고, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같다.
- [0079] <화학식 i-c>
- [0080]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$$
- [0081] 상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같다.
- [0082] 본 발명은 또한 특히 단계 (d)가 단계 (c)에서 수득된 반응 혼합물을 전이 금속 촉매의 존재 하에 트리클로로실란 (HSiCl₃) 및 이성질체 환원제와 접촉시키고 이어서 알킬아민과 접촉시킴으로써, 화학식 i-d-i 또는 i-d-ii로 표시되는 유기규소 화합물 및 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물을 생성하는 것을 포함하는 것인 표면 처리 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0083] <화학식 i-d-i>
- [0084]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si-(HNR)_3$$
- [0085] <화학식 i-d-ii>
- [0086]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(NR_2)_3$$
- [0087] 상기 식에서, q, m, n, o, r 및 R은 상기된 바와 같다.
- [0088] 본 발명은 특히 정제 과정이 실리카 겔로 충전된 칼럼 및 용매로서 히드로플루오로카르본에 의해 수행되는 것인, 표면 처리 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0089] 본 발명은 상기 표면 처리 조성물을 사용함으로써 높은 내구성을 갖는 저-표면 에너지 표면을 제공한다.
- [0090] 본 발명은 상기 표면 처리 조성물을 함유하는 처리된 층이 제공되어 있는, 광학 부재, 특히 반사방지 광학 부재 및 디스플레이 소자를 제공한다.
- [0091] 본 발명은 상기한 표면을 갖는 무기 재료를 갖는 자동차 및 항공기용 유리 및 위생 도기를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0092] 본 발명자들은 유기규소 화합물을 포함하는 종래의 표면 처리 조성물의 성분 및 표면 처리 조성물이 렌즈와 같은 베이스 재료에 적용될 때 각 성분들의 반응성을 심도있게 연구하였다. 그 결과, 유기규소 화합물을 포함하는 종래의 표면 처리 조성물은 화학식 A로 표시되는 유기규소 화합물 외에, 화학식 B 및 C로 표시되는 불소-함유 화합물을 다량으로, 일반적으로 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 약 35 내지 60 몰%로 함유하며, 이러한 불소-함유 화합물은 유기규소 화합물의 반응에 의해 베이스 재료 상에 형성된 표면 처리 조성물의 층 내에 비교적 자유롭게 함유되어 있기 때문에 방오 특성의 내구성을 감소시킨다는 것을 밝혀내었다.
- [0093] <화학식 B>
- [0094]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$$
- [0095] 상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같다.
- [0096] <화학식 C>
- [0097]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$$
- [0098] 상기 식에서, q, m, n, o, p, r 및 X는 상기된 바와 같다.
- [0099] 이와는 대조적으로, 본 발명의 표면 처리 조성물에 따르면, 조성물 중 불소-함유 화합물 (B) 및 (C)의 함량이 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만으로 감소됨으로써, 이러한 표면 처리 조성물을 사용하는 것이 고품질의 방오 특성 및 방오 특성의 높은 내구성을 제공한다. 본 발명은 본 발명자들에 의한 상술한 바와 같은 새로운 지식을 바탕으로 이루어진 것이다.
- [0100] 불소-함유 화합물 중에서, 성분 (ii)는 화학식 i로 표시되는 성분을 포함하는 출발 원료 혼합물 중에 이미 존재한다.

- [0101] <화학식 i>
- [0102] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-C(=O)F$
- [0103] 상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같다.
- [0104] 다른 성분 (C) 및/또는 (i-c-d)는 화학식 i-c로 표시되는 말단 알릴 화합물로부터 히드로실릴화 중에 생성된 이성질체 부산물이다.
- [0105] <화학식 C>
- [0106] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$
- [0107] 상기 식에서, q, m, n, o, p, r 및 X는 상기된 바와 같다.
- [0108] <화학식 i-c-d>
- [0109] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$
- [0110] 상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같다.
- [0111] <화학식 i-c>
- [0112] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$
- [0113] 상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같다.
- [0114] 본 발명의 표면 처리 조성물 중 불소-함유 화합물 (B) 및/또는 (ii) 및 (C) 및/또는 (i-c-d)의 함량은 25 몰% 미만 (총량을 기준으로 한 것이며, 이하 동일함), 바람직하게는 약 20 몰% 이하, 보다 바람직하게는 약 10 몰% 이하, 특히 5 몰% 미만이다. 불소-함유 화합물 중에서, (C) 및/또는 (i-c-d)의 함량은 보통 0.1 몰% 이상, 예를 들어, 1 몰%이다.
- [0115] 본 발명의 방오층을 형성하는 표면 처리 조성물은 화학식 A로 표시되는 유기규소 화합물을 포함한다.
- [0116] <화학식 A>
- [0117] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$
- [0118] 화학식 A에서, q는 1 내지 3의 정수이고; m, n 및 o는 독립적으로 0 내지 200의 정수이며; p는 1 또는 2이고; X는 산소 또는 2가 유기 기이며; r은 0 내지 17의 정수이고; R^1 은 불포화 지방족 결합을 갖지 않는 C_1-C_{22} 선형 또는 분지형 탄화수소 기이며; a는 0 내지 2의 정수이고; X'은 독립적으로 선택된 가수분해성 기이다.
- [0119] 바람직하게는, 화학식 A에서,
- [0120] m, n 및 o는 독립적으로 1 내지 150의 정수이고;
- [0121] X는 산소 원자, 또는 C_1-C_{22} 선형 또는 분지형 알킬렌 기와 같은 2가의 유기 기이며;
- [0122] R^1 은 C_1-C_{22} 선형 또는 분지형 알킬 기, 보다 바람직하게는 C_1-C_{12} 선형 또는 분지형 알킬 기이고;
- [0123] X'은 독립적으로 선택된 염소 원자, 알콕시 (-OR) 기, 알킬아미노 (-NHR 또는 -NR₂) 기 또는 디알킬아미노 (-O-N=CR₂) 기이며, 이때 R은 독립적으로 C_1-C_{22} 선형 또는 분지형 알킬기이고, 두 개의 R 기가 시클릭 아민 또는 시클릭 케톡심을 형성할 수 있으며;
- [0124] 정수 a는 0이다. 화학식 A에서, -C₃H₆-은 -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(CH₃)- 및 -C(CH₃)₂-을 포함한다.
- [0125] 화학식 A 중의 가수분해성 기 X'은 독립적으로 선택될 수 있으며, 다음과 같은 기들을 예로 들 수 있다: 알콕시 또는 알콕시 치환된 알콕시 기, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 메톡시에톡시 기; 아실옥시 기, 예를 들어, 아세톡시, 프로피오닐옥시 및 벤조일옥시 기; 알케닐옥시 기, 예를 들어, 이소프로페닐옥시 및 이소부테닐옥시 기; 이미노시 기, 예를 들어, 디메틸 케톡시모, 메틸 에틸 케톡시모, 디에틸 케톡시모, 시클로헥사노시

모 기; 치환된 아미노 기, 예를 들어, 메틸아미노, 에틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 피롤리디노 및 피페리디노 기; 아마이드 기, 예를 들어, N-메틸 아세트아미도 및 N-에틸아미도 기; 치환된 아미노옥시 기, 예를 들어, 디메틸 아미노옥시 및 디에틸 아미노옥시 기; 할로젠, 예를 들어, 클로로 등.

[0126] 그러한 가수분해성 기 중에서, 아실옥시, 이미노옥시, 알콕시 및 디알킬아미노 기, 예를 들어, 아세톡시 (-OAc), 디메틸케톡시모 (-ON=CMe₂), 메톡시 (-OCH₃), 에톡시 (-OC₂H₅), 디메틸아미노 (-N(CH₃)₂), 디에틸아미노 (-N(C₂H₅)₂) 및 디-*i*-프로필아미노 (-N(*i*-C₃H₇)₂)가 바람직하고, 메톡시 (-OCH₃) 및 디메틸아미노 (-N(CH₃)₂)가 특히 바람직하다. 보다 더 바람직한 것은 디메틸아미노 (-N(CH₃)₂)이다. 그러한 가수분해성 기는 본 발명의 표면 처리 조성물의 유기규소 화합물 중에 단일의 종으로서 또는 2 이상의 종의 조합으로 함유될 수 있다.

[0127] 화학식 C로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량은 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 1.0 몰% 이상이다.

[0128] 화학식 B 및 C로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량은 바람직하게는 15 몰% 미만이다.

[0129] 화학식 A 및 C에서, p가 1이고 X가 산소인 경우, 각각 화학식 i-d 및 i-c-d를 나타낸다.

[0130] <화학식 i-d>

[0131]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$$

[0132] 상기 식에서, q, m, n, o, a, r, X' 및 R¹은 상기된 바와 같다.

[0133] <화학식 i-c-d>

[0134]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$$

[0135] 상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같다.

[0136] 바람직하게는, 화학식 A, B, C 및 i-c-d에서, q는 3이고, m은 10 내지 200의 정수이며, n은 1이고, o는 0이며, p는 1이고, X는 산소이며, r은 0이고, a는 0 또는 1이다.

[0137] 화학식 A에서, m, n 및 o의 합은 바람직하게는 5 이상, 특히 바람직하게는 10 이상이다. X는 바람직하게는 산소이고, r은 바람직하게는 0이다. 화학식 A에서, a는 바람직하게는 0이다.

[0138] 본 발명은 또한 유기규소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물의 제조 방법을 제공하며, 이 방법은

[0139] (a) 화학식 i로 표시되는 산 플루오라이드 화합물과 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 중합체를 포함하는 원료 혼합물을 알콜 형성 반응시켜 이에 따라 형성된 화학식 i-b로 표시되는 알콜과 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계;

[0140] <화학식 i>

[0141]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-C(=O)F$$

[0142] (상기 식에서, q, m, n, o 및 a는 상기된 바와 같음)

[0143] <화학식 ii>

[0144]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$$

[0145] (상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같음)

[0146] <화학식 i-b>

[0147]
$$F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2OH$$

[0148] (상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같음)

[0149] (b) 상기 단계 (a)에서 수득된 반응 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 화합물의 적어도 일부를 제거하는 단계;

[0150] (c) 단계 (b)에서 수득된 정제된 물질에 화학식 Z-(CH₂)_r-CH₂CH=CH₂ (여기서, Z 및 r은 상기된 바와 같음)로 표

시되는 화합물로 알릴화 반응을 수행하여 이에 따라 생성된 화학식 i-c로 표시되는 화합물과 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계:

- [0151] <화학식 i-c>
- [0152] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$
- [0153] (상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같음);
- [0154] (d) 단계 (c)에서 수득된 반응 혼합물에 화학식 iii으로 표시되는 히드로실란 화합물 및 이성질체 환원제로 히드로실릴화 반응을 수행한 다음, 필요에 따라, (d-1) 중화제의 존재 하에 지방족 알콜로 알콕실화 반응을 수행하거나, 또는 (d-2) 알콕실 기를 갖는 금속 알콕시드로 알콕실화 반응을 수행하여, 화학식 i-d로 표시되는 유기 규소 화합물 및 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계이며, 여기서 표면 처리 조성물 중 화학식 ii 및 i-c-d로 표시되는 불소-함유 화합물의 함량이 25 몰% (총량 기준) 미만인 단계
- [0155] 를 포함한다.
- [0156] <화학식 iii>
- [0157] $H-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$
- [0158] (상기 식에서, R^1 , a 및 X'은 상기된 바와 같음)
- [0159] <화학식 i-d>
- [0160] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$
- [0161] (상기 식에서, q, m, n, o, r, a, X' 및 R^1 은 상기된 바와 같음)
- [0162] <화학식 ii>
- [0163] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$
- [0164] (상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같음)
- [0165] <화학식 i-c-d>
- [0166] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$
- [0167] (상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같음)
- [0168] 단계 (a)에서, 원료 혼합물은 일반적으로 화학식 i로 표시되는 산 플루오라이드 화합물뿐만 아니라 화학식 ii로 표시되는 화합물도 포함한다.
- [0169] <화학식 i>
- [0170] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-C(=O)F$
- [0171] 상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같다.
- [0172] 원료 혼합물 중 화학식 i로 표시되는 화합물의 비율은, 예를 들어, 약 45 내지 85 몰%, 전형적으로는 약 65 내지 75 몰%이고, 화학식 ii로 표시되는 화합물의 비율은, 예를 들어, 약 25 내지 35 몰%, 전형적으로는 약 25 내지 30 몰% (이들 합이 총 100 몰%를 넘지 않는다는 조건 하에)이다. 화학식 i로 표시되는 화합물의 비점이 화학식 ii로 표시되는 화합물의 비점과 비슷하기 때문에 원료 혼합물에 증류 과정을 수행하여 화학식 ii의 화합물을 증류 제거하는 것은 매우 어렵다. 따라서, 단계 (a)에서의 반응 혼합물에 함유된 화학식 ii의 화합물은 후속되는 정제 단계 (b)에서 정제될 수 있다.
- [0173] 알콜 형성 반응은 $NaBH_4$, 디보란 착체 및 $LiAlH_4$ 와 같은 환원제의 존재 하에 수행된다. 반응은 바람직하게는 비-양성자성 용매 중에서, 특히 에테르 용매, 에컨대, 디글라임 (디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), 테트라히드로푸란, 톨루엔, 크실렌 및 히드로플루오로에테르와 같은 용매 중에서 수행된다. 화학식 i로 표시되는 산 플루오

라이드 화합물에 대한 환원제의 몰비는 0.9 내지 4.0, 바람직하게는 1.0 내지 2.0, 보다 바람직하게는 1.05 내지 1.5이다. 반응 온도는 10 내지 250℃ 범위, 바람직하게는 20 내지 200℃ 범위, 보다 바람직하게는 40 내지 150℃ 범위이다. 반응 시간은 1 내지 24 시간, 바람직하게는 3 내지 20 시간, 보다 바람직하게는 5 내지 12 시간이다.

[0174] 단계 (b)에서, 단계 (a)에서 수득된 반응 혼합물에 칼럼 크로마토그래피를 사용한 정제 과정을 수행한다. 화학식 i-b의 알콜이 화학식 ii의 화합물과는 다른 극성을 가지므로, 화학식 ii의 화합물은 칼럼 크로마토그래피를 사용하여 제거될 수 있다.

[0175] <화학식 i-b>

[0176] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2OH$

[0177] 상기 식에서, q, m, n, 및 o는 상기된 바와 같다.

[0178] 그러한 정제 과정에 의해, 화학식 ii로 표시되는 화합물은 적어도 부분적으로 제거되며, 정제된 물질 중 화학식 i-b로 표시되는 화합물의 함량이 상기 반응 물질 중의 함량보다 높은 정제된 물질이 수득된다. 정제된 물질 중 화학식 i-b로 표시되는 화합물의 비율은, 예를 들어, 약 80 내지 100 몰%, 전형적으로는 약 90 내지 100 몰%이고, 화학식 ii로 표시되는 화합물의 비율은, 예를 들어, 약 0 내지 20 몰%, 전형적으로는 약 0 내지 10 몰% (이들 합이 총 100 몰%를 넘지 않는다는 조건 하에)이나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0179] 정제 과정은 고체 흡수제와 같은 물질, 예를 들어, 실리카 겔, 표면 개질 실리카 겔, 활성 알루미늄 및 산화마그네슘으로 충전된 칼럼에 의해 수행될 수 있다. 반응 혼합물을 위한 용매는, 예를 들어, 플루오로카르본 및 히드로플루오로에테르이고, 용리 용매는, 예를 들어, 버트렐 (Vertrel)[®]과 같은 히드로플루오로카르본 기체 유체, 퍼플루오로헥산 및 HFE[®]과 같은 히드로플루오로에테르이다.

[0180] 단계 (c)에서, 단계 (b)에서 수득된 정제된 물질에 화학식 $Z-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$ (여기서, Z 및 r은 상기된 바와 같음)로 표시되는 화합물로 알릴화 반응을 수행하여 이에 따라 생성된 화학식 i-c로 표시되는 화합물 및 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 화합물을 포함하는 반응 혼합물이 수득된다.

[0181] <화학식 i-c>

[0182] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$

[0183] 상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같다.

[0184] 알릴화 반응에서는 할로젠화수소가 발생하므로 반응을 촉진시키기 위해서는 무기 또는 유기 염기와 같은 알칼리성 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 염기의 예는 NaOH, KOH, Et₃N, i-Pr₃N, n-Bu₃N, i-Bu₃N, t-Bu₃N 및 n-옥틸₃N이다. 반응은 용매, 예를 들어, 히드로플루오로카르본, 히드로플루오로에테르 및 1,3-비스-트리플루오로메틸벤젠을 사용하여 수행된다. 반응 온도는 20 내지 120℃ 범위, 바람직하게는 40 내지 90℃ 범위, 보다 바람직하게는 50 내지 80℃ 범위이다. 반응 시간은 1 내지 24 시간, 바람직하게는 3 내지 20 시간, 보다 바람직하게는 5 내지 12 시간이다.

[0185] 단계 (d)에서, 단계 (c)에서 수득된 반응 혼합물에 전이금속 촉매 존재 하에 화학식 iii으로 표시되는 히드로실란 화합물 및 이성질체 환원제로 히드로실릴화 반응을 수행한다.

[0186] <화학식 iii>

[0187] $H-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$

[0188] 상기 식에서, R¹, a 및 X'은 상기된 바와 같다.

[0189] 단계 (c)의 반응 혼합물 중에서, 단지 화학식 i-c로 표시되는 말단 올레핀계 화합물만이 히드로실란 화합물과 반응할 수 있으며, 그 후, 필요에 따라, 중화제의 존재 하에 C₁-C₂₂ 선형 또는 분지형 지방족 알콜과의 알콕실화 단계 (d-1), 또는 C₁-C₂₂ 선형 또는 분지형 지방족 알콕실 기를 갖는 알칼리 금속 알콕시드와의 알콕실화 단계 (d-2) 후에, 화학식 i-d로 표시되는 유기규소 화합물이 수득된다.

- [0190] <화학식 i-c>
- [0191] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$
- [0192] 상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같다.
- [0193] <화학식 i-d>
- [0194] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$
- [0195] 상기 식에서, q, m, n, o, r, a, X' 및 R¹은 상기된 바와 같다.
- [0196] 히드로실릴화 반응은 이성질체 환원제 및 전이 금속 촉매의 존재 하에 트리클로로실란과 화학식 i-c로 표시되는 화합물 사이에서 수행되는 것이 특히 바람직하다. 그 다음, 필요에 따라, 히드로실릴화 후에 알콜 (예를 들어, 메탄올, 에탄올: 알콕실화 반응)에 의한 탈염화수소화를 수행하여 트리알콕시실란 말단을 갖는 유기규소 화합물 (i-d)을 형성할 수 있다.
- [0197] 바람직한 화합물은 다음 반응식에 따라 생성된다.
- [0198] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-CH_2CH=CH_2 + HSiCl_3 \rightarrow$
- [0199] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-(CH_2)_3-SiCl_3$
- [0200] $\downarrow + 3CH_3OH - 3HCl$
- [0201] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
- [0202] 상기 반응식에서, q는 1 내지 3의 정수이고; m, n 및 o는 독립적으로 0 내지 200의 정수이며; p는 1 또는 2이고; X는 산소 또는 2가의 유기 기이다. 다른 바람직한 화합물은 상기 반응식에서 HSiCl₃ 대신 HSi(OMe)₃ 또는 HSi(OEt)₃를 사용하여, 제2 단계로서 탈염화수소화를 수행할 필요가 없다는 점에서 유리하게 제조된다.
- [0203] 탈염화수소화는 바람직하게는 알킬아민 (예를 들어, 모노- 또는 디-메틸아민, 모노- 또는 디-에틸아민 또는 모노- 또는 디-이소프로필아민: 아미노화 반응)을 사용하여 수행하여 트리스(알킬아미노)실릴 말단을 갖는 유기규소 화합물 (i-d)을 생성한다.
- [0204] 구체적으로, 특히 바람직한 화합물은 다음 반응식에 따라 생성된다.
- [0205] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-CH_2CH=CH_2 + HSiCl_3 \rightarrow$
- [0206] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-(CH_2)_3-SiCl_3$
- [0207] $\downarrow + 3HN(CH_3)_2 - 3HCl$
- [0208] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-(CH_2)_p-X-(CH_2)_3-Si(N(CH_3)_2)_3$
- [0209] 상기 반응식에서, q, m, n, o, p 및 X는 상기된 바와 같다.
- [0210] 알콕실화의 경우에, 나트륨 메톡사이드 또는 트리메틸오르소포르메이트와 같은 산 수용체를 사용하는 것이 탈염화수소화를 촉진시키기에 바람직하다. 다른 한편으로, 아미노화의 경우에, 알킬아민 그 자체가 산 수용체로서 작용하므로, 알킬아민의 양은 염소 원자의 2몰 당량 보다 커야한다.
- [0211] 히드로실릴화에서 촉매성 제VIII족 전이 금속은 바람직하게는 백금 또는 로듐이다. 가장 바람직한 것은 백금이다. 백금은 클로로백금산으로서 또는 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산과의 백금 착체로서, 또는 로듐은 트리스-(트리페닐포스피노)Rh¹Cl로서 공급하는 것이 바람직하다.
- [0212] 이성질체 환원제가 또한 히드로실릴화 단계 중에 사용된다. 특정 실시양태에서, 이성질체 환원제는 카르복실산 화합물을 포함한다. 카르복실산 화합물은 (a) 카르복실산, (b) 카르복실산의 무수물, (c) 실릴화 카르복실산, 및/또는 (d) 본 발명 방법의 반응 중에서의 반응 또는 분해를 통하여 상기 카르복실산 화합물 (즉, (a), (b) 및/또는 (c))을 생성하는 물질을 포함할 수 있다. 이들 카르복실산 화합물 1종 이상의 혼합물이 이성질체 환원제

로서 사용될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 예를 들어, 실릴화 카르복실산은 이성질체 환원제로서 카르복실산의 무수물과 조합되어 사용될 수 있다. 또한, 하나 이상의 유형의 카르복실산 화합물 범위 내의 혼합물이 이성질체 환원제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 2종의 상이한 실릴화 카르복실산이 조합되어 사용되거나, 2종의 상이한 실릴화 카르복실산이 카르복실산의 무수물과 조합되어 사용될 수 있다.

[0213] 이성질체 환원제가 (a) 카르복실산을 포함하는 경우, 카르복실 기를 갖는 임의의 카르복실산이 사용될 수 있다. 카르복실산의 적절한 예는 포화 카르복실산, 불포화 카르복실산, 모노카르복실산 및 디카르복실산을 포함한다. 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 기, 방향족 탄화수소 기, 할로겐화 탄화수소 기, 수소 원자 등이 보통 이들 카르복실산 내에서 카르복실 기 이외의 부분으로 선택된다. 적절한 카르복실산의 구체적인 예는 포화 모노카르복실산, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산, n-부티르산, 이소부티르산, 헥산산, 시클로헥산산, 라우르산 및 스테아르산; 포화 디카르복실산, 예를 들어, 옥살산 및 아디프산; 방향족 카르복실산, 예를 들어, 벤조산 및 파라-프탈산; 카르복실산의 탄화수소 기의 수소 원자가 할로겐 원자 또는 유기실릴 기로 치환된 카르복실산, 예를 들어, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 파라-클로로벤조산 및 트리메틸실릴아세트산; 불포화 지방산, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산 및 올레산; 및 카르복실 기 외에 히드록시 기, 카르보닐 기 또는 아미노 기를 갖는 화합물, 즉, 락트산과 같은 히드록시산, 아세토아세트산과 같은 케토산, 글리옥실산과 같은 알데히드산, 및 글루탐산과 같은 아미노산을 포함한다.

[0214] 이성질체 환원제가 (b) 카르복실산의 무수물을 포함하는 경우, 카르복실산의 무수물의 적절한 예는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물 및 벤조산 무수물을 포함한다. 이들 카르복실산의 무수물은 아세틸 클로라이드, 부티릴 클로라이드, 벤조일 클로라이드 및 기타 카르복실산 할라이드; 아연 10 아세테이트 및 탈륨 아세테이트와 같은 카르복실산 금속 염; 및 (2-니트로벤질)프로피오네이트와 같이 빛 또는 열에 의해 분해되는 카르복실산 에스테르를 포함하는 반응계 중에서의 반응 또는 분해를 통해 수득될 수 있다.

[0215] 이성질체 환원제가 (c) 실릴화 카르복실산을 포함하는 실시양태에서, 실릴화 카르복실산의 적절한 예는 트리알킬실릴화 카르복실산, 예를 들어, 트리메틸실릴 포르메이트, 트리메틸실릴 아세테이트, 트리에틸실릴 프로피오네이트, 트리메틸실릴 벤조에이트 및 트리메틸실릴 트리플루오로아세테이트; 및 디-, 트리- 또는 테트라카르복시실릴레이트, 예를 들어, 디메틸디아세톡시실란, 디페닐디아세톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 디-t-부톡시디아세톡시실란 및 실리콘 테트라벤조에이트를 포함한다.

[0216] 이성질체 환원제는 화학식 i-c로 표시되는 말단 올레핀계 화합물의 총량을 기준으로 하여, 전형적으로는 0.001 내지 20 중량%의 양으로, 대안적으로는 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 이성질체 환원제로서 적절한 시판용 실릴화 카르복실산의 예는 다우 코닝 코포레이션 (Dow Corning Corporation, 미국 미시간주 미들랜드 소재)으로부터의 다우 코닝 (DOW CORNING)[®] ETS 900 및 지아미터 (XIAMETER)[®] OFS-1579 실란이다.

[0217] 히드로실릴화 반응은 화학식 i-c로 표시되는 화합물을 적절한 시간 간격 및 온도에서 이성질체 환원제 및 반응을 완결시키기에 충분한 전이 금속 촉매의 존재 하에 과량의 수소화규소와 반응시켜 진행한다. 임의로는, 혼합을 촉진하기 위해 적절한 용매를 첨가할 수 있다. 반응의 진행을 모니터링하기 위해 각종 기기적 방법, 예를 들어, 핵자기 공명 또는 적외선 분광분석이 사용된다. 예를 들어, 바람직한 조건은 30 내지 90°C에서 1 내지 10 시간 동안, 불소 화합물 몰당 1.05 내지 30 몰의 트리클로로실란과, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산과의 백금 (즉, 제VIII족 전이금속) 착체 촉매로서 공급되는 0.001 내지 10 밀리몰의 Pt, 및 불소 화합물 (i-c)의 양을 기준으로 하여 0.01 내지 1 중량%의 이성질체 환원제를 사용하는 것이다. 임의의 과량의 수소화규소는 진공 증류에 의해 반응 생성물로부터 쉽게 제거될 수 있다.

[0218] 트리클로로실란이 히드로실릴화에 사용되는 경우, 제2 반응 (알콕실화)은 바람직하게는 제1 반응에서 수득된 화합물 몰 당 0.05 내지 10 몰 과량의 트리메틸오르소포르메이트와 메탄올의 혼합물을 30 내지 70°C에서 1 내지 10 시간 동안 반응시켜 수행한다. 각종 기기적 방법, 예를 들어, 핵자기 공명 또는 적외선 분광분석이 반응의 진행을 모니터링하는 데 사용될 수 있다. 임의의 과량의 트리메틸오르소포르메이트 및 메탄올은 진공 증류에 의해 반응 생성물로부터 쉽게 제거될 수 있다. 제2 반응이 아미노화 반응인 경우, 6 보다 큰 몰 당량 과량의 알킬아민이 필요하며, 이는 3 몰 당량의 아민은 염소 원자의 치환 반응을 위한 것이고, 추가의 3 몰 당량의 아민은 1 몰의 SiCl₃ 당 제거된 3 몰 당량의 HCl을 중화시키기 위한 것이기 때문이다.

[0219] 화학식 ii로 표시되는 불소-함유 화합물은 히드로실란 화합물과 반응할 수 없다.

- [0220] <화학식 ii>
- [0221] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$
- [0222] 상기 식에서, q, m, n 및 o는 상기된 바와 같다.
- [0223] 따라서, 이 화합물은 반응 혼합물 중에 미반응된 채로 남는다.
- [0224] 히드로실릴화 반응에서, 화학식 i-c로 표시되는 말단 올레핀계 화합물의 일부는 화학식 i-c-d로 표시되는 내부 올레핀계 화합물로 이성질체화된다는 것이 밝혀졌다.
- [0225] <화학식 i-c-d>
- [0226] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$
- [0227] 상기 식에서, q, m, n, o 및 r은 상기된 바와 같다.
- [0228] 이러한 내부 올레핀계 화합물의 히드로실란 화합물에 대한 반응성은 매우 낮다. 따라서, 이 화합물은 일반적으로 반응 혼합물 중에 미반응된 채로 남아 있으며, 내구 특성을 감소시킬 수 있다. 히드로실릴화 단계로부터의 내부 올레핀계 화합물 (i-c-d) 부산물의 양은 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 대략 10 내지 20 몰%일 수 있다.
- [0229] 따라서, 본 발명에서, 불소-함유 화합물 (B)+(C) 또는 (ii)+(i-c-d)의 총 함량은 표면 처리 조성물을 기준으로 하여 25 몰% 미만이 되도록 조절되어야 한다.
- [0230] 본 발명에 따른 표면 처리 조성물은 임의의 적절한 다른 성분(들), 예를 들어, 커플링제, 대전방지제, 자외선 흡수제, 가소제, 균전제, 안료, 촉매 등을 포함할 수 있다.
- [0231] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 베이스 재료 및 베이스 재료의 표면 상에 본 발명의 표면 처리 조성물에 의해 형성된 층 (또는 박막)을 포함하는 표면-처리된 물품이 제공된다.
- [0232] 베이스 재료의 표면 상에 표면 처리 조성물에 의해 형성된 층은 우수한 방오 (또는 내오염) 특성 및 높은 내구성을 갖는다. 또한, 이러한 층은 투광성 및 투명성과 같은 높은 투과성을 나타내므로, 본 발명의 표면 처리 조성물은 투과성을 요하는 광학 재료에 사용하기에 적절하다.
- [0233] 임의로는 촉매를 사용하여, 필요에 따라, 본 발명의 표면 처리 조성물에 의한 표면 개질을 촉진할 수 있다. 이들 촉매는 유기규소 관능기와 베이스 재료 표면의 반응을 촉진한다. 촉매는 단독으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용되어 본 발명의 표면 개질제를 형성할 수 있다. 적절한 촉매 화합물의 예는 산; 염기; 디부틸 주석 디옥토에이트, 철 스테아레이트, 납 옥토에이트 등과 같은 유기산의 금속 염; 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라부틸 티타네이트와 같은 티타네이트 에스테르; 아세틸아세토나토 티타늄 등과 같은 킬레이트 화합물 등을 포함한다. 임의의 촉매는 본 발명의 표면 처리 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 0 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 2 중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0234] 본 발명의 표면 처리 조성물은 유기 용매와 같은 액체 매질을 함유할 수 있다. 유기규소 화합물과 불소 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물의 농도는 바람직하게는 0.01 내지 80 중량%이다.
- [0235] 유기 용매는 본 발명의 조성물 중에 함유된 성분들 (특히, 반응성 유기 규소 화합물)과 반응하지 않는 한, 바람직하게는 표면 처리 조성물을 용해시키는 각종 유기 용매일 수 있다. 유기 용매의 예는 불소-함유 알칸, 불소-함유 할로알칸, 불소-함유 방향족 화합물 및 불소-함유 에테르 (예를 들어, 히드رو플루오로에테르 (HFE))와 같은 불소-함유 용매를 포함한다.
- [0236] 표면-처리된 층을 형성하기 위해 본 발명의 표면 처리 조성물로 처리될 재료는 특히 제한되는 것은 아니다. 이들의 예는 유리 플레이트, 무기층을 포함하는 유리 플레이트, 세라믹 등의 무기 재료; 및 투명 플라스틱 재료 및 무기층을 포함하는 투명 플라스틱 재료 등의 유기 재료 등을 포함하는 광학 부재이다. 그러한 재료를 포함할 수 있는 광학 부재는 제한적인 것은 아니며, 예로서 반사방지 필름, 광학 필터, 광학 렌즈, 안경 렌즈, 빔 분할기, 프리즘, 거울 등을 언급할 수 있다.
- [0237] 무기 재료의 예는 유리 플레이트를 포함한다. 무기층을 포함하는 유리 플레이트를 형성하기 위한 무기 화합물의 예는 금속 산화물, 규소 산화물 (이산화규소, 일산화규소 등), 산화마그네슘, 산화티타늄, 산화주석, 산화지르코늄, 산화나트륨, 산화안티몬, 산화인듐, 산화비스무트, 산화이트륨, 산화세륨, 산화아연, ITO (인듐 주석

옥시드) 등을 포함한다.

- [0238] 그러한 무기 화합물을 포함하는 무기층 또는 무기 재료는 단일층 또는 다중층일 수 있다. 무기층은 반사방지층으로 작용하며, 습식 코팅, PVD (물리적 증착), CVD (화학적 증착) 등과 같은 공지된 방법으로 형성될 수 있다. 습식 코팅법의 예는 침지 코팅, 스핀 코팅, 플로우 코팅, 분무 코팅, 몰 코팅, 그라비아 코팅 등의 방법을 포함한다. PVD 방법의 예는 진공 증발, 반응성 침착, 이온 빔 보조 침착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등의 방법을 포함한다.
- [0239] 유기 재료 중에서, 투명 플라스틱 재료의 예는 여러 가지 유기 중합체를 포함하는 재료를 포함한다. 투명성, 굴절률, 분산성 및 기타 광학적 특성, 및 내충격성, 내열성 및 내구성 등과 같은 여러 가지 다른 특성의 관점에서, 광학 부재로 사용되는 재료는 일반적으로 폴리올레핀 (폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 폴리에스테르 (폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등), 폴리아미드 (나일론 6, 나일론 66 등), 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드, 폴리비닐 알콜, 에틸렌 비닐 알콜, 아크릴, 셀룰로스 (트리아세틸셀룰로스, 디아세틸셀룰로스, 셀로판 등), 또는 그러한 유기 중합체의 공중합체를 포함한다. 이들 재료는 본 발명에서 처리될 투명 플라스틱 재료의 예로서 언급될 수 있다. 보다 특히 이러한 재료들은 안과용 소자와 같은 광학 부품을 구성할 수 있다. 안과용 소자의 비제한적인 예는 2초점, 3초점 및 누진다초점 렌즈와 같은 단초점 또는 다초점 렌즈 등을 포함하는 교정용 및 비-교정용 렌즈이며, 분할 (segmented) 또는 비-분할된 것일 수 있고, 또한 비제한적으로 콘택트 렌즈, 안내 (intra-ocular) 렌즈, 확대 렌즈 및 보호 렌즈 또는 바이저 (visor)를 포함하여 시력을 교정, 보호 또는 증진시키는 데 사용되는 다른 소자를 포함한다. 안과용 소자용으로 바람직한 재료는 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리카르보네이트 공중합체, 폴리올레핀, 특히 폴리노르보르넨, 디에틸렌 글리콜-비스(알릴 카르보네이트) 중합체 - CR39로 알려진 - 및 공중합체, (메트)아크릴 중합체 및 공중합체, 특히 (메트)아크릴 중합체 및 비스페놀 A로부터 유도된 공중합체, 티오(메트)아크릴 중합체 및 공중합체, 우레탄 및 티오우레탄 중합체 및 공중합체, 에폭시 중합체 및 공중합체, 및 에피술폰드 중합체 및 공중합체로부터 선택된 1종 이상의 중합체를 포함한다.
- [0240] 재료의 예는 이들 유기 재료의 유기 중합체에 대전방지제, UV 흡수제, 가소제, 윤활제, 착색제, 항산화제, 난연제 등의 공지의 첨가제를 첨가하여 제조된 재료를 포함한다.
- [0241] 본 발명에서 사용될 재료는 유기 재료 상에 무기층을 형성하여 제조된 재료일 수 있다. 이 경우에, 무기층은 반사방지층으로 작용하며, 상기된 바와 같은 방법으로 유기 재료 상에 형성될 수 있다.
- [0242] 처리될 무기 재료 또는 유기 재료는 특히 제한되는 것은 아니다. 광학 부재로 사용되는 투명 플라스틱 재료는 대개 필름 또는 시트의 형태이다. 필름 또는 시트 형태의 그러한 재료는 또한 본 발명의 재료로서 사용될 수 있다. 필름 또는 시트 형태의 재료는 단일층이거나, 복수의 유기 중합체의 라미네이트일 수 있다. 두께는 특히 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 0.01 내지 5 mm이다.
- [0243] 투명 플라스틱 재료와 무기층 사이에 경질 코트층을 갖는 재료는 본 발명의 베이스 재료에 사용될 수 있다. 경질 코트층은 재료 표면의 경도를 개선하고, 또한 재료의 표면을 반반하고 매끄럽게 함으로써 투명 플라스틱 재료와 무기층 사이의 접착을 개선시킨다. 따라서, 연필 등의 로딩에 의해 생기는 긁힘이 방지될 수 있다. 더욱이, 경질 코트층은 투명 플라스틱 재료를 구부릴 때 생기는 무기층 내의 균열을 방지함으로써, 광학 부재의 기계적 강도를 개선시킨다.
- [0244] 경질 코트층 재료는 투명하고 적절한 경도와 기계적 강도를 갖는 한 특히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 열경화성 수지 및 이온화 방사선 또는 자외선에 의해 경화된 수지는 UV-경화 아크릴 수지 및 유기 규소 수지이며, 열경화성 폴리실록산 수지가 특히 바람직하다. 그러한 수지의 굴절률은 바람직하게는 투명 플라스틱 재료의 굴절률과 동일하거나 그에 근사하다.
- [0245] 상기 언급한 재료는 본 발명의 반사방지 광학 부재의 투명 재료로 사용될 수 있다. 특히, 표면 상에 반사방지층을 포함하는 그러한 재료는 반사방지층을 포함하는 투명 재료일 수 있다. 본 발명의 반사방지 광학 부재는 그러한 재료의 표면 상에 방오층을 형성함으로써 얻어질 수 있다.
- [0246] 그러한 광학 부재 외에, 본 발명의 표면 처리 조성물은 자동차 또는 비행기의 창 부재에 적용되어 고급 기능을 제공할 수 있다. 표면 경도를 더욱 개선시키기 위하여, 본 발명의 표면 처리 조성물과 TEOS (테트라에톡시실란)의 조합을 사용하여 소위 줄-겔 프로세스에 의한 표면 개질을 수행할 수도 있다.
- [0247] 나노임프린팅 (nanoimprinting) 공정에서, 본 발명의 표면 처리 조성물을 몰드 이형제로 사용함으로써, 정교한 몰드 이형이 용이하게 얻어질 수 있다. 표면이 본 발명의 표면 처리 조성물로 처리될 때, 처리 조성물은 거의

단일층 수준으로 확산되어 생성된 층은 단지 수 나노미터의 두께를 갖게 된다. 그러한 두께에도 불구하고, 하기 실시예에서 보여지는 바와 같이 물과의 접촉각이 110° 또는 그 이상인 표면을 형성할 수 있다.

- [0248] 본 발명의 표면 처리 조성물은 우수한 액체 반발성을 가지므로 리소그래피 및 소자 성형에 적용될 수 있다.
- [0249] 또한, 세라믹 재료의 표면을 처리함으로써 쉽게 관리될 수 있는 위생 도기 및 외벽을 생산할 수 있다.
- [0250] 처리된 층을 형성하는 방법은 특히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 습식 코팅법 및 건식 코팅법이 사용될 수 있다.
- [0251] 습식 코팅법의 예는 침지 코팅, 스핀 코팅, 플로우 코팅, 분무 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅 등의 방법을 포함한다.
- [0252] 건식 코팅법의 예는 진공 증발, 스퍼터링, CVD 등의 방법을 포함한다. 진공 증발 법의 구체적인 예는 저항 가열, 전자 빔, 고주파 가열, 이온 빔 등의 방법을 포함한다. CVD 법의 예는 플라즈마-CVD, 광학 CVD, 열 CVD 등의 방법을 포함한다.
- [0253] 또한, 대기압 플라즈마법에 의한 코팅법도 사용할 수 있다.
- [0254] 습식 코팅법을 사용할 때, 희석 용매는 특히 제한되는 것은 아니다. 조성물의 안정성 및 휘발성의 관점에서, 다음과 같은 화합물, 즉, 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로메틸시클로헥산 및 퍼플루오로-1,3-디메틸시클로헥산과 같은 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로지방족 탄화수소; 비스(트리플루오로메틸)벤젠과 같은 퍼플루오르화 방향족 탄화수소; 퍼플루오로부틸 메틸 에테르 및 기타 HFE 등과 같은 폴리플루오르화 지방족 탄화수소가 바람직하다. 그러한 용매는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0255] 습식 코팅법은 바람직하게는 복잡한 형상 및/또는 넓은 면적을 갖는 재료에 사용된다.
- [0256] 한편으로는, 방오층을 형성할 때의 작업 환경을 고려하면, 희석 용매가 필요하지 않은 건식 코팅법이 바람직하다. 진공 증발법이 특히 바람직하다.
- [0257] 재료 상에 건식 또는 습식 코팅법을 사용하여 방오층을 형성시킨 후에, 필요에 따라, 가열, 가습, 촉매적 후경화, 광조사, 전자 빔 조사 등을 수행할 수 있다.
- [0258] 본 발명의 방오제를 사용하여 형성시킨 방오층의 두께는 특히 제한되는 것은 아니다. 방오 특성의 관점에서, 1 내지 30 nm 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 긁힘 방지 및 광학 부재의 광학 성능의 관점에서 1 내지 10 nm이다.
- [0259] 본 발명이 하기 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명되지만, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0260] 본 명세서에 개시된 유기규소 화합물 또는 불소-함유 화합물의 조성은 다음과 같이 분석되었다.
- [0261] 중합체 조성 (^1H -NMR, ^{19}F -NMR, IR에 의함)
- [0262] 평균 분자량은 ^{19}F NMR 측정의 결과로부터 계산되었고, 혼합물 중 개개 성분의 몰비 (몰%)은 ^1H NMR 측정의 결과로부터 계산되었다. 본 명세서에서 "평균 분자량"은 수평균 분자량을 의미한다.
- [0263] 수율은 유기규소 화합물 및 불소-함유 화합물 둘 다의 전구체와 관련하여 이상적인 경우로서 반응성 불소-함유 화합물의 전구체 모두가 목적하는 반응 생성물로 전환되는 경우를 100%로 하여 계산되었다.
- [0264] <실시예>
- [0265] 실시예 1
- [0266] 본 실시예는 상기한 본 발명에 따른 표면 처리 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0267] 단계 (a):
- [0268] 사용된 원료 혼합물은 700 g (0.175 몰)의, 화학식 $\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COF}$ 로 표시되는 ω -플루오로 폴리퍼플루오로옥세탄 아실 플루오라이드 (평균 분자량: 4000), 및 300 g (0.075 몰)의, 화학식 $\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 로 표시되는 퍼플루오로폴리옥세탄 (평균 분자량: 4200)의 혼합물이었다.
- [0269] 질소 가스 스트림 하에, 교반기, 적하 깔때기, 환류 응축기 및 온도계가 장착된 3.0 L 4구 플라스크에 330 g의

디글라임을 넣고, 11.4 g (0.3 몰)의 NaBH_4 를 교반하면서 첨가하였다. 이에, 상기한 원료 혼합물을 10 mL/분의 속도로 적가하였다. 적가가 완료된 후에, 액체 상의 온도를 약 110°C 로 상승시키고, 반응이 이 반응 온도에서 8 시간 동안 진행되도록 하였다. 반응 후에 플라스크 내용물을 40°C 이하로 냉각시키고, 700 g의 퍼플루오로헥산을 첨가한 후, 10분 동안 교반하였다. 이것을 다시 5°C 이하로 냉각시키고, 140 mL의 이온-교환수를 적가하였다. 이어서, 1000 g의 3N-HCl 용액을 적가한 후에, 액체 상을 분리 깔때기를 사용하여 두 개의 (상부 및 하부) 상으로 분리시키고, 하부 상 (유기 상)을 분리하여 수득하였다. 수득된 유기 상을 3N-HCl 용액/아세톤 (340 g/340 g)으로 3회 세척하였다. 감압 하의 증류에 의해 휘발성 부분을 완전히 제거한 결과, 950 g (수율 95%)의 반응 혼합물을 수득하였다.

[0270] 수득된 반응 혼합물의 IR 분석에 따르면, $-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ 로부터 유래하는 1890 cm^{-1} 에서의 흡수가 완전히 사라지고, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 로부터 유래하는 3300 cm^{-1} 에서의 흡수가 새로이 나타났다. 따라서, 반응 혼합물은 화학식 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 로 표시되는 퍼플루오로폴리옥세탄 알콜, 및 화학식 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥세탄의 혼합물로 나타났다.

[0271] 이 반응 혼합물에서, 퍼플루오로폴리옥세탄 알콜 (평균 분자량 4000)의 함량은 70 몰%이었고, 퍼플루오로폴리옥세탄 (평균 분자량 4200)의 함량은 30 몰%이었다.

[0272] 단계 (b): 크로마토그래피에 의한 정제:

[0273] 단계 (a)로부터 수득된 반응 혼합물에 실리카 겔로 충전된 칼럼에 의한 크로마토그래피 분리 (용매: 버트렐 XF, 듀폰 (DuPont) 제조)를 수행하여, 실질적으로 화학식 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 로 표시되는 퍼플루오로폴리옥세탄 알콜로 이루어진, 660 g (순도 98 몰%)의 정제된 물질을 수득하였다.

[0274] 정제된 물질 중, 화학식 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥세탄의 함량은 2 몰%이었다.

[0275] 단계 (c): 알릴화 반응:

[0276] 질소 가스 스트림 하에, 교반기, 적하 깔때기, 환류 응축기 및 온도계가 장착된 3.0L 4구 플라스크에 500 g (0.125 몰)의 혼합물 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}/\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3 = 98\text{ 몰\%/}2\text{ 몰\%}$)을 첨가하고, 이어서 300 g의 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠을 교반하면서 첨가하였다. 10 g (0.25 몰)의 나트륨 수화물을 첨가한 후에, 액체 상의 온도를 약 65°C 로 상승시키고, 반응이 이 반응 온도에서 4 시간 동안 진행되도록 하였다. 4 시간 후에, 30 g (0.24 몰)의 알릴 브로마이드를 첨가하였다. 알릴 브로마이드를 첨가한 후에, 반응이 65°C 에서 8 시간 동안 진행되도록 하였다. 반응 후에, 플라스크 내용물을 40°C 이하로 냉각시키고, 200 g의 퍼플루오로헥산을 첨가한 다음, 10 분 동안 교반하였다. 이를 다시 5°C 이하로 냉각시키고, 150 g의 3N-HCl 용액을 적가한 다음, 액체 상을 분리 깔때기를 사용하여 두 개의 (상부 및 하부) 상으로 분리하였으며, 하부 상 (유기 상)을 분리하여 수득하였다. 수득된 유기 상을 3N-HCl 용액/아세톤 (150 g/150 g)으로 3회 세척하였다. 감압 하의 증류에 의해 휘발성 부분을 완전히 제거한 결과, 480 g (수율 96%)의 반응 혼합물을 수득하였다.

[0277] $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{19}\text{F-NMR}$ 분석에 따르면, 수득된 반응 혼합물은 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{22}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{22}\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (비율은 98 몰%/2 몰%)의 혼합물로 나타났다.

[0278] 단계 (d)(1): 트리클로로실란에 의한 실릴화 및 후속하는 알콕실화:

[0279] 자기 교반 막대, 수냉식 환류 응축기, 온도 제어기 및 건조 질소 헤드스페이스 퍼지가 장착된 300 mL 3목 플라스크에, 80.0 g의 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (혼합 비율은 98 몰%/2 몰%, FW 4521 g/몰), 40.0 g의 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 0.24 g의 다우 코닝 (Dow Corning)[®] ETS 900 및 4.06 g의 트리클로로실란을 첨가하였다. 내용물을 60°C 로 가열한 후, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 착체화된 Pt 금속을 80 분에 걸쳐 조금씩 첨가하였다. 내용물을 65°C 에서 추가로 120분 동안 유지시켜 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 의 혼합물을 생성하였다. 잔류하는 트리클로로실란 및 용매를 반응 혼합물로부터 진공 스트리핑한 후에, 10.0 g의 트리메틸오르소포르메이트, 10.0 g의 메탄올 및 20.0 g의 1,3-비스(트리플루오

로메틸)벤젠을 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 60℃로 3 시간 동안 유지시켜 클로로실란의 메톡실화를 촉진하였다. 과량의 반응물을 진공 하에 제거하였다. 4.0 g의 활성 탄소를 첨가하였다. 생성물을 0.5 마이크론 막 상의 셀라이트 필터 에이드 베드 (bed of Celite filter aid)를 통해 여과시켰다. 생성물 혼합물 (X), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (혼합 비율 81 몰%/17 몰%/2 몰%)을 여과물로서 분리하였다. 적외선 및 핵자기 공명 분광 분석 결과, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 및 SiCl 관능기는 완전히 사라졌다.

[0280] 다음 단계 (i) 내지 (iii)은 안과용 렌즈의 방오 처리 및 그에 의해 수득된 렌즈에 관한 것이다.

[0281] (i) 안과용 렌즈의 전처리:

[0282] 양쪽 면에 특허 공보 EP614957의 실시예 3에 따른 폴리실록산 유형의 마모-방지 코팅을 포함하는 CR39.RTM. 기재 안과용 렌즈인 기재 상에 코팅을 하였다. 렌즈를 초음파 세정 용기에서 세척하고, 100℃에서 최소 3 시간 동안 스팀 처리하였다. 이어서 처리될 준비가 되었다. 처리된 렌즈는 둥근 렌즈였다.

[0283] (ii) 렌즈의 제조 (비-반사 및 소수성/소유성 코팅을 갖는 렌즈의 제조):

[0284] 사용된 진공 처리기는 전자총, 이온총 및 주울 (Joule) 효과를 갖는 증발 공급원이 제공된, 레이볼드 옵틱스 (Leybold Optics)의 사이러스 (Syrus) 3 기계였다. 처리된 렌즈를 수용하도록 의도된 환형 개구가 있는 캐러셀 (carrousel) 위에 렌즈의 오목한 쪽이 증발 공급원 및 이온총을 향하도록 놓았다.

[0285] 진공 흡입을 2차 진공에 다다를 때까지 수행하였다.

[0286] 이어서, 전자총을 사용하여 4개의 비반사 광학층, 즉, 높은 지수 (HI), 낮은 지수 (BI), HI, BI: ZrO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 의 연속적인 증발을 수행하였다.

[0287] 최종적으로 상기 수득된 반응 혼합물 (X)의 소수성 및 소유성 코팅층을 증발을 통해 침착시켰다.

[0288] 상기 수득된 주어진 양의 반응 혼합물 (X)를 주울 효과 도가니 (탄탈럼 도가니) 안에 있는, 직경 18 mm의 구리 캡슐 안에 넣었다. 1 내지 5 nm 두께의 소수성 및 소유성 코팅이 증발을 통해 침착되었다.

[0289] 침착된 두께를 석영 모니터를 사용하여 측정하였다.

[0290] 이어서, 봉합물을 다시 가열하고, 처리 챔버를 다시 대기 중으로 꺼냈다.

[0291] 그 다음, 렌즈를 거꾸로 놓아 볼록한 쪽이 처리 영역을 향하도록 하였다. 볼록한 쪽을 오목한 쪽과 동일하게 처리하였다 (상기 단계 (ii)를 재현).

[0292] (iii) 시험 및 측정:

[0293] (iii-1) 내구성 과정 A:

[0294] 화콜 (FACOL)로부터의 "마이크로화이버 (Microfiber) M840S 30 X 40"을 25℃에서 물 속에 1분 동안 침지시킨 다음 대기 중으로 꺼내었다. 이 마이크로화이버를 사용하여 발수 필름을 갖는 플라스틱 렌즈의 표면에 3.5 kg의 로드를 적용하면서 (25℃, 40 내지 60% 습도의 대기 중에서) 전진 및 후진 운동으로 (1 사이클은 1회의 전진 및 1회의 후진 운동에 해당함) 1200회 (즉, 600 사이클), 2400회 (즉, 1200 사이클), 3600회 (즉, 1800 사이클), 4800회 (즉, 2400 사이클) 및 6000회 (즉, 3000 사이클) 기계적으로 러빙하고, 매 600번째 러빙 사이클마다 정적 접촉각을 측정하였다. 기계적 러빙 장치는 7분 내에 600 사이클에 이르도록 설정되었다.

[0295] (iii-2) 내구성 과정 B:

[0296] 화콜 (FACOL)로부터의 "마이크로화이버 M840S 30 X 40"을 25℃에서 물 속에 1분 동안 침지시킨 다음 대기 중으로 꺼내었다. 이 마이크로화이버를 사용하여 발수 필름을 갖는 플라스틱 렌즈의 표면에 3.5 kg의 로드를 적용하면서 (25℃, 40 내지 60% 습도의 대기 중에서) 전진 및 후진 운동으로 (1 사이클은 1회의 전진 및 1회의 후진 운동에 해당함) 2400회 (즉, 1200 사이클), 4800회 (즉, 2400 사이클), 7200회 (즉, 3600 사이클), 9600회 (즉, 4800 사이클) 및 12000회 (즉, 6000 사이클) 기계적으로 러빙하고, 매 1200번째 러빙 사이클마다 정적 접촉각을 측정하였다. 기계적 러빙 장치는 14분 내에 1200 사이클에 이르도록 설정되었다.

[0297] (iii-3) 물에 대한 정적 접촉각:

[0298] 접촉각 측정기 (DSA 100, 크루스 어드밴싱 서피스 사이언스 (KRUSS Advancing Surface Science) 제조)를 사용하여, 4 μ l 부피의 물의 액적을 렌즈의 볼록한 쪽의 최상부에 25℃에서 바늘을 사용하여 침적시켰다. 액적과 표면 사이의 각을 "물에 대한 정적 접촉각"으로 정의한다. 이 각을 DSA 100의 "액적형 분석" 소프트웨어를 사용하여 측정하였다. 이 기술 및 이 장치를 사용할 때, 측정에 관한 불확실도는 $\pm 1.3^\circ$ 이다.

[0299] 실시예 2

[0300] 상기한 방법에 따라 시험을 실시하였다. 3개의 렌즈를 상기한 내구성 시험 과정 A를 이용하여 시험하고, 각 렌즈에 대하여 각 단계에서 3회의 접촉각 측정을 수행하였다. 표 1은 3개의 렌즈에 대해 행해진 3회의 측정 값을 사용하여 계산된 평균 값을 나타낸다.

표 1

| (내구성 과정 A, 생성물 혼합물 X 사용) | | | | | | |
|------------------------------------|--------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 사이클의 수 | 사이클 없음 | 600 사이클 3.5 kg | 1200 사이클 3.5 kg | 1800 사이클 3.5 kg | 2400 사이클 3.5 kg | 3000 사이클 3.5 kg |
| 정적 접촉각($^\circ$) 3개 렌즈에 대한 평균 | 120° | 112° | 112° | 112° | 112° | 113° |

[0301]

[0302] 주석: "3.5 kg"이란 각 사이클마다 적용된 로드를 의미한다.

[0303] 실시예는 600 사이클 후에 방오 코팅이 약간 손상된 것을 나타내지만, 코팅의 내구성은 매우 높은 것으로 입증되었다. 실제로, 접촉각은 1200에서 3000 사이클에 이르기까지 안정적이었으며, 높은 수준에서 유지되었다.

[0304] 비교 실시예 1

[0305] 생성물 혼합물 (XX)을 실시예 1과 유사한 방법에 따라 수득하였으며, 단, 단계 (b)를 수행하지 않고, 단계 (b)로부터 수득된 정제된 물질 대신에 단계 (a)로부터 수득된 반응 혼합물을 단계 (c)에 사용하였으며, 여기서 수득된 반응 혼합물을 단계 (d)에 사용하였으나, 다우 코닝[®] ETS 900은 첨가하지 않았다.

[0306] 생성물 혼합물 (XX) 중, 실란 관능성 퍼플루오로폴리에테르의 함량은 28 몰%, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{22}\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 함량은 30 몰%, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{22}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 함량은 42 몰%였다.

[0307] 실시예 3

[0308] 실시예 1과 유사한 방법으로 생성물 혼합물 (XXX)을 수득하였다. 생성물 혼합물 (XXX)은 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (혼합 비율 77 몰%/21 몰%/2 몰%)을 함유하였다.

[0309] 표면-처리된 렌즈를 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하였으며, 단, 비교 실시예 1로부터의 반응 혼합물 (XX) 또는 실시예 3으로부터의 반응 혼합물 (XXX)을 사용하였다. 내구성 과정 B를 사용하여 처리를 비교하였다. 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2

| (내구성 과정 B) | | | | | | |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 사이클의 수 | 사이클 없음 | 1200 사이클 3.5kg | 2400 사이클 3.5kg | 3600 사이클 3.5kg | 4800 사이클 3.5kg | 6000 사이클 3.5kg |
| 정적 접촉각 (°) 3개 렌즈에 대한 평균 | 생성물 혼합물 (XXX) | 119° | 120° | 106° | 105° | 104° |
| | 비교 실시예 1 생성물 혼합물 (XX) | 104° | 100° | 98° | 97° | 94° |

[0310]

[0311] 주석: "3.5 kg"이란 각 사이클마다 적용된 로드를 의미한다.

[0312] 표 2에서, 생성물 혼합물 (XXX)을 사용한 실시예 2 및 비교 실시예 1 (생성물 혼합물 (XX))의 결과를 비교하면, 정제 단계 (b)가 표면 에너지를 감소시키고 방오층의 내구성을 증가시키는 데 크게 기여한다는 것이 이해된다.

[0313] 실시예 4

[0314] 실시예 1의 방법과 유사한 방법에 따라, 반응 혼합물 (YY)를 수득하였으며, 단, 단계 (d)(1)에서의 알콕실화 반응을 다음과 같이 아미노화 반응으로 대체하였다.

[0315] 단계 (d)(1): 트리클로로실란에 의한 실릴화 및 후속되는 아미노화

[0316] 자기 교반 막대, 수냉식 환류 응축기, 온도 제어기 및 건조 질소 헤드스페이스 퍼지가 장착된 100 mL 3목 플라스크에 36.78 g의 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (혼합 비율은 98 몰%/2 몰%, FW 4070 g/몰), 18.91 g의 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 0.0879 g의 다우 코닝® ETS 900 및 7.72 g의 트리클로로실란을 첨가하였다. 내용물을 60℃로 가열한 후, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 착체화된 Pt 금속을 3.25 시간에 걸쳐 조금씩 첨가하였다. 내용물을 60℃에서 추가로 30분 동안 유지시켜 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 의 혼합물을 생성하였다. 잔류하는 트리클로로실란 및 용매를 반응 혼합물로부터 진공 스트리핑하였다.

[0317] 혼합물을 자기 교반 막대, 드라이 아이스(CO_2) 냉각 환류 응축기, 온도계 및 건조 질소 헤드스페이스 퍼지가 장착된 250 mL 3목 플라스크에 87.04 g의 퍼플루오로헥산과 함께 옮긴 후, 37 g의 무수 디메틸아민 중에서 응축시켜 반응 혼합물을 7℃로 냉각시켰다. 드라이 아이스를 증발시키고, 내용물을 밤새 실온으로 가온하여 과량의 디메틸아민을 퍼징하였다. 0.33 g의 활성 탄소를 첨가하였다. 생성물을 5 마이크론 막 상에서 셀라이트 필터에이드 베드를 통해 여과시켰다. 생성물 혼합물 (YY), 즉, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ (혼합 비율 85 몰%/2 몰%/13 몰%)을 여과물로서 분리하였다. 적외선 및 핵자기 공명 분광분석 결과, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 및 SiCl 관능기가 완전히 사라졌다.

[0318] 실시예 5

[0319] 실시예 1의 방법에 따라 합성을 되풀이하였으며, 단, 단계 (d)의 히드로실릴화를 트리메톡시실란에 의해 완결지어 추가의 단계에서 메톡실화하여야 하는 것을 피하였다.

[0320] 자기 교반 막대, 수냉식 환류 응축기, 온도 제어기 및 건조 질소 헤드스페이스 퍼지가 장착된 100 mL 3목 플라스크에, 20.5 g의 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (혼합 비율은 98 몰%/2 몰%, FW 4521 g/몰), 10.0 g의 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 0.06 g의 다우 코닝® ETS 900 및 1.94

g의 트리메톡시실란을 첨가하였다. 내용물을 60℃로 가열한 후, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 착체화된 Pt 금속을 0.5시간에 걸쳐 조금씩 첨가하였다. 내용물을 60℃에서 추가로 50분 동안 유지시켜 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 의 혼합물을 생성하였다. 잔류하는 트리메톡시실란 및 용매를 반응 혼합물로부터 진공 스트리핑 한 후, 1.1 g의 활성 탄소를 첨가하였다. 생성물을 0.5 마이크론 막 상에서 셀라이트 필터 에이 드 베드를 통해 여과시켰다. 생성물 혼합물 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (혼합 비율 81 몰%/17 몰%/2 몰%)을 여과물로서 분리하였다. 적외선 및 핵자기 공명 분광분석 결과 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 관능기가 완전히 사라졌다.

[0321] 표면-처리된 렌즈를 실시예 2와 동일한 방법에 따라 제조하였으며, 단, 실시예 4로부터의 반응 혼합물 (YY)을 사용하였다. 3개의 렌즈를 상기한 내구성 과정 B를 이용하여 시험하였으며, 각 렌즈에 대해 각 단계에서 3회의 정적 접촉각 측정을 수행하였다. 표 3은 3개의 렌즈에 대해 행해진 3회 측정 값을 사용하여 계산된 평균 값을 나타낸다.

표 3

| (내구성 과정 B) | | | | | | |
|---------------------------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 사이클의 수 | 사이클 없음 | 1200 사이클 3.5 kg | 2400 사이클 3.5 kg | 3600 사이클 3.5 kg | 4800 사이클 3.5 kg | 6000 사이클 3.5 kg |
| 정적 접촉각(°) 3개 렌즈에 대한 평균 | 120° | 114° | 112° | 112° | 109° | 109° |

[0322]

[0323] 주석: "3.5 kg"이란 각 사이클마다 적용된 로드를 의미한다.

[0324] 표 3의 결과는 코팅의 내구성이 매우 높음을 입증한다. 실제로, 접촉각은 1200에서 6000 사이클에 이르기까지 안정적이었으며, 매우 높은 수준으로 유지되었다.

[0325] 더욱이, 본 발명의 광학 소자 또는 반사방지 광학 부재를 편향 플레이트와 같은 광학 기능성 부재에 결합시켜 수득한 광학적으로 기능성인 부재는 그의 표면 상에 형성된 상기 언급한 우수한 기능성 및 높은 내구성을 갖는 처리된 층을 가지며, 따라서, 예컨대, 각종 디스플레이 (액정 디스플레이, CRT 디스플레이, 프로젝션 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, EL 디스플레이 등)의 디스플레이 스크린의 전면 패널에 결합될 때 본 발명의 높은 화상 인식을 갖는 디스플레이 소자를 제공한다.

[0326] 더욱이, 본 발명의 표면 처리 조성물을 사용하여 재료 표면 상에 형성된 처리된 층은 극히 얇으며, 따라서 매우 정교한 가공성 및 우수한 미세가공 특성을 갖는다.

[0327] <산업상 이용가능성>

[0328] 본 발명에 의해 수득된 표면 처리 조성물은 각종 베이스 재료, 특히 투과성을 요하는 광학 재료의 표면에 방오 특성을 제공하기 위한 표면 처리제로서 사용하기에 적절할 수 있다.