



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0040786
(43) 공개일자 2020년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 1/00 (2020.01) B05D 1/36 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/02 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) C09D 7/63 (2018.01)
C09D 7/80 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 1/00 (2013.01)
B05D 1/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7005935
(22) 출원일자(국제) 2018년06월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/022414
(87) 국제공개번호 WO 2019/035271
국제공개일자 2019년02월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-157533 2017년08월17일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
(72) 발명자
야마네 유지
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내
카타야마 리사
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 발수 부재 및 발수 부재의 제조 방법

(57) 요약

기재의 외표면 상에 실리카 나노 입자와 용제를 포함하는 분산액을 습식 도포하는 공정과, 이 분산액으로부터 이 용제를 건조 제거하는 공정과, 이 용제를 건조 제거하여 형성한 실리카층의 외표면 상에 함불소 유기 규소 화합물과 용제를 포함하는 용액을 습식 도포하는 공정과, 이 용액으로부터 이 용제를 건조 제거하여 함불소 유기 규소 화합물을 경화하는 공정을 가지는 방법 등에 의해 얻어지는, 각종 기재의 외표면 상에, 실리카 나노 입자를 주성분으로 하는 특정 두께의 실리카층을 마련한 후에, 이 실리카층의 외표면 상에, 함불소 유기 규소 화합물의 경화물을 주성분으로 하는 특정 두께의 발수발유층을 마련한 발수 부재는, 내마모성이 우수한 발수발유 피막을 안정적이고 간편하게 각종 기재에 부여할 수 있다.

(52) CPC특허분류

B05D 7/24 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)
C08K 5/02 (2013.01)
C08K 5/54 (2013.01)
C09D 5/16 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C09D 7/80 (2018.01)
C08K 2003/2231 (2013.01)

(72) 발명자

사코 류스케

일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내

마츠다 타카시

일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

기재의 외표면 상에, 실리카 나노 입자를 50질량% 이상 함유하는 막 두께 1nm~5μm의 실리카층을 가지고, 또한 이 실리카층의 외표면 상에 함불소 유기 규소 화합물의 경화물을 주성분으로 하는 막 두께 0.5~30nm의 발수발유층을 가지는 발수 부재.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 함불소 유기 규소 화합물이 가수분해성 기를 적어도 1개 가지는 플루오로옥시알킬렌기 함유 유기 규소 화합물인 것을 특징으로 하는 발수 부재.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 함불소 유기 규소 화합물이 하기 일반식(1), (2), (3), (4) 및 (5)으로 표시되는 불소 함유 가수분해성 유기 규소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 발수 부재.



[식 중, Rf는

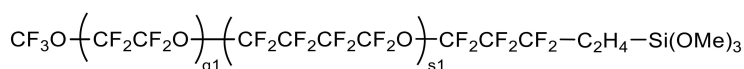
$-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ 이며, p, q, r, s, t는 각각 독립적으로 0~200의 정수이며, 또한 $p+q+r+s+t=3\sim500$ 이며, 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 되고, d는 독립적으로 0~8의 정수이며, 이 단위는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다. A는 불소 원자, 수소 원자, 또는 말단이 $-CF_3$ 기, $-CF_2H$ 기 혹은 $-CH_2F$ 기인 1가의 불소 함유기이며, Z, Z'는 독립적으로 단결합, 또는 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 인 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되고, 불소 치환되어 있어도 되는 2~8가의 유기기이며, W는 말단에 가수분해성 기를 가지는 1가의 유기기이다. α, β는 각각 독립적으로 1~7의 정수이며, 또한 $\alpha+\beta=2\sim8$ 이다. γ는 2~8의 정수이다.]

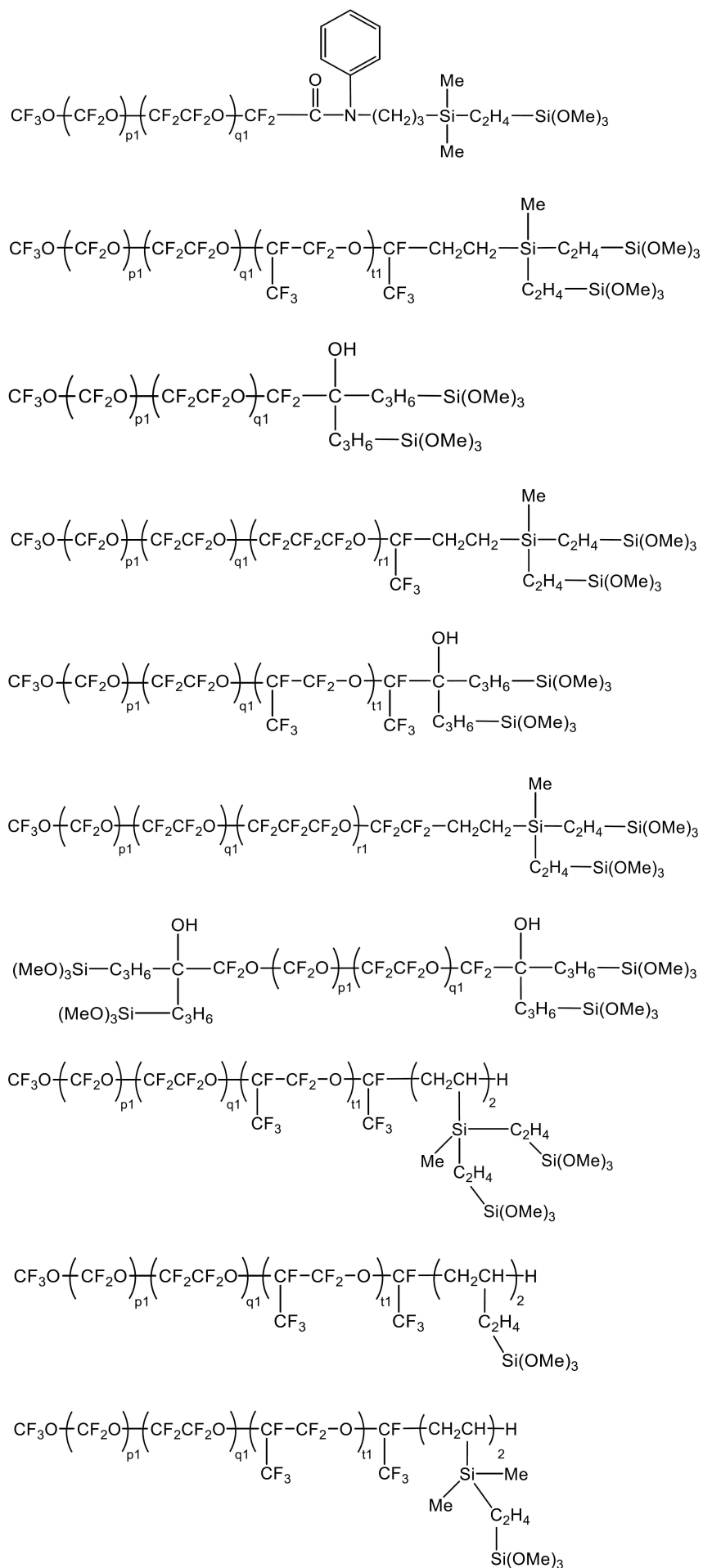


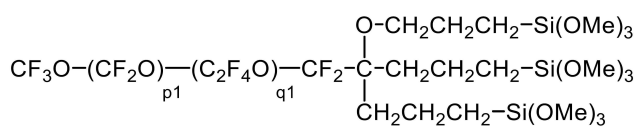
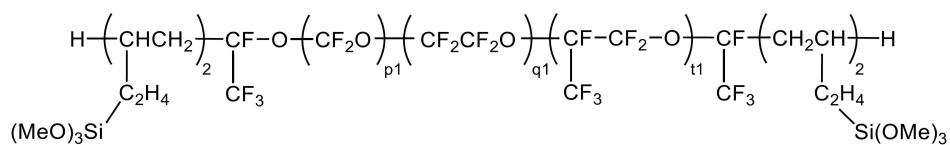
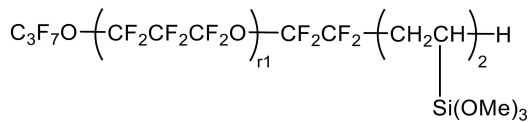
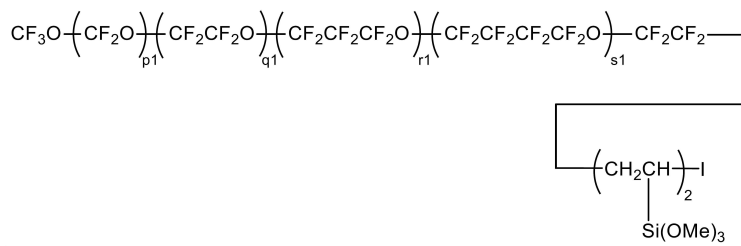
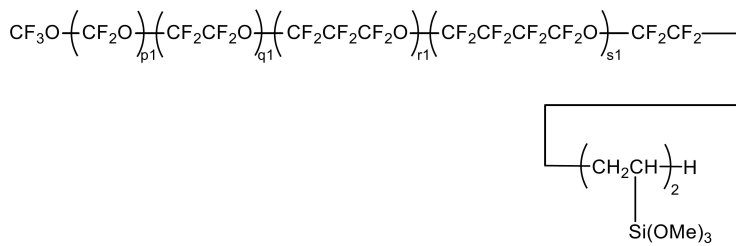
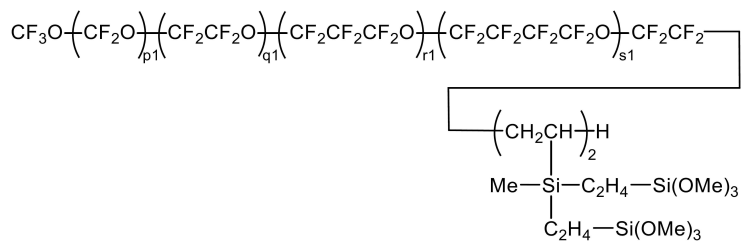
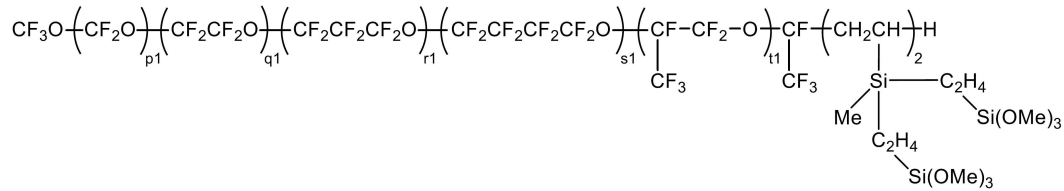
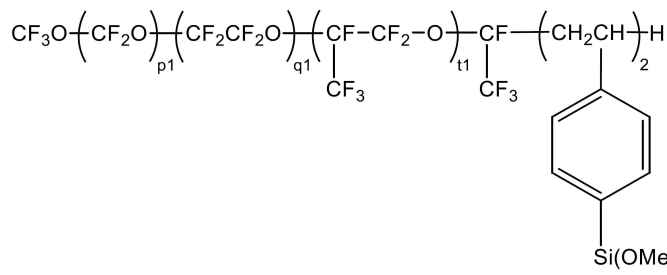
(식 중, Rf, A기는 상기와 동일하며, Q는 단결합 또는 2가의 유기기이며, δ는 1~10의 정수이며, Y는 가수분해성 기를 가지는 2가의 유기기이며, B는 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 할로젠 원자이다.)

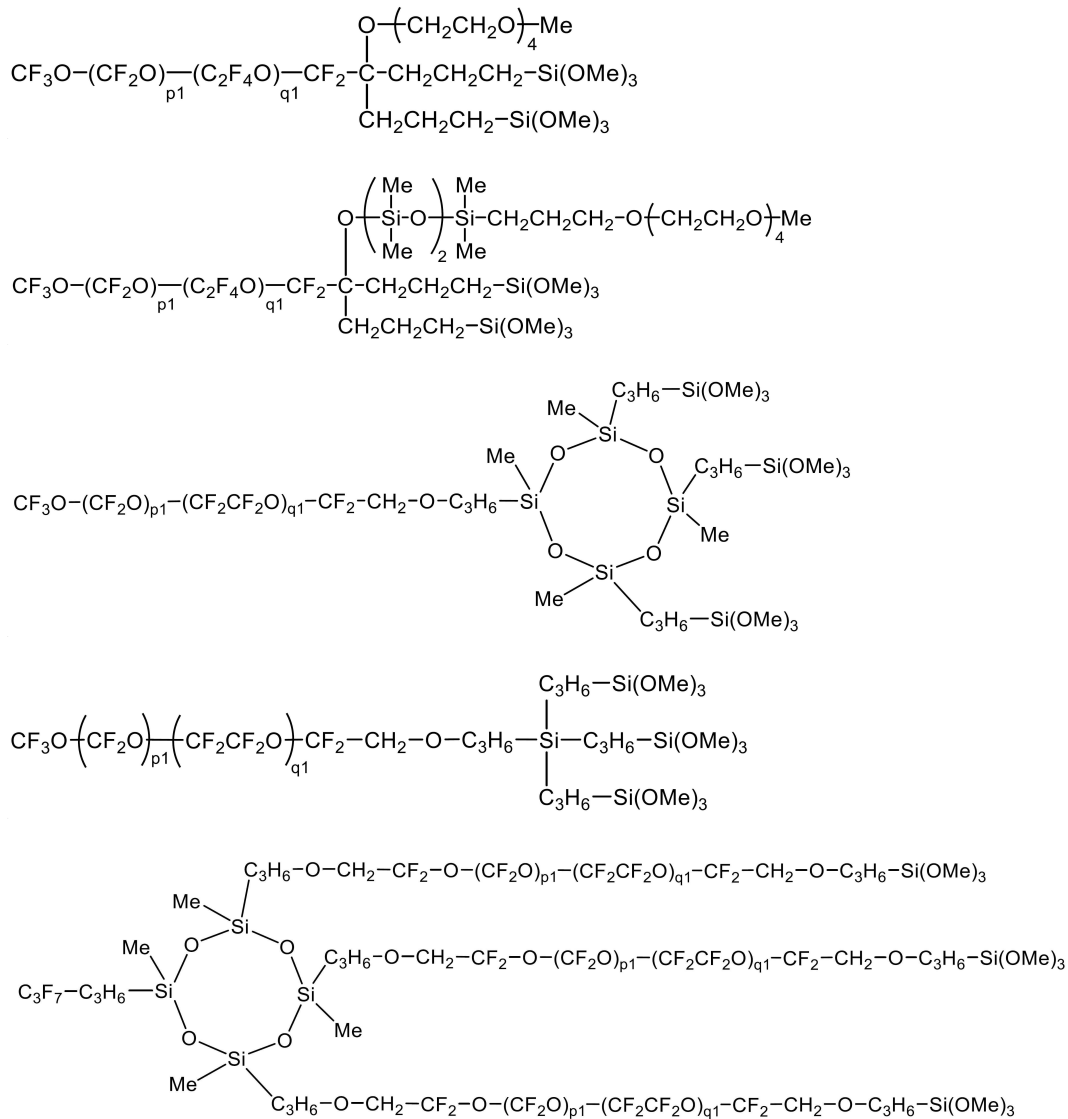
청구항 4

제 3 항에 있어서, 식(1)~(5)으로 표시되는 불소 함유 가수분해성 유기 규소 화합물이 하기에 나타내는 것인 것을 특징으로 하는 발수 부재.









(식 중, Me는 메틸기이며, p1, q1, r1, s1, t1은 각각 독립적으로 1~200의 정수이며, 또한 p1, q1, r1, s1, t1의 합계는 3~500이며, 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 된다.)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카 나노 입자의 평균 입경이 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 발수 부재.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카 나노 입자를 50질량% 이상 함유하는 실리카층에, 평균 입경이 30nm 이하의 산화티탄 나노 입자, 백금 나노 입자 및 산화주석 나노 입자로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 0.1~50질량% 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 발수 부재.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 기재가 금속 산화물, 금속, 수지, 세라믹, 석영, 유리, 사파이어 또는 다이아몬드인 것을 특징으로 하는 발수 부재.

청구항 8

기재의 외표면 상에 실리카 나노 입자와 용제를 포함하는 분산액을 습식 도포하는 공정과, 이 분산액으로부터 이 용제를 건조 제거하는 공정과, 이 용제를 건조 제거하여 형성한 실리카층의 외표면 상에 함불소 유기 규소

화합물과 용제를 포함하는 용액을 습식 도포하는 공정과, 이 용액으로부터 이 용제를 건조 제거하여 함불소 유기 규소 화합물을 경화하는 공정을 포함하는 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 발수발유층을 가지는 발수 부재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발수 부재 및 발수 부재의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 기재와 발수발유층 사이에 실리카 나노 입자를 주성분으로 하는 실리카층을 마련한 발수 부재 및 이 발수 부재의 제조 방법에 관한 것이다.

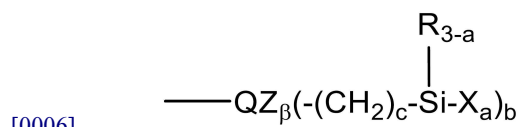
배경 기술

[0002] 최근, 외관이나 시인성을 좋게 하기 위해서, 오염물이 붙기 어렵게 하는 기술이나, 오염물을 제거하기 쉽게 하는 기술의 요구가 해마다 높아지고 있고, 특히 안경 렌즈, 스마트폰, 웨어러블 단말, 카 내비게이션, 전자 기기의 케이싱, 키친대나 수송 기기의 바디의 표면은 피지나 기름 오염물이 부착되기 쉽기 때문에, 발수발유층을 마련하는 것이 요망되고 있다. 그러나 발수발유제로서 사용되고 있는 불소기를 가지는 화합물은 그 표면 자유 에너지가 매우 작고, 각종 기재에 대한 비점착성, 비밀착성을 가지기 때문에, 발수발유제를 기재에 직접 밀착시키는 것은 어렵다.

[0003] 이와 같은 문제를 해결하기 위해서, 유리 등의 기재 표면을 발수발유 처리할 수 있는 처리체로서, 예를 들면 일본 특개 2011-116947호 공보(특허문헌 1)에서는, 하기 평균 조성식으로 표시되는 플루오로옥시알킬렌기 함유 폴리머 조성물이 개시되어 있다.

[0004] $A-Rf^1-B$

[0005] (식 중 Rf^1 은 $-C_6F_{2d}O-$ (d는 1~6의 정수이며, 반복 단위마다 상이해도 된다)의 반복 단위 5~100개를 포함하는 2가의 직쇄형 플루오로옥시알킬렌기, A 및 B는 서로 독립적으로 Rf^2 기 또는 하기 식



[0007] 으로 표시되는 기로부터 선택되는 기이며, Rf^2 는 F, H, 말단이 $-CF_3$ 기 또는 $-CF_2H$ 기인 1가의 불소 함유기이며, Q는 2가의 유기기이며, Z는 실록산 결합을 가지는 2~7가의 오르가노폴리실록산 잔기이며, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 페닐기이며, X는 가수분해성 기이며, a는 2 또는 3, b는 1~6, c는 1~5의 정수이며, β 는 0 또는 1의 정수)

[0008] 그러나 특허문헌 1에서 제안되어 있는 처리체는 유리 등으로 대표되는 표면에 실란올기(규소 원자에 결합한 수산기)가 많이 존재하는 기판의 표면 상에서는 비교적 우수한 내구성능을 나타내지만, 금속, 금속 산화물이나 수지 등의 표면에 대해서는 우수한 밀착성을 얻는 것은 어렵다.

[0009] 밀착성을 향상시키는 방법으로서, 건식법(증착법이나 스퍼터법)으로 SiO_2 층을 프라이머층으로서 마련하는 방법이 개시되어 있다(국제공개 제2014/097388호:특허문헌 2). 이 방법을 사용하면, 내구성이 우수한 발수발유층을 형성할 수 있는 것이 나타나 있는데, 진공중에서 처리를 행할 필요가 있는 것, 대형 기판을 도공하기 위해서는 대규모의 장치가 필요한 것으로부터, 생산성, 생산 비용의 점에서 응용 범위가 한정되어 있다.

[0010] 한편, 습식법으로 프라이머층을 마련할 수 있는 폴리실라잔 용액이 개시되어 있다(국제공개 제2010/038648호:특허문헌 3). 폴리실라잔 용액을 기재 표면에 도포 후, 이 폴리실라잔 용액이 수분과 반응하여 실리카 유리로 전화하는 것을 이용하고 있다. 이 방법은 진공 프로세스를 사용하지 않는다는 점에서 건식법보다 우수하지만, 발수발유층의 밀착성을 안정시키기 위해서는 장시간의 고온 가열이나 가습이 필요하기 때문에, 생산성, 비용의 면에서 문제가 있고, 응용할 수 있는 기재도 한정된다는 문제점이 있다.

[0011] 또한 본 발명에 관련된 종래 기술로서 상기 서술한 문헌과 함께 하기 문헌을 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특개 2011-116947호 공보
 (특허문헌 0002) 국제공개 제2014/097388호
 (특허문헌 0003) 국제공개 제2010/038648호
 (특허문헌 0004) 일본 특개 2007-197425호 공보
 (특허문헌 0005) 일본 특개 2007-297589호 공보
 (특허문헌 0006) 일본 특개 2007-297543호 공보
 (특허문헌 0007) 일본 특개 2008-088412호 공보
 (특허문헌 0008) 일본 특개 2008-144144호 공보
 (특허문헌 0009) 일본 특개 2010-031184호 공보
 (특허문헌 0010) 일본 특개 2010-047516호 공보
 (특허문헌 0011) 일본 특개 2011-178835호 공보
 (특허문헌 0012) 일본 특개 2014-084405호 공보
 (특허문헌 0013) 일본 특개 2014-105235호 공보
 (특허문헌 0014) 일본 특개 2013-253228호 공보
 (특허문헌 0015) 일본 특개 2014-218639호 공보
 (특허문헌 0016) 국제공개 제2013/121984호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 내마모성이 우수한 발수 부재, 및 각종 기재의 외표면 상에 내마모성이 우수한 발수발유층을 습식법으로 형성하는 발수 부재의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

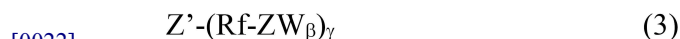
- [0014] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 기재의 외표면 상에 실리카 나노 입자와 용제를 포함하는 분산액을 습식 도포하는 공정과, 이 분산액으로부터 이 용제를 건조 제거하는 공정과, 이 용제를 건조 제거하여 형성한 실리카층의 외표면 상에 함불소 유기 규소 화합물과 용제를 포함하는 용액을 습식 도포하는 공정과, 이 용액으로부터 이 용제를 건조 제거하여 함불소 유기 규소 화합물을 경화하는 공정을 가지는 방법 등에 의해 얻어지는, 각종 기재의 외표면 상에, 실리카 나노 입자를 주성분으로 하는 특정 두께의 실리카층을 마련한 후에, 이 실리카층의 외표면 상에, 또한 함불소 유기 규소 화합물의 경화물을 주성분으로 하는 특정 두께의 발수발유층을 마련한 발수 부재는, 내마모성이 우수한 발수발유 피막을 안정적이고 간편하게 각종 기재에 부여할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 이루기에 이르렀다.
- [0015] 즉 본 발명은 하기의 발수 부재 및 발수 부재의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] [1]
- [0017] 기재의 외표면 상에, 실리카 나노 입자를 50질량% 이상 함유하는 막 두께 1nm~5 μ m의 실리카층을 가지고, 또한 이 실리카층의 외표면 상에 함불소 유기 규소 화합물의 경화물을 주성분으로 하는 막 두께 0.5~30nm의 발수발유층을 가지는 발수 부재.

[0018] [2]

[0019] 함불소 유기 규소 화합물이 가수분해성 기를 적어도 1개 가지는 플루오로옥시알킬렌기 함유 유기 규소 화합물인 [1] 에 기재된 발수 부재.

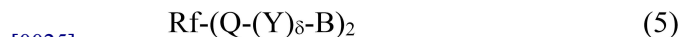
[0020] [3]

[0021] 함불소 유기 규소 화합물이 하기 일반식(1), (2), (3), (4) 및 (5)으로 표시되는 불소 함유 가수분해성 유기 규소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인 [1] 또는 [2] 에 기재된 발수 부재.



[0023] [식 중, Rf는

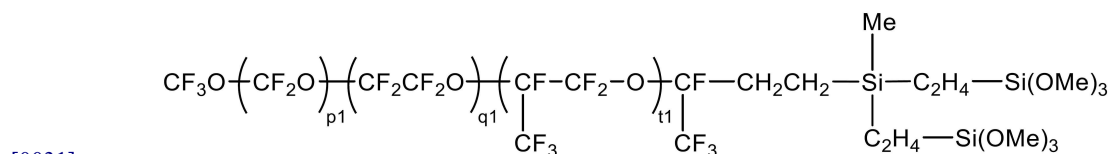
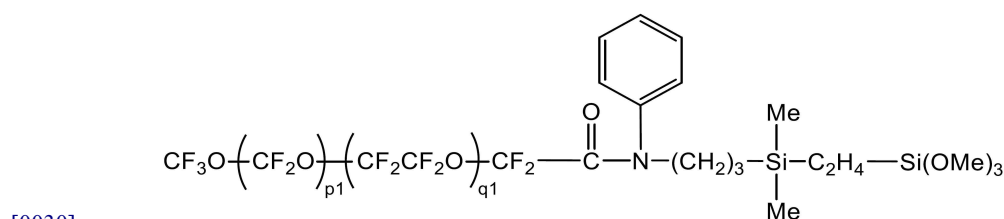
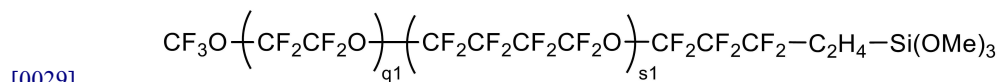
[0024] $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ 이며, p, q, r, s, t는 각각 독립적으로 0~200의 정수이며, 또한 $p+q+r+s+t=3\sim500$ 이며, 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 되고, d는 독립적으로 0~8의 정수이며, 이 단위는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다. A는 불소 원자, 수소 원자, 또는 말단이 $-CF_3$ 기, $-CF_2H$ 기 혹은 $-CH_2F$ 기인 1가의 불소 함유기이며, Z, Z'는 독립적으로 단결합, 또는 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 인 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되고, 불소 치환되어 있어도 되는 2~8가의 유기기이며, W는 말단에 가수분해성 기를 가지는 1가의 유기기이다. α, β 는 각각 독립적으로 1~7의 정수이며, 또한 $\alpha+\beta=2\sim8$ 이다. γ 는 2~8의 정수이다.]

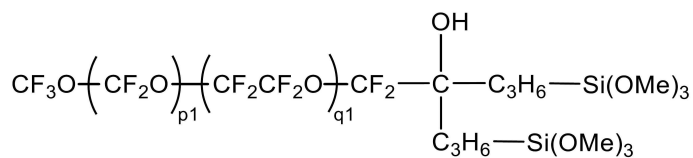


[0026] (식 중, Rf, A기는 상기와 동일하며, Q는 단결합 또는 2가의 유기기이며, δ 는 1~10의 정수이며, Y는 가수분해성 기를 가지는 2가의 유기기이며, B는 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 할로젠 원자이다.)

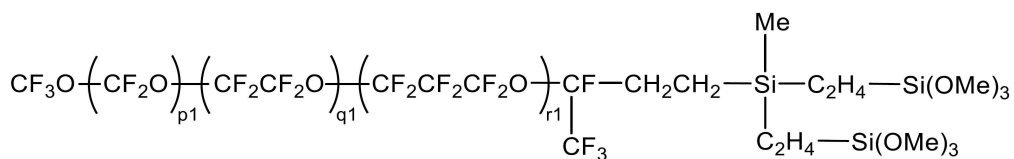
[0027] [4]

[0028] 식(1)~(5)으로 표시되는 불소 함유 가수분해성 유기 규소 화합물이 하기에 나타내는 것인 [3] 에 기재된 발수 부재.

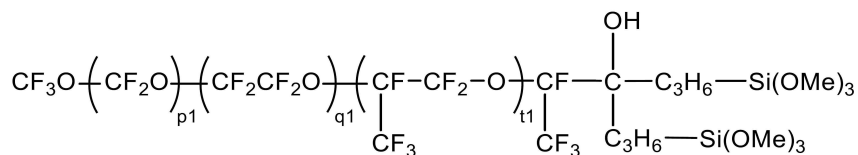




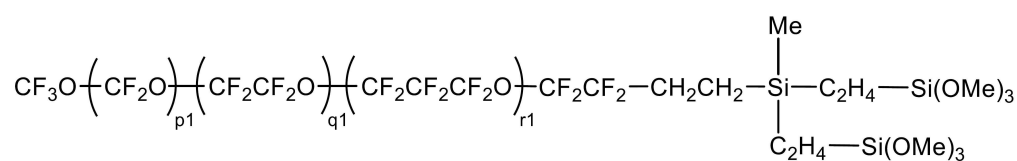
[0032]



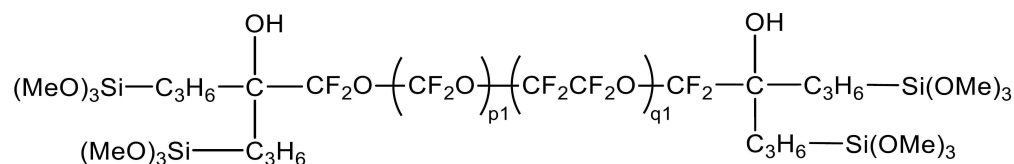
[0033]



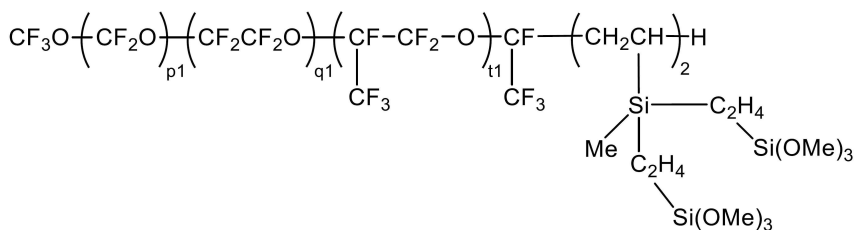
[0034]



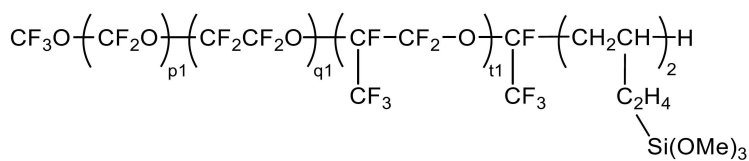
[0035]



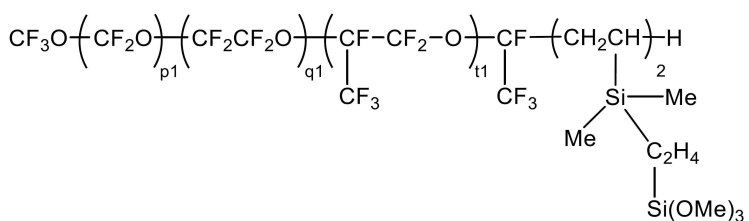
[0036]



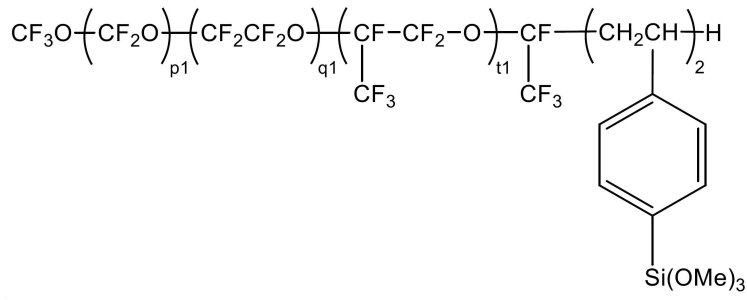
[0037]



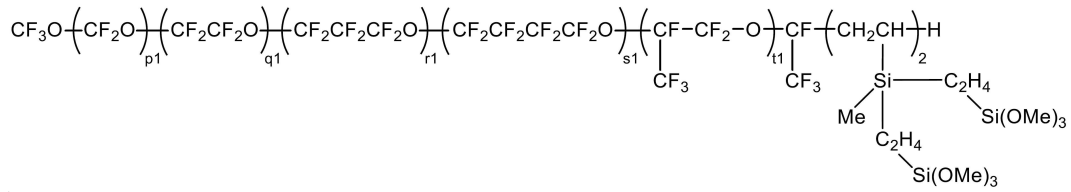
[0038]



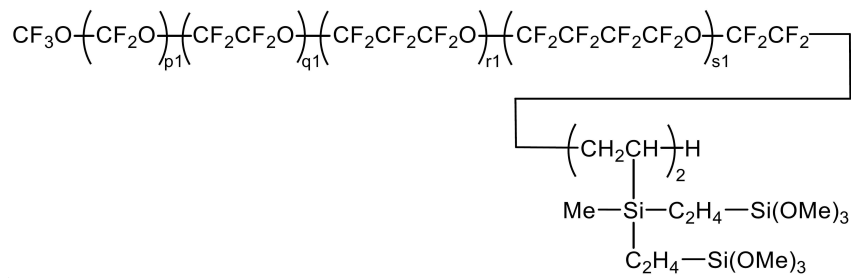
[0039]



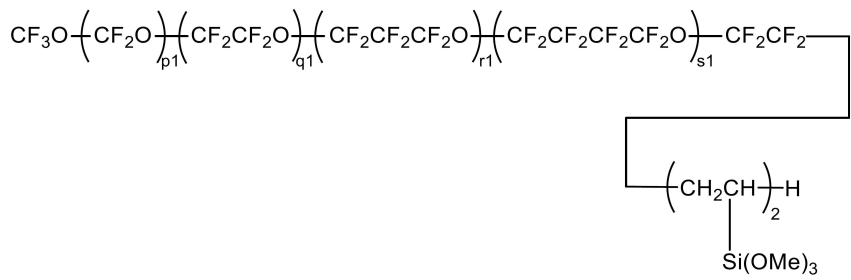
[0040]



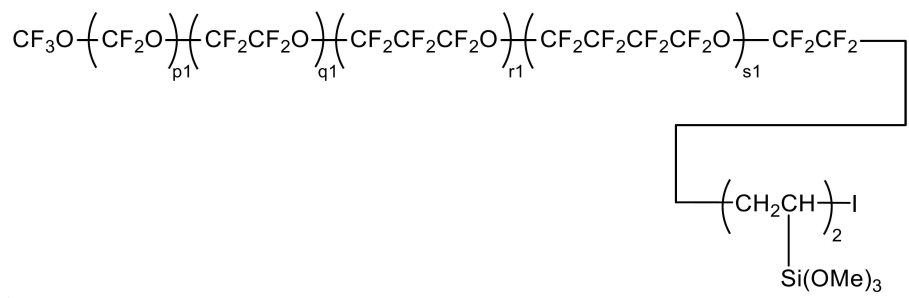
[0041]



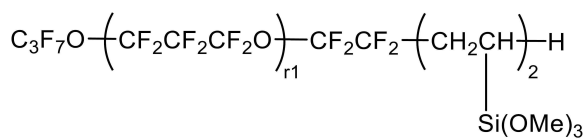
[0042]



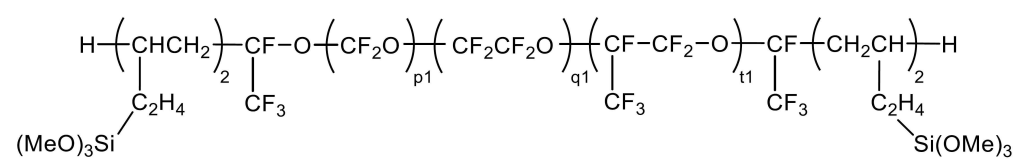
[0043]



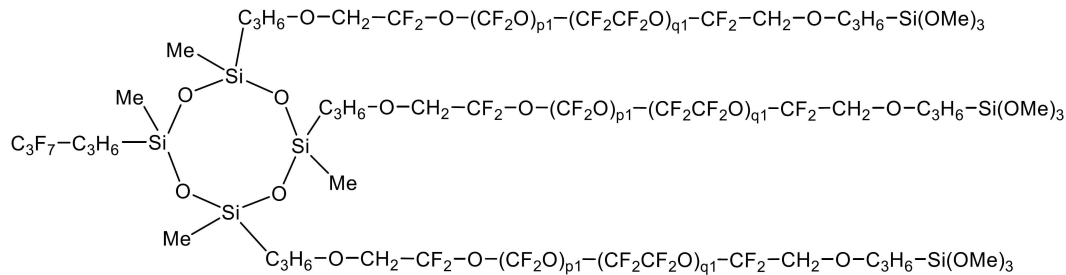
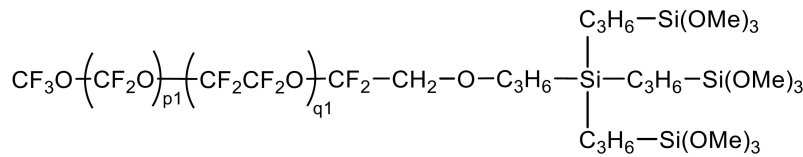
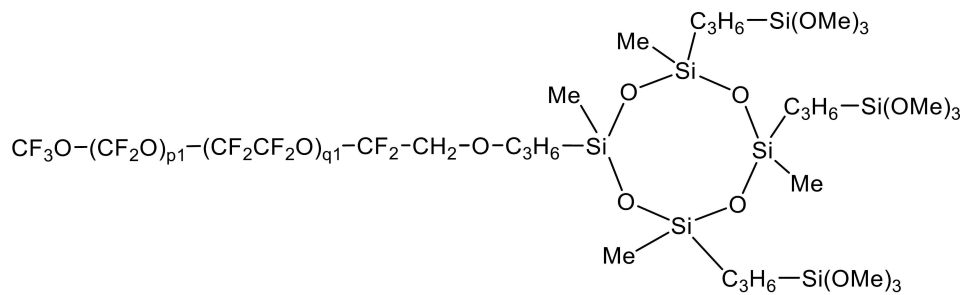
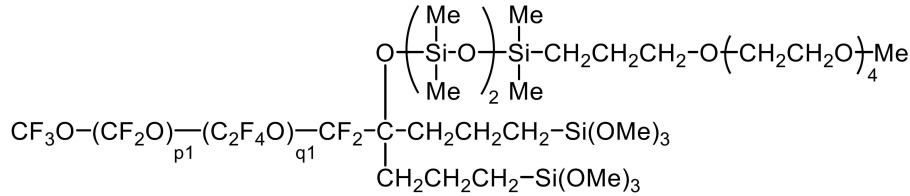
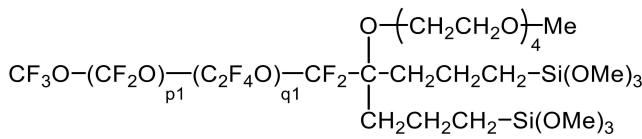
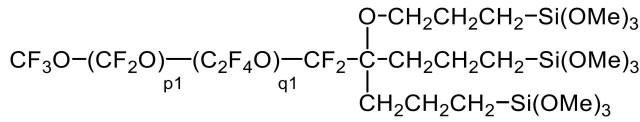
[0044]



[0045]



[0046]



(식 중, Me는 메틸기이며, p1, q1, r1, s1, t1은 각각 독립적으로 1~200의 정수이며, 또한 p1, q1, r1, s1, t1의 합계는 3~500이며, 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 된다.)

[5]

실리카 나노 입자의 평균 입경이 30nm 이하인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 발수 부재.

[6]

실리카 나노 입자를 50질량% 이상 함유하는 실리카층에, 평균 입경이 30nm 이하의 산화티탄 나노 입자, 백금 나노 입자 및 산화주석 나노 입자로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 0.1~50질량% 포함하는 것인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 발수 부재.

[7]

기재가 금속 산화물, 금속, 수지, 세라믹, 석영, 유리, 사파이어 또는 다이아몬드인 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 발수 부재.

[0060] [8]

[0061] 기재의 외표면 상에 실리카 나노 입자와 용제를 포함하는 분산액을 습식 도포하는 공정과, 이 분산액으로부터 이 용제를 건조 제거하는 공정과, 이 용제를 건조 제거하여 형성한 실리카층의 외표면 상에 함불소 유기 규소 화합물과 용제를 포함하는 용액을 습식 도포하는 공정과, 이 용액으로부터 이 용제를 건조 제거하여 함불소 유기 규소 화합물을 경화하는 공정을 포함하는 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 발수발유층을 가지는 발수 부재의 제조 방법.

발명의 효과

[0062] 본 발명에 의하면, 발수발유성이 우수한 방오층 표면이 강고하게 밀착된 발수 부재를 형성할 수 있다. 이 발수 부재의 제조 방법은 진공 프로세스나 고온의 가열 프로세스를 필수로 하지 않고, 습식(스프레이, 디핑, 솔칠, 스핀) 프로세스로 형성할 수 있으며, 다양한 용도에 적용할 수 있다. 예를 들면 표면에 방오성을 가지는 물품, 특히 전자 기기의 케이싱, 웨어러블 단말, 키친 용품 및 세너터리 용품, 수송용 기기의 바디, 터치 패널 디스플레이 등에 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0064] 이하, 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0065] 본 발명은 각종 기재의 외표면 상에, 실리카 나노 입자와 용제를 포함하는 분산액(나노 실리카 분산제)을 습식 도포한 후, 이 분산액으로부터 이 용제를 건조 제거하여 각종 기재의 외표면 상에 실리카층을 형성하고, 이 실리카층의 외표면 상에 또한 함불소 유기 규소 화합물과 용제를 포함하는 용액(방오 코팅제)을 습식 도포한 후에, 이 용액으로부터 이 용제를 건조 제거함과 아울러 함불소 유기 규소 화합물을 경화하여 이 실리카층의 외표면 상에 발수발유층을 형성하는 방법 등에 의해, 각종 기재의 외표면 상에, 실리카 나노 입자를 50질량% 이상 함유하는 막 두께 1nm~5 μ m의 실리카층을 가지고, 또한 이 실리카층의 외표면 상에 함불소 유기 규소 화합물의 경화물을 주성분으로 하는 막 두께 0.5~30nm의 발수발유층을 가지는 발수 부재를 제공하는 것이다.

[0066] 본 발명에서 적용되는 기재로서는 특별히 제한되지 않지만, 금속 산화물, 금속, 수지, 세라믹, 석영, 유리, 사파이어, 다이아몬드가 특히 적합하다.

[0067] 여기서, 금속 산화물로서는 SiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ITO, In₂O₃, SnO₂, ZrO₂, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₄O₇, Ti₃O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Y₂O₃, WO₃, HfO₂, La₂Ti₂O₇ 등을 들 수 있다.

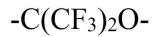
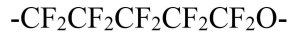
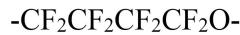
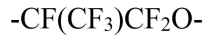
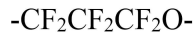
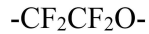
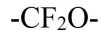
[0068] 또 금속으로서에는 마그네슘, 마그네슘 합금, 티탄, 티탄 합금, 크롬, 철, 니켈, 코발트, 구리, 아연, 이트륨, 지르코늄, 니오브, 폴리브덴, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 텅스텐, 백금, 금, 스테인레스, 알루미늄, 알루미늄 합금, 듀랄루민, 하스테로이 등을 들 수 있다.

[0069] 또한 수지로서는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 들 수 있고, 구체적으로는 다음의 것이 좋다. 셀룰로이드, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부틸레이트, 6-나일론, 6,6-나일론, 12-나일론 등의 지방족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, ABS, AS 수지, 폴리스티렌, 폴리에틸렌(저밀도 또는 고밀도), 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐알코올, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 포화 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르이미드, 폴리아릴레이트, 폴리메틸펜텐, 아이오노머, 액정 폴리머, 폴리이미드, 폴리이미드이미드, 불소 수지, 폴리페닐렌설파이드, (변성)폴리페닐렌옥사이드, 열가소성 폴리우레탄 등의 열가소성 수지, 또는 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르, 열경화성 폴리우레탄, 폴리이미드, 디에틸렌글리콜비스알킬카보네이트(통칭 CR-39)의 중합물, (할로젠화)비스페놀A의 디(메타)아크릴레이트의 (공)중합물, (할로젠화)비스페놀A의 우레탄 변성 디(메타)아크릴레이트의 (공)중합물, 디아크릴레이트 화합물이나 비닐벤질알코올과 불포화 티올 화합물 등과의 공중합물 등의 열경화성 수지를 들 수 있다.

[0070] 상기 기재의 외표면 상에 형성하는 실리카층은 실리카 나노 입자를 50질량% 이상 함유하는 막 두께 1nm~5 μ m의 것이다. 이 실리카층은 각종 기재의 표면에, 실리카 나노 입자와 용제를 포함하는 분산액(나노 실리카 분산제)을 습식 도포한 후, 이 분산액으로부터 이 용제를 건조 제거함으로써 형성할 수 있다.

- [0071] 실리카 나노 입자로서는 평균 입경(직경)이 바람직하게는 30nm 이하, 보다 바람직하게는 20nm 이하, 더욱 바람직하게는 10nm 이하, 특히 바람직하게는 5nm 이하이다. 실리카 나노 입자의 평균 입경이 크면, 기재와 실리카 나노 입자의 접촉점이 적어져, 기재와의 밀착성이 나빠지는 경우가 있다. 평균 입경의 하한은 통상적으로 0.1nm 이상, 바람직하게는 0.5nm 이상 정도이면 된다. 또한 본 발명에 있어서 평균 입경은 예를 들면 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 누적 질량 평균 직경 D50(또는 메디안 직경) 등으로서 구할 수 있다.
- [0072] 실리카 나노 입자는 기재와 함불소층(발수발유층) 사이의 실리카층에 있어서 함유량이 50~100질량%, 바람직하게는 60~100질량%이다. 함유량이 50질량%보다 적으면, 실리카 나노 입자끼리의 접촉이 줄기 때문에 내구성이 나빠진다. 한편, 실리카 나노 입자는 100질량%여도 되지만, 실리카 나노 입자 단독으로는 공극이 생기기 때문에, 다른 입자가 혼합됨으로써 밀도를 높여도 된다.
- [0073] 실리카 나노 입자와 혼합하는 입자로서는 평균 입경이 바람직하게는 30nm 이하, 보다 바람직하게는 20nm 이하, 더욱 바람직하게는 1~10nm의, 산화티탄, 산화주석, 은, 백금, 구리, 알루미늄, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화망간, 산화니켈, 산화지르코늄이나 다성분 산화물의 나노 입자 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 산화티탄 나노 입자, 백금 나노 입자, 산화주석 나노 입자가 바람직하다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 이들 입자를 사용하는 경우, 실리카층을 구성하는 입자(실리카 나노 입자 및 그 밖의 입자의 합계) 중 0.1~50질량%, 특히 1~20질량% 포함하는 것이 바람직하다.
- [0074] 또 나노 실리카 분산제에는 필요에 따라 자외선흡수제, 광안정제, 산화방지제, 레벨링제, 소포제, 안료, 염료, 분산제, 대전방지제, 방담제 등의 계면활성제류를 사용해도 된다.
- [0075] 실리카 나노 입자를 분산시키는 용제는 순수나 메탄올, 에탄올이 바람직한데, 특별히 한정되는 것은 아니며, 기재와의 젖음성이나 비점으로부터 적절하게 선택하면 된다. 실리카 나노 입자와 용제를 포함하는 분산액 중에 있어서의 실리카 나노 입자의 농도는 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.1~1질량%가 더욱 바람직하다. 농도가 지나치게 낮으면 미도공 부분이 늘어나버리고, 농도가 지나치게 높으면 실리카 나노 입자의 2차 응집이 일어날 가능성이 있다.
- [0076] 상기 실리카 나노 입자를 용제에 분산시켜 이루어지는 나노 실리카 분산제(분산액)는 습식 도포, 특히 침지법, 스퀴, 스핀 코팅법, 스프레이 도장, 플로우 코팅 등의 방법으로 기재 표면에 도포하고, 용제를 건조시킴으로써 실리카층을 형성할 수 있다. 실리카층의 밀도를 상승시키고 싶은 경우에는 기재에 영향을 주지 않는 온도 범위에서, 50~500℃에서 10분~24시간 가열하면 된다.
- [0077] 기재 표면에 형성되는 실리카층의 막 두께는 기재의 종류에 따라 적절하게 선정되는데, 통상적으로 1nm~5μm이며, 바람직하게는 2nm~0.5μm, 특히 2nm~30nm이다. 또한 본 발명에 있어서 막 두께는 X선 반사율법에 의해 측정할 수 있다.
- [0078] 이어서, 형성한 실리카층의 외표면 상에 방오 코팅제(함불소 유기 규소 화합물과 용제를 포함하는 용액)를 도포한 후, 이 용액으로부터 이 용제를 건조 제거하여 이 방오 코팅제를 경화하고, 방오 표면층을 형성한다. 방오 코팅제로서는 함불소 유기 규소 화합물을 주성분으로 하는 것이다. 이 함불소 유기 규소 화합물로서는 일본 특개 2007-197425호 공보, 일본 특개 2007-297589호 공보, 일본 특개 2007-297543호 공보, 일본 특개 2008-088412호 공보, 일본 특개 2008-144144호 공보, 일본 특개 2010-031184호 공보, 일본 특개 2010-047516호 공보, 일본 특개 2011-116947호 공보, 일본 특개 2011-178835호 공보, 일본 특개 2014-084405호 공보, 일본 특개 2014-105235호 공보, 일본 특개 2013-253228호 공보, 일본 특개 2014-218639호 공보, 국제공개 제 2013/121984호(특허문헌 1, 4~16)에 기재된 함불소 유기 규소 화합물을 사용할 수 있다.
- [0079] 함불소 유기 규소 화합물에 관하여 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0080] 본 발명에 따른 함불소 유기 규소 화합물(또는 불소 함유 유기 규소 화합물)은 가수분해성 기를 적어도 1개 가지는 함불소 유기 규소 화합물인 것이 바람직하고, 이 화합물은 1분자 중에 탄소수 1~12의 알콕시기 및 알콕시알콕시기 등의 가수분해성 기를 가지고, 또한 불소 원자를 가지는 유기 규소 화합물인 것이 보다 바람직하다. 함불소 유기 규소 화합물로서 바람직하게는 플루오로옥시알킬렌기를 가지는 화합물인 것이 좋다. 플루오로옥시알킬렌기는 -C_jF_{2j}O-로 표시되는 반복 단위가 복수 결합된 (폴리)플루오로옥시알킬렌 구조를 가지는 화합물이다 (이 구조에 있어서 j는 1 이상, 바람직하게는 1~6, 보다 바람직하게는 1~4의 정수이다). 특히, 이 반복 단위를 3~500개, 바람직하게는 15~200개, 더욱 바람직하게는 20~100개, 보다 바람직하게는 25~80개 가지는 것이 좋다.
- [0081] 상기 반복 단위 -C_jF_{2j}O-는 직쇄형 및 분기형의 어느 것이어도 된다. 예를 들면 하기의 단위를 들 수 있고, 이

들 반복 단위의 2종 이상이 결합된 것이어도 된다.



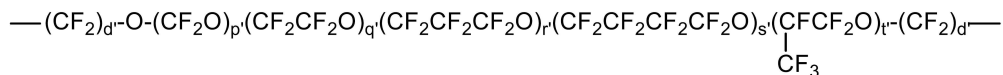
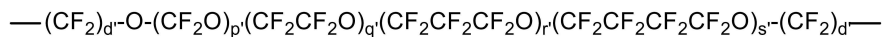
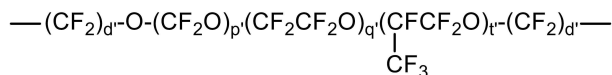
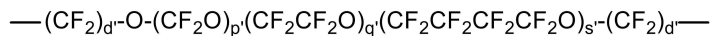
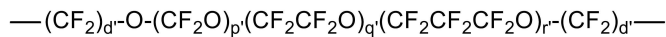
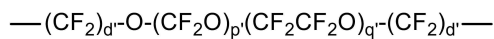
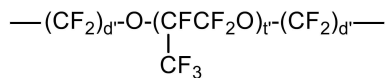
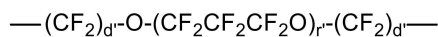
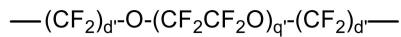
[0082]

[0083]

상기 (폴리)플루오로옥시알킬렌 구조는 특히

[0084]

$-(\text{CF}_2)_d-\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_t-(\text{CF}_2)_d-$ 이며, p , q , r , s , t 는 각각 독립적으로 0~200의 정수, 바람직하게는 p 는 5~100의 정수, q 는 5~100의 정수, r 은 0~100의 정수, s 는 0~50의 정수, t 는 0~100의 정수이며, 또한 $p+q+r+s+t=3\sim 500$ 의 정수, 바람직하게는 10~100의 정수이다. 또한 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 된다. d 는 독립적으로 0~8의 정수, 바람직하게는 0~5의 정수, 더욱 바람직하게는 0~2의 정수이며, 이 단위는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다. 특히, 하기 구조로 나타낼 수 있다.



[0085]

[0086]

(식 중, p' , q' , r' , s' , t' 는 각각 독립적으로 1~200의 정수이며, 또한 p' , q' , r' , s' , t' 의 합계는 3~500이다. 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 된다. d' 는 독립적으로 0~5의 정수이며, 이 단위는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다.)

[0087]

본 발명에 따른 함불소 유기 규소 화합물은 보다 바람직하게는 하기 일반식(1)~(5) 중 어느 하나로 표시되는 불소 함유 가수분해성 유기 규소 화합물(또는 함불소 가수분해성 유기 규소 화합물)이다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.



[0088]

[0089] 식(1)~(5) 중, Rf는

[0090] $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ 이며, p, q, r, s, t는 각각 독립적으로 0~200의 정수이며, 또한 $p+q+r+s+t=3\sim500$ 이며, 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 되고, d는 독립적으로 0~8의 정수이며, 이 단위는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다. A는 불소 원자, 수소 원자, 또는 말단이 $-CF_3$ 기, $-CF_2H$ 기 혹은 $-CH_2F$ 기인 1가의 불소 함유기이며, Z, Z'는 독립적으로 단결합, 또는 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 인 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되고, 불소 치환되어 있어도 되는 2~8가의 유기기이며, W는 말단에 가수분해성 기를 가지는 1가의 유기기이다. α , β 는 각각 독립적으로 1~7의 정수, 바람직하게는 α 는 1~3의 정수, 보다 바람직하게는 1, β 는 1~3의 정수이며, 또한 $\alpha+\beta=2\sim8$ 의 정수, 바람직하게는 2~4의 정수이다. γ 는 2~8의 정수, 바람직하게는 2이다.

[0091] 또 Q는 단결합 또는 2가의 유기기이며, δ 는 각각 독립적으로 1~10의 정수이며, Y는 가수분해성 기를 가지는 2가의 유기기이며, B는 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 할로젠 원자이다.

[0092] 상기 식(1)~(5)에 있어서, Rf는 상기 서술한 (폴리)플루오로옥시알킬렌 구조인 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ 이며, 상기와 마찬가지로 것을 예시할 수 있다.

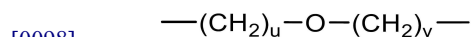
[0093] 상기 식(1) 및 (4)에 있어서, A는 불소 원자, 수소 원자, 또는 말단이 $-CF_3$ 기, $-CF_2H$ 기 혹은 $-CH_2F$ 기인 1가의 불소 함유기이다. 그 중에서도 $-CF_3$ 기, $-CF_2CF_3$ 기, $-CF_2CF_2CF_3$ 기가 바람직하다.

[0094] 상기 식(1)~(3)에 있어서, Z, Z'는 독립적으로 단결합, 또는 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 인 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되고, 불소 치환되어 있어도 되는 2~8가의 유기기이다. 이 유기기는 $(L)_e-M(e)$ 는 1~7의 정수, 바람직하게는 1~3의 정수이다)으로 나타낼 수 있다.

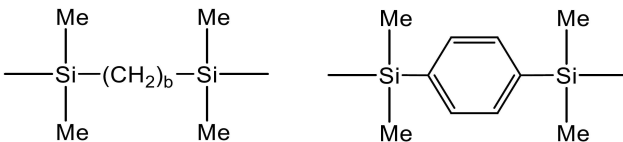
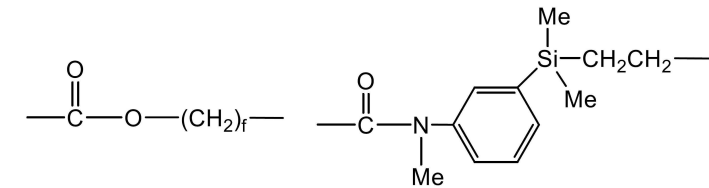
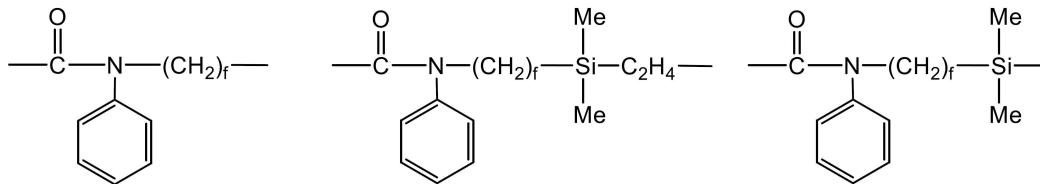
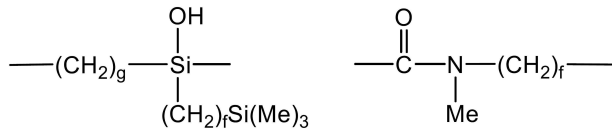
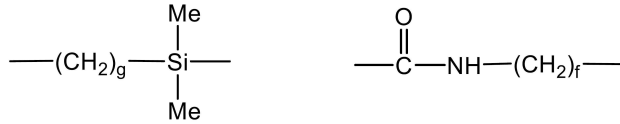
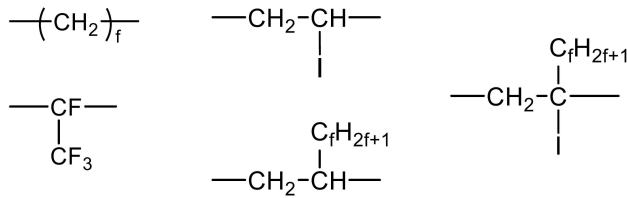
[0095] 여기서, L은 단결합, 또는 산소 원자, 유황 원자, 혹은 2가의 유기기이며, 상기 식(1)~(3)에 있어서, Z의 L은 어느 것이나 Rf기와 M기(또는 W기)와의 연결기이며, Z'의 L은 M(또는 Rf기)과 Rf기와의 연결기이다. 2가의 유기기로서 바람직하게는 아미드 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 디메틸실릴렌기 등의 디오르가노실릴렌기, $-Si[OH][(CH_2)_fSi(CH_3)_3]-(f$ 는 2~4의 정수)으로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 2~12의 2가 유기기이며, 보다 바람직하게는 상기 구조를 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 2~12의 2가 탄화수소기이다.

[0096] 상기 비치환 또는 치환의 탄소수 2~12의 2가 탄화수소기로서는 예를 들면 에틸렌기, 프로필렌기(트리메틸렌기, 메틸에틸렌기), 부틸렌기(테트라메틸렌기, 메틸프로필렌기), 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기 등의 알킬렌기, 페닐렌기 등의 아릴렌기, 또는 이들 기의 2종 이상의 조합(알킬렌·아릴렌기 등)을 들 수 있다. 또한 이들 기의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 등의 할로젠 원자로 치환한 기여도 된다. 그 중에서도 비치환 또는 치환의 탄소수 2~4의 알킬렌기 또는 페닐렌기가 바람직하다.

[0097] L의 2가의 유기기로서는 예를 들면 하기 구조로 표시되는 기, 또는 이들의 2종 이상이 결합한 기를 들 수 있다.



[0098]



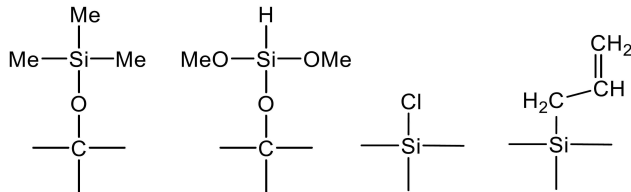
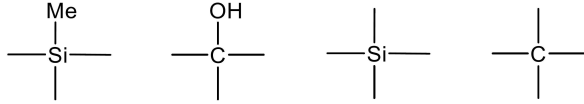
(식 중, f, g는 2~4의 정수이며, b는 2~6의 정수, 바람직하게는 2~4의 정수이며, u, v는 1~4의 정수이며, Me는 메틸기이다.)

또 M은 단결합, 또는 질소 원자, 규소 원자, 탄소 원자, 인 원자, 혹은 2~8가의 유기기이다. 구체적으로는 단결합, $-\text{R}^1_2\text{C}-$ 로 표시되는 2가의 기, $-\text{R}^2_2\text{Si}-$ 로 표시되는 2가의 기, $-\text{NR}^4-$ 로 표시되는 2가의 기, $-\text{N}=$ 으로 표시되는 3가의 기, $-\text{P}=$ 로 표시되는 3가의 기, $-\text{PO}=$ 로 표시되는 3가의 기, $-\text{R}^1\text{C}=$ 로 표시되는 3가의 기, $-\text{R}^3\text{Si}=$ 로 표시되는 3가의 기, $-\text{N}=$ 으로 표시되는 3가의 기, $-\text{C}\equiv$ 로 표시되는 4가의 기, $-\text{O}-\text{C}\equiv$ 로 표시되는 4가의 기, 및 $-\text{Si}\equiv$ 로 표시되는 4가의 기로부터 선택되는 기, 또는 2~8가의 실록산 잔기이며, 상기 식(1)~(3)에 있어서, Z의 M은 어느 것이나 L(또는 Rf기)과 W기와의 연결기이며, Z'의 M은 L을 통하여 Rf기와 연결하는 기이다.

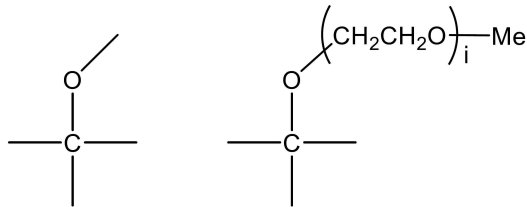
상기에 있어서, R^1 은 서로 독립적으로 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기, 히드록실기, 규소 원자수 2~51개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 오르가노폴리실록산 구조를 가지고 있어도 되는 탄소수 1~3의 옥시알킬렌기의 반복 단위를 가지는 기, 또는 $\text{R}^2_3\text{SiO}-$ 로 표시되는 실릴에테르기이며, R^2 는 서로 독립적으로 수소 원자, 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기, 페닐기 등의 탄소수 6~10의 아릴기, 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다. R^3 은 서로 독립적으로 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 2 또는 3의 알케닐기, 탄소수 1~3의 알콕시기, 또는 클로르기이다. R^4 는 탄소수 1~3의 알킬기, 페닐기 등의 탄소수 6~10의 아릴기이다. M이 실록산 잔기인 경우에는 규소 원자수 2~51개, 바람직하게는 규소 원자수 2~13개, 보다 바람직하게는 규소 원자수 2~11개, 더욱 바람직하게는

규소 원자수 2~5개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 오르가노폴리실록산 구조를 가지는 것이 바람직하다. 이 오르가노폴리실록산은 탄소수 1~8, 보다 바람직하게는 1~4의 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기 등의 알킬기 또는 페닐기를 가지는 것이 좋다. 또 2개의 규소 원자가 알킬렌기로 결합된 실알킬렌 구조, 즉 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$ 를 포함하고 있어도 된다. 상기 식에 있어서 n은 2~6의 정수이며, 바람직하게는 2~4의 정수이다.

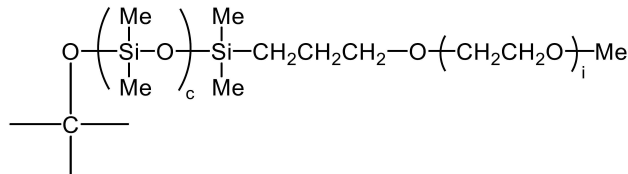
[0105] 이와 같은 M으로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.



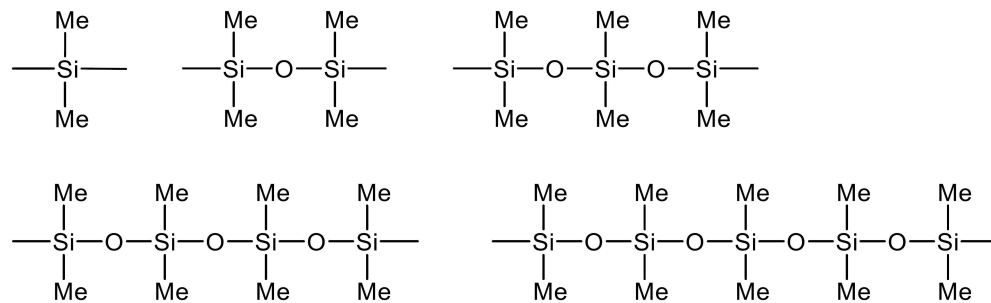
[0106]



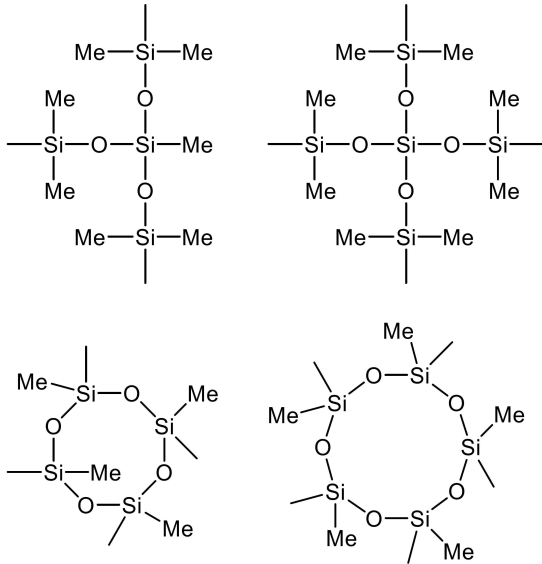
[0107]



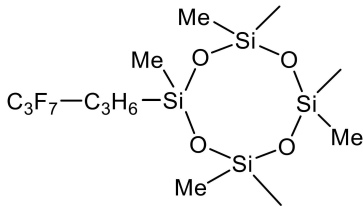
[0108]



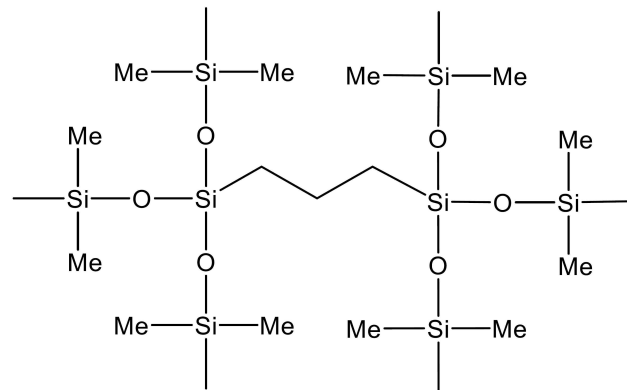
[0109]



[0110]



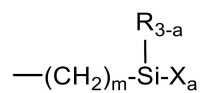
[0111]



[0112]

[0113] (식 중, i는 1~20의 정수, 바람직하게는 1~10의 정수이며, c는 1~50의 정수, 바람직하게는 1~12의 정수, 보다 바람직하게는 1~10의 정수, 더욱 바람직하게는 1~4의 정수이며, Me는 메틸기이다.)

[0114] 상기 식(1)~(3)에 있어서, W는 말단에 가수분해성 기를 가지는 1가의 유기기이며, 바람직하게는 하기 식으로 표시된다.



[0115]

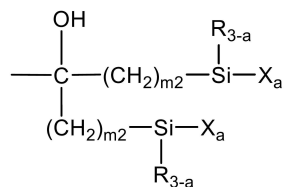
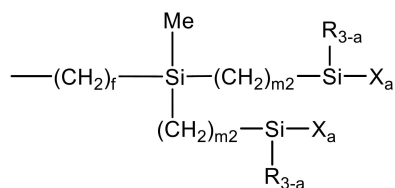
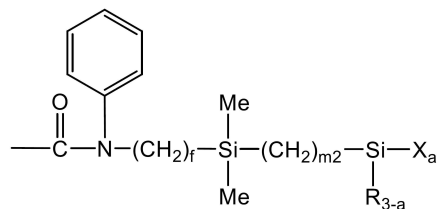
[0116] (식 중, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 페닐기이며, X는 가수분해성 기이며, a는 2 또는 3이며, m은 0~10의 정수이다.)

[0117] 상기 식에 있어서, X의 가수분해성 기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~12, 특히 탄소수 1~10의 알콕시기, 메톡시메톡시기, 메톡시에톡시기 등의 탄소수 2~12, 특히 탄소수 2~10의 알콕시알콕시기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~10의 아실옥시기, 이소프로페녹시기 등의 탄소수 2~10의 알케닐옥시기, 클로르기, 브로모기, 요오도기 등의 할로젠기, 아미노기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 메톡시기 및 에톡시기가 적합하다.

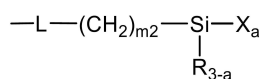
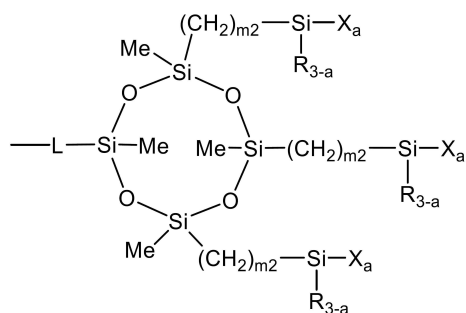
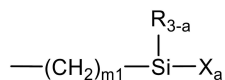
[0118] 또 R은 탄소수 1~4의 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 또는 페닐기이며, 그 중에서도 메틸기가 적합하다.

[0119] a는 2 또는 3이며, 반응성, 기재에 대한 밀착성의 관점에서 3이 바람직하다. m은 0~10의 정수이며, 바람직하게는 2~8의 정수이며, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다.

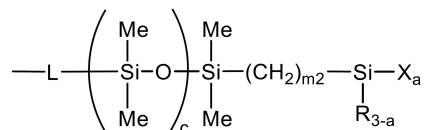
[0120] 식(1)~(3)에 있어서, $(-)_a ZW_\beta$, $-ZW_\beta$ 로 표시되는 구조로서는 하기의 구조를 들 수 있다.



[0121]



[0122]



[0123]

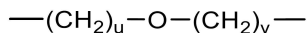
[0124] (식 중, L, R, X, f, c 및 a는 상기한 바와 같으며, m1은 0~10의 정수, 바람직하게는 2~8의 정수이며, m2는 1~10의 정수, 바람직하게는 2~8의 정수이며, Me는 메틸기이다.)

[0125] 상기 식(4) 및 (5)에 있어서, Q는 단결합 또는 2가의 유기기이며, Rf기와 Y기와의 연결기이다. 이 Q의 2가의 유기기로서 바람직하게는 아미드 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 디메틸실릴렌기 등의 디오르가노실릴렌기, $-\text{Si}[\text{OH}][\text{(CH}_2\text{)}_f\text{Si}(\text{CH}_3)_3]-$ (f는 2~4의 정수)으로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는

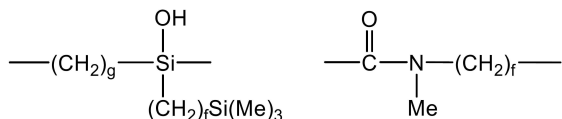
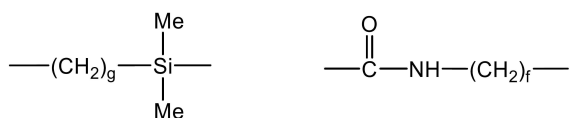
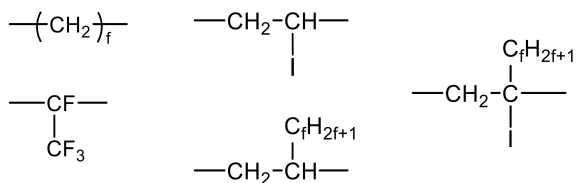
2종 이상을 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 2~12의 2가 유기기이며, 보다 바람직하게는 상기 구조를 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 2~12의 2가 탄화수소기이다.

[0126] 상기 비치환 또는 치환의 탄소수 2~12의 2가 탄화수소기로서는 상기 L에서 예시한 비치환 또는 치환의 탄소수 2~12의 2가 탄화수소기와 마찬가지로의 것을 예시할 수 있다.

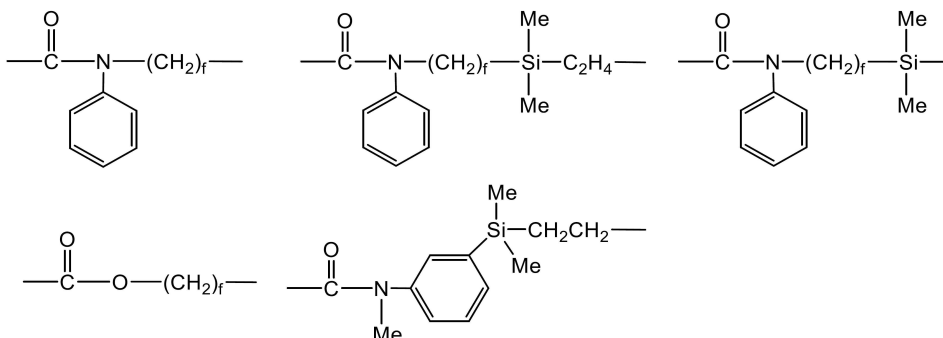
[0127] Q의 2가의 유기기로서는 예를 들면 하기 구조로 표시되는 기를 들 수 있다.



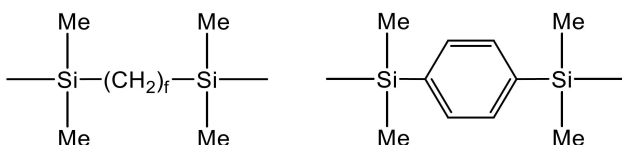
[0128]



[0129]



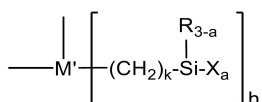
[0130]



[0131]

[0132] (식 중, f, g는 2~4의 정수이며, u, v는 1~4의 정수이며, Me는 메틸기이다.)

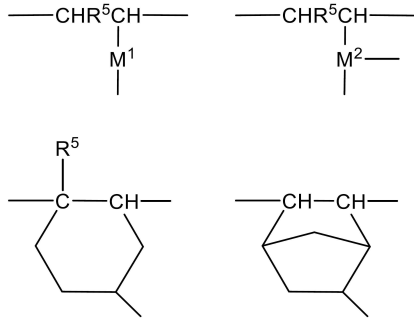
[0133] 상기 식(4) 및 (5)에 있어서, Y는 서로 독립적으로 가수분해성 기를 가지는 2가의 기이며, 바람직하게는 하기 식으로 표시되는 구조의 것이다.



[0134]

[0135] (식 중, R, X 및 a는 상기한 바와 같다. k는 0~10의 정수, 바람직하게는 1~10의 정수, 보다 바람직하게는 2~8의 정수, 더욱 바람직하게는 3~8의 정수이다. h는 1~6의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이며, M'는 비치환 또는 치환의 3~8가, 바람직하게는 3가 또는 4가의 탄화수소기이며, 이 탄화수소기에 있어서의 탄소 원자의 일부 또는 전부가 규소 원자로 치환되어도 되고, 또 이 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자 등의 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)

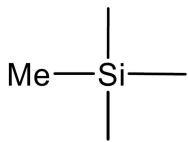
[0136] M'로서 바람직하게는 하기 구조로 표시되는 기이다.



[0137]

[0138] (상기에 있어서, M¹은 단결합, 탄소수 1~6의 비치환 또는 치환의 2가 탄화수소기 또는 디메틸실릴렌기 등의 디 오르가노실릴렌기이며, M²는 -R¹C=로 표시되는 3가의 기 또는 -R³Si=로 표시되는 3가의 기이며, R¹, R³은 상기와 동일하다. R⁵는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이다.)

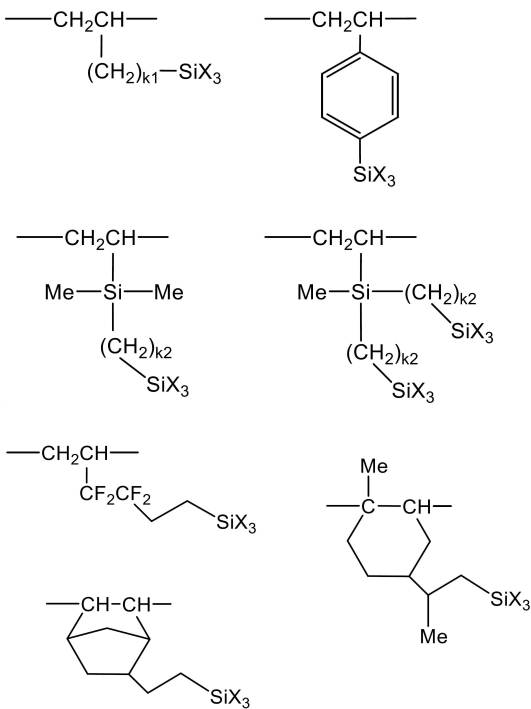
[0139] M¹로서는 단결합, 페닐렌기, 디메틸실릴렌기, 테트라플루오로에틸렌기 등을 예시할 수 있다. 또 M²로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.



[0140]

[0141] (식 중, Me는 메틸기이다.)

[0142] 이와 같은 Y로서는 예를 들면 하기의 기를 들 수 있다.



[0143]

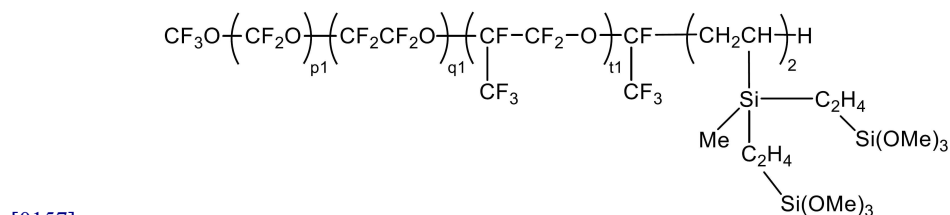
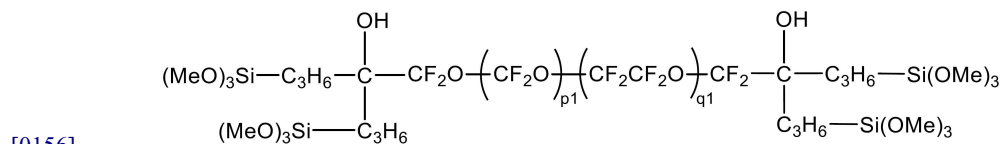
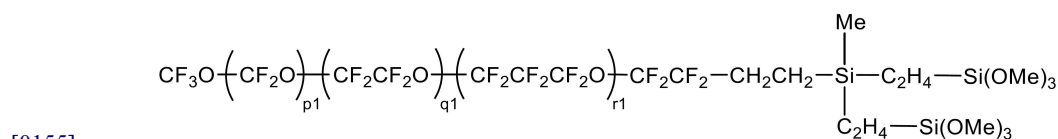
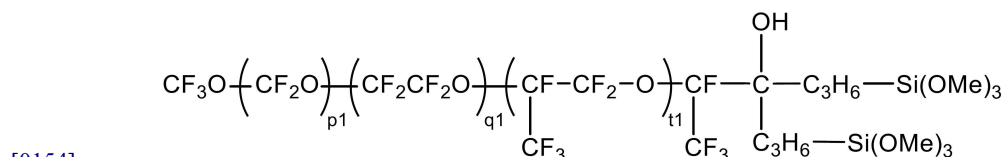
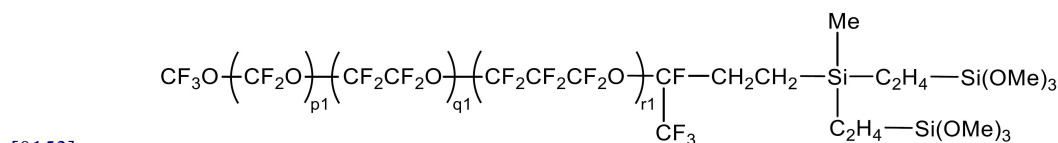
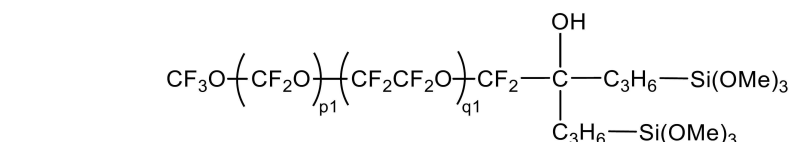
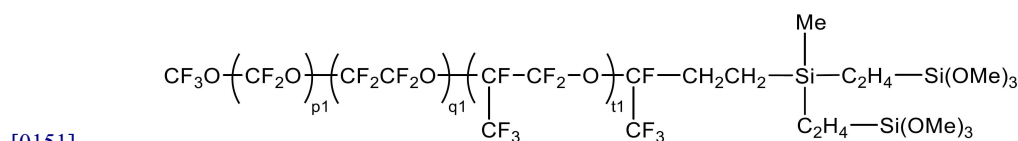
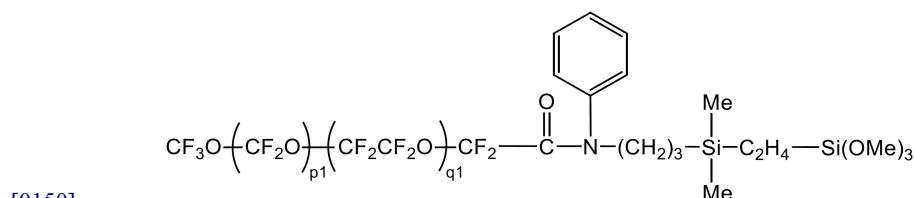
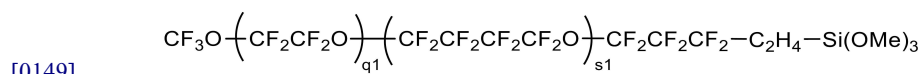
[0144]

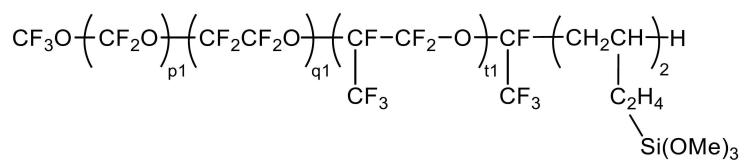
[0145] (식 중, X는 상기와 동일하며, k1은 0~10의 정수, 바람직하게는 1~8의 정수이며, k2는 2~10의 정수, 바람직하게는 2~8의 정수이며, Me는 메틸기이다.)

[0146] 상기 식(4) 및 (5)에 있어서, δ는 1~10의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수이다.

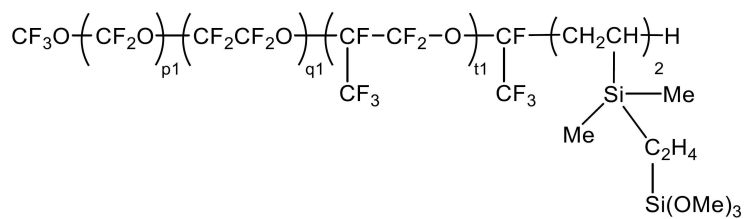
[0147] 또 B는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기 등의 알킬기, 또는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자 등의 할로젠 원자이다.

[0148] 상기 식(1)~(5)으로 표시되는 불소 함유 가수분해성 유기 규소 화합물(함불소 가수분해성 유기 규소 화합물)로서 예를 들면 하기 구조를 들 수 있다.

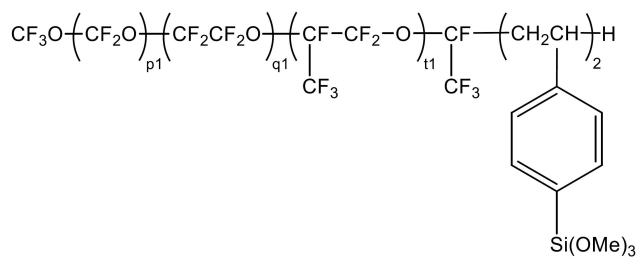




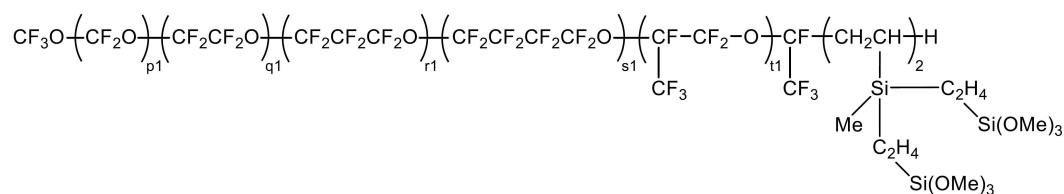
[0158]



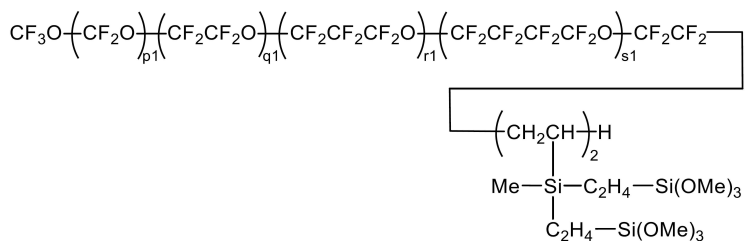
[0159]



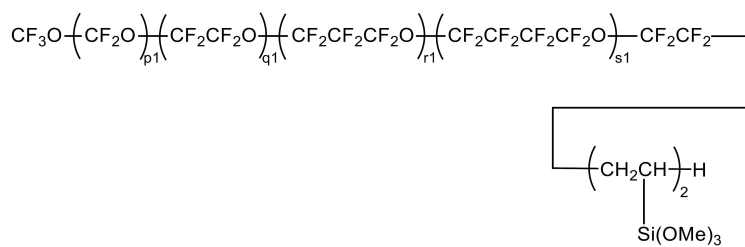
[0160]



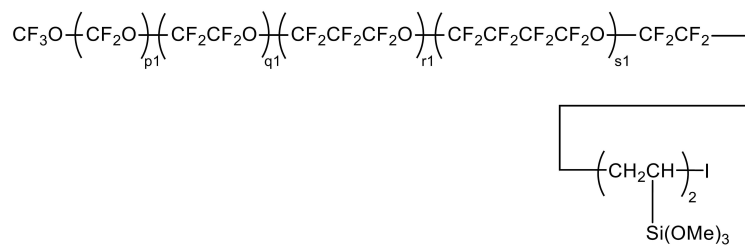
[0161]



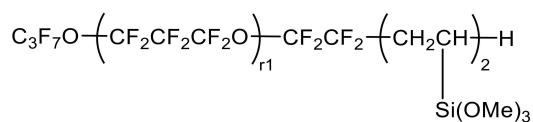
[0162]



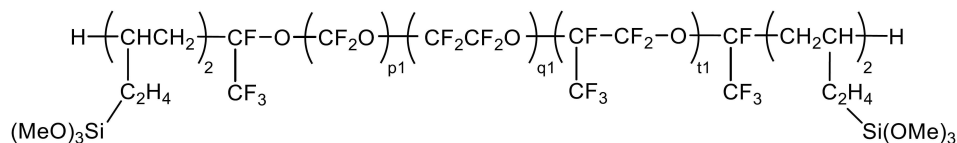
[0163]



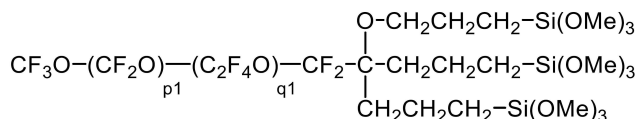
[0164]



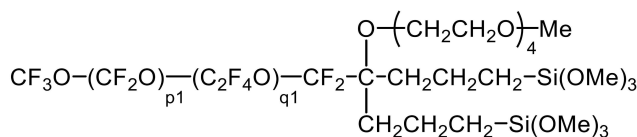
[0165]



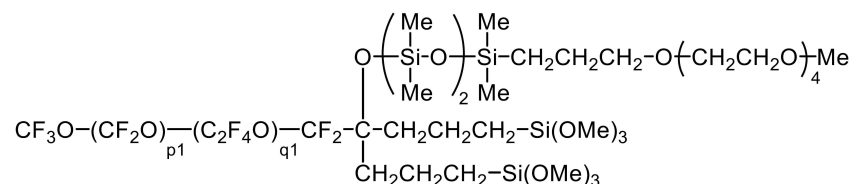
[0166]



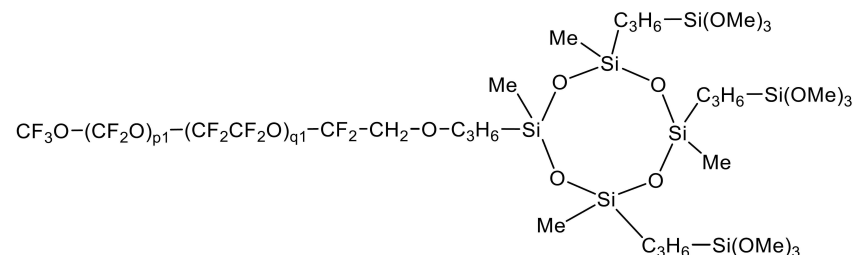
[0167]



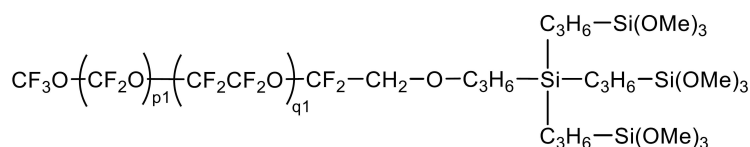
[0168]



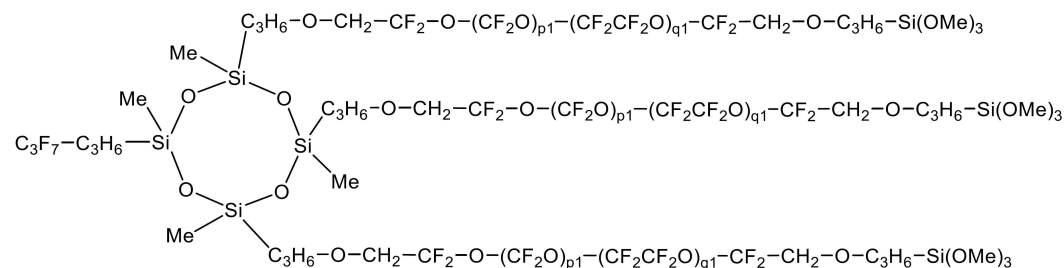
[0169]



[0170]



[0171]



[0172]

[0173] (식 중, Me는 메틸기이며, p1, q1, r1, s1, t1은 각각 독립적으로 1~200의 정수이며, 또한 p1, q1, r1, s1, t1의 합계는 3~500이며, 이들 괄호 내에 표시되는 각 단위는 랜덤으로 결합되어 있어도 된다.)

[0174] 또한 본 발명에 따른 일반식(1)~(5)으로 표시되는 불소 함유 가수분해성 유기 규소 화합물(함불소 가수분해성 유기 규소 화합물)은 상기 가수분해성 기(X)의 일부 또는 전부가 가수분해되어 있는 화합물(X가 OH기인 화합물)을 포함하고 있어도 되고, 이들 OH기의 일부 또는 전부가 축합하고 있는 화합물을 포함하고 있어도 된다.

- [0175] 함불소 유기 규소 화합물은 미리 용제에 의해 희석해 두는 것이 바람직하고, 이와 같은 용제로서는 상기 함불소 유기 규소 화합물을 균일하게 용해시키는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 불소 변성 지방족 탄화수소계 용제(퍼플루오로헥탄, 퍼플루오로옥탄 등), 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제(1,3-트리플루오로메틸벤젠 등), 불소 변성 에테르계 용제(메틸퍼플루오로부틸에테르, 에틸퍼플루오로부틸에테르, 퍼플루오로(2-부틸테트라히드로푸란) 등), 불소 변성 알킬아민계 용제(퍼플루오로트리부틸아민, 퍼플루오로트리펜틸아민 등), 탄화수소계 용제(석유 벤진, 톨루엔, 크실렌 등), 케톤계 용제(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등)를 들 수 있다. 이들 중에서도 용해성 및 안정성 등의 점에서, 불소 변성된 용제가 바람직하고, 특히 불소 변성 에테르계 용제, 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제가 바람직하다.
- [0176] 상기 용제는 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0177] 용제는 방오 코팅제(함불소 유기 규소 화합물과 용제를 포함하는 용액) 중에 있어서의 함불소 유기 규소 화합물의 질량%가 0.01~50질량%, 바람직하게는 0.03~10질량%, 더욱 바람직하게는 0.05~1질량%가 되도록 함유하는 것이 바람직하다.
- [0178] 함불소 유기 규소 화합물을 함유하는 방오 코팅제는 웨트 도공법(솔질, 디핑, 스프레이, 잉크젯), 증착법 등 공지의 방법으로 기재에 시여할 수 있다. 도공 조건 등은 종래 공지의 방법에 따르면 되는데, 실리카층을 웨트 도공법으로 도공하는 점에서, 함불소 유기 규소 화합물도 웨트 도공법으로 도공하는 편이 효율적이다.
- [0179] 함불소 유기 규소 화합물은 실온($20^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$)에서 1~24시간으로 경화시킬 수 있는데, 더욱 단시간에 경화시키기 위해서 $35 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 에서 10분~1시간 가열해도 된다. 경화는 가습하(50~90%RH)에서 행하는 것이 가수분해를 촉진함에 있어서 바람직하다.
- [0180] 또한 함불소 유기 규소 화합물을 함유하는 방오 코팅제를 도공하기 전에, 기재 상의 실리카층 표면을 플라즈마 처리, UV 처리, 오존 처리 등의 세정이나 표면을 활성화시키는 처리를 시행해도 된다.
- [0181] 본 발명의 발수 부재의 불소층(발수발유층)의 막 두께는 0.5~30nm이며, 특히 1~20nm가 바람직하다. 그 막 두께가 지나치게 두꺼우면 처리제가 응집하여 시인성이 나빠지는 일이 있고, 지나치게 얇으면 표면 특성, 내마모성이 충분하지 않은 경우가 있다.
- [0182] 이와 같이 하여 얻어진 본 발명의 발수 부재로서는 카 내비게이션, 태블릿 PC, 스마트폰, 휴대전화, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, PDA, 포터블 오디오 플레이어, 카 오디오, 게임 기기 등의 케이싱 및 디스플레이, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 선글래스, 위 카메라 등의 의료용 기기, 복사기, PC, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 터치 패널 디스플레이, 보호 필름, 반사 방지 필름 등의 광학 물품; 욕조, 세면대와 같은 세네티리 용품; 키친대와 같은 키친 용품; 자동차, 전차, 항공기 등의 창 유리, 헤드 램프 커버 등; 외벽용 건재; 부벽용 건재; 대합실; 미술품 등; 콤팩트 디스크, DVD 등; 그 밖에 수송용 기기의 바디 등을 들 수 있다.
- [0183] (실시예)
- [0184] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0185] [실시예 1~5 및 비교예 1]
- [0186] [실리카층의 형성]
- [0187] 표 1에 나타내는 조성의 실리카 처리액(나노 실리카 분산제)을 듀랄루민 테스트피스(가부시키가이샤 스탠더드테스트피스제 A7075P, 두께 2mm, 폭 50mm, 길이 100mm의 시험편 기관)의 외표면 상에 Dip 도공(30초 침지, 2.5mm/초로 끌어올림)한 후, 150°C 에서 1시간 건조시키고, 용제(순수)를 제거하여, 각 듀랄루민 테스트피스(기관)의 외표면 상에 실시예 1~5의 실리카층을 각각 형성했다. 표 2에는 형광 X선에 의해 추정된 실시예 1~5의 실리카층의 평균 막 두께를 나타냈다.

표 1

배합 조성 (질량%)	실리카 입자 A 입경: 2 nm	실리카 입자 B 입경: 10 nm	실리카 입자 C 입경: 20 nm	산화주석 입자 입경: 5 nm	순수
처리액 1	0.3	0	0	0	99.7
처리액 2	0.6	0	0	0	99.4
처리액 3	0	0.3	0	0	99.7
처리액 4	0	0	0.3	0	99.7
처리액 5	0.3	0	0	0.02	99.68

[0188]

[0189] 여기서 입경은 평균 입경이다.

표 2

		평균 막 두께 (nm)
실시예 1	처리액 1	10
실시예 2	처리액 2	28
실시예 3	처리액 3	12
실시예 4	처리액 4	15
실시예 5	처리액 5	25

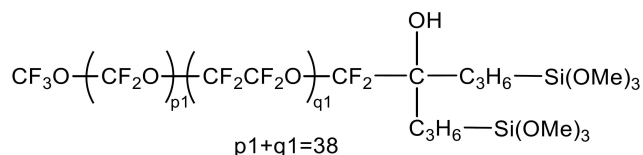
[0190]

[0191] 또한 하기의 방법에 기초하여 상기 실시예 1~5의 실리카층을 형성한 각 기관의 외표면 상에 발수발유층을 형성했다. 비교예 1은 실리카 처리액을 도공하지 않고, 상기 듀랄루민 테스트피스(기재)의 외표면 상에 발수발유층을 직접 형성했다.

[0192] [발수발유층의 형성]

[0193] 하기에 나타내는 화합물 1을 고형분으로 0.1질량%가 되도록 불소계 용제(Novec7200(3M사제))로 희석한 후, 스프레이 도공 장치(가부시킴이샤 티엔드케이제 NST-51)로 상기 각 기관의 실리카층의 외표면 상에 스프레이 도공했다. 그 후, 80℃에서 30분의 조건으로 불소계 용제를 건조 제거함과 아울러 이 발수발유층(화합물 1)을 경화시켜 경화 피막을 형성하여, 실시예 1~5 및 비교예 1의 시험체를 제작했다. 형광 X선 장치(가부시킴이샤 리가쿠제 ZSXmini2)에 의한 F 검출량으로부터 산출한 발수발유층의 평균의 막 두께는 약15nm였다.

[0194] [화합물 1]



[0195]

[0196] (Me는 메틸기이다.)

[0197] 상기에서 얻어진 시험체를 사용하여, 이하의 방법에 의해 각종 평가를 행했다. 이들의 결과를 표 3에 나타낸다.

[0198] [발수발유성]

- [0199] 접촉각계(DropMaster, 교와카이멘카가쿠사제)를 사용하여, 경화 피막의 물에 대한 접촉각 및 올레인산에 대한 접촉각을 측정했다.
- [0200] [동마찰 계수]
- [0201] 경화 피막의 벵코트(아사히카세이사제)에 대한 동마찰 계수를 신토카가쿠사제의 표면성 시험기를 사용하여 하기 조건으로 측정했다.
- [0202] 접촉 면적:10mm×30mm
- [0203] 하중:100g
- [0204] [피지 오염물 닦임성]
- [0205] 7명의 패널리스트에 의해, 이마의 피지를 손가락으로 경화 피막의 표면에 전사하고, 벵코트(아사히카세이사제)로 닦아냈을 때의 닦임성을 하기 평가 기준에 의해 평가했다.
- [0206] A:오염물이 간단히 닦인다.
- [0207] B:오염물이 닦인다.
- [0208] C:오염물을 닦아낸 후에 약간 기름이 남는다.
- [0209] D:오염물이 닦이지 않는다.
- [0210] [내마모 시험]
- [0211] 왕복 마모 시험기(HEIDON 30S, 신토카가쿠사제)를 사용하여, 이하의 조건으로 경화 피막의 내마모 시험을 실시했다. 내마모 시험 후의 경화 피막의 물에 대한 접촉각을 접촉각계(DropMaster, 교와카이멘카가쿠사제)를 사용하여 측정했다.
- [0212] 평가 환경 조건:25℃, 습도 40%
- [0213] 마찰재:시료와 접촉하는 테스트의 선단부(10mm×10mm)에 부직포를 8장 겹쳐 싸고 고무밴드로 고정했다.
- [0214] 하중:1kg
- [0215] 마찰 거리(편도):30mm
- [0216] 마찰 속도:3,600mm/min
- [0217] 왕복 횟수:5,000왕복

표 3

	발수발유성		동마찰 계수	피지 오염물 닦임성	내마모 시험
	수 접촉각 (°)	올레인산 접촉각 (°)			수 접촉각 (°)
실시예 1	112	70	0.05	A	110
실시예 2	115	72	0.06	A	111
실시예 3	114	75	0.08	A	110
실시예 4	119	76	0.09	A	102
실시예 5	112	71	0.06	A	113
비교예 1	110	65	0.10	C	35

[0218]

- [0219] 표 3의 결과로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1~5는 마모 시험 전후에 있어서도 100° 이상의 우수한 발수성을 나타냈지만, 실리카층을 가지지 않는 비교예는 마모 시험 후에 발수성이 대폭 저하되었다. 또 평균 입경이 20nm인 실리카 입자를 사용한 경우(실시예 4)는 평균 입경이 10nm 이하인 실시예 1~3 및 5와 비교하여, 마모 시험 후의 발수성의 저하가 컸다. 나노 입자가 작은 편이 기재와의 밀착성이 좋은 것을 시사하고 있다. 또한 산 화주석 나노 입자를 첨가해도, 표면 특성이나 내마모성에 큰 영향은 없었던 점에서, 각종 나노 입자를 혼합할

수 있다.

[0220] (산업상 이용 가능성)

[0221] 본 발명에 의하면, 발수발유성이 우수한 경화 피막을 가지는 발수 부재를 얻을 수 있다. 이 때문에 본 발명의 발수 부재는 특히 유지의 부착이 상정되는 용도에 매우 유효하며, 전자 기기의 케이싱이나 키친 주변 등 일상적으로 사용하여 접촉하는 일이 많은 것이라도, 장기간에 걸쳐 양호한 방오 표면을 유지할 수 있다.