



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월14일
(11) 등록번호 10-1296950
(24) 등록일자 2013년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/00 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0036509
(22) 출원일자 2007년04월13일
심사청구일자 2011년10월24일
(65) 공개번호 10-2007-0102427
(43) 공개일자 2007년10월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-00112095 2006년04월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004315712 A*
JP08157643 A
JP2005266051 A
US20040209084 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
야마야, 마사아끼
일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히또미 1반지
10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐
시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼내
사또, 가즈하루
일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히또미 1반지
10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐
시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼내
(74) 대리인
구영창, 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 7 항

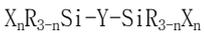
심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **복합 수지, 이를 포함하는 코팅제 조성물, 및 피복 물품**

(57) 요약

본 발명은 (1) 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에, (2) 하기 비스실란 화합물 (B)를 포함하는 유기 규소 화합물을 가수분해·축합시킴으로써 얻어지는, (1) 성분과 (2) 성분의 가수분해·축합물이 일체화된 복합 수지를 제공한다.

<화학식 B>



식 중, Y는 불소 원자로 치환가능한 2가의 유기기 또는 방향환을 포함할 수도 있는 2가의 유기기이고, R은 1가의 유기기이며, X는 OH기 또는 가수분해성기이고, n=1, 2 또는 3이다.

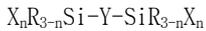
본 발명의 복합 수지는 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자를 함유하기 때문에, 수지 중에 공극을 갖는다. 굴절률이 가장 낮은 공기를 포함하기 때문에, 경화물 또는 경화 피막으로 하면 굴절률을 낮출 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(1) (i) 다공질인 무기 산화물 미립자 (A), 또는 (ii) 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자 (A), 또는 (iii) 다공질이면서 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에, (2) 하기 비스실란 화합물 (B)를 포함하는 유기 규소 화합물을 가수분해·축합시킴으로써 얻어지는, (1) 성분과 (2) 성분의 가수분해·축합물이 일체화된 복합 수치.

<화학식 B>



식 중, Y는 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기의 2가 탄화수소기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 6 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기의 2가 탄화수소기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 아릴렌기와 알킬렌기가 결합한 기의 방향환 함유 2가 탄화수소기이고, R은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기의 1가의 유기기이며, X는 OH기, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아실 옥시기, 알케녹시기 또는 -NCO기이고, n은 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 무기 산화물 미립자 (A)가 SiO₂를 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 복합 수치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 무기 산화물 미립자 (A)의 평균 입경이 1 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 복합 수치.

청구항 4

제1항에 있어서, 비스실란 화합물 (B)가 하기 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 복합 수치.

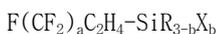


식 중, m은 2 내지 20의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에 비스실란 화합물 (B)와 하기 화학식 (C)로 표시되는 실란 화합물을 공기수분해·축합시킴으로써 얻어지는 복합 수치.

<화학식 C>



식 중, R, X는 제1항에 기재한 바와 같고, a는 4, 6, 8, 10 또는 12이고, b는 2 또는 3이다.

청구항 6

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 복합 수치와 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅제 조성물.

청구항 7

제6항에 기재된 코팅제 조성물이 기재의 최외층에 도장되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 피복 물품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- [0001] [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2000-119634호 공보
- [0002] [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 제2004-315712호 공보
- [0003] [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 (평)7-133105호 공보
- [0004] [특허 문헌 4] 일본 특허 공개 제2001-233611호 공보
- [0005] [특허 문헌 5] 일본 특허 공개 제2002-79616호 공보
- [0006] [특허 문헌 6] 일본 특허 공개 제2004-272197호 공보
- [0007] [특허 문헌 7] 일본 특허 공개 제2005-266051호 공보
- [0008] [특허 문헌 8] 일본 특허 공개 제2005-99778호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0009] 본 발명은 (1) 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에, (2) 비스실란 화합물 (B)를 포함하는 실란 화합물을 가수분해·축합시킴으로써 얻어지는, (1) 성분과 (2) 성분이 일체화된 신규 복합 수지, 이 복합 수지와 유기 용매를 함유하는 코팅제 조성물, 및 이 코팅제 조성물을 피복한 물품에 관한 것이다.
- [0010] 최근 컴퓨터, 텔레비전, 플라즈마 디스플레이 등의 각종 디스플레이, 액정 표시 장치, 투명 플라스틱 렌즈, 각종 계기의 커버, 자동차, 전차의 창 유리 등의 광학 물품에 시인성을 향상시킬 목적으로, 반사 방지막을 최외층에 설치한 것이 사용되고 있다. 반사 방지의 원리로 인해 반사 방지막은 저굴절률일 필요가 있다.
- [0011] 불소 수지는 본질적으로 굴절률이 낮고 내알칼리성이 우수한 재료이기 때문에 디스플레이 등의 반사 방지 용도에도 적용되고 있다. 그러나 불소 수지는 그 분자 구조로 인해 고무 재료로서 사용되는 경우가 많아, 내스크래치성이 우수한 경질 보호 코팅제로 사용하는 것은 어렵다.
- [0012] 최근 퍼플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물이 개발되고, 그 특성을 살려서 내알칼리성, 발수성, 발유성, 방오성, 반사 방지성 등이 우수한 각종 코팅제가 개발되고 있다. 그러나 이러한 특성을 부여하는 퍼플루오로알킬기가 부피가 크고 불활성이기 때문에, 경화 피막의 가교 밀도가 낮아지고, 그 결과 불소 수지와 비교하면 상당히 경질이지만, 내스크래치성은 아직 불충분하다.
- [0013] 내스크래치성을 높일 목적으로, 퍼플루오로알킬기 함유 실란과 테트라알콕시실란 등의 각종 실란 화합물을 모두 가수분해하는 방법(일본 특허 공개 제2000-119634호 공보: 특허 문헌 1), 퍼플루오로알킬렌기를 스페이서로서 함유하는 비스실란 화합물을 주성분으로 하는 재료(일본 특허 공개 제2004-315712호 공보: 특허 문헌 2) 등이 제안되어 있고, 내스크래치성과 밀착성은 양호한 수준에 도달하고 있지만, 굴절률이 충분히 저하되어 있지 않기 때문에 반사 방지성은 불충분하였다.
- [0014] 굴절률이 가장 낮은 재료는 공기이므로, 이것을 경화물의 구조 중에 넣을 목적으로, 입자의 내부에 공극을 갖는 무기질 미립자가 고안되어, 다공질 또는 중공 실리카졸이 제안되어 있다(일본 특허 공개 (평)7-133105호, 일본 특허 공개 제2001-233611호 공보: 특허 문헌 3, 4). 이 재료를 불소 치환 알킬기 함유 실리콘과 혼합하여 사용하는 방법(일본 특허 공개 제2002-79616호 공보: 특허 문헌 5), 전리 방사선 경화성 단량체를 포함하는 결합제 성분에 분산하여 사용하는 방법(일본 특허 공개 제2004-272197호 공보: 특허 문헌 6)이 시도되고 있다. 본 발명자가 확인하여 본 바, 중공 실리카졸을 상기 각종 결합제의 유기 용매 용액에 혼합하면 균일하게 분산되지만, 유기 용매가 휘산하면 중공 실리카졸은 내부에 공극을 포함하기 때문에 도막 표면에 부상하는 것이 관찰되었다. 그 결과, 경화 피막 전체적으로는 양호한 반사 방지성을 나타내지만, 중공 구조여서 강도가 약한 중공 실리카 입자가 표면에 다량으로 존재하고, 결합제 성분에 의한 고정성이 불충분하기 때문에, 경화 피막은 충분한 내스크래치성이 얻어지지 않으며, 실리카 성분의 결점인 내알칼리성 불량임을 알 수 있었다.
- [0015] 중공 실리카졸의 결점을 해소할 목적으로, 불소 치환 알킬기 함유 실란 화합물로 표면 처리를 행한 중공 실리카졸을 테트라알콕시실란으로부터 유도된 결합제에 혼합·분산시켜 사용하는 방법(일본 특허 공개 제2005-

266051호 공보: 특허 문헌)이 시도되고 있다. 소수성기로 표면이 피복되었기 때문에, 내알칼리성은 개선되어 있지만, 이 방법에서는 혼합만 하고 있기 때문에, 중공 실리카 입자의 부상을 방지할 수 없고, 내스크래치성은 개선되어 있지 않다. 또한, 전리 방사선 중합성기 함유 실란 화합물로 표면 처리를 행한 중공 실리카졸을 전리 방사선 경화형 수지 중에 분산시키는 것도 시도되고 있다(일본 특허 공개 제2005-99778호 공보: 특허 문헌 8). 그러나, 경화시에는 결합제와 입자가 결합하지만, 역시 경화 전의 부상은 방지할 수 없고, 내스크래치성은 불충분하다.

[0016] 이상과 같이, 우수한 수준의 내스크래치성 및 반사 방지성을 양립시킬 수 있는 코팅제는 이제까지 없었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0017] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 우수한 내스크래치성과 저굴절률성, 반사 방지성을 갖는 복합 수지, 이것을 함유하는 코팅제 조성물, 및 이것을 피복한 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

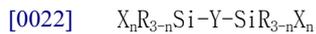
발명의 구성 및 작용

[0018] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자와 특정 구조의 비스실란 화합물의 가수분해물을 일체화시킨 복합 수지를 사용하면, 단순히 혼합만 하는 경우에 비해 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자를 부상시키지 않으면서 경화 피막 중에 균일하게 분산할 수 있으며, 우수한 기계 강도(내스크래치성) 및 저굴절률성(반사 방지성)을 양립시킬 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0019] 따라서, 본 발명은 하기 복합 수지, 코팅제 조성물 및 피복 물품을 제공한다.

[0020] [1] (1) 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에, (2) 하기 비스실란 화합물 (B)를 포함하는 유기 규소 화합물을 가수분해·축합시킴으로써 얻어지는, (1) 성분과 (2) 성분의 가수분해·축합물이 일체화된 복합 수지.

[0021] <화학식 B>

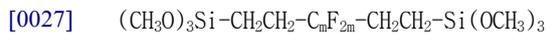


[0023] 식 중, Y는 불소 원자로 치환가능한 2가의 유기기 또는 방향환을 포함할 수도 있는 2가의 유기기이고, R은 1가의 유기기이며, X는 OH기 또는 가수분해성기이고, n=1, 2 또는 3이다.

[0024] [2] 상기 [1]에 있어서, 무기 산화물 미립자 (A)가 SiO₂를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 복합 수지.

[0025] [3] 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 무기 산화물 미립자 (A)의 평균 입경이 1 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 복합 수지.

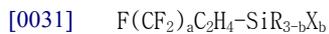
[0026] [4] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 비스실란 화합물 (B)가 하기 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 복합 수지.



[0028] 식 중, m=2 내지 20의 정수이다.

[0029] [5] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에 비스실란 화합물 (B)와 하기 화학식 (C)로 표시되는 실란 화합물을 공가수분해·축합시킴으로써 얻어지는 복합 수지.

[0030] <화학식 C>



[0032] 식 중, R, X는 상기한 바와 같고, a는 4, 6, 8, 10 또는 12, b는 2 또는 3이다.

[0033] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 복합 수지와 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅제 조성물.

[0034] [7] 상기 [6]에 기재된 코팅제 조성물이 기재의 최외층에 도장되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 피복 물품.

- [0035] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0036] 본 발명의 복합 수지는 (1) 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에, (2) 후술하는 비스실란 화합물 (B)를 포함하는 유기 규소 화합물을 가수분해·축합시켜 얻어지는, (1) 성분과 (2) 성분의 가수분해·축합물이 일체화되어 이루어지는 것이다.
- [0037] 여기서 제1 성분인 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자는 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 굴절률을 더욱 저하시키기 위해서는 공극률을 높일 필요가 있고, 그 목적으로는 외피층을 갖고 내부가 공동(空洞)으로 되어 있는 유형이 적합하다. 무기질로는 Si, Ti, Zn, Sb, Y, La, Zr, Al, In, Sn, Ce, Fe 등의 각종 금속 산화물이 가능하지만, 굴절률을 낮출 목적으로는 Si계가 적합하고, 특히 SiO₂계를 주성분으로 하는 것이 좋다.
- [0038] 이러한 공극을 갖는 미립자로는, 일본 특허 공개 (평)7-133105호, 일본 특허 공개 제2001-233611호 공보 등에 개시된 복합 산화물졸, 또는 중공 실리카 미립자를 들 수 있다. 이 공극을 갖는 무기 산화물 미립자의 굴절률은 1.20 내지 1.44의 범위를 충족시키는 것이 좋다.
- [0039] 무기 산화물 미립자의 평균 입경은 바람직하게는 1 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 5 내지 80 nm, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 nm의 범위를 충족시키는 것이 좋다. 평균 입경이 상기 하한 미만이면 입자가 응집하기 쉽고, 불안정해질 우려가 있다. 상한을 초과하면 경화 피막의 투명성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 무기 산화물 미립자는 내부에 공동을 갖는 외피를 포함하는데, 이 미립자의 외피층 두께는 0.1 내지 30 nm, 특히 1 내지 20 nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 외피층의 두께가 하한 미만이면 균일한 층을 형성할 수 없고, 구멍이 뚫려 충분한 강도가 얻어지지 않으며, 공극이 수지로 충전되기 때문에 굴절률이 저하되는 경우가 있다. 상한을 초과하면 공극률이 저하되기 때문에, 충분한 굴절률 감소 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0040] 또한, 상기 평균 입경은 전자 현미경 사진(단면에 의한 공동 부분의 측정을 포함함), 콜터 카운터법에 의한 측정으로 얻을 수 있다.
- [0041] 이 무기 산화물 미립자의 표면은 후술하는 특정 구조의 비스실란으로부터 유도되는 결합제와의 가교 반응성이 양호하기 때문에, Si계, Ti계, Al계 등의 커플링제로 표면 처리를 행하는 것은 바람직하지 않다.
- [0042] 이 무기 산화물 미립자는 물, 또는 유기 용매에 분산시킨 것을 이용하는 것이 좋다. 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, sec-부틸알코올, t-부틸알코올, 디아세톤알코올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르류, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 아세틸아세톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트아세트산에틸 등의 에스테르류, 크실렌, 톨루엔 등을 구체예로서 들 수 있다.
- [0043] 이어서, 제2 성분인면서 상기 공극을 가진 무기 산화물 미립자와 복합화되는 유기 규소 화합물에 대해서 설명한다. 필수 성분인 비스실란 화합물 (B)는 하기 화학식으로 표시할 수 있다.
- [0044] <화학식 B>
- [0045] $X_nR_{3-n}Si-Y-SiR_{3-n}X_n$
- [0046] 식 중, Y는 불소 원자로 치환가능한 2가의 유기기 또는 방향환을 포함할 수도 있는 2가의 유기기이고, R은 1가의 유기기이며, X는 OH기 또는 가수분해성기이고, n=1, 2 또는 3이다.
- [0047] Y는 불소 원자로 치환가능한 2가의 유기기, 또는 방향환을 포함할 수도 있는 2가의 유기기를 나타낸다. 구체적으로는 -CH₂-, -C₂H₄-, -C₄H₈-, -C₆H₁₂-, -C₆H₁₀- 등과 같은 탄소수 1 내지 10, 특히 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기 등의 2가 탄화수소기, -C₂H₄-(CF₂)₄-C₂H₄-, -C₂H₄-(CF₂)₆-C₂H₄-, -C₂H₄-(CF₂)₈-C₂H₄-, -C₂H₄-(CF₂)₁₀-C₂H₄-, -C₂H₄-(CF₂)₁₂-C₂H₄-, -C₂H₄-(CF₂)₁₆-C₂H₄- 등과 같은 불소를 함유하는 탄소수 6 내지 20, 특히 6 내지 16의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기 등의 2가 탄화수소기, -C₆H₄-, -CH₂-C₆H₄-CH₂-, -C₂H₄-C₆H₄-C₂H₄- 등과 같은 탄소수 6 내지 20, 특히 6 내지 10의 아릴렌기, 아릴렌기와 알킬렌기가 결합한 기 등의 방향환 함유 2가 탄화수소기를 예시할 수 있다. 이 중에서도 경화 피막의 경도와 굴절률의 감소 효과를 고려하면, 하기 화학식으로 나타낼 수 있는 불소 치환된 2가 탄화수소기가 바람직하다.

- [0048] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_m\text{F}_{2m}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
- [0049] (m=2 내지 20)
- [0050] m이 1이면 충분한 발수성이 얻어지지 않고, 양호한 굴절률의 감소 효과를 달성할 수 없는 경우가 있다. 또한, m이 20을 초과하면 가교 밀도가 불충분해지기 때문에, 경화 피막이 유연하게 되고, 양호한 내스크래치성이 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 실란 화합물의 비점이 현저히 상승하기 때문에, 정제가 어려워지고 경제적으로도 불리해지는 경우가 있다. 퍼플루오로알킬렌기의쇄 길이는 4 내지 12의 범위를 충족시키는 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는 4 내지 8의 범위를 충족시키는 것이 좋다.
- [0051] R은 메틸, 에틸, 부틸, 헥실, 시클로헥실기 등의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기, 페닐기 등의 아릴기 등과 같은 1가의 유기기를 나타내고, 탄소수 1 내지 10의 것이 바람직하다.
- [0052] X는 OH기, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아실옥시기, 알케녹시기, -NCO기를 나타낸다. 구체적으로는 OH기, Cl 등의 할로젠 원자, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 이소프로페녹시기 등의 알케녹시기, 아세톡시기 등의 아실옥시기, 메틸에틸케톡심기 등의 케토옥심기, 메톡시에톡시기 등의 알콕시알콕시기, -NCO기 등을 들 수 있다. 메톡시기, 에톡시기의 실란 화합물이 취급하기 쉽고, 가수분해시의 반응을 제어하는 것도 용이하기 때문에 바람직하다.
- [0053] 실록산 가교 가능한 기 X의 개수를 나타내는 n은 1, 2, 3 중 어느 것도 채용 가능하지만, 2, 3이 경화성의 관점에서 바람직하다. 가교 밀도를 높여서 내스크래치성을 양호한 수준으로 하기 위해서는 n=3으로 하는 것이 좋다.
- [0054] 이상을 충족시키는 비스실란 화합물의 구체예로는,
- [0055] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0056] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0057] $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,
- [0058] $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$,
- [0059] $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
- [0060] $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SiCl}_3$,
- [0061] $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
- [0062] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0063] $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,
- [0064] $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$,
- [0065] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0066] $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$,
- [0067] $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$,
- [0068] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0069] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0070] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0071] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_8-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

- [0072] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_{10}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0073] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_{12}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0074] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_{16}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0075] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_{20}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0076] $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
- [0077] $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
- [0078] $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$,
- [0079] $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$,
- [0080] $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,
- [0081] $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,
- [0082] $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$,
- [0083] $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$
- [0084] 이들 중에서도, 바람직하게는 하기 비스실란 화합물을 사용하는 것이 좋다.
- [0085] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0086] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0087] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_8-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0088] 본 발명에서는, (2) 성분인 비스실란 화합물을 포함하는 유기 규소 화합물에서, 상기 비스실란 화합물 (B)에 추가로 다른 실란 화합물을 공가수분해·축합할 수도 있다. 이 비스실란 화합물과 병용 가능한 실란 화합물에 대해서 설명하면, 비스실란 화합물 이외에, 요구되는 여러 가지 특성에 영향을 주지 않는 범위 내에서 하기 화합물을 병용할 수 있다. 구체적으로는, 테트라에톡시실란 등의 실리케이트류, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 3,4-에폭시시클로헥실트리메톡시실란 등의 에폭시 관능성 알콕시실란류, γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노 관능성 알콕시실란류, γ -(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴 관능성 알콕시실란류, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토 관능성 알콕시실란류, 메틸트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란 등의 알킬알콕시실란류, 페닐트리메톡시실란 등의 페닐알콕시실란류, 클로로프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 퍼플루오로부틸에틸트리메톡시실란, 퍼플루오로옥틸에틸트리메톡시실란 등의 할로겐 치환 알킬알콕시실란류,
- [0089] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0090] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0091] 퍼플루오로폴리에테르기 함유 메톡시실란 등의 불소 함유 치환기를 갖는 알콕시실란류, 및 이들 유도체를 들 수 있다.
- [0092] 상기 실란 화합물 중, 불소 치환 퍼플루오로알킬기를 함유하는 실란 화합물이 굴절률을 저하시키는 효과를 갖고 있다는 점 및 내알칼리성을 향상시킨다는 점에서 병용하는 데에 가장 적합하다. 이 실란은 하기의 화학식 C로 표시할 수 있다.
- [0093] <화학식 C>
- [0094] $\text{F}(\text{CF}_2)_a\text{C}_2\text{H}_4-\text{SiR}_3-\text{X}_b$
- [0095] 식 중, R, X는 상기한 바와 같다.

- [0096] 퍼플루오로알킬기의 쇠 길이를 결정하는 a는 4, 6, 8, 10 또는 12의 값을 채용하는 것이 좋다. 이 값보다 작으면, 경화 피막 중 불소 원자의 함유율이 낮아지고, 내알칼리성이 저하되는 경우가 있다. 실록산 가교 가능한 기 X의 개수를 나타내는 b는 2 또는 3이 바람직하다. 가교 밀도를 높여 내스크래치성을 양호한 수준으로 하기 위해서는 b=3으로 하는 것이 바람직하다.
- [0097] 이상을 충족시키는 불소 원자 치환 유기기를 함유하는 유기 규소 화합물의 구체예로는,
- [0098] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0099] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
- [0100] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,
- [0101] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0102] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0103] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
- [0104] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,
- [0105] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$,
- [0106] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0107] 등을 나타낼 수 있지만, 상기 예로 한정되는 것은 아니다.
- [0108] 이 중에서도 하기의 것이 특히 바람직하다.
- [0109] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0110] 병용 가능한 실란 화합물은 상기 비스실란 화합물과 하기 비율(질량비)로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0111] 비스실란 화합물/병용 실란 화합물=75/25 내지 100/0
- [0112] 병용하는 실란의 양이 이 범위를 초과하면 가교 밀도가 저하되고, 충분한 내스크래치성이 얻어지지 않는 경우가 발생한다. 또한, 알킬실리케이트, 에폭시 관능성 실란, (메트)아크릴 관능성 실란, 메르캅토 관능성 실란, 아미노 관능성 실란 등 친수성 실란 화합물의 함유율은 전체 병용 실란 화합물 중 10 질량% 이하, 특히 바람직하게는 1 질량% 이하인 것이 바람직하다. 경화물 또는 경화 피막의 표면이 수용성의 알칼리성 물질에 젖기 쉬워지고 알칼리성의 공격을 받아 열화를 일으키기 때문에, 그 이상 배합하는 것은 피하는 것이 좋다. 또한, 상기 병용 실란 화합물을 배합하는 경우, 비스실란 화합물/병용 실란 화합물의 비율은 99.5/0.5 또는 병용 실란이 그 것보다 많은 것이 바람직하다.
- [0113] 상기 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자와, 비스실란 화합물을 포함하는 유기 규소 화합물과의 질량 비율은 무기 산화물 미립자/유기 규소 화합물=10/90 내지 60/40의 범위를 충족시키는 것이 바람직하다. 이것 미만이면 굴절률의 감소 효과가 떨어지고 양호한 반사 방지성이 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 이 범위를 초과하면 상대적인 결합제량이 부족하고 무기 산화물 미립자의 고정성이 충분히 이루어지지 않으므로, 양호한 수준의 내스크래치성이 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 않다. 더욱 바람직하게는 20/80 내지 50/50, 특히 바람직하게는 30/70 내지 45/55의 범위를 충족시키는 것이 좋다.
- [0114] 또한, 내스크래치성 및 저굴절률(반사 방지성)에 영향을 주지 않는 범위에서 각종 가수분해성 금속 화합물을 병용할 수도 있다. 구체적으로는 테트라부톡시티탄, 테트라-*i*-프로폭시티탄, 디부톡시-(비스-2,4-펜탄디오네이트)티탄, 디-*i*-프로폭시-(비스-2,4-펜탄디오네이트)티탄 등의 유기 티탄에스테르, 테트라부톡시지르코늄, 테트라-*i*-프로폭시지르코늄, 디부톡시-(비스-2,4-펜탄디오네이트)지르코늄, 디-*i*-프로폭시-(비스-2,4-펜탄디오네이트)지르코늄 등의 유기 지르코늄에스테르, 알루미늄트리아소프로폭시드 등의 알콕시알루미늄 화합물, 알루미늄아세틸아세토네이트 착체 등의 알루미늄킬레이트 화합물, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Zn, Ga, In, Ge, Sn 등의 가수분해성 유도체 등을 예시할 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 특히, 내약품성이 과제인 경우에는 Zr, Hf 등의 금속 유도체를 병용하는 것이 바람직하다.

- [0115] 본 발명에서는 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자 (A)의 존재하에 비스실란 화합물 (B)를 포함하는 유기 규소 화합물을 가수분해·축합시킴으로써, 이 둘이 일체화된 복합 수지를 이용한다. 이 가수분해·축합시키는 방법으로는 종래 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- [0116] 이 가수분해·축합을 행할 때에 촉매로서 하기의 것을 사용할 수 있다. 염산, 질산, 아세트산, 말레산 등의 산류, NaOH, KOH 등의 알칼리 금속 수산화물, 암모니아, 트리에틸아민, 디부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민 등의 아민 화합물, 및 아민 화합물의 염류, 염화벤질트리에틸암모늄, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄히드록시드 등의 제4급 암모늄염 등의 염기류, 불화칼륨, 불화나트륨과 같은 불화염, 고체 산성 촉매 또는 고체 염기성 촉매(예를 들면 이온 교환 수지 촉매 등), 철-2-에틸헥소에이트, 티탄나프테이트, 아연스테아레이트, 디부틸주석디아세테이트 등의 유기 카르복실산의 금속염, 테트라부톡시티탄, 테트라-*i*-프로폭시티탄, 디부톡시-(비스-2,4-펜탄디오네이트)티탄, 디-*i*-프로폭시(비스-2,4-펜탄디오네이트)티탄 등의 유기 티탄에스테르, 테트라부톡시지르코늄, 테트라-*i*-프로폭시지르코늄, 디부톡시-(비스-2,4-펜탄디오네이트)지르코늄, 디-*i*-프로폭시(비스-2,4-펜탄디오네이트)지르코늄 등의 유기 지르코늄에스테르, 알루미늄트라이소프로폭시드 등의 알콕시알루미늄 화합물, 알루미늄아세틸아세토네이트 착체 등의 알루미늄킬레이트 화합물 등의 유기 금속 화합물, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노알킬 치환 알콕시실란이 예시되고, 이들을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0117] 이 촉매의 첨가량은 유기 규소 화합물 100 질량부에 대하여 0.01 내지 10 질량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다. 이 양이 0.01 질량부보다도 적으면 반응 완결까지 시간이 지나치게 걸리거나, 반응이 진행되지 않는 경우가 있다. 또한, 10 질량부보다 많으면 비용적으로 불리하고, 얻어지는 반응물이 착색되거나, 부반응이 많아지거나, 불안정화될 우려가 있다.
- [0118] 가수분해·축합 반응은 용제로 희석한 계에서 실시하는 것이 좋다. 이 용제로는, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, *n*-부틸알코올, 이소부틸알코올, *sec*-부틸알코올, *t*-부틸알코올, 디아세톤알코올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르류, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 아세틸아세톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세토아세트산에틸 등의 에스테르류, 크실렌, 톨루엔 등을 들 수 있다. 용제의 첨가량은 임의이지만, 용액 중 유효 성분의 양이 0.5 내지 50 질량%가 되도록 조절하는 것이 좋다. 바람직하게는 1 내지 30 질량%이다.
- [0119] 가수분해·축합 반응은 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자와, 비스실란 화합물을 포함하는 유기 규소 화합물을 상기 유기 용매 중에 분산·혼합하고, 여기에 필요에 따라서 상기 가수분해·축합 촉매를 첨가하고, 추가로 가수분해용 물을 첨가하여 행한다. 가수분해에 사용하는 물의 양은, 전체 유기 규소 화합물의 가수분해성 기(SiX)의 합계 몰수에 대하여 0.3 내지 10배 몰의 물을 사용하는 것이 좋다. 이 양 미만이면, 가수분해가 충분히 진행되지 않고, 무기 미립자와 유기 규소 화합물로부터 유도되는 결합제와의 가교가 충분히 진행되지 않을 우려가 있다. 또한, 이것을 초과하면, 코팅 용액으로 한 경우 잔존하는 물이 충분히 휘발하지 않고, 피막이 백화될 위험성이 발생하는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 5배 몰의 물을 사용한다. 유기 규소 화합물은 무기 산화물 미립자의 존재하에 한번에 전체량이 가수분해될 수도 있고, 여러 단계로 분할하여 첨가되어 가수분해될 수도 있다.
- [0120] 본 발명의 요점은 무기 산화물 미립자와 유기 규소 화합물의 가수분해물이 결합한 복합체(복합 수지)가 형성된다는 점이다. 상기한 바와 같이 하여 제조된 복합체로부터 후술하는 실시예에서 나타낸 방법에 의해 물로 무기 산화물 미립자를 추출한 경우, 반응에 사용한 무기 산화물 미립자의 전체량에 대하여 50 질량% 이하의 양만 추출되는 것이 본 발명의 목적을 달성하기 위해서 필요하다. 이것을 초과한 양이 추출되면, 유기 규소 화합물로부터 유도된 결합제 성분과 결합하지 않은 무기 산화물 미립자의 양이 지나치게 많고 균일한 경화물이 얻어지지 않게 되어, 본 발명의 목적을 달성하는 것이 불가능하다. 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 특히 바람직하게는 30 질량% 이하인 것이 좋다.
- [0121] 또한, 여기서의 무기 산화물 미립자의 추출은 무기 산화물 미립자가 유기 규소 화합물의 가수분해·축합물과 복합체를 형성하고 있는지의 여부를 평가하는 것이며, 무기 산화물 미립자는 친수성인 데 반해, 이것이 유기 규소 화합물과 복합화되면 소수성이 되기 때문에, 물과 상용하지 않는 유기 용매와 물과의 혼합물에 의해서 추출·이행 처리를 행한 경우, 유기 규소 화합물과 반응하지 않은 친수성의 무기 산화물 미립자가 물에 이행·추출되는

것이다.

- [0122] 본 발명의 복합 수지와 유기 용매를 포함하는 조성물은 코팅제 조성물로서 사용할 수 있다. 이 코팅제 조성물에는, 필요에 따라서 규소 함유계, 또는 불소 함유계 계면활성제를 첨가할 수도 있다. 구체적으로는 각종 폴리 에테르 변성 실리콘 화합물, 및 스미토모 쓰리엡사(상품명: 플로라드), 듀폰사(플루오로알킬폴리에테르), 아사히 글래스사(상품명: 서플론)로부터 판매되고 있는 각종 불소 함유계 계면활성제, 및 퍼플루오로실란을 단독으로 가수분해·축합한 SiOH기 말단의 올리고머를 들 수 있다. 특히, 퍼플루오로실란을 단독으로 가수분해·축합한 SiOH기 말단의 올리고머는, 그것을 첨가한 본 발명의 코팅제 조성물을 도장한 경우, 방오성을 더욱 향상시키고, 수성 및/또는 유성의 도료, 매직 잉크, 유성 오염의 대표인 지문 등과 같이 수성 오염 및 유성 오염을 모두 용이하게 제거할 수 있는 표면을 제조할 수 있으며, 그 효과는 내구성을 우수하게 할 수 있기 때문에 가장 바람직하다. 첨가량은 코팅제 중의 고형분에 대하여 0.01 내지 10 질량% 범위이면 좋고, 도장시 레벨링성을 확보하는 데에 유효하다.
- [0123] 상기 방법으로 얻어진 본 발명의 코팅제 조성물에, 추가로 유기계 및 무기계의 자외선 흡수제, 계 내의 pH를 실라놀기가 안정적으로 존재하기 쉬운 pH 2 내지 7로 제어하기 위한 완충제, 예를 들면 아세트산-아세트산나트륨, 인산수소이나트륨-시트르산 등의 임의 성분이 포함될 수도 있다.
- [0124] 본 발명에 의한 코팅제 조성물에 의해서 기재 표면에 형성되는 반사 방지막의 막 두께는 통상 0.01 내지 0.5 μm 로 제어하는 것이 좋다. 특히 0.1 μm 정도의 광학 막 두께로 조정하면 양호한 반사 방지성이 얻어진다. 본 조성물을 기재 표면에 코팅하는 방법으로는, 디핑법, 스핀 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법 등 특별히 한정되는 것은 아니지만, 막 두께의 제어를 용이하게 행할 수 있기 때문에, 디핑법, 분무법 및 롤 코팅법으로 소정의 막 두께가 되도록 행하는 것이 바람직하다.
- [0125] 본 코팅제를 합성 수지계 투명 기재에 도장한다. 합성 수지의 구체예로는, 광학적 특성이 우수하면 모두 적용 가능하지만, 폴리카르보네이트계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리알킬렌테레프탈레이트 수지, 디아세틸셀룰로오스, 아세테이트부틸레이트셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 수지, 아크릴계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아릴레이트 등의 액정성 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리실론 수지, 폴리에테르케톤 수지, 트리메틸펜텐, 폴리비닐노르보르넨, 환 구조 함유 폴리올레핀계 수지 등의 폴리올레핀 수지, 및 이들의 복합화 수지를 예시할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 특히 바람직하게는 폴리카르보네이트 수지, PET 등의 폴리알킬렌테레프탈레이트 수지, 트리아세틸셀룰로오스 수지, 아크릴 수지, 폴리올레핀계 수지이다. 투명 기재는 성형 부품, 판상, 필름상 중 어느 것일 수도 있다. 도장의 작업성이 용이하기 때문에 필름상의 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 본 발명에 의한 코팅제 조성물에 의해서 기재 표면에 형성되는 경화 피막 상에, 각종 발유성 방오 피막을 더 적층할 수도 있다. 본 발명에 의한 반사 방지성 부품을 사용할 때 부착되는 지문 등 유성 오염의 부착을 방지하는 것, 및 부착된 오염을 용이하게 제거하는 것을 목적으로 발유성 방오 피막을 설치할 수 있다.
- [0127] 본 발명에 의한 코팅제 조성물에 의해서 기재 표면에 형성되는 경화 피막의 아래이면서 기재와의 사이에, 내스크래치성을 향상시킬 목적으로 경질의 보호막, 반사 방지성을 향상시킬 목적으로 고굴절률막, 먼지 등의 부착 방지 또는 대전 방지 목적으로 도전성막 등의 각종 기능성막을 단독 또는 복층 설치할 수도 있다.
- [0128] 본 발명의 코팅제 조성물을 도장·피복한 투명 기재를 우수한 내스크래치성 및 내약품성을 구비한 반사 방지성 부품으로서 사용할 때, 별도의 투명 기재에 접촉하여 사용하는 것도 가능하다. 다른 기재에 접촉하여 사용하기 위해서 기재의 코팅제를 피복한 측과 반대측에 종래 공지된 아크릴계, 에폭시계, 폴리이미드계, 또는 실리콘계 접착제, 감압 접착제를 설치할 수도 있다. 특히 아크릴계, 실리콘계가 바람직하다. 이 층의 막 두께는 1 내지 500 μm 의 범위이면 좋다. 지나치게 얇으면 양호한 접착력이 얻어지지 않고, 지나치게 두꺼우면 경제적으로 불리해져 바람직하지 않다. 또한 그 위에 표면 보호용 보호 플라스틱 시트를 설치할 수도 있다.
- [0129] <실시에>
- [0130] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에서 %는 질량%, 부는 질량부이고, 본 명세서 중에서의 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(이하, GPC 라 함)에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량을 나타낸다.
- [0131] [실시예 1]
- [0132] 교반기, 응축기 및 온도계를 구비한 3 ℓ 플라스크에 하기 비스실란 화합물 (A)를 100 g, 및 중공 실리카 미립

재졸(평균 입경 60 nm, 외피 두께 10 nm의 중공 실리카를 이소프로판올에 분산시킨 실리카 농도 20 % 용액)을 200 g, 양이온 교환 수지를 1 g 넣고, 25 °C에서 교반·혼합하였다. 여기에 물을 40 g, 10 분에 걸쳐 적하하였다. 추가로 40 °C에서 6 시간 동안 교반하고, 가수분해·축합을 종료하였다. 이 용액을 에탄올로 불휘발분 4 %까지 희석하고, 양이온 교환 수지를 여과,분별하고, 폴리에테르 변성 실리콘을 0.1 g, 및 알루미늄·아세트아세테이트를 1 g첨가하여 코팅제 용액 (1)을 제조하였다.

- [0133] 상기 비스실란 화합물 (A) 대신에 이소프로판올을 100 g 이용하여 이하와 마찬가지로 처리하고, 중공 실리카졸만을 포함하는 용액 (1)-N을 제조하였다.
- [0134] 깨끗한 유리병에 상기 각 용액을 10 g 칭량하고, 메틸이소부틸케톤을 20 g, 이온 교환수를 50 g 첨가하고, 10 분간 진탕기에서 진탕하여 친수성 실리카분을 추출하고, 수상의 불휘발분을 측정하여 비교하였다. 용액 (1)-N을 이용한 경우, 주입한 분량의 100 %가 추출되었지만, 용액 (1)의 경우에는 주입한 분량의 13 %밖에 추출되지 않아, 중공 실리카졸 미립자의 대부분은 비스실란 화합물의 가수분해물과 축합되고 일체화되어 복합 수지로 되어 있는 것이 확인되었다.
- [0135] <화학식 A>
- [0136] $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_4\text{F}_8-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0137] [비교예 1]
- [0138] 실시예 1에서, 중공 실리카 미립자졸을 이용하지 않고, 마찬가지로 가수분해·축합을 행하였다. 종료 후, 중공 실리카 미립자졸을 실시예 1과 동일한 양으로 첨가하고, 동일하게 하여 코팅 용액 (2)를 제조하였다.
- [0139] 실시예 1과 동일하게 하여 친수성 실리카분의 추출 시험을 행하였다. 추출물은 97 %이고, 첨가하는 것만으로는 결합제 성분과 중공 실리카 미립자는 결합하지 않으며, 일체화되지 않았다.
- [0140] [실시예 2 내지 6, 비교예 2 내지 3]
- [0141] 실란 화합물 대신에 실시예 1과 동일하게 하여 각종 코팅액을 제조하였다. 상세한 것은 하기 표 1에 나타낸다.
- [0142] 사용한 실란 화합물, 방오제, 레벨링제 등은 이하와 같다.
- [0143] (B) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0144] (C) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0145] (D) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
- [0146] (E) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0147] 을 가수분해·축합시킨 SiOH기를 포함하는 분자량 1,600인 실리콘 수지의 20% 알코올 용액: 방오제
- [0148] (F) 폴리에테르 변성 실리콘: 레벨링제
- [0149] (G) $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: Zr 화합물
- [0150] 또한, 실시예 중 각종 물성의 측정 및 평가는 이하의 방법으로 행하였다.
- [0151] [도장 방법]
- [0152] ·도장 방법:
- [0153] 표면을 깨끗이 한 유리판에 하기의 각 층을 소정의 막 두께가 되도록 침지법으로 도포하여 경화시켰다.
- [0154] (I) 고굴절률층
- [0155] 경화 피막의 굴절률이 1.68이 되는 신에즈 가가꾸 고교(주) 제조의 실리콘계 코팅제 X-12-2170을 사용하여 경화막 두께가 0.1 μm가 되도록 침지법으로 도포하였다. 10 분간 풍건시킨 후, 120 °C의 열풍 순환 오븐 중에서 60 분간 유지하여 경화시켰다.
- [0156] (II) 본 발명의 코팅제 경화층

- [0157] (I)의 층을 형성한 후, 본 발명의 코팅제 용액을 이용하여 침지법으로 도포하였다. 경화 막 두께는 약 0.1 μm 부근에서 분광 광도계를 이용하여 반사율을 측정할 경우, 파장 500 내지 600 nm의 영역에서 반사율이 가장 낮아지는 광학 막 두께로 조정하였다. 도포 후, 10 분간 풍건시킨 후, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 열풍 순환 오븐 중에서 60 분간 유지하여 경화시켰다.
- [0158] · 내스크래치성:
- [0159] (방식-1)
- [0160] 왕복식 스크래치 시험기((주)케이엔티제)에 스틸을 #0000을 장착하고, 하중 500 g/cm²하에서 10회 왕복시킨 후의 흠집의 개수를 측정하였다.
- [0161] <평가의 수준>
- [0162] 0개 → ◎
- [0163] 1 내지 2개 → ○
- [0164] 3 내지 5개 → △
- [0165] 5개 이상 → ×
- [0166] · 내약품성:
- [0167] 피막 상에 0.1 N(0.4 %) NaOH 수용액을 1 방울 적하하고, 1 일간 방치한 후, 약제를 제거하고 그 표면 상태를 육안으로 관찰하였다.
- [0168] <평가의 수준>
- [0169] 변화없음 → ○
- [0170] 흔적이 남음 → △
- [0171] 피막 용해 → ×
- [0172] · 반사 방지성:
- [0173] 분광 광도계를 이용하여 반사율을 측정하고, 파장 500 내지 600 nm의 영역에서 반사율이 가장 낮은 값을 최소 반사율로 하였다.
- [0174] · 방오성:
- [0175] 표면에 지문을 부착시키고, 화장지로 왕복 10회 문지르고, 그 오염을 문질렀을 때 그 오염의 잔존 정도에 따라 하기 기준으로 초기 방오성을 판정하였다. 또한, 아세톤을 함침시킨 탈지면으로 표면을 10회 닦은 후, 재차 상기 방오성을 측정하고, 그 판정 결과를 내구 방오성으로 하였다.
- [0176] <평가의 수준>
- [0177] 잔존 없음 → ○
- [0178] 일부 잔존 → △
- [0179] 대부분 잔존 → ×
- [0180] · 발유성:
- [0181] JIS R 3257:1999에 준하여 올레산의 접촉각을 측정하였다.

표 1

	실시에						비교예		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
원료(질량부)									
실란(A)	100		90	100	60	90	100	100	80
실란(B)		100							
실란(C)			10						
실란(D)									20
방오제(E)				1	1	1			
레벨링제(F)	0.1	0.1	0.1				0.1	0.1	0.1
Zr화합물(G)						10			
중공 실리카졸	200	200	200	200	200	200	200	0	200
제조 방법									
복합화	○	○	○	○	○	○			○
첨가법							○		
피막 특성									
내스크래치성	◎	◎	○	◎	◎	○	×	△~×	◎
내약품성	○	○	○	○	○	○	△	○	×
반사방지성	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	0.2
초기방오성	○	○	○	○	○	○	△	○	×
내구방오성	○~△	○~△	○	○	○	○	×	○~△	×
올레산점촉각 (°)	63	64	69	73	75	74	58	65	56

[0182]

발명의 효과

[0183]

본 발명의 복합 수지는 다공질 및/또는 내부에 공극을 갖는 무기 산화물 미립자를 함유하기 때문에 수지 중에 공극을 갖는다. 굴절률이 가장 낮은 공기를 포함하기 때문에, 경화물 또는 경화 피막으로 하면 굴절률을 낮출 수 있다. 또한, (1) 성분과 (2) 성분의 가수분해·축합물이 일체화되어 있기 때문에, 경화물 또는 경화 피막은 균일한 고경도 피막이 되고, 내스크래치성이 우수하다. 따라서, 컴퓨터, 텔레비전, 플라즈마 디스플레이 등의 각종 디스플레이, 액정 표시 장치에 이용하는 편광판, 투명 플라스틱 렌즈, 각종 계기의 커버, 자동차, 전차의 창 유리 등과 같이 반사 방지성과 내스크래치성이라는 두가지 특성을 모두 필요로 하는 광학 물품에 바람직하게 적용할 수 있다.