



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102666412 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080054605. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 08

C03C 17/42 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 41/52 (2006. 01)

0958841 2009. 12. 10 FR

C04B 41/89 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2010/052641 2010. 12. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02011/070293 FR 2011. 06. 16

(71) 申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 F. 克拉博 S. 卡普德维尔

M. 梅尔歇尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

包括双重底漆的疏水基材

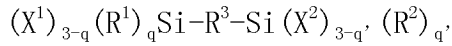
(57) 摘要

本发明涉及用疏水涂层涂覆的玻璃、陶瓷或者玻璃陶瓷基材,优选地玻璃基材,所述基材包括:第一二氧化硅 SiO_2 底漆层,其任选地包含选自 Al、B、C 或者 Zr 的元素,所述层的密度为至少 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$,优选地至少 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$; 和第二底漆层,其包含 $\text{Si-R}^3\text{-Si}$ 基团, R^3 选自线性、支化或者芳族烷基链,优选线性烷基链,其中建立在两个硅原子之间的连接的碳的数目低于 6,优选地为 1 至 4,包括端值; 与所述底漆层连接的具有疏水性质的涂层,其包括氟化基团。

1. 用于在玻璃、陶瓷或者玻璃陶瓷基材, 优选地玻璃基材上获得疏水涂层的方法, 所述方法特征在于它包括:

a) 第一步, 其在于在所述基材上沉积第一二氧化硅 SiO_2 底漆层, 其任选地包含选自 Al、B、C 或者 Zr 的元素, 所述层的密度为至少 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$, 优选地至少 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$;

b) 第二步, 其在于在所述致密的底漆层上施用由双硅烷类型并为下式的底漆剂获得的第二底漆层:



其中:

- Si 为硅;

- R^3 表示线性、支化或者芳族碳链, 优选地线性碳链, 其中建立在两个硅原子之间的连接的碳数目低于 6, 优选地为 1 至 4, 包括端值;

- R^1 和 R^2 每个表示烷基或者氢原子;

- X^1 和 X^2 为可水解基团;

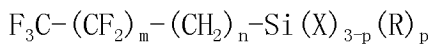
- q 和 q' 等于 0 或者 1, 优选地为 0; 和

c) 在所述第二层上沉积具有疏水性质并且包括氟化基团的涂层的步骤。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中该疏水涂层包含至少一种氟化烷基硅烷。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 X^1 和 X^2 为烷氧基, 优选甲氧基或乙氧基, 或卤素基团。

4. 根据前述权利要求之一的方法, 特征在于从包含下式的全氟代烷基硅烷的溶液开始来进行该疏水涂层的沉积步骤:



其中:

- $m=0-15$, 优选 3-7;

- $n=1-5$, 优选 $n=2$;

- $p=0, 1$ 或 2, 优选 0 或 1, 非常优选地 0;

- R 是烷基或者氢原子; 和

- X 是可水解基团, 如卤素基团或者烷氧基。

5. 用疏水涂层涂覆的玻璃、陶瓷或者玻璃陶瓷基材, 优选地玻璃基材, 该疏水涂层包括:

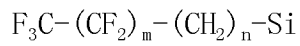
- 第一二氧化硅 SiO_2 底漆层, 其任选地包含选自 Al、B、C 或者 Zr 的元素, 所述层的密度为至少 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$, 优选地至少 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$;

- 包含 $\text{Si}-R^3-\text{Si}$ 基团的第二底漆层, 其中 R^3 选自线性、支化或者芳族烷基链, 优选地线性烷基链, 其中建立在两个硅原子之间的连接的碳的数目低于 6, 优选地为 1 至 4, 包括端值;

- 与所述第二底漆层连接的具有疏水性质的涂层, 其包括氟化基团。

6. 根据权利要求 5 的包含疏水涂层的基材, 其中该具有疏水性质的涂层包含具有全氟化端基的疏水烷基硅烷或者由其组成。

7. 根据权利要求 6 的包含疏水涂层的基材, 其中具有全氟化端基的烷基硅烷是由以下通式表示的类型:



其中：

- m=0-15, 优选 3-7 ;和

- n=1-5, 优选 n=2。

8. 根据权利要求 5-7 之一的包含疏水涂层的基材, 其中具有疏水性质的层的厚度为 1-100 纳米, 优选地 1-10 纳米。

9. 根据权利要求 5-8 之一的包含疏水涂层的基材, 其中第一致密底漆层的厚度为 1 纳米 -100 纳米, 优选地 2 纳米 -50 纳米。

10. 根据权利要求 5-9 之一的包含疏水涂层的基材, 其中双硅烷类型的第二底漆层的厚度为 1-15 纳米, 优选地 5-10 纳米。

11. 包含根据权利要求 5-10 之一的玻璃基材的由单块、层压或者多层窗玻璃构成的玻璃产品。

包括双重底漆的疏水基材

[0001] 本发明涉及疏水基材,尤其由玻璃、陶瓷、玻璃陶瓷材料组成的疏水基材。根据本发明窗玻璃优选地是由玻璃制成的窗玻璃。它们特别用于航空、铁路或者汽车领域中。它们还可以用于建筑领域或者在室内布置领域中,例如装饰镶板、家具、家用电气设备(冰箱门、烤炉门、橱窗)等等。

[0002] 这类处理已知地目的在于为基材提供不可润湿性的特征,在某些领域中被称为防雨性。

[0003] 术语“可润湿性”表示这样的性质,根据这种性质极性或者非极性液体通过形成膜粘附在基材上。这种粘合作用还适用于粉尘或者任何性质的污物(指纹、昆虫等等)。水和/或污物的存在是有问题的,特别地对于窗玻璃类型的透明基材,尤其用于运输领域中的透明基材。

[0004] 基材的不可润湿性,更通常表示为疏水性,通过在水和这种基材之间的高接触角进行表征。如已知那样,接触角,当水滴沉积在平面固体表面上时,被定义为在接触点的液滴切线和所述固体表面之间形成的角度。在本发明的范围内,当所述接触角最初大于 90° ,优选地大于 100° 时,该基材被认为具有疏水性质。

[0005] 当该基材具有这种疏水性时,该液体这时具有容易地以液滴形式由于单独重力(如果该基材是倾斜的)或者在气动力作用下(在运动的交通工具的情况下)流动离开基材的倾向。已知的用于提供这种疏水性质的试剂是例如氟化烷基硅烷,如描述在专利申请EP0492417、EP0492545和EP0672779中的那些。根据这些文献,疏水层可以通过在基材表面上施用包含氟化有机硅烷(在有机溶剂中)的溶液获得。作为有机溶剂,文献EP0492545特别地提到正十六烷、甲苯、二甲苯等等。这些溶剂特别适用于氟化氯硅烷。根据这种文献,还可能使用甲醇或者乙醇作为溶剂。

[0006] 常见的疏水试剂特别地是烷基硅烷,其烷基包含至少一个全氟化端基,即由 $F_3C-(CF_2)_n-$ 基团组成的端基,其中n是正整数或者零。

[0007] 在本发明领域最聚尖锐性地产生的问题之一首先是疏水涂层的磨损问题。这种磨损在或多或少地在基材清洗操作(其是周期性必需的,特别地为了恢复穿过透明基材的令人满意的视野)期间发生。因此,长期以来设法延缓上述类型的疏水涂层的逐渐去除,这特别地在汽车挡风玻璃的情况下在刮水器的作用下发生。这种去除还可以由因为紫外辐射或者水解侵蚀引起的退化作用产生。

[0008] 从上述专利申请EP0492545A2已知,通过在施用该涂层之前使基材经受打底处理来提高疏水涂层的粘附作用。这种处理在于用“打底试剂”或者“底漆”形成薄的中间层,该“打底试剂”或者“底漆”是具有至少两个可水解官能团的硅化合物。众所周知,该两个可水解官能团之一可以通过与硅原子键合的氧原子化学结合到基材,第二个可水解的官能团能够使疏水试剂固定。作为底漆试剂,专利申请EP0492545A2提到化合物 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 和 $Cl-(SiCl_2O)_nSiCl_3$,n为1-4的整数。

[0009] 专利EP944687更特别地描述了通过液体途径制备的并且包含者从 $Si(OEt)_4$ 或者 $SiCl_4$ 类型前体获得的底漆下层或层和全氟烷基硅烷基功能层的防雨涂层。

[0010] 为了进一步地改善该疏水涂层的耐水解性,专利 EP1102825 描述了用于疏水涂层的组合物,其将氟化烷基硅烷和双硅烷结合到同一个层中。

[0011] 申请 W02007/012779 或者描述了由第一双硅烷类型底漆层和包括氟化烷基硅烷的具有疏水性质的层组成的疏水涂层。

[0012] 虽然这种涂层可以获得符合的大多数当前 UV 和机械规格的性能,它们的化学惰性仍然是过低的并因此目前构成限制它们发展的因素。尤其需要进一步地改善它们的耐盐腐蚀性,尤其以能够使它们符合由汽车制造厂要求的越来越多严格的规格。

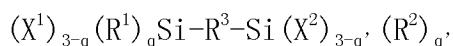
[0013] 特别地,由申请人进行的测试已经证明,大多数情况下这种涂层很难满足由汽车制造厂使用的关于材料的规范,如通过根据 NF ISO 9227 的耐中性盐雾 (BSN) 性的试验进行测量。因此在申请 EP944687 和 EP1102825 中描述的涂层,其关于耐 UV 性和机械强度的性能显得令人满意的,对于盐腐蚀(如通过 BSN 测试进行测量)不足的性能。这种不足可限制它们的发展,特别地在亚洲市场中,在那里在该领域中所述标准是严格的。

[0014] 本发明的一个主要目的因此是不仅耐磨损的和耐紫外辐射的,而且还显示出高化学惰性(即能够使它们符合目前由汽车工业采用的招标细则的化学惰性,尤其在盐腐蚀方面)的涂层。应当注意的是,包含根据本发明的涂层的基材具有的性能基本上等于或者大于目前关于其它的对于它们的各种用途所需的规格所已知的疏水基材的性能,特别地初始疏水性、机械强度或者耐 UV 性。

[0015] 更确切地说,本发明首先涉及用于在玻璃、陶瓷或者玻璃陶瓷基材,优选地玻璃基材上获得疏水涂层的方法,所述方法特征在于它包括:

a) 第一步,其在于在所述基材上沉积第一 SiO_2 材料底漆层,其任选地包含选自 Al、B、C 或者 Zr 的元素,所述层的密度为至少 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$,优选地至少 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$;

b) 第二步,其在于在所述致密的底漆层上施用由双硅烷类型并具有下式的底漆剂获得的第二底漆层:



其中:

- Si 为硅;

- R^3 表示线性、支化或者芳族碳链,优选地线性碳链,其中建立在两个硅原子之间的连接的碳数目低于 6,优选地为 1 至 4,包括端值;

- R^1 和 R^2 每个表示烷基或者氢原子;

- X^1 和 X^2 为可水解基团,特别地选自 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 或 $-\text{OC}_2\text{H}_5$;优选地 X^1 和 X^2 为 $-\text{OC}_2\text{H}_5$;

- q 和 q' 等于 0 或者 1,优选地为 0;和

c) 在所述第二层上沉积具有疏水性质并且包括氟化基团的涂层的步骤。

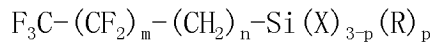
[0016] 例如,第一 SiO_2 层可以包含 1-10mol% 的 Al。

[0017] 根据本发明,第一致密底漆层可以通过任何已知用于此目的的技术进行沉积,特别地磁控管溅射技术、热 CVD、PE-CVD 或真空或者大气压等离子类型沉积技术。其它技术当然是可能的,只要它们可以沉积在本发明的意义上的足够致密的层。任选地,根据本发明,该致密下层还可以经受侵蚀操作以提高其粗糙度,根据在申请 W02005/084943 中描述的原理,尤其以获得 1 至 30 纳米的所述层 RMS 粗糙度。

[0018] 根据本发明的一个实施方案,该疏水涂层包含至少一种氟化烷基硅烷或者由其组

成。

[0019] 例如,从包含下式的全氟代烷基硅烷的溶液开始来进行该沉积该疏水涂层的步骤:



其中:

- m=0-15, 优选 3-7;
- n=1-5, 优选 n=2;
- p=0、1 或 2, 优选 0 或 1, 非常优选地 0;
- R 是烷基或者氢原子;和
- X 是可水解基团, 如卤素基团或者烷氧基。

[0020] 本发明还涉及能够通过先前描述的方法获得的玻璃、陶瓷或者玻璃陶瓷基材, 优选地玻璃基材。

[0021] 所述基材用疏水涂层涂覆, 所述涂层包括三个层:

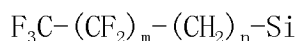
- 直接地施用于所述基材上的第一 SiO_2 材料底漆层, 其任选地包含选自 Al、B、C 或者 Zr 的元素, 所述层的密度为至少 $1.9g/cm^3$, 优选地至少 $2.0g/cm^3$;
- 直接地施用在第一底漆层上的第二底漆层, 包含 $Si-R^3-Si$ 基团, R^3 选自线性、支化或者芳族烷基链, 优选地线性烷基链, 其中建立在两个硅原子之间的连接的碳的数目低于 6, 优选地为 1 至 4, 包括端值;
- 与所述底漆层连接的具有疏水性质的涂层, 其包括氟化基团。

[0022] 措辞“建立在两个硅原子之间的连接的碳的数目”在本说明书的意义上理解为能够形成在两个硅原子之间最小的线性连接的最小碳原子数而不是位于在两个硅之间的碳原子总数。当在两个硅之间存在支链基团或者具有芳族环的基团时, 这种定义尤其是直接有关的。

[0023] 例如, 第一 SiO_2 层可以包含 1-10mol% 的 Al。根据本发明, 所述层可以如先前描述地进行侵蚀, 使得它的 RMS 粗糙度为 1-30 纳米。

[0024] 根据本发明一个可能的实施方案, 具有疏水性质的涂料层包含疏水的具有全氟化端基的烷基硅烷或者由其组成。

[0025] 特别地, 所述具有全氟化端基的烷基硅烷可以是由以下通式表示的类型:



其中:

- m=0-15, 优选 3-7;和
- n=1-5, 优选 n=2。

[0026] 典型地, 具有疏水性质的层的厚度为 1-100 纳米, 优选地 1-10 纳米。

[0027] 有利地, 第一致密底漆层的厚度可以为 1 纳米 -100 纳米, 优选地 2 纳米 -80 纳米。

[0028] 例如, 双硅烷类型的第二底漆层的厚度可以为 1-15 纳米, 优选地 2-10 纳米。

[0029] 本发明的产品是例如单块、层压或者多层窗玻璃。

[0030] 规定如下理解:

- 术语“单块窗玻璃”理解为表示由单个玻璃片组成的窗玻璃;
- 术语“层压窗玻璃”理解为表示数个连接的片的堆叠体, 例如借助于由聚乙烯醇缩

丁醛、聚氨酯等等制成的粘合剂层彼此固定在一起的玻璃或者塑料片；和

- 术语“多层窗玻璃”被理解为表示分开的片，即特别地通过空气层彼此分离的片的装配件。

[0031] 本发明的疏水涂层对于这种类型产品的益处是双重的。首先，它允许水滴或者其它液体流动离开垂直或者倾斜的表面，尤其在气动力的作用下，例如在运动的交通工具的情况下。其次，这些流走的液滴包含污物并且携带其离开。穿过窗玻璃的可见度被改善到这样的程度以致于在某些情况下免除使用清洁装置（风挡玻璃喷洗器（lave-vitre）、刮水器）。

[0032] 最后，本发明的另一目的是先前描述的产品的应用：

- 作为用于运输工具的窗玻璃（汽车侧窗、航空或者汽车风挡）或者用于建筑物的窗玻璃；

- 作为玻璃陶瓷烹饪板或者烤炉门；

- 作为街道设施部件，尤其作为公共汽车候车亭部件；

- 作为家具元件，尤其作为镜子、储物搁板、用于家用电器设备（如冰箱）的搁板、淋浴隔间部件或者隔板；和

- 作为屏幕，尤其电视屏幕、触敏屏幕、等离子体屏幕。

[0033] 根据任何描述的方面，以下实施例用来举例说明本发明，而不限制其范围。

[0034] 在这些实施例中，所有的百分比以重量计给出。

[0035] 实施例 1（根据现有技术）

根据该实施例，制备根据申请 W02007/012779 的教导的第一试样 E1。

[0036] 更具体地，将 0.3% 双（三乙氧基甲硅烷基）乙烷 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 加入到包含 90% 异丙醇和 10% 0.3N 盐酸的溶液中。

[0037] 同时，制备 3% 全氟癸基三乙氧基硅烷 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 在异丙醇 (90%)/0.3N 盐酸 (10%) 混合物中的溶液。保持搅拌这两个溶液 1 小时。

[0038] 根据第一沉积步骤，基于双（三乙氧基甲硅烷基）乙烷的溶液首先通过在预先使用二氧化铈溶液抛光的玻璃基材上用布擦拭（4 次交叉通过）进行沉积然后大量地用去离子水冲洗。如此获得的底漆层的厚度为大致 7 纳米。

[0039] 一旦完成该下层的沉积，全氟癸基三乙氧基硅烷溶液随后通过相同的擦拭技术进行沉积。在该实施例和在下面实施例中，通过熟知的擦拭技术进行全氟代烷基硅烷类型的具有疏水性质的层的沉积，该技术通过用浸泡的布沉积该材料或者它的前体。当然，如果该沉积通过在本领域中已知的任何其它用于此目的的技术，特别地通过喷射（其此外可以较好控制层厚度），通过旋涂（通过本领域中以英语“spin-coating（旋涂）”已知的方法），通过浸湿（通常称为浸涂）或通过流涂（通常称为 flow-coating 的方法）来进行。

[0040] 在环境温度下在静置 15 分钟之后，通过用异丙醇清洁除去过量氟代硅烷。获得的疏水层的厚度大致 8 纳米。

[0041] 实施例 2（根据现有技术）：

根据该实施例，制备根据申请 EP944687 的教导的第二试样 E2。

[0042] 重复与先前对实施例 1 描述的相同的步骤以制备第二样品 E2，但是这次在第一沉积步骤期间，用在 90% 异丙醇和 10% 水的溶液中的 0.3% $Si(OC_2H_5)_4$ 底漆溶液处理该玻璃基

材。如此获得的二氧化硅下层的密度大约为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0043] 然后在环境温度下通过擦拭技术使如此用下层涂覆的基材与在 90% 异丙醇和 10% 的用 0.3N HCl 酸化水的混合物中的 $3\% \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 溶液接触。在环境温度下等候 15 分钟之后,通过用异丙醇清除去过量氟代硅烷。获得的疏水层的厚度为大约 6 纳米。

[0044] 实施例 3:

制备第三样品 E3,其仅仅包含一个致密的二氧化硅 SiO_2 下层(包含 8mol% 铝),其通过高压磁控管溅射进行沉积。

[0045] 首先,将玻璃基材引入到磁控管溅射装置的真空室中以便在它的表面上沉积具有 5 纳米厚度和接近于 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 密度的致密二氧化硅层。

[0046] 更具体地,磁控管溅射沉积条件如下:使用包含 92 重量%硅和 8% 铝的具有尺寸 $56 \times 12.5\text{cm}^2$ 尺寸的靶。使用 15sccm 氩和 12sccm 分子氧的气体流速将在用于该沉积的腔室中的压力固定在 8 微巴(200 帕)。

[0047] 通过以 $20\text{W}/\text{s}$ 将 DC 电力从 0 提高至 $2000\text{W}/\text{s}$ 点燃该等离子体。进行该靶的溅射,其在于施用具有 40kHz 脉冲和在脉冲之间 $4\mu\text{s}$ 的 2000W 的电力 3 分钟。

[0048] 调节该基材在靶下的运行速度以获得 5 纳米致密的 SiO_2 层的厚度。

[0049] 该致密的二氧化硅的表面面临到使该基材(配有它的致密的二氧化硅底漆层)在环境温度下同跟如先前描述相同的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 溶液接触之前用 $\text{pH}=10$ 的 NH_3 碱性溶液进行冲洗。以与已在前述实施例 1 和 2 中描述的相似方式获得具有疏水性质的层。

[0050] 实施例 4(对比)

在该实施例中,使具有两个下层的的第一疏水涂层沉积在基材上。

[0051] 更具体地,首先,根据在实施例 3 中描述的操作方法沉积由 5 纳米致密二氧化硅下层组成的第一底漆层。其次,致密的二氧化硅的表面用 $\text{pH}=10$ 的 NH_3 碱性溶液进行冲洗,通过在第一底漆层上擦拭沉积由在实施例 2 中描述的在 90% 异丙醇和 10% 酸化水的溶液中的 $0.3\% \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 底漆溶液获得的第二层。如此获得的第二二氧化硅层的密度为约 1.4。

[0052] 然后在环境温度下使基材和它的双重二氧化硅底漆层与该同先前描述相同的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 溶液接触,以与已在前述实施例中描述的相似方式获得具有疏水性质的层。

[0053] 实施例 5(根据本发明):

在该实施例中,使根据本发明的具有两个底漆下层的第二疏水涂层沉积在基材上。

[0054] 更具体地,首先,根据先前在实施例 3 中描述的操作方法沉积由 5 纳米致密二氧化硅下层组成的第一底漆层。然后,致密的二氧化硅的表面用 $\text{pH}=10$ 的 NH_3 碱性溶液进行冲洗,通过在第一底漆层上擦拭(根据已在上面实施例 1 中描述相同的操作方法)沉积第二底漆层,其从先前描述的基于双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷的溶液获得。

[0055] 然后在环境温度下使基材和它的双重二氧化硅底漆层(致密的二氧化硅 + 双硅烷)与该同先前描述的相同的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 溶液接触,以与在前述实施例中已经描述的相似方式获得具有疏水性质的层。

[0056] 五个分别地根据实施例 1 至 5 制备的样品 E1 至 E5 根据以下标准进行评价:

- 1) 水与玻璃基材的初始接触角的测量,其提供经接枝基材的疏水性的参照指示;

2) 耐磨损性,其通过在根据使用 H1 硬度的毡在 1.5cm^2 的面积上在 $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ 的负载下,使用 50 周 / 分钟的移动速度和 6rpm 的旋转速度在样品上进行的 Opel[®] 摩擦试验使接枝在该基材上的疏水涂层已磨损之后测量水在样品上的残余接触角获得。如果在 5000 周之后接触角保持大于 90° , 样品被认为在该测试中是令人满意的;

3) 耐 UV-A 辐射性,其通过用发射紫外辐射的氙气灯(在 300 纳米至 400 纳米之间积分照度为 $60\text{W}/\text{m}^2$) 连续地照射样品的测试进行测量。如果在 2000 小时曝光之后该接触角保持大于 90° , 样品被认为在该测试中是令人满意的;

4) 耐盐腐蚀性,其通过如根据标准 NF ISO 9227 描述的中性盐雾 (BSN) 测试进行测量。该测试在于在 35°C 温度下在相对于垂直面倾斜为 20° 的样品上方喷射盐水微滴 (pH=7 的 $50\text{g}/\text{l}$ NaCl 的溶液)。然后测量接触角。对于在汽车侧窗上的应用的目前执行的严格要求在 300 小时测试之后大于 70° 的水接触角。

[0057] 对于根据实施例 1 至 5 制备的样品获得的结果列在以下表 1 中:

表 1

实施例/样品	初始接触角	在 Opel 测试之后的角度	在 UV-A 测试之后的角度	在 BSN 测试之后的角度		
				2 天	7 天	18 天
E1(现有技术)	112°	$>95^\circ$	$>90^\circ$	100°	89°	$<70^\circ$
E2(现有技术)	111°	$>95^\circ$	$>90^\circ$	$<70^\circ$	-	-
E3(对比)	113°	$>95^\circ$	$>90^\circ$	108°	107°	94°
E4(对比)	114°	$>95^\circ$	$>90^\circ$	94°	94°	77°
E5(发明)	114°	$>95^\circ$	$>90^\circ$	114°	109°	104°

[0058] 列在表 1 中的数据比较显示一个或多个底漆下层的存在引起该处理的表面的初始疏水性质(其对于所有的样品是可比的)。

[0059] 同样地,耐磨损性和耐 UV 性是基本上相同的并且符合标准,如由对于对不同样品的 Opel[®] 和 UV 测试获得的结果显示的那样。

[0060] 根据本发明的样品 E5(其包含两个底漆下层,第一个由致密的二氧化硅制成和第二个由双硅烷组成)显示出远大于目前已知的疏水基材的特征样品 E1 和 E2 的涂层的耐盐腐蚀性(通过 BSN 测试进行测量)。而且,选择使用两个根据本发明的下层(第一个由致密的二氧化硅制成和第二个由双硅烷组成)令人惊讶地产生令人惊讶地高的耐水解性的涂层,如在表 1 中报道。

[0061] 实施例 6 至 8:

在第二系列实验中,重复先前分别地在实施例 3 至 5 中描述的实验操作方法,但是使玻璃基材留在磁控管溅射装置的真空室中一段时间,该时间可以在它的表面上沉积 100 纳米厚度的二氧化硅致密层。

[0062] 除了这种区别,用于获得根据实施例 6 的样品的实验操作方法在各个方面与已经在实施例 3 中描述的是相同的,用于获得根据实施例 7 的样品的实验操作方法在各个方面与已经在实施例 4 中描述的是相同的和用于获得根据实施例 8 的样品的实验操作方法在各个方面与已经在实施例 5 中描述的是相同的。

[0063] 不同的测试获得的结果在表 2 中给出：

表 2

样品	初始接触角	在 Opel 测试之后的角度	在 UV-A 测试之后的角度	在 BSN 测试之后的角度		
				2 天	7 天	18 天
E6(对比)	114°	>95°	>90°	114°	102°	95°
E7(对比)	114°	>95°	>90°	102°	87°	75°
E8(发明)	113°	>95°	>90°	113°	110°	105°

[0064] 在这里观察到根据本发明的样品 E8 具有非常高的耐水解性，特别地在更长时间地暴露在中性盐雾时。完全如前述系列样品，列在表 2 中的数据显示选择使用两个根据本发明的下层（第一个由致密的二氧化硅制成和第二个包括双硅烷）令人惊讶地产生令人惊讶地高的耐水解性的涂层。而且，根据本发明的实施例 E5 和 E8 的比较显示根据本发明的改善的耐水解性可以使用极其小厚度的不同层（特别地第一个致密二氧化硅底漆层）获得。特别地，大约数纳米（例如 2 至 20 纳米，甚至 2 至 10 纳米）的厚度的致密二氧化硅下层被证明是足以获得非常改善的耐水解性，其有利地可以限制根据本发明的在基材上沉积两个连续的底漆层的工业成本。