

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780053215.8

C09K 3/18 (2006.01)
C04B 41/83 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101688105A

[22] 申请日 2007.11.30
[21] 申请号 200780053215.8
[86] 国际申请 PCT/JP2007/001333 2007.11.30
[87] 国际公布 WO2009/069182 日 2009.6.4
[85] 进入国家阶段日期 2009.12.3
[71] 申请人 小川一文
地址 日本德岛县
[72] 发明人 小川一文

[74] 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司
代理人 郭广迅

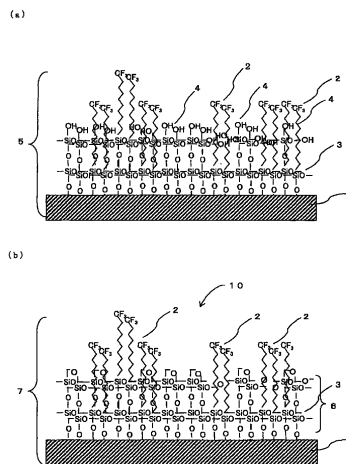
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

防水防油防污处理液及其制备方法、使用其的防水防油防污处理方法以及使用它们处理的物品

[57] 摘要

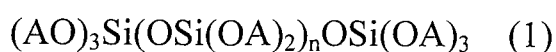
提供含有含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、水、和醇与表面活性剂中的一方或两方，根据需要进一步含有四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷中的一方或两方的防水防油防污处理液及其制备方法。此外，同时提供使防水防油防污处理液与基材的表面接触，通过基材的表面的活性氢基团与烷氧基甲硅烷基的缩合反应，形成与基材的表面键合的含氟化碳基的化合物的涂膜的防水防油防污性处理方法以及通过该方法对表面进行防水防油防污性处理而得到的物品。



1. 防水防油防污处理液，含有：
含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物，
水，和
醇与表面活性剂中的一方或两方。

2. 如权利要求 1 所述的防水防油防污处理液，其特征在于，进一步含有四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷中的一方或两方。

3. 如权利要求 2 所述的防水防油防污处理液，其特征在于，所述聚烷氧基聚硅氧烷以下述式(1)表示，



而且，式(1)中，

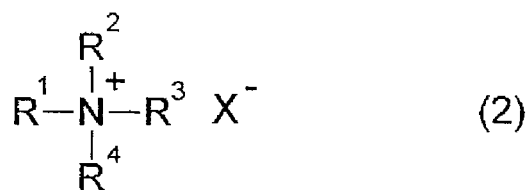
A 表示烷基，

n 为 0、1 或 2。

4. 如权利要求 1~3 中的任意一项所述的防水防油防污处理液，其特征在于，所述防水防油防污处理液含有醇，该醇为选自乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇中的一种或两种以上。

5. 如权利要求 1~4 中的任意一项所述的防水防油防污处理液，其特征在于，所述防水防油防污处理液含有表面活性剂，该表面活性剂为下述式(2)所示的四烷基铵盐，

[化 1]



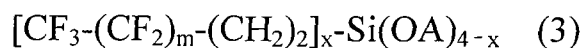
而且，式(2)中，

R¹ 表示碳原子数为 1~20 的烷基，

R²、R³ 和 R⁴ 表示甲基或乙基，

X 表示卤原子。

6. 如权利要求 1~5 中的任意一项所述的防水防油防污处理液，其特征在于，所述含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物以下述式(3)表示，



而且，式(3)中，

A 表示烷基，

m 为 0~16 的整数，

x 为 1、2 或 3。

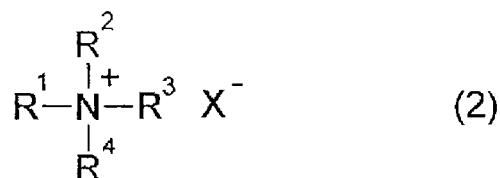
7. 如权利要求 1~6 中的任意一项所述的防水防油防污处理液，其特征在于，pH 为 5~11。

8. 防水防油防污处理液的制备方法，其特征在于，将含有含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、水、和醇与表面活性剂中的一方或两方的混合物混合，并使其分散。

9. 如权利要求 8 所述的防水防油防污处理液的制备方法，其特征在于，向所述混合物中进一步添加四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷中的一方或两方，并进行混合、使其分散。

10. 如权利要求 8 和 9 中的任意一项所述的防水防油防污处理液的制备方法，其特征在于，所述混合物含有表面活性剂，该表面活性剂为下述式(2)所示的四烷基铵盐，使用均化器或超声波分散仪使其分散，

[化 2]



而且，式(2)中，

R¹ 表示碳原子数为 1~20 的烷基，

R²、R³ 和 R⁴ 表示甲基或乙基，

X 表示卤原子。

11. 防水防油防污处理方法，其特征在于，使权利要求 1~7 中的任意一项所述的防水防油防污处理液与基材的表面接触，在该表面上形成与基材表面共价键合的防水防油防污性涂膜。

12. 物品，其特征在于，使权利要求 1~7 中的任意一项所述的防水防油防污处理液与表面接触，形成与该表面共价键合的防水防油防污性涂膜。

防水防油防污处理液及其制备方法、使用其的防水防油防污处理方法 以及使用它们处理的物品

技术领域

本发明涉及防水防油防污处理液及其制备方法、使用其的防水防油防污处理方法以及使用它们处理的物品。更具体而言，涉及与基材表面化学键合的防水防油防污性涂膜的制造中使用的防水防油防污处理液及其制备方法、使用其的防水防油防污处理方法以及使用它们处理的物品。

背景技术

已经熟知通常可以使用含有含氟化碳基的氯硅烷类的吸附剂和非水系的有机溶剂的化学吸附液，以液相进行化学吸附形成单分子膜状的防水防油防污性化学吸附膜(例如参照专利文献1)。

这种溶液中的化学吸附单分子膜的制造原理为，利用基材表面的羟基等活性氢基团与氯硅烷类的吸附剂的氯甲硅烷基的脱盐酸反应形成单分子膜。

专利文献1：日本特开平 5-193056 号公报

发明内容

但是，以往的使用氯硅烷类的防水防油防污化学吸附剂的防水处理方法，由于仅可以利用非水系的有机溶剂，处理液昂贵且在环境方面负荷大，不是能够大力推荐的。此外，由于制膜利用基材表面的活性氢基团与氯甲硅烷基的脱盐酸反应，存在产生盐酸而不能在大气中使用的大的缺点。

本发明的目的在于，提供不利用以往的非水系的有机溶剂就可以形成耐磨损性或耐水性优异的防水防油防污性涂膜的防水防油防污处理液及其制备方法、使用其的防水防油防污处理方法以及使用它们处理的物品。

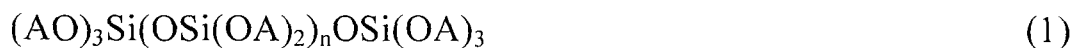
此外，其目的在于，提供形成涂膜时不会产生盐酸气体，可以在大气中进行防水防油防污性处理的防水防油防污处理液及其制备方法、使用其的防水防油防污处理方法以及使用它们处理的物品。

符合上述目的的本发明的第一方式提供防水防油防污处理液，所述防水防油防污处理液含有含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、水、和醇与表面活性剂中的一方或两方。

含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物，与羟基等活性氢基团发生缩合反应形成硅氧烷键等共价键。因此，可以通过共价键键合在具有活性氢基团的表面上，通过氟化碳基形成具有优异的防水防油防污性的单分子膜(防水防油防污性涂膜)。此外，由于烷氧基甲硅烷基对于水和醇的反应性低于卤甲硅烷基，因此可以使用含有水和醇中的一方或两方的溶剂，可以得到毒性低、环境负荷小的防水防油防污处理液。进一步地，处理液由于含有醇和表面活性剂中的一方或两方，可以稳定地分散疏水性高的含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物。

本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液中，可以进一步含有四烷氧基硅烷(テトラ烷氧シラン, tetraalkoxysilane)和聚烷氧基聚硅氧烷(ポリアルコキシポリシロキサン, polyalkoxypolysiloxane)中的一方或两方。而且，四烷氧基硅烷指的是式 $\text{Si}(\text{OA})_4$ (A 表示烷基)所示的化合物。

本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液中，上述聚烷氧基聚硅氧烷可以为下述式(1)所示的物质。



而且，式(1)中，

A 表示烷基，

n 为 0、1 或 2。

通过加入四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷，特别是上述式(1)所示的聚烷氧基聚硅氧烷，可以提高形成的防水防油防污性涂膜的耐磨损性等耐久性。

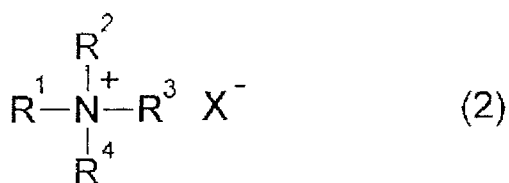
本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液中，上述防水防油

防污处理液含有醇，该醇可以是选自乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇中的一种或两种以上。

与水具有互溶性的这些醇，可以将含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷有效且稳定地分散在水中。

本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液中，上述防水防油防污处理液含有表面活性剂，该表面活性剂可以是下述式(2)所示的四烷基铵盐。

[化 1]



而且，式(2)中，

R¹表示碳原子数为 1~20 的烷基，

R²、R³和 R⁴表示甲基或乙基，

X 表示卤原子。

上述式(2)所示的四烷基铵盐可以将含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷有效且稳定地分散在水中。

本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液中，上述含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物可以为下述式(3)所示的物质。



而且，式(3)中，

A 表示烷基，

m 为 0~16 的整数，

x 为 1、2 或 3。

通过使用上述式(3)所示的含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物，可以提高得到的防水防油防污性涂膜的防水防油防污性。

本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液中，优选 pH 为 5~

11. 通过将防水防油防污处理液的 pH 控制在 5~11, 可以高密度地形成防水防油防污性涂膜。

本发明的第二方式提供防水防油防污处理液的制备方法, 其特征在于, 将含有含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、水、和醇与表面活性剂中的一方或两方的混合物混合并使其分散。

本发明的第二方式涉及的防水防油防污处理液的制备方法中, 可以向上述混合物中进一步添加四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷中的一方或两方, 混合并使其分散。

本发明的第二方式涉及的防水防油防污处理液的制备方法中, 上述混合物可以含有表面活性剂, 该表面活性剂可以为上述式(2)所示的四烷基铵盐, 使用均化器或超声波分散仪使其分散。若作为表面活性剂, 使用上述式(2)所示的四烷基铵盐, 使用均化器或超声波分散仪使其分散, 则可以提高防水防油防污处理液的均一性和稳定性。

本发明的第三方式提供防水防油防污处理方法, 其特征在于, 使本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液与基材的表面接触, 在该表面上形成与基材表面共价键合的防水防油防污性涂膜。

本发明的第四方式提供物品, 其特征在于, 使本发明的第一方式涉及的防水防油防污处理液与表面接触, 形成与该表面共价键合的防水防油防污性涂膜。

此外进一步地, 虽然使上述处理液与基材接触后, 没有必要一定进行, 但是若使用有机溶剂来洗涤多余的处理液, 则可以提高在基材表面上与基材表面共价键合的防水防油防污性涂膜的膜厚的均一性。

如上所述, 根据本发明, 具有可以提供不使用有机溶剂就可以形成耐磨损性或耐水性优异的防水防油防污性涂膜的防水防油防污处理液的效果。

此外, 具有可以提供形成涂膜时不产生盐酸气体, 可以在通常的空气气体氛围中制膜的防水防油防污处理方法的效果。

附图说明

[图 1] 为表示本发明的第二实施方式涉及的防水防油防污性的瓷皿的制造步骤的说明图, (a) 为将复合涂膜形成后的瓷皿的表面放大至

分子水平的截面概念图, (b) 为将加热处理后的形成有复合涂膜的防水防油防污性的瓷皿的表面放大至分子水平的截面概念图,

符号说明

- 1 瓷皿
- 2 氟化碳基
- 3 聚硅氧烷
- 4 硅烷醇基
- 5 含有大量硅烷醇基的复合膜
- 6 网眼状的二氧化硅膜
- 7 防水防油防污性的复合膜
- 10 防水防油防污性的瓷皿

具体实施方式

接着就具体实施方式说明本发明, 以便理解本发明。

本发明的第一实施方式涉及的防水防油防污处理液含有含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、水、和醇与表面活性剂中的一方或两方

作为含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物, 可以举出下述式(4)所示的化合物。



而且, 式(4)中,

R 表示选自亚烷基、亚芳基、亚乙烯基(-CH=CH-)基、亚乙炔基(-CH≡CH-)、和含有硅原子或氧原子的这些官能团中的取代基。

X 表示选自 H、烷基、烷氧基、含氟烷基、和含氟烷氧基中的取代基。

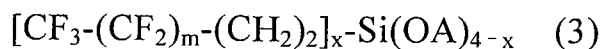
A 表示烷基, 优选为 CH₃、C₂H₅、C₃H₇,

n 为 0 或 16 以下的整数,

m 为 0 或 1,

p 为 0、1 或 2,

更优选地，含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物以下述式(3)表示。



而且，式(3)中，

A 表示烷基，

m 为 0~16 的整数，

x 为 1、2 或 3。

作为式(3)所示的含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物的具体实例，可以举出以下所示的化合物(1)~(19)。

- (1) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (2) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (3) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (4) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (5) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (6) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (7) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (8) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (9) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (10) $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (11) $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (12) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (13) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (14) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (15) $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2]_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$
- (16) $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2]_3\text{SiOCH}_3$
- (17) $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2]_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
- (18) $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2]_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$
- (19) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$

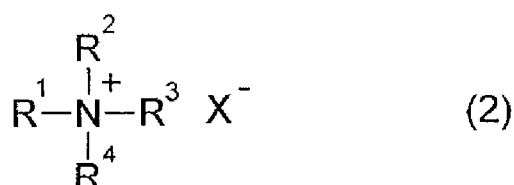
防水防油防污处理液中含有的含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物浓度优选为 0.1mmol/L~10mmol/L。若含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物

的浓度低于 0.1mmol/L，则难以形成均一的防水防油防污涂膜，若浓度高于 10mmol/L，则易产生凝胶化等，保存稳定性降低。

含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物由于具有高的疏水性，原本不溶于水。因此，防水防油防污处理液，为了使烷氧基硅烷衍生物可溶于以水为主体的溶剂中而含有表面活性剂和醇中的一方或两方。

作为表面活性剂，可以使用任意的表面活性剂，但是优选作为阳离子表面活性剂的四烷基铵盐，更具体而言，为下述式(2)所示的四烷基铵盐。

[化 2]



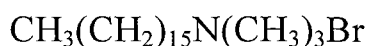
而且，式(2)中，

R^1 表示碳原子数为 1~20、更优选碳原子数为 12~16 的烷基，

R^2 、 R^3 和 R^4 表示甲基或乙基，更优选为甲基，

X 表示卤原子。

特别优选的四烷基铵盐为十六烷基三甲基溴化铵



四烷基铵盐的浓度优选为 0.1mmol/L ~ 10mmol/L，更优选为 0.5mmol/L ~ 5mmol/L。若浓度低于 0.1mmol/L，则不能使含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物充分可溶，若高于 10mmol/L，则防水防油防污处理液的 pH 有可能在最优范围外或有可能产生气泡。

此外，作为醇，可以使用可以与含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物一起均一地分散在水中的任意的醇，优选为与水具有互溶性，挥发性高的乙醇、丙醇(1-丙醇和 2-丙醇)、丁醇(1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇)、乙二醇。这些醇可以单独使用或任意 2 种以上以任意的比率混合来使用。

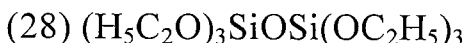
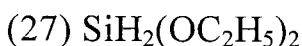
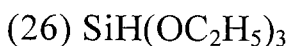
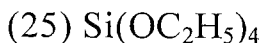
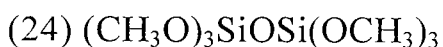
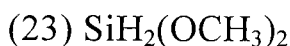
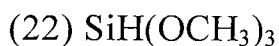
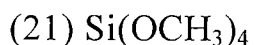
水与醇的混合比例没有特别的限制，但是水与醇的体积比优选为

80:20 ~ 95:5。

在防水防油防污处理液中，为了调节 pH 可以加入酸或碱。优选的 pH 范围为 5 ~ 11。若 pH 低于 5，则不能形成密度高的防水防油防污性涂膜，若高于 12，则有由于硅氧烷键的碱水解，形成的防水防油防污涂膜被破坏的危险。

为了提高得到的防水防油防污性涂膜的耐磨损性，防水防油防污处理液可以含有四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷。四烷氧基硅烷为以式 $\text{Si}(\text{OA})_4$ 表示的化合物，聚烷氧基聚硅氧烷为以 $(\text{AO})_3\text{Si}(\text{OSi}(\text{OA})_2)_n\text{OSi}(\text{OA})_3$ 表示的化合物。而且，这些式中，A 为烷基，优选为甲基或乙基，n 优选为 0、1 或 2。

作为四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷的具体实例，可以举出以下所示的化合物(21) ~ (28)。



它们可以单独使用或任意 2 种以上以任意比率混合来使用。为了得到具有优选的表面能(5 ~ 20mN/m)和水滴接触角(90°以上)的防水防油防污涂膜，含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物与四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷的组成比(称为硅原子数的比)优选为 1:10 ~ 1:0，更优选为 1:3 ~ 3:1。特别是，含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物与四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷的组成比为 1:3 ~ 3:1 时，可以将对于 0.02mol/L 的水滴的摩擦角控制在 25 ~ 12 度，可以提高形成有防水防油防污涂膜的物品的洗涤时的脱水性。

进一步地，此外含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物和四烷氧基硅烷或聚烷氧基聚硅氧烷的总浓度优选为 0.1mmol/L ~ 50mmol/L，更优选为 0.1mmol/L ~ 10mmol/L。若总浓度小于 0.1mmol/L，则难以形成均一的

防水防油防污涂膜，若总浓度大于 50mmol/L，则易产生凝胶化等，保存稳定性降低。特别是，当总浓度为 10mmol/L ~ 0.1mmol/L 时，可以防止防水防油防污处理液的凝胶化，可以确保寿命至 1 个月程度。

防水防油防污处理液通过包括将含有含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、水、和醇与表面活性剂中的一方或两方，根据需要进一步含有四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷中的一方或两方的混合物混合并使其分散的步骤的方法来制备。首先，将称量为所需的组成比的这些成分混合。对于添加各成分的顺序没有特别的限制。其次，使用超声波分散仪或均化器处理混合物，则烷氧基甲硅烷基的一部分通过水解而转换为硅烷醇基，得到均一且透明的防水防油防污处理液。对处理温度和时间没有特别的限制，使用超声波照射仪时，例如，在室温下进行 10 分钟处理。

接着参照图 1 的同时对本发明的第二实施方式涉及的防水防油防污性的瓷皿进行说明。防水防油防污性的瓷皿 10 为使含有含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物、水、醇与表面活性剂中的一方或两方、四烷氧基硅烷和聚烷氧基聚硅氧烷中的一方或两方的防水防油防污处理液与瓷皿 1 的表面接触，形成与其表面共价键合的防水防油防污性的复合膜(防水防油防污性涂膜)7 的物品的一例(图 1(b))。

防水防油防污性涂膜的瓷皿 10 可以使用以下的防水防油防污处理方法来形成。首先，在瓷皿 1 的表面上涂布防水防油防污处理液，放置直至溶剂的大部分挥发(例如，大气中，室温下 1 小时)。通过瓷皿 1 的表面的羟基(未图示)或硅烷醇基 4 与烷氧基甲硅烷基的缩合反应形成的共价键(硅氧烷键)，含氟化碳基的烷氧基硅烷衍生物和聚烷氧基聚硅氧烷与瓷皿 1 的表面键合。这样，可以得到由氟化碳基 2 和聚硅氧烷 3 组成的、含大量的硅烷醇基的复合膜 5(图 1(a))。

含大量的硅烷醇基的复合膜 5 由于含有氟化碳基，可以赋予瓷皿 1 的表面以防水防油防污性，但是为了提高耐磨损性和离水性(滑水性)，优选进行加热处理。加热处理，例如，优选在 120℃ ~ 300℃ 下进行 15 分钟 ~ 1 小时左右。通过加热处理，硅烷醇基 4 发生脱水反应，可以得到形成有由氟化碳基 2 和网眼状的二氧化硅膜 6 组成的防水防油防污性涂膜 7 的防水防油防污性瓷皿 10(图 1(b))。

本实施方式中，虽然以瓷皿为例进行说明，但作为物品，可以举出在表面上具有羟基等活性氢基团的任意的物品或物品的零件、构件或一部分等。当为表面上不具有活性氢基团的树脂制品等时，可以使用通过进行电晕处理、等离子体处理等，在表面上引入活性氢基团而得到的物品。作为物品的具体实例，可以列举以下所述的物品。

(a) 刀具的实例：

菜刀、剪刀、小刀、刀具（カッター, cutter）、雕刻刀、剃刀、推剪、锯、刨、凿子、锥子、锥子（千枚通し）、车刀、钻头的刃、搅拌器的刃、榨汁器的刃、制粉机的刃、割草机的刃、打孔机（パンチ, punch）、铡刀、订书器的刃、罐头起子的刃、或手术用手术刀等。

(b) 针的实例：

针灸用针、缝针、缝纫机针、制作草席用粗针、注射针、手术用针、别针等。

(c) 窑业制品的实例：

含有陶瓷器制（陶磁器製）、玻璃制、陶瓷制（セラミックス製）或珐琅的制品等。例如卫生陶瓷器（例如便器、洗脸池、浴缸等）、餐具（例如碗、盘子、大碗、茶碗、杯（コップ）、瓶、咖啡壶容器、锅、研钵、杯子（カップ）等）、花用器皿（水盘、花盆、小花瓶等）、水槽（养殖用水槽、观赏用水槽等）、化学实验器具（烧杯、反应容器、试管、烧瓶、培养皿、冷凝管、搅拌棒、搅拌器、乳钵、搪瓷盘（バット, vat）、注射器）、瓦、贴砖（タイル）、珐琅制餐具、珐琅制洗脸池、珐琅制锅、各种混凝土制品。

(d) 镜的实例：

带把的小镜、穿衣镜、浴室用镜、盥洗室用镜、车辆用镜（车内后视镜（バックミラー, back mirror）、侧镜（サイドミラー, side mirror））、半透明反射镜、橱窗用镜、百货店的柜台的镜等。

(e) 成形用构件的实例：

加压成形用金属模具（プレス成形用金型）、铸塑成形用金属模具（注塑成形用金型）、注射成形用金属模具（射出成形用金型）、转移模塑用金属模具（トランスファー成形用金型）、真空成形用金属模具（真空成形用金型）、吹塑成形用金属模具（吹き込み成形用金型）、挤压模

塑法用模具（押し出し成形用ダイ）、吹胀挤出成形用喷丝板（インフレーション成形用口金）、纤维纺丝用喷丝板（纖維紡糸用口金）、压延加工用辊（カレンダー加工用ロール）等。

(f) 装饰品的实例:

手表，眼镜框，或珍珠、珍珠、红宝石、绿宝石、石榴石、猫眼石、钻石、黄玉、血滴石、海蓝宝石、红条纹玛瑙、绿松石、玛瑙、大理石、紫水晶、浮雕宝石、蛋白石、水晶、玻璃等宝石，另外，铂、金、银、铜、铝、钛、锡、或它们的合金、不锈钢制的戒指、手镯、饰针、领带卡、耳环、项链等贵金属装饰制品等。

(g) 食品成形用模具的实例:

蛋糕烘焙用模具、甜饼干（クッキー，cookie）烘焙用模具、面包烘焙用模具、巧克力成形用模具、果冻成形用模具、冰激凌成形用模具、烤盘、制冰盘等。

(h) 烹调器具的实例:

锅（鍋）、锅（釜）、水壶（やかん）、壶（ポット，pot）、煎锅（フライパン，frying pan）、加热板、烧烤用网（焼き物調理用網）、截油环（油切り）、章鱼烧盘（タコ焼きプレート）等。

(i) 纸的实例: 凹版相片纸、防水防油纸、招贴纸、高级小册子纸。

(j) 树脂的实例:

聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酯、芳族聚酰胺、聚苯乙烯、聚砒、聚醚砒、聚苯硫醚、酚醛树脂、呋喃树脂、尿素树脂、环氧树脂、聚氨酯、硅树脂、ABS树脂、甲基丙烯酸树脂、丙烯酸酯树脂、聚缩醛、聚苯醚等（ポリフェンレンオキサイド）。

(k) 家庭电气化制品的实例:

电视机、收音机、录音机、音响设备、CD、冷冻相关仪器的冰箱、冰柜（冷凍庫）、空调、榨汁器、搅拌器、风扇的叶片、照明器具、表盘、烫发用干燥器等。

(l) 体育用品的实例:

滑雪板、钓竿、撑竿跳用竿，小船、帆船、喷射雪橇、冲浪板、高尔夫球、保龄球的球、钓线、鱼网、钓漂等。

(m) 应用于交通工具零件的实例:

(1)ABS树脂: 灯罩、仪表板、内部装饰零件、摩托车的护罩, (2)纤维素塑料: 汽车标志(自動車のマーク)、方向盘, (3)FRP(纤维强化树脂): 外壳缓冲器(外板バンパー)、引擎罩, (4)酚醛树脂: 制动器 (5)聚缩醛: 雨刷齿轮(ワイパーギヤ)、气阀、汽化器零件, (6)聚酰胺: 散热器风扇, (7)聚芳酯: 方向指示透镜、仪表板透镜、继电器室, (8)聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT): 尾部、前保护板, (9)聚氨基双马来酰亚胺: 引擎零件、齿轮箱、车轮、悬挂驱动系统(サスペンションドライブシステム), (10)甲基丙烯酸树脂: 灯罩透镜、仪表板和罩、中心标记(センターマーク, center mark), (11)聚丙烯: 缓冲器, (12)聚苯醚: 散热器隔栅、轮盖, (13)聚氨酯: 缓冲器、挡泥板、仪表板、风扇, (14)不饱和聚酯树脂: 车体、燃料箱、加热器罩、仪表板。

(n) 办公用品的实例:

钢笔、圆珠笔、自动铅笔、笔筒、纸夹、桌子、椅子、书架、架子、电话座架、尺子、制图用具等。

(o) 建材的实例:

屋顶材料、外壁材料、内部装饰材料。作为屋顶材料的窑瓦、石板瓦、白铁皮(镀锌铁板)等。作为外壁材料的木材(包括加工木材)、灰浆、混凝土、硅钙板、窑业系胶料(窯業系サイジング)、金属系胶料(金属系サイジング)、砖、石材、塑料材料、铝等金属材料等。作为内部装饰材料的木材(包括加工木材)、铝等金属材料、塑料材料、纸、纤维等。

(p) 石材的实例:

花岗岩、大理石、花岗岩(みかげ石)等。例如, 建筑物、建筑材料、艺术品、摆设、浴池、墓碑、纪念碑、门柱、石垣、人行道的铺石等。

(q) 乐器和音响设备(音響機器)的实例:

打击乐器、弦乐器、键盘乐器、木管乐器、铜管乐器等乐器, 以及麦克风、扬声器等音响设备等。具体而言, 鼓、铙钹等打击乐器, 小提琴、大提琴、吉他、琴等弦乐器, 钢琴等键盘乐器, 长笛、单簧管、尺八等木管乐器, 号、小号等铜管乐器, 以及麦克风、扬声器、耳机等

音响设备。

(r) 纤维制品的实例:

所谓的服装制品,包括通常的天然纤维制品、化学纤维、合成纤维制品、毛皮制品、皮革制品、纸制品。具体而言,为衣服、帽子、领带、鞋、包、伞、雨衣、运动衣服、壁用布、帘子、地毯、家具、交通工具的内部装饰、床单类、生理用品、纸尿布、床上用品、床单、鱼网等。

(s) 其它:

可适用于热水瓶、真空仪器、电力送电用绝缘子或火花塞等由防水防油防污效果好的高耐电压性绝缘子等形成的物品。

实施例

下面说明本发明的具体实施例,但以下的实施例中,若无特殊说明,分子组成比是指摩尔比。另外,%是指重量%。

实施例 1: 防水防油防污处理液的制备[1]和防水防油防污性的瓷皿的制造[1]

以分子组成比 2:1 称量十五氟癸基三甲氧基硅烷($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)和四甲氧基硅烷(TMOS)($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$),以浓度 0.01mol/L 混合在按照体积比含有 10%的乙醇的水溶剂中,使用超声波分散仪在室温下处理 10 分钟左右,可制备含有甲氧基甲硅烷基的一部分水解转换为 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 基、 $=\text{Si}(\text{OH})_2$ 基或 $\equiv\text{SiOH}$ 基(以下总称为“硅烷醇基”)的化合物的完全透明的防水防油防污处理液。

此外,其中,通过磁力搅拌器进行搅拌来替代超声波处理制备的防水防油防污处理液,在刚搅拌后大致均一,但是混浊,若放置则十五氟癸基三甲氧基硅烷立即分离。

接着,准备充分洗涤干燥的瓷皿,在空气中(相对湿度 57%,其他的实验中即使为 70%也没有问题)将防水防油防污处理液涂布在表面上,放置 1 小时左右。在残留在表面上的复合膜形成溶液的水-乙醇溶剂完全蒸发之前,即涂膜完全硬化之前,用乙醇洗涤除去未反应的剩余的十五氟癸基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷,可以在瓷皿的表面上形成

膜厚约为 5nm 的含有大量的硅烷醇基的复合膜。此外，用含有乙醇的抹布拭去未反应的剩余的十五氟癸基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷时，膜厚约为 15nm。

此时，防水防油防污处理液中的十五氟癸基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷，在水与醇的混合溶剂中，烷氧基甲硅烷基的一部分水解转换为硅烷醇基，在瓷皿的表面上存在大量的羟基(玻璃制的制品也同样如此)，因此，硅烷醇基与瓷皿的表面的羟基发生脱水反应，十五氟癸基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷以混合的状态通过硅氧烷键(-Si-O-)与瓷皿的表面键合。

为了使未反应的硅烷醇基进行脱水反应，对形成有复合膜的瓷皿 5，在空气中，于 120 ~ 300℃ 下进行加热处理 30 分钟。如此得到的防水防油防污性的瓷皿具有 116° 的水滴接触角。

另外，若在作为不活性气体的氮气气体氛围下，于 300 ~ 400℃ 下进行加热处理 30 分钟左右，则涂膜不会氧化，而可以制造被耐磨损性更优异的防水防油防污性的复合膜覆盖的瓷皿。

实施例 2: 防水防油防污性的瓷皿的制造[2]

除省略了除去未反应的十五氟癸基三甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷的步骤之外，进行与实施例 1 同样的操作，制造防水防油防污性的瓷皿。表面的水滴接触角约为 113 度，防水防油防污性涂膜的膜厚为数十纳米。而且，该条件下，得到的防水防油防污性涂膜的透明度不会那么受损，当底层为瓷皿等不透明的物质时，实用上光泽完全没有问题。

实施例 3: 防水防油防污处理液的制备[2]和防水防油防污性的瓷皿的制造[3]

除不含四甲氧基硅烷之外，进行与实施例 1 同样的操作，制备防水防油防污处理液。使用这样得到的防水防油防污处理液，进行与实施例 1 同样的操作，制造防水防油防污性的瓷皿。测定得到的防水防油防污性的瓷皿的水滴接触角为 118°。此外，滑水特性(水滴的摩擦角)或耐久性，与实施例 1 中制造的防水防油防污性的瓷皿相比稍差，但是其它的物性值，与实施例 1 大致等同，可以制造可供实用的防水防油防污性

的瓷皿。

实施例 4: 防水防油防污处理液的制备[3]和防水防油防污性的瓷皿的制造[4]

除使用 5mmol/L 十六烷基三甲基溴化铵水溶液(不含乙醇)来替代水-乙醇溶剂之外, 进行与实施例 1 同样的操作, 使用得到的防水防油防污处理液制造防水防油防污性的瓷皿。得到的防水防油防污性的瓷皿, 具有与实施例 1 中制造的瓷皿大致相同的特性。

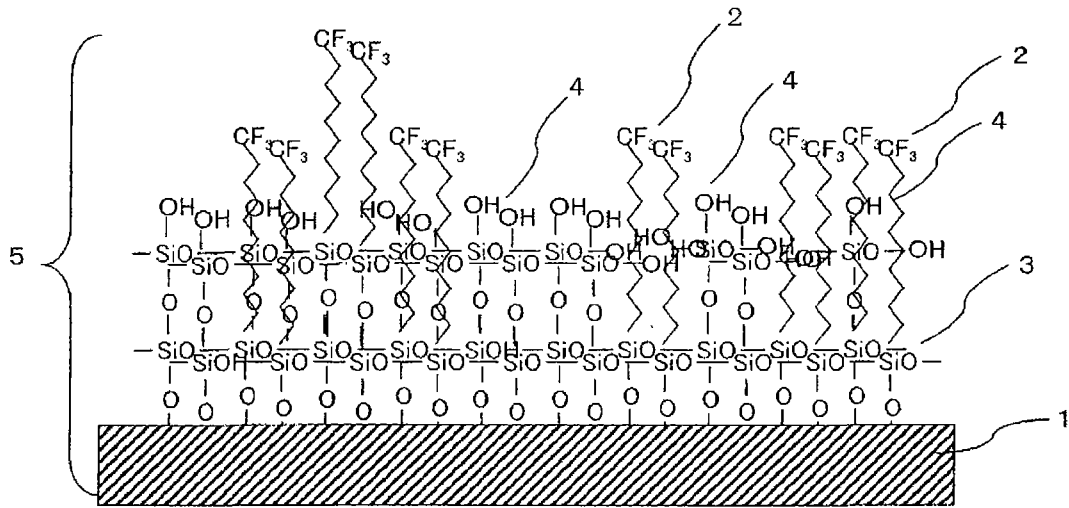
实施例 5: 防水防油防污处理液的制备[4]和防水防油防污性的瓷皿的制造[5]

除进一步加入 5mmol/L 十六烷基三甲基溴化铵(5mmol/L)之外, 进行与实施例 1 同样的操作, 使用得到的防水防油防污处理液制造防水防油防污性的瓷皿。得到的防水防油防污性的瓷皿, 具有与实施例 1 中制造的瓷皿大致相同的特性。

而且, 实施例 1、2、3 和 5 中, 醇可以使用所有所谓的醇类, 但使用乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇时得到好的结果。

此外, 作为表面活性剂, 只要是中性或弱碱性的表面活性剂即可以使用, 但其中, 如果调合处理液的 pH 不为 5~11 的话, 则不能形成高性能的涂膜。而且, 上述式(1)所示的四烷基铵盐中, 特别优选 R¹ 为碳原子数为 12~16 的烷基的四烷基铵盐。

(a)



(b)

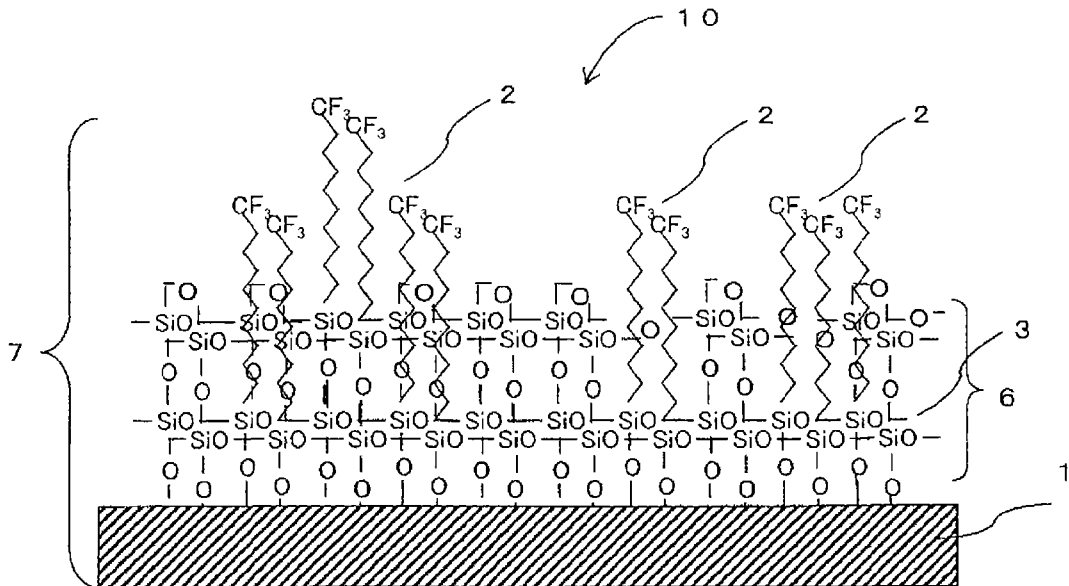


图 1