

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 3/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02103448.6

[45] 授权公告日 2006年1月11日

[11] 授权公告号 CN 1236005C

[22] 申请日 2002.2.1 [21] 申请号 02103448.6

[30] 优先权

[32] 2001.2.1 [33] JP [31] 25910/01

[71] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 米田贵重 古川丰 鸟本知子

审查员 袁 帅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 13 页

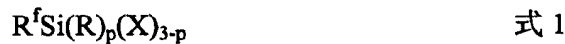
[54] 发明名称

防水组合物、表面处理的基材及其制造方法和运输设备用的制品

[57] 摘要

一种防水组合物，包括下式 1 的化合物和下式 4 的化合物和/或下式 5 的化合物： $R^fSi(R)_p(X)_{3-p}$ 式 1, $R^fSi(R^1)_q(X^1)_{3-q}$ 式 4, SiX_4 式 5, 其中, R^f 是有醚氧原子的含氟有机基团, R^f 是没有醚氧原子的含氟有机基团, R 和 R^1 彼此独立地是不含氟原子的 C_{1-6} 烷基, X 、 X^1 和 X^2 各自独立地是卤原子或可水解的基团, p 和 q 各自独立地是 0、1 或 2。

1.一种防水组合物,包括下式1的化合物,和下式4的化合物和/或下式5的化合物:



- 5 其中, R^f 是 $\text{F}(\text{CF}_2)_a\text{O}[\text{CF}(\text{Y})\text{CF}_2\text{O}]_n\text{-A-}$, 其中 A 是 C_{2-32} 的二价有机基团, 条件是 A 不包括仅由 $\text{CF}(\text{Y})\text{CF}_2\text{O}$ 组成的二价有机基团, a 是 2-8 的整数, Y 是氟原子或 CF_3 , n 是 0-50 的整数, R^f 是没有醚氧原子的含氟有机基团, R 和 R^1 彼此独立地是不含氟原子的 C_{1-6} 烷基, X、 X^1 和 X^2 各自独立地是卤原子、烷氧基、酰氧基、酮肟基、链烯氧基、氨基、氨氧基、酰胺基或异氰酸酯基, p 和 q 各自独立地是 0、1 或 2。
- 10 2.如权利要求 1 所述的防水组合物,其特征在于所述式 1 中的 X 是至少一个选自卤原子、烷氧基和异氰酸酯基的可水解基团。
- 3.如权利要求 1-2 中任一权利要求所述的防水组合物,其特征在于所述防水组合物中式 1 化合物的比例按照(式 1 化合物)/(式 1 化合物+式 4 化合物+式 5 化合物)表示,为 0.5/10 至 6/10。
- 15 4.一种表面处理的基材,具有权利要求 1-3 中任一权利要求所述的防水组合物形成的表面处理层。
- 5.一种制造表面处理的基材的方法,该方法包括:在基材表面形成表面处理层,其中,该表面处理层的至少最外层是由权利要求 1-3 中任一权利要求所述的防水组合物形成的层。
- 20 6.一种运输设备用的制品,该制品包括权利要求 4 所述的表面处理的基材。

防水组合物、表面处理的基材及其制造方法
和运输设备用的制品

5

本发明涉及一种能形成表面处理层的防水组合物，在这种表面处理层上水滴几乎不可能积附，或很容易从该表面处理层除去积附的水滴，本发明还涉及由这样的防水组合物形成的表面处理层的表面处理的基材，制造这种基材的方法，以及包括这种基材的运输设备用的制品。

10 要求提供基材表面这样的性能，水滴几乎不可能积附，或很容易除去积附的水滴(下面称这样的性能为水滴除去性能)。向基材表面提供水滴除去性能，例如，已提出一种包括含氟硅烷化合物和亲水性硅烷化合物的亲水性防油处理剂(JP-A-5-331455)。然而，这种表面处理剂具有一定的亲水性，不能用于要求具有防水性的运输设备的制品。

15 本发明的一个目的是提供一种能形成水滴除去性能优良以及耐久性(抗磨性、化学耐性、耐天候性等)优良的表面处理层的防水组合物。第二个目的是提供具有这种防水组合物形成的表面处理层的表面处理基材、制造这种基材的方法、以及运输设备用的制品。

20 本发明提供的防水组合物(下面称作防水组合物(I))包括下式 1 的化合物(以后称作化合物 1，其它化合物也很可能称作 1)和下式 4 的化合物和/或下式 5 的化合物：



其中， R^f 是有醚氧原子的含氟有机基团， R^F 是没有醚氧原子的含氟有机基团， R 和 R^1 彼此独立，各自是不含氟原子的 C_{1-6} 烷基， X 、 X^1 和 X^2 各自独立地是卤原子或可水解的基团， p 和 q 各自独立地是 0、1 或 2。

25 化合物 1 是在其分子一端含有醚氧原子的含氟有机基团(下面，有醚氧原子的含氟有机基团称作 R^f 基团)，另一端含有反应基团的化合物。 R^f 基团提供对水滴在防水组合物(I)形成的表面处理层运动或滑动性能改进。这种性能改进的详细机理还不清楚，但是，可以认为由于 R^f 基团含有氟原子，使防水组合物(I)形成的表面处理层的表面能较小，并由于醚氧原子连接的这种结构提供其高的分子链迁移率，表面处理层能有效排列氟原子。即，高的分子链迁移率使氟原子的排列能够对应于水滴在表

面处理层表面上的运动发生改变，从而提高水滴的滑动性能。

在迄今提出的表面处理剂中没有醚氧原子的含氟有机基团同样含有氟原子，从而使这样的表面处理剂形成的处理层的表面能较小。但是不含醚氧原子的含氟有机基团为高刚性的结构，因而存在于表面的氟原子在排列中几乎不会发生变化，不能
5 跟随水滴的运动。因此，认为水滴能在某一定范围滑动，但很难在另一区域滑动，所以，水滴会锚定在某处，水滴的滑动性能下降。

在防水组合物(I)中，化合物 1 可以包括一种或两种或两种以上的种类。

化合物 1 中 R^f 结构没有特别的限制。化合物 1 中 R^f 较好的是由 $F(CF_2)_aO[CF(Y)CF_2O]_n-A$ 代表的基团，其中，A 是 C_{2-32} 的二价有机基团(条件是不包
10 括仅由 $CF(Y)CF_2O$ 组成的二价有机基团)，a 是 2-8 的整数，Y 是氟原子或 CF_3 ，n 是 0-50 的整数。

即，从水滴除去性能或其耐久性考虑，优选下式 2 的化合物作为化合物 1。该式中，a、n、A、R、p 和 X 按照上面的定义。



式 1 或 2 中，从耐久性考虑，R 较好是甲基或乙基。对 X 的可水解基团较好是
15 烷氧基、酰氧基、酮肟基、链烯氧基、氨基、氨氧基、酰胺基或异氰酸酯基。X 较好是至少一种选自卤原子(尤其是氯原子)、烷氧基和异氰酸酯基。X 的数量即 $3-p$ 越大越好，因为粘性会越好，p 最好为 0 或 1。n 较好是 0-20，因为可以使表面处理层的密度较高。a 较好是 2、3 或 4，最好是 3。

从水滴除去性能或其耐久性考虑，A 较好是由 A^1-R^2 代表的基团，其中， A^1 是
20 C_{1-16} 的多氟亚烷基， R^2 是 C_{1-16} 的二价有机基团。 A^1 可以是直链或支链结构。 A^1 较好的是全氟亚烷基，尤其是 $-CF(CF_3)(CF_2)_z-$ 或 $-(CF_2)_y-$ ，其中 z 是至少为 0 的整数，较好为 0、1、2、3 或 4，y 是至少为 1 的整数，较好为 2、3 或 4。

R^2 较好是不含氟原子的 C_{1-16} 二价烃基。然而，可以在该分子中含有一个醚氧原子。 R^2 可以是直链或支链结构，但以直链结构为宜。 R^2 较好是 $-(CH_2)_s-$ 或 $-(CH_2)_t-O-$
25 $(CH_2)_u-$ ，其中 s 是 2-16 的整数，较好是 2、3 或 4，t 是 2-10 的整数，较好是 2、3 或 4，u 是 2-14 的整数，较好是 2、3 或 4，条件是 $t+u$ 为 2-16。

化合物 1 的具体例如下。

$F[CF(CF_3)CF_2O]_2(CF_2)_2(CH_2)_2SiCl_3$	化合物 1A
$F[CF(CF_3)CF_2O](CF_2)_2(CH_2)_2O(CH_2)_3SiCl_3$	化合物 1B
$F[CF(CF_3)CF_2O]_6(CF_2)_2(CH_2)_2SiCl_3$	化合物 1C
$F[CF(CF_3)CF_2O]_6(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$	化合物 1D



化合物 1 可以其本来形式或水解产物使用。化合物 1 的水解产物指通过在水中，或在酸性或碱性水溶液中水解化合物 1 的所有或部分反应基团后获得的化合物。可以使用如盐酸、乙酸、硫酸、磷酸、磺酸、甲磺酸或对甲苯磺酸的水溶液作为酸性水溶液。使用如氢氧化钠、氢氧化钾或氨的水溶液作为碱性水溶液。

- 5 为提高防水组合物(I)形成的表面处理层的水滴除去性能和耐久性，抗水剂(I)包含下面的化合物 4 和/或化合物 5。



其中， R^{F} 是没有醚氧原子的含氟有机基团， R^1 是不含氟原子的 C_{1-6} 的烃基， X^1 和 X^2 各自独立地是卤原子或可水解基团， q 是 0、1 或 2。

- 10 化合物 4 中的 R^{F} 较好的应是没有氟原子的碳原子(如亚甲基、亚乙基或亚丙基)连接到相邻硅原子。 R^{F} 较好是多氟烷基，最好是连接到相邻硅原子的端基部分是亚烷基(最好是亚乙基)，其它部分是全氟烷基。全氟烷基的碳原子数为 3-16 较好。

- 15 R^1 较好是碳原子数较小的烷基，最好是甲基或乙基。 X^1 或 X^2 较好是和上面 X 相同的基团，最好是氯原子、烷氧基或异氰酸酯基。从形成的层的粘合性或优良的耐久性考虑， q 较好为 0 或 1。化合物 4 可以仅包括一种，或包括两种或两种以上的种类组合。

化合物 4 的具体例子如下。下面的式中， X^1 和 R^1 按照上面的定义，较好的实施方案和上面所述相同， e 是 1-17 的整数， m 是 2、3 或 4。

- 20 $\text{F}(\text{CF}_2)_e(\text{CH}_2)_m\text{SiX}^1_3$ ，
 $\text{F}(\text{CF}_2)_e(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{R}^1)\text{X}^1_2$ ，
 $\text{F}(\text{CF}_2)_e\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{SiX}^1_3$ ，
 $\text{F}(\text{CF}_2)_e\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{R}^1)\text{X}^1_2$ ，
 $\text{F}(\text{CF}_2)_e\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{SiX}^1_3$ ，
 $\text{F}(\text{CF}_2)_e\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{R}^1)\text{X}^1_2$ 。

- 25 化合物 5 是其中反应基团直接连接到硅原子的一种化合物。该反应基团的作用是 提高粘合性或密度，从而提高耐久性。化合物 5 较好的是四氯硅烷、四异氰酸酯硅烷、四烷氧基硅烷或它们的水解物。化合物 5 可以两种或更多种组合使用。

防水组合物(I)中的化合物 1 的比例按照(化合物 1)/(化合物 1+化合物 4+化合物 5)表示，较好为 0.5/10 至 6/10。

防水组合物(I)可以仅包括上述主要组分，但是，从经济效率、施工性能、控制

表面处理层厚度等考虑, 还可含有有机溶剂。对有机溶剂没有特别的限制, 只要有有机溶剂能溶解这些主要组分。有机溶剂较好的是醇类、酮类、芳烃、石蜡烃、乙酸酯等, 最好是石蜡烃或乙酸酯。有机溶剂不限于一种, 可以组合物使用极性、蒸发速度等不同的两种或多种溶剂。

- 5 防水组合物(I)中有机溶剂的比例, 以化合物 1、化合物 4 和化合物 5 的总重量为 100 重量份, 较好的最多为 100,000 重量份, 更好的最多为 10,000 重量份。如果溶剂量超过 100,000 重量份, 很可能导致无规则的处理。

可以采用已知的方法涂布防水组合物(I)。例如, 可以采用诸如刷涂、流延涂布、旋转涂布、蘸涂、揉搓涂布、喷涂或手工涂布。通过在环境空气中或在氮气气氛中干燥, 形成表面处理层。根据处理方法, 超量组分形成会降低外观质量, 但可以通过用溶剂或不用溶剂擦去, 除去这样的超量组分, 调整外观。

对防水组合物(I)形成的表面处理层的厚度没有特别的限制。然而, 从经济效率考虑, 厚度最多为 50nm 为宜, 厚度的下限为单分子层厚度。

15 根据需要, 防水组合物(I)可以加入功能添加剂。功能添加剂较好的根据与主要组分的反应性或相容性选择, 例如, 较好的是无氟类防水材料如一端反应活性的聚二甲基硅氧烷或两端反应活性的聚二甲基硅氧烷, 金属氧化物如二氧化硅、氧化铝、氧化锆或氧化钛的超细颗粒, 着色材料如染料或颜料, 抗污材料、催化剂或各种树脂。功能添加剂的加入量, 以化合物 1、化合物 4 和/或化合物 5 的总重量为 100 重量份, 较好为 0.01-20 重量份。过量添加剂很可能使水滴除去性能等变差。

20 本发明的表面处理基材有至少一个表面处理层, 最好表面处理层的最外层是由防水组合物(I)形成的层。为提高表面处理层的水滴除去性能或其耐久性, 宜由包含化合物 4 的防水组合物(II)或包含化合物 5 的防水组合物(III)形成的层作为与最外层的第一层内面接触的第二层。较好的还可以由包含化合物 4 的防水组合物(II)形成的层作为与最外层的第一层内面接触的第二层。以由包含化合物 5 的防水组合物(III)形成的层作为与第二层的内面接触的第三层。

防水组合物(II)中的化合物 4 较好的是和对防水组合物(I)描述的化合物 4 相同的化合物。化合物 4 较好是能形成表面的化合物, 使防水组合物(II)形成的层的表面上水接触角至少为 100° 。

30 防水组合物(III)中的化合物 5 较好的是和对防水组合物(I)描述的化合物 5 相同的化合物。

本发明中表面处理层的概念是边界线不严格定义, 并且部分或全部边界微观上在相邻层间相互搀混。表面处理层上存在防水组合物(II)形成的层或防水组合物(III)

形成的层能有效提高水滴除去性能的持久性。目前还不清楚这样的机理，但是认为防水组合物(II)形成的层通过其高斥水性而具有防止造成各种不利因素的水渗透到层中的作用，防水组合物(III)形成的层通过其优良的反应活性，而具有提高有防水组合物(I)形成的层或防水组合物(II)形成的成的基材的粘合性。

- 5 防水组合物(II)或防水组合物(III)可以仅包括如化合物 4 或化合物 5 的主要组分，但是，从经济效率、施工性能、控制表面处理层厚度等考虑，还可含有有机溶剂。宜使用和对防水组合物(I)描述的有机溶剂作为上述有机溶剂。

10 根据需要，防水组合物(II)或(III)可以包含功能添加剂。功能添加剂较好的是对防水组合物(I)中描述的功能添加剂。而且对于防水组合物(II)或(III)的涂布，对防水组合物(I)描述的方法是较好的涂布方法。

对防水组合物(II)或(III)形成的层厚度没有特别的限制。但是，如果该层太厚，能观察到明显的损害。因此，厚度最大为 50nm 为宜。其下限为单分子层厚度。通过如各防水组合物浓度、涂布条件或加热条件来适当控制层厚度。考虑经济效率，表面处理层总厚度最大为 100nm 为宜。

- 15 制造表面处理基材的方法较好的是包括下列步骤的方法：在基材表面形成表面处理层，其中，表面处理层的至少最外层是防水组合物(I)形成的层。制造有至少两层表面处理层的表面处理基材的方法较好的包括下列步骤：在基材的表面形成由包含化合物 4 的防水组合物(II)或包含化合物 5 的防水组合物(III)形成的第二层，和由防水组合物(I)形成的第一层。

- 20 制造有至少三层表面处理层的表面处理基材的方法较好的包括下列步骤：由包含化合物 5 的防水组合物(III)形成第三层，由包含化合物 4 的防水组合物(II)形成第二层，和由防水组合物(I)形成的第一层。

25 在基材表面形成表面处理层，但该基材表面可以有通过如气相沉积、溅射或润湿法形成的各种薄膜。当基材是钠钙玻璃时，从耐久性考虑，宜提供薄膜来防止钠离子流失。由防水组合物(II)形成的层还具有防止钠离子流失的功能。

- 30 在基材表面涂布防水组合物(I)-(III)时，不需要专门的预处理。然而，根据最后目标，可以进行酸处理(使用稀氢氟酸、硫酸、盐酸等进行处理)、碱处理(使用如氢氧化钠水溶液进行处理)或放电处理(如等离子体辐照、电晕辐照或电子束辐照)。要使用防水组合物(I)、防水组合物(II)或防水组合物(III)形成表面处理层，不需要热处理，涂布后的基材可以在室温下静置。

本发明中，对基材没有特别的限制，较好的使用金属、塑料、玻璃、陶瓷或它们的组合(复合材料、层压材料等)。最好是如玻璃或塑料的透明基材。对基材的形状

不限于平板，整个表面或部分表面可以有一定弯曲。

本发明的表面处理基材宜用作运输设备用的制品。运输设备用制品例如可以是电动火车、汽车、船舶或飞行器的机身，窗户玻璃(前窗、侧窗或后窗玻璃)、镜子或缓冲器。

- 5 用本发明表面处理基材或用于运输设备的制品，表面具有优良的水滴除去性能，从而使水滴几乎不能沉积在其表面，并且能很快排除沉积的水滴。另外，通过和运输设备运动产生的风压的相互作用，沉积的水滴立刻在表面上移动，不会以水滴留下。因此，可以消除水引起的不利影响。

尤其在各种窗户玻璃等的视出部分的应用中，由于能容易地除去水滴，确保视野变化得很容易，从而提高了机动车运行中的安全性。即使在结冰环境中，水滴很难冻结，即使冻结，也很快融化。而且，因为几乎没有水滴的沉积，从而减少清洁次数，并且能容易地进行清洁。

下面，将参考实施例描述本发明。但是，本发明不受这些实施例的限制。每个实施例中，采用下面的方法进行物理性能测定，结果列于表1(单位：度)。

- 15 基材样品：清洁后的玻璃板(10cm×10cm×3mm(厚度))。

1.水滴除去性能

1-1.接触角

测定放在样品表面的直径 1mm 液滴的接触角。在表面的五个不同位置进行测定，给出平均值。

- 20 1-2.滑动角

在保持水平的样品上滴 50 μ L 的水滴，然后，逐渐倾斜该样品，测定当水滴开始滑动时水平面和样品的角度(滑动角)。滑动角越小，水滴除去性能越好。

2.抗磨性

样品在下面的试验条件下进行磨损试验，测定接触角和滑动角。

- 25 试验设备：横向往复试验器，KNT Company 制造。

试验条件：法兰绒布，负荷：1 千克，摩擦次数：3,000 个往复。

3.耐天候试验

重复 200 个周期进行耐天候试验，每一周期包括辐照紫外线 8 小时(70 $^{\circ}$ C)，然后处于湿环境 4 小时(50 $^{\circ}$ C)，测定接触角和滑动角。

- 30 使用的化合物：

化合物 4A：F(CF₂)₈(CH₂)₂SiCl₃

化合物 5A：Si(NCO)₄

化合物 4B: $F(CF_2)_8(CH_2)_2Si(NCO)_3$

化合物 5B: $Si(OC_2H_5)_4$

化合物 4C: $F(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

对化合物 1A、1B、1C、1D 和 1E, 使用上述化合物。

5 制备处理剂 1-15

在配备搅拌器和温度计的玻璃容器中投入下面的原料, 在 25°C 搅拌 10 分钟, 获得处理剂 1-15。

处理剂 1: 0.6 克化合物 1A, 2.4 克化合物 4A 和 97.0 克乙酸丁酯。

处理剂 2: 1.5 克化合物 1A, 1.5 克化合物 4A 和 97.0 克乙酸丁酯。

10 处理剂 3: 2.4 克化合物 1A, 0.6 克化合物 4A 和 97.0 克乙酸丁酯。

处理剂 4: 0.6 克化合物 1B, 2.4 克化合物 4A 和 97.0 克乙酸丁酯。

处理剂 5: 0.6 克化合物 1C, 2.4 克化合物 4A 和 97.0 克乙酸丁酯。

处理剂 6: 0.6 克化合物 1A, 2.4 克化合物 4B 和 97.0 克乙酸丁酯。

处理剂 7: 0.6 克化合物 1E, 0.6 克化合物 4B 和 97.0 克乙酸丁酯。

15 处理剂 8: 2.4 克化合物 4C, 0.6 克化合物 1D 和 97.0 克异丙醇。在制得的处理剂中还滴加 3.2 克硝酸水溶液(0.1 摩尔/升), 随后在 25°C 搅拌 3 天。

处理剂 9: 2.4 克化合物 1A, 0.6 克化合物 5A 和 97.0 克乙酸丁酯。

处理剂 10: 0.5 克化合物 1A, 0.2 克化合物 5A, 2.3 克化合物 4A 和 97.0 克乙酸丁酯。

20 处理剂 11: 2.0 克化合物 5A 和 98.0 克乙酸丁酯。

处理剂 12: 3.0 克化合物 5B 和 97.0 克异丙醇。在制得的处理剂中还滴加 3.0 克硝酸水溶液(0.1 摩尔/升), 随后在 25°C 搅拌 1 天。

处理剂 13: 3.0 克化合物 5B 和 97.0 克异丙醇(处理剂 13A)。10.0 克对甲苯磺酸和 90.0 克异丙醇(处理剂 13B)。处理前立刻搅拌混合 50 克处理剂 13A 和 1 克处理剂
25 13B。

处理剂 14: 3.0 克化合物 1A 和 97.0 克乙酸丁酯。

处理剂 15: 3.0 克化合物 4A 和 97.0 克乙酸丁酯。

实施例 1

30 在基材样品上滴加 0.5mL 处理剂 1, 按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在室温下储存 1 天, 得到样品 1。

实施例 2

按照和实施例 1 相同的方式获得样品 2，不同之处是，使用处理剂 2 代替实施例 1 中的处理剂 1。

5 **实施例 3**

按照和实施例 1 相同的方式获得样品 3，不同之处是，使用处理剂 3 代替实施例 1 中的处理剂 1。

10 **实施例 4**

按照和实施例 1 相同的方式获得样品 4，不同之处是，使用处理剂 4 代替实施例 1 中的处理剂 1。

实施例 5

15 按照和实施例 1 相同的方式获得样品 5，不同之处是，使用处理剂 5 代替实施例 1 中的处理剂 1。

实施例 6

按照和实施例 1 相同的方式获得样品 6，不同之处是，使用处理剂 6 代替实施例 1 中的处理剂 1。

20

实施例 7

按照和实施例 1 相同的方式获得样品 7，不同之处是，使用处理剂 7 代替实施例 1 中的处理剂 1。

25 **实施例 8**

按照和实施例 1 相同的方式获得样品 8，不同之处是，使用处理剂 8 代替实施例 1 中的处理剂 1。

实施例 9

30 按照和实施例 1 相同的方式获得样品 9，不同之处是，使用处理剂 9 代替实施例 1 中的处理剂 1。

实施例 10

按照和实施例 1 相同的方式获得样品 10，不同之处是，使用处理剂 10 代替实施例 1 中的处理剂 1。

5 实施例 11

在基材样品上滴加 0.5mL 处理剂 11，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在室温下静置 1 分钟，然后，滴加 0.5mL 处理剂 1，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在室温下储存 1 天，得到样品 11。

10 实施例 12

按照和实施例 11 相同的方式获得样品 12，不同之处是，使用处理剂 12 代替实施例 11 中的处理剂 11。

实施例 13

15 按照和实施例 11 相同的方式获得样品 13，不同之处是，使用处理剂 13 代替实施例 11 中的处理剂 11。

实施例 14

20 按照和实施例 11 相同的方式获得样品 14，不同之处是，使用处理剂 15 代替实施例 11 中的处理剂 11。

实施例 15

25 在基材样品上滴加 0.5mL 处理剂 11，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在室温下静置 1 分钟，再滴加 0.5mL 处理剂 15，按照给小汽车打蜡的方式铺展，将该基材在室温下静置 1 分钟，然后，滴加 0.5mL 处理剂 1，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在室温下储存 1 天，得到样品 15。

实施例 16

将实施例 8 的样品 8 在 200℃加热 60 分钟，获得样品 16。

30

实施例 17

在基材样品上滴加 0.5mL 处理剂 11，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材

在 650°C 加热 7 分钟后冷却至室温。然后，再滴加 0.5mL 处理剂 1，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在室温下储存 1 天，得到样品 17。

实施例 18

- 5 在基材样品上滴加 0.5mL 处理剂 12，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在 200°C 加热 10 分钟后冷却至室温。然后，再滴加 0.5mL 处理剂 1，按照给小汽车打蜡的方式铺展。将该基材在室温下储存 1 天，得到样品 18。

实施例 19

- 10 按照和实施例 1 相同的方式获得样品 19，不同之处是，使用处理剂 14 代替实施例 1 中的处理剂 1。

实施例 20

- 15 按照和实施例 1 相同的方式获得样品 20，不同之处是，使用处理剂 15 代替实施例 1 中的处理剂 1。

表 1

实施例	开始		抗磨性试验之后		耐天候试验之后	
	接触角	滑动角	接触角	滑动角	接触角	滑动角
1	113	8	105	11	93	16
2	112	8	104	13	92	17
3	111	8	95	20	85	25
4	112	10	103	13	92	17
5	112	10	103	12	92	16
6	113	10	105	13	92	18
7	112	10	104	13	92	17
8	112	8	104	11	93	15
9	112	7	102	15	90	20
10	113	7	105	10	95	14
11	112	8	108	12	102	12
12	113	8	110	11	102	12
13	113	8	112	10	102	10
14	113	9	110	13	103	15
15	113	8	111	9	108	16
16	112	8	106	9	106	11
17	111	8	110	10	106	11
18	111	8	110	10	106	11
19	112	8	102	9	78	19
20	110	24	105	28	92	42

实施例 21

- 将样品 1 浸在表 2 所列的试剂中 24 小时，然后取出，立刻清洗，观察其外观，
- 5 测定接触角和滑动角。结果列于表 2。对样品 15，进行同样的操作，结果列于表 3。

表 2

试剂	外观	接触角	滑动角
甲醇	无变化	109	13
丙酮	无变化	109	12
汽油	无变化	109	12
1%硫酸水溶液	无变化	109	13
1%NaOH 水溶液	无变化	106	15

表 3

试剂	外观	接触角	滑动角
甲醇	无变化	111	11
丙酮	无变化	111	11
汽油	无变化	111	11
1%硫酸水溶液	无变化	111	11
1%NaOH 水溶液	无变化	110	12

实施例 22

- 5 在汽车的前叠层玻璃的表面，采用实施例 1 的方法形成表面处理层，将该玻璃安装在汽车的前部。使用这种汽车，白天进行一次 2 小时的运行试验，进行 3 个月，肉眼观察灰尘沉积和沾污表面的状态，以及下雨时水滴的沉积状态。

结果，基本上没有观察到灰尘的沉积或沾污，或水滴的沉积，因此，基本上没有观察到尘毛形成。即使观察到有尘毛形成，用薄纸轻擦能容易地除去。在雨天行
10 驶，排斥表面的水滴，水滴由于风压的相互作用而迅速运动，从而不必使用雨擦也能确保视野。

实施例 23

- 15 将实施例 22 中的前叠层玻璃改为侧面玻璃或后面玻璃进行运行试验，确定了和实施例 22 相同的效果。

实施例 24

- 用碳酸钙抛光连续使用 5 年的汽车前叠层玻璃，然后用水清洗后干燥 1 小时。采用实施例 1 的方法在该玻璃上形成表面处理层。使用这辆汽车，按照和实施例 22
20 相同的方式进行运行试验，确定了和实施例 22 相同的效果。

观察本发明的表面处理基材或运输设备用制品，具有下面的优良效果。

具有优良的水滴除去性能，没有灰尘沉积、沾污和水滴，从而没有观察到尘毛形成。即使观察到有尘毛形成，也能容易地除去。可以预防由水造成的不良影响，表面的清洁容易进行。水滴除去性能的持久性优良，能半永久性地保持水滴除去性能。可以在室温形成表面处理层，不需要任何专门的预处理，因此是经济的。本发
5 明的表面处理基材最适合用于运输设备用的制品。

在 2001 年 2 月 1 日提出的日本专利申请 No.2001-25910 的全部内容，包括说明书、权利要求书和概述全文引用参考于此。