



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103097475 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201180044207. 3

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2011. 09. 08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2010-206083 2010. 09. 14 JP

2010-283912 2010. 12. 21 JP

2011-192997 2011. 09. 05 JP

C09D 183/08 (2006. 01)

C09D 5/16 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/070431 2011. 09. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02012/036053 JA 2012. 03. 22

(71) 申请人 中央硝子株式会社

地址 日本山口市

(72) 发明人 佐藤阳平 滨口滋生

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

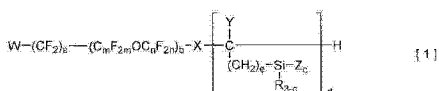
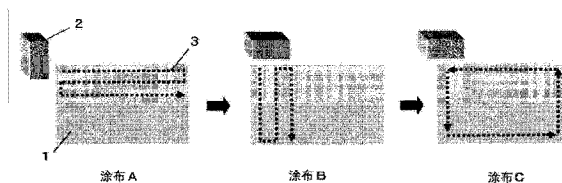
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

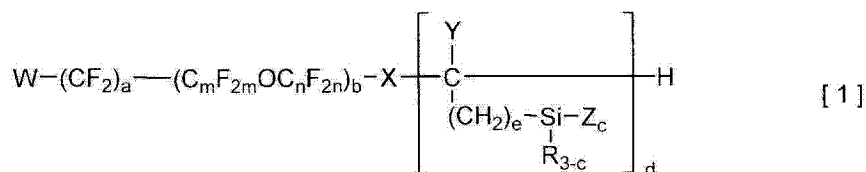
防污性物品及其制造方法、以及防污层形成用涂布剂

(57) 摘要

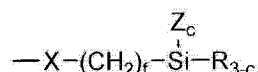
本发明的防污层形成用涂布剂, 其用表面张力为 20. 0mN/m 以下、并且沸点为 95 ~ 200 °C 的有机溶剂溶解下述通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷而成。使用该涂布剂形成有防污层的防污性物品, 具有优异的防污性能和耐磨耗性, 并且即使该防污性物品的防污层表面暴露于水等的蒸气, 该表面也不会产生点状、条纹状的白浊, 不会损害外观、设计性。



1. 一种蒸气下使用的防污性物品的防污层形成用涂布剂,其用表面张力为 20.0mN/m 以下、并且沸点为 95 ~ 200℃的有机溶剂溶解下述通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷而成,



式 [1] 中, W 表示氟原子或下式结构所示的取代基;



X 表示式:  $-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-$  所示的基团, 其中, g、h 和 i 各自独立地表示 0 ~ 50 的整数, 并且 g 与 h 之和为 1 以上, 用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的; Y 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的低级烷基; Z 表示选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等烷氧基, 氯基和异氰酸酯基组成的组中的至少一种能够水解的官能团; R 表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基; a 表示 0 ~ 50 的整数; b 表示 1 ~ 200 的整数; c 表示 1 ~ 3 的整数; d 表示 1 ~ 10 的整数; e 和 f 各自独立地表示 0 ~ 5 的整数; m 和 n 各自独立地为 0 ~ 50 的整数, 并且 m 与 n 之和为 1 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的防污层形成用涂布剂, 其特征在于, 100 质量 % 所述有机溶剂中含有 60 ~ 100 质量 % 的氟系溶剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的防污层形成用涂布剂, 其特征在于, 所述氟系溶剂为选自氢氟烃、全氟化碳、氢氟醚和氢氯氟烃组成的组中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的防污层形成用涂布剂, 其特征在于, 所述氟系溶剂为选自全氟化碳、氢氟醚组成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的防污层形成用涂布剂, 其特征在于, 100 质量 % 所述防污层形成用涂布剂中含有 0.01 ~ 5 质量 % 的所述通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷。

6. 一种防污性物品的制造方法, 其特征在于, 其为使用权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的防污层形成用涂布剂的防污性物品的制造方法, 该方法包括: (1) 具有使保持有所述涂布剂的保持部件与基材表面接触, 使保持部件在基材表面上、在特定的一方向往复而将涂布剂涂布到全部表面的涂布 A; 接着使所述保持部件再次与基材表面接触, 使该保持部件在基材表面上、在与所述涂布 A 中的涂布方向不同的一方向往复而使涂布剂与全部表面融合的涂布 B; 最后沿着基材的端部涂布的涂布 C 的工序, 和 (2) 将所涂布的涂布剂干燥的工序。

7. 一种防污性物品, 其通过权利要求 6 所述的制造方法制造、并在蒸气下使用。

8. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的防污层形成用涂布剂, 其特征在于, 所述防污性物品为浴室用或洗脸化妆用的防污性镜子、或者厨房、盥洗台等的水周边的隔板中的任意一种。

9. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述防污性物品为浴室用或洗脸化妆用的防污性镜子、或者厨房、盥洗台等的水周边的隔板中的任意一种。

10. 根据权利要求 7 所述的防污性物品,其特征在于,所述防污性物品为浴室用或洗脸化妆用的防污性镜子、或者厨房、盥洗台等的水周边的隔板中的任意一种。

## 防污性物品及其制造方法、以及防污层形成用涂布剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成防污层的涂布剂、和使用该涂布剂形成有防污层的物品及其制造方法,该防污层不易附着污染物质、另外容易去除所附着的污染物质、并且暴露于水等的蒸气时不会成为浮现点状、条纹状的白浊的外观。

### 背景技术

[0002] 金属、玻璃、塑料、陶瓷器等基材被通用作汽车部件、家庭用品、家电制品、办公自动化设备。这些基材表面经常附着因雨等形成的水滴或水锈、漂浮的灰尘或烟油子等油状物质、因人手形成的指纹或皮脂等而产生污染,因此,要求不易附着这些污物、进而一旦附着污物也可以容易地去除的防污性的功能。

[0003] 为了表现出这种防污功能,迄今提出了很多方法。专利文献 1 中公开了包含具有全氟烷基醚基的化合物的防污剂组合物。专利文献 2 中公开了基材上形成有防水性、防污性和耐久性优异的以具有全氟聚醚基的烷氧基硅烷化合物作为主要成分的处理膜的防水处理玻璃。专利文献 3 中公开了对油状污染物质的防污性优异、特别是对指纹的防污性优异的含氟聚合物和基材表面形成有该聚合物层的防污性基材。另外,专利文献 4 中公开了耐久性、防污性特别是对指纹擦拭性优异的全氟改性聚硅烷、和以该全氟改性聚硅烷作为主要成分的表面处理剂。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 :日本特开 2000-234071 号公报

[0007] 专利文献 2 :日本特开平 11-092177 号公报

[0008] 专利文献 3 :国际公开第 98/49218 号

[0009] 专利文献 4 :日本特开 2003-238577 号公报

### 发明内容

#### [0010] 发明要解决的问题

[0011] 如上述专利文献所述,在基材表面形成表现出防污功能的涂膜层(以下称为防污层)时,作为构成防污层的材料,大多使用防水防油性高的含氟化合物。为了在基材表面设置这种含氟化合物的防污层,通常使用涂布液体的方法,该液体是防污层的原料溶解或分散在氟系溶剂、醇系溶剂、醚系溶剂、酮系溶剂、烃系溶剂等中而成。作为稀释防污层的原料的溶剂,例如专利文献 1 中使用六氟苯,专利文献 2 中使用异丙醇,专利文献 3 中使用全氟己烷等,专利文献 4 中使用全氟(2-丁基四氢呋喃)。

[0012] 但是,若不将用适当的溶剂稀释防污层用原料而成的涂布液涂布到基材表面,则会由于该涂布液的聚集作用而容易形成液面凸起的部分(以下记载为“液体积存”)和并非如此的部分在基材表面混合存在的状态。开放体系中对基材进行涂布时,由于溶剂的蒸发而涂布液未充分遍布基材表面,结果存在易产生涂布不均的趋势、难以进行涂布作业的趋势。

势。连续对许多基材进行涂布时,由于涂布剂的浓度变化而存在防污层的外观、防污性对于各基材而言并不稳定的趋势。另外,若不用适当的涂布方法进行涂布,则存在易产生涂布不均的趋势。虽然若对干燥后得到的防污层的表面进行拂拭等、则可以得到肉眼观察不到不均的防污层,但是若该防污层表面暴露于水等的蒸气,则存在由于具有前述液体积存、涂布不均的部分选择性地附着液滴、而防污层表面浮现点状、条纹状的白浊的问题。

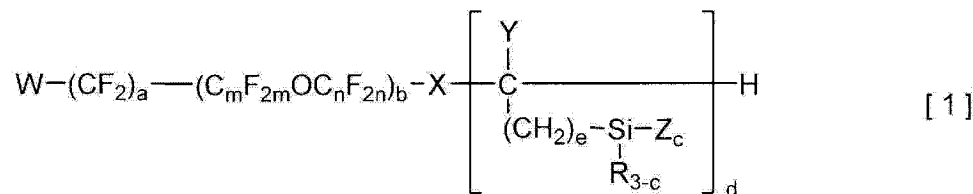
[0013] 鉴于上述问题,本发明的目的在于,提供用于形成即使暴露于水等的蒸气的机会多、表面也不会浮现点状、条纹状的白浊的防污层的涂布剂,和具备由该涂布剂形成的防污层的防污性物品及其制造方法。

#### [0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等进行了深入地研究,结果发现,若使用用特定的有机溶剂溶解含有全氟聚醚基的硅烷而成的涂布剂、形成该含有全氟聚醚基的硅烷缩合而成的涂膜层,则该涂膜层发挥作为防污层的功能,该防污层发挥防污功能,并且具有即使暴露于水等的蒸气、表面也不会浮现点状或条纹状的白浊的外观,从而完成了本发明。

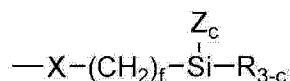
[0016] 即,本发明提供一种蒸气下使用的防污性物品的防污层形成用涂布剂,其用表面张力为 20.0mN/m 以下、并且沸点为 95 ~ 200℃ 的有机溶剂溶解下述通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷而成,

[0017]



[0018] 式 [1] 中, W 表示氟原子或下式结构所示的取代基;

[0019]



[0020] X 表示式:  $-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-$  所示的基团,其中, g、h 和 i 各自独立地表示 0 ~ 50 的整数,并且 g 与 h 之和为 1 以上,用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的; Y 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的低级烷基; Z 表示选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等烷氧基,氨基和异氰酸酯基组成的组中的至少一种能够水解的官能团; R 表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基; a 表示 0 ~ 50 的整数; b 表示 1 ~ 200 的整数; c 表示 1 ~ 3 的整数; d 表示 1 ~ 10 的整数; e 和 f 各自独立地表示 0 ~ 5 的整数; m 和 n 各自独立地为 0 ~ 50 的整数,并且 m 与 n 之和为 1 以上。

[0021] 优选 100 质量 % 前述有机溶剂中含有 60 ~ 100 质量 % 的氟系溶剂。前述氟系溶剂优选为选自氢氟烃、全氟化碳、氢氟醚和氢氯氟烃组成的组中的至少一种,进一步优选为选自全氟化碳、氢氟醚组成的组中的至少一种。

[0022] 另外,优选 100 质量 % 防污层形成用涂布剂中含有 0.01 ~ 5 质量 % 的前述通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷。

[0023] 进而,本发明提供一种防污性物品的制造方法、以及通过该制造方法制造的蒸气下使用的防污性物品,该防污性物品的制造方法的特征在于,其为使用上述防污层形成用

涂布剂的防污性物品的制造方法,该方法包括:(1) 具有使保持有涂布剂的保持部件与基材表面接触,使保持部件在基材表面上、在特定的一方向往复而将涂布剂涂布到全部表面的涂布 A;接着使保持部件再次与基材表面接触,使保持部件在基材表面上、在与前述涂布 A 中的涂布方向不同的一方向往复而使涂布剂与全部表面融合的涂布 B;最后沿着基材的端部涂布涂布剂的涂布 C 的工序,和 (2) 将所涂布的涂布剂干燥的工序。

### 附图说明

[0024] 图 1 为表示本发明的防污层形成用涂布剂的优选涂布方法的一例的示意图。

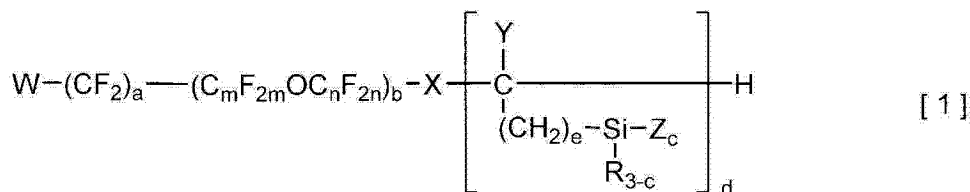
[0025] 图 2 为暴露于水蒸气而产生了点状白浊的防污层表面的图代用外观照片。

### 具体实施方式

[0026] 以下对本发明进行具体说明。

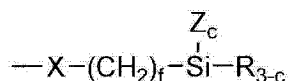
[0027] 本发明的防污层形成用涂布剂,其用表面张力为 20.0mN/m 以下、并且沸点为 95 ~ 200℃的有机溶剂溶解下述通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷而成。

[0028]



[0029] 通式 [1] 中, W 表示氟原子或下式结构所示的取代基。

[0030]



[0031] 另外, X 表示式:  $-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-$  (其中, g、h 和 i 各自独立地表示 0 ~ 50 的整数, 并且 g 与 h 之和为 1 以上, 用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的) 所示的基团。Y 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的低级烷基; Z 表示选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等烷氧基, 氯基和异氰酸酯基组成的组中的至少一种能够水解的官能团; R 表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基。a 表示 0 ~ 50 的整数, b 表示 1 ~ 200 的整数, c 表示 1 ~ 3 的整数, d 表示 1 ~ 10 的整数, e 和 f 各自独立地表示 0 ~ 5 的整数, m 和 n 各自独立地为 0 ~ 50 的整数、并且 m 与 n 之和为 1 以上。

[0032] 通过通式 [1] 中  $-(CF_2)_a-$ 、 $-(C_mF_{2m}OC_nF_{2n})_b-$ 、 $[-(O)_g-(CF_2)_h-(CH_2)_i-]$ 、 $-(CH_2)_e-$  和  $-(CH_2)_f-$  所示的部位, 可以赋予优异的防污性能和耐磨耗性。因此, 上述通式 [1] 那样的含有全氟聚醚基的硅烷缩合而形成的防污层, 由于可以兼具优异的防污性能和耐磨耗性而优选。

[0033] 另外, 通过通式 [1] 中能够水解的官能团 Z 缩合而形成防污层, 可以对该防污层与基材表面之间赋予优异的粘接性。

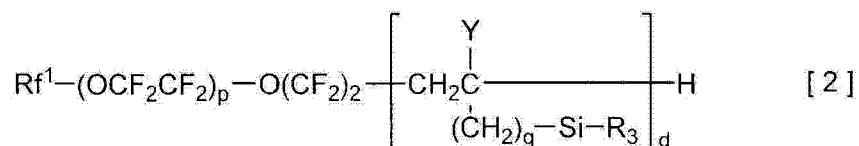
[0034] 通式 [1] 中, 若能够水解的官能团 Z 的反应性过高, 则不仅调制涂布剂时的操作变得困难, 而且涂布剂的适用期缩短。另一方面, 若反应性过低, 则不能充分进行水解反应、所生成的硅烷醇基的量不充分, 因此, 该硅烷醇基与基材表面的活性种之间形成的键合 (例

如以硅氧烷键合为代表的金属氧烷键合等)或相互作用(例如范德瓦尔斯力、静电相互作用等)不充分,结果不能对该防污层与基材表面之间赋予充分的粘接性、或者防污层的耐久性降低。考虑到上述问题,作为能够水解的官能团 Z,优选为选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等烷氧基,氯基和异氰酸酯基组成的组中的至少一种。这些官能团中,若考虑到能够水解的官能团的处理容易性、涂布剂的适用期、所得到的防污层的耐久性,则作为能够水解的官能团,优选为烷氧基,其中特别优选为甲氧基、乙氧基。

[0035] 认为通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷通过 Si-Z 部位的 Z 所示的官能团水解而与基材表面形成 Si-O 键合,若相对于该含有全氟聚醚基的硅烷中的能够键合的部位(含有 Si 基的部位)中含有的硅 1 摩尔、该含有全氟聚醚基的硅烷中的氟的摩尔数为 20 ~ 200 左右,则由于可以对基材赋予良好的防水性能而优选。

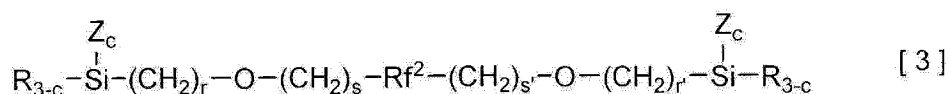
[0036] 通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷中,具有下述通式 [2]、通式 [3] 所示的结构的含有全氟聚醚基的硅烷为优选的化合物。

[0037]



[0038] 式 [2] 中,  $\text{Rf}^1$  表示碳原子数为 1 ~ 100 的直链状的全氟烷基, p 表示 1 ~ 100 的整数, q 表示 0 ~ 2 的整数。Y、R、d 的定义与通式 [1] 相同。

[0039]



[0040] 式 [3] 中,  $\text{Rf}^2$  为具有包含式  $-(\text{C}_t\text{F}_{2t}\text{O})-$  (t 为 1 ~ 6 的整数) 所示的单元、不具有支链的直链状的全氟亚烷基醚结构的二价基团,或者包含  $-\text{C}_u\text{F}_{2u}-$  (u 为 1 ~ 8 的整数) 所示的单元的全氟烷基结构, r 和  $r'$  分别表示 1 ~ 5 的整数, s 和  $s'$  分别表示 0 ~ 2 的整数。R、Z、c 的定义与通式 [1] 相同。

[0041] 作为含有这种化合物的市售品,可列举出 Daikin Industries, Ltd. 制 OPTOOL DSX、OPTOOL AES4 等 OPTOOL AES 系列, 信越化学工业制 KY130、KY108, FLUORO TECH CO., LTD. 制 フロロサーフ FG-5020 等。需要说明的是,使用前述市售品制造本发明的涂布剂时,该市售品中含有的溶剂作为本发明的涂布剂中的溶剂的一部分而被包括在内。

[0042] 本发明的涂布剂中的有机溶剂的表面张力为 20.0mN/m 以下。若有机溶剂的表面张力为超过 20.0mN/m 的表面张力,则将涂布剂涂布到基材时由于涂布剂的聚集作用,而容易形成液体积存部分与液体积存以外的部分混合存在的状态。虽然对干燥后得到的防污层的表面进行拂拭而去除多余的防污层,可以得到肉眼观察不到不均的防污层,但是若防污层表面暴露于水等的蒸气,则由于有过前述液体积存的部分选择性地附着液滴、而防污层表面容易产生点状的白浊,所以不优选。更优选的有机溶剂是表面张力为 19.5mN/m 以下的溶剂,进一步优选表面张力为 19.3mN/m 以下的溶剂。需要说明的是,液体的表面张力例如可以通过板法测定。

[0043] 另外,有机溶剂的沸点为 95 ~ 200℃。若有机溶剂的沸点低于 95℃,则药液涂布后的干燥速度过快,存在产生涂布不均、或者由于涂布中途药液挥发而不能完全涂布扩展

到基材表面的趋势。另外,在开放体系中连续对许多基材进行涂布时,由于有机溶剂的蒸发而涂布剂中的含有全氟聚醚基的硅烷的浓度升高,由此存在防污层的外观、防污性对于各基材而言并不稳定的趋势。有机溶剂的沸点超过 200℃时,为了进行干燥而需要高温或长时间,存在产业上缺点增大的趋势。有机溶剂的沸点更优选为 105 ~ 180℃。

[0044] 优选有机溶剂中含有 60 ~ 100 质量 % 的氟系溶剂。有机溶剂中的氟系溶剂的浓度不足 60 质量 % 时,通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷未充分地溶解、或者防污层表面易产生点状、条纹状的白浊,所以不优选。另外,开放体系中连续对许多基材进行涂布时,由于有机溶剂的蒸发而易受到涂布剂中的含有全氟聚醚基的硅烷的浓度变化的影响,存在防污层的外观、防污性对于各基材而言难以稳定的趋势。有机溶剂中的氟系溶剂的更优选的浓度为 70 ~ 100 质量 %,进一步优选为 80 ~ 100 质量 %。

[0045] 氟系溶剂优选为选自氢氟烃、全氟化碳、全氟醚、氢氟醚和氢氯氟烃组成的组中的至少一种。考虑到适当的表面张力和适当的沸点,更优选为全氟化碳、氢氟醚。若考虑到环境负荷,则作为氟系溶剂,特别优选为全球变暖潜值更小的氢氟醚。

[0046] 作为有机溶剂使用一种有机溶剂时,可以使用表面张力为 20.0mN/m 以下、并且沸点为 95 ~ 200℃的氟系溶剂。例如可以使用全氟壬烷、全氟癸烷、氟系非活性液体(例如 Sumitomo 3M Limited 制“FLUORINERT FC40”、“FLUORINERT FC43”、“FLUORINERT FC3283”)等全氟化碳、1,1,1,2,3,3-六氟-4-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-戊烷(Sumitomo 3M Limited 制“Novec7600”)等氢氟醚。

[0047] 另外,作为有机溶剂使用多种有机溶剂时,只要混合后的有机溶剂的表面张力为 20.0mN/m 以下、并且沸点为 95 ~ 200℃即可,可以使用上述氟系溶剂的混合液。另外,可以使用在上述氟系溶剂及其混合液中混合有下述成分而成的混合液:1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷、1,3-双(三氟甲基)苯、七氟环戊烷(Zeon Corporation 制“ZEORORA H”)、2H,3H-十氟戊烷(E. I. du Pont de Nemours and Company 制“Vertrel XF”)、1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇等氢氟烃,全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷(分别为 Sumitomo 3M Limited 制“FLUORINERT PF5060”、“FLUORINERT PF5070”、“FLUORINERT PF5080”等  $C_nF_{2n+2}$  表示的全氟烷烃类、六氟苯、全氟-1,3-二甲基环己烷、氟系非活性液体(Sumitomo 3M Limited 制“FLUORINERT FC 系列”)等全氟化碳,全氟(2-丁基四氢呋喃)等全氟醚,甲基全氟丁基醚(Sumitomo 3M Limited 制“Novec 7100”)、九氟丁基乙基醚(Sumitomo 3M Limited 制“Novec 7200”)、甲基全氟己基醚(Sumitomo 3M Limited 制“Novec7300”)等氢氟醚,1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯、1-氯-3,3,3-三氟丙烯、3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷(旭硝子制“HCFC-225”)等氢氯氟烃,以及丁烷、己烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基己烷等烃系溶剂。

[0048] 通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷的浓度优选为 0.01 ~ 5 质量 %。该浓度不足 0.01 质量 % 时,基材表面不能表现出充分的防污性能、或者防污层不均匀,所以不优选。该浓度超过 5 质量 % 时,难以去除防污层的多余部分、或者所去除的多余部分增多而成本升高,所以不优选。从防污性能、多余部分的去除性、成本的观点考虑,更优选的浓度范围为 0.05 ~ 1 质量 %,进一步优选的浓度范围为 0.1 ~ 0.4 质量 %。

[0049] 防污层形成用涂布剂中,为了促进通式 [1] 所示的含有全氟聚醚基的硅烷的水解反应、缩合反应,可以添加催化剂。作为这种催化剂,可列举出例如二丁基二甲氧基锡、二月



桂酸二丁基锡等有机锡化合物,钛酸四正丁酯等有机钛化合物,乙酸、甲磺酸等有机酸,盐酸、硫酸等无机酸。特别优选为乙酸、钛酸四正丁酯、二月桂酸二丁基锡等。添加量优选相对于含有全氟聚醚基的硅烷的重量为 0.01 ~ 5 重量%,特别优选为 0.05 ~ 1 重量%。

[0050] 另外,防污层形成用涂布剂中,在不阻碍本发明目标的范围内,还可以添加表面活性剂、交联剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂、阻燃剂、防水解剂、防霉剂等。

[0051] 本发明的防污性物品通过使用上述防污层形成用涂布剂,至少经过以下的工序来制作。

[0052] (1) 具有使保持有涂布剂的保持部件与基材表面接触,使保持部件在基材表面上、在特定的一方向往复而涂布到全部表面的涂布 A;接着使保持部件再次与基材表面接触,使保持部件在基材表面上、在与涂布 A 中的涂布方向不同的一方向往复而使涂布剂与全部表面融合的涂布 B;最后沿着基材的端部涂布的涂布 C 的涂布工序。

[0053] (2) 将所涂布的涂布剂干燥的干燥工序。

[0054] 本发明中,对基材没有特别限定。例如可以使用建筑物用窗玻璃中使用的浮法平板玻璃、或用双辊压延(roll out)法制造的钠钙玻璃等无机质的具有透明性的平板玻璃。可以使用利用这些平板玻璃形成的显示器、触摸面板、陈列橱等的玻璃窗、弹珠机等游戏机的前面板等玻璃基材,镜子等反射性基材,磨砂玻璃、刻有花纹的玻璃等半透明或不透明的玻璃基材。除了前述玻璃制基材之外,还可以使用砖、瓦、卫生陶器、餐具等中使用的由陶瓷材料形成的基材,玻璃窗等的框体、烹调装置、手术刀、注射针等医疗器械、水槽、汽车的车身等中使用的不锈钢、铝、钢铁等金属材料,例如聚碳酸酯树脂、聚对苯二甲酸乙二酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚乙烯树脂、聚氯乙烯树脂等塑料制基材,以及其它的塑料基材。

[0055] 上述基材可以使用平板、弯曲板等各种成型体,对尺寸或厚度没有特别限制。在基材表面形成前述防污层时,可以形成在基材表面的全部表面或一部分表面。

[0056] 另外,为了进一步提高防污性物品的耐久性,也可以预先对基材表面进行提高基材与防污层的粘接强度的处理。作为前述处理,可列举出通过利用各种研磨液进行的研磨、洗涤、干燥、利用酸性溶液或碱性溶液进行的表面改性处理、底漆处理、等离子体照射、电晕放电、高压汞灯照射等,使基材表面产生活性基团。通过该活性种与前述式[1]中 Z 所示的能够水解的官能团或其水解生成的硅烷醇基之间形成的键合(例如以硅氧烷键合为代表的金属氧烷键合等)、相互作用(例如范德瓦尔斯力、静电相互作用等),可以对防污层与基材表面之间赋予充分的粘接性。

[0057] 涂布工序(1)中,通过涂布 A,可以在基材的全部表面遍布涂布剂。接着通过涂布 B,可以使涂膜表面均匀流平。对涂布 B 的前述部件的往复方向没有特别限定,但是若为涂布 A 的前述部件的往复方向与涂布 B 的前述部件的往复方向所形成的角度  $\theta$  ( $\theta$  以 0 度以上且不足 180 度的范围表示)形成 20 ~ 160 度的角度的方向,则可以更均匀地涂布,所以优选。进一步优选为形成 45 ~ 135 度的角度的方向。最后通过涂布 C,可以在漏涂、易产生涂布剂不充分的端部切实地涂布涂布剂。

[0058] 作为用于保持涂布剂的保持部件,有以纸浆、压克力、PET、PP、尼龙、人造丝等作为原料的无纺布,但是尤其是从强度和吸液性的观点考虑,优选为纸浆与 PP 的复合材料。

[0059] 作为将涂布剂涂布到基材表面的方法,可以为刷涂、手涂、机器人涂布、以及并用

它们等各种覆膜的涂布方法。需要说明的是,也可以通过在将用于保持涂布剂的保持部件固定的状态下使基材表面与该保持部件接触、并使该基材移动来涂布。优选为手涂。

[0060] 涂布工序(1)后的干燥工序(2)中,通过通式[1]所示的含有全氟聚醚基的硅烷缩合而形成防污层,并且通过由该含有全氟聚醚基的硅烷生成的硅烷醇基与基材表面的活性种之间形成的键合、相互作用,而在防污层与基材表面之间表现出充分的粘接性。干燥工序优选在 $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 下进行,更优选为 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,可以在常压下、加压下、减压下、非活性气氛下进行。另外,微波加热也是有效的。

[0061] 干燥工序(2)后得到的防污层表面存在多余部分时,拂拭去除该多余部分。通过使用被有机溶剂润湿的纸巾、布和/或干燥的纸巾、布拂拭,能够得到表面均匀的防污层。特别优选用纸巾(paper tower)、薄纸(tissue paper)等可以用完就扔掉的纸类进行擦拭。

[0062] 另外,优选即使防污层表面暴露于水等的蒸气而附着液滴,也不会成为防污层表面浮现点状、条纹状的白浊的外观。这是由于,即使由于蒸气等而在防污层表面附着液滴、也不会损害防污性物品的外观、设计性,或者不会由于污物的脱落方式产生差异而损害外观、设计性。

[0063] 通过本制造方法得到的防污性物品的氟计数(氟浓度)根据所使用的涂布剂的组成、涂布条件等而异,但是通常若氟计数为 $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上则能得到充分的防污性能,更优选为 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上。另外,对于所得到的防污性物品而言,其任意部分的氟计数偏差越小,则越可以防止防污层表面浮现的点状或条纹状的白浊。通常若氟计数偏差(最大值与最小值之差)为 $1.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下,则暴露于水等的蒸气而附着液滴时,不会损害该防污性物品的外观、设计,更优选为 $1.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下。

[0064] 通过本制造方法得到的防污性物品适用于要求防污性的环境,特别优选在蒸气下使用。蒸气下指的是暴露于蒸气的情况多的环境下,可列举出例如产生大量水蒸气的浴室或盥洗台,暴露于水、油等的蒸气的厨房周边等。因而,蒸气下使用的防污性物品,例如可以用于浴室的水栓金属配件、镜子、墙壁、间壁、窗户、门,盥洗台的镜子、存储柜、洗脸盆、水栓金属配件、工作台面,厨房周边的隔板、抽油烟机、通风扇、烹调炉灶、水槽周边,便利店的保温柜等,其中,优选用于浴室用镜子、盥洗台用镜子、厨房或盥洗台等的水周边的隔板。

[0065] 实施例

[0066] 以下通过实施例对本发明进行具体说明。需要说明的是,本发明不被这些实施例限定。

[0067] 本实施例和比较例中,制造防污层形成用涂布剂,涂布到基材上,从而制造防污性物品。涂布剂的制造方法和防污性物品的制造方法如下所述。另外,对于涂布剂中使用的有机溶剂的表面张力、所得到的防污性物品的防污层,通过以下所示的方法进行品质评价。

[0068] [有机溶剂的表面张力]

[0069] 利用协和界面科学株式会社制的自动表面张力计CBVP-Z型通过板法测定有机溶剂的表面张力。板的材质为铂,测定温度为 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

[0070] [耐污染性]

[0071] 在防污层表面用信号笔(商品名:mackeecake black、ZEBRA CO.,LTD.制)绘制线作为模拟性污染,观察排斥该信号笔的油墨的情况,用纸巾擦拭油墨,肉眼观察外观,通过以下的基准评价防污层的耐污染性。

[0072] ○ :防污层表面排斥油墨,能够拭去

[0073] △ :虽然防污层表面排斥油墨,但是不能拭去

[0074] × :防污层表面不排斥油墨

[0075] [耐水锈性]

[0076] 对防污层表面喷雾工业用水,50℃下干燥 3 小时,由此附着水锈,用纸巾擦拭该表面,肉眼观察外观,通过以下的基准评价防污层的耐水锈性。

[0077] ○ :能够从防污层表面拭去水锈

[0078] △ :大体上能够从防污层表面拭去水锈,但是存在一部分不能拭去的部位

[0079] × :不能从防污层表面拭去水锈

[0080] [耐磨耗性(耐研磨性)]

[0081] 用渗入了玻璃用研磨剂MIREK A(T)(三井金属矿业株式会社制)分散在自来水中而成的二氧化铈悬浮液(10 质量%)的棉布,以约 1.5kg/cm<sup>2</sup>的强度研磨防污层表面。评价直至研磨区域的 70%亲水化为止的研磨次数(往复)。在此,对于防污层的耐磨耗性(耐研磨性)而言,研磨次数不足 50 次作为不合格(表 1 中记载为 ×)、研磨次数为 50 次以上作为合格(表 1 中记载为 ○)、研磨次数为 80 次以上作为良好(表 1 中记载为 ◎)。

[0082] [起雾时的外观]

[0083] 利用蒸气机使水蒸气接触保持在室温的防污性物品的防污层表面,使其起雾,肉眼观察外观,通过以下基准评价防污层的外观。

[0084] ○ :起雾时未确认点状或条纹状的白油

[0085] × :起雾时确认点状或条纹状的白油

[0086] [连续生产性]

[0087] 在相同条件下连续在 100 块基板表面形成防污层,通过以下的基准评价防污性物品的连续生产性。

[0088] ◎ :100 块在性能(耐污染性、耐水锈性、耐磨耗性)和起雾时的外观方面均没有问题,能够不耽搁地生产

[0089] ○ :直至 50 块为止在性能(耐污染性、耐水锈性、耐磨耗性)和起雾时的外观方面均没有问题,能够不耽搁地生产

[0090] × :直至 50 块为止的基板中品质、外观产生 NG 品。

[0091] [涂布容易性]

[0092] 将使用 10ml 的防污层形成用涂布剂、能够涂布 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面的块数作为涂布的容易性进行评价。

[0093] [氟计数]

[0094] 用荧光 X 射线分析装置 ZSX PrimusII(Rigaku Corporation 制),测定五个点的防污层的氟浓度,将偏差(最大值与最小值之差)作为氟计数进行评价。

[0095] 实施例 1

[0096] (I) 防污层形成用涂布剂的制造

[0097] 将 OPT00L DSX(Daikin Industries,Ltd. 制:为含有全氟聚醚基的硅烷的全氟己烷溶液(固体成分浓度 20 质量%),推断结构为通式 [2])0.75g 溶解在表面张力为 17.7mN/m、沸点为 131℃ 的 Novec7600(Sumitomo 3M Limited 制:1,1,1,2,3,3-六

氟-4-(1, 1, 2, 3, 3, 3-六氟丙氧基)戊烷)50.0g 中,室温下搅拌 30 分钟,得到含有全氟聚醚基的硅烷的浓度为 0.3 质量%的涂布剂。

[0098] (II) 基材(玻璃基板)的准备

[0099] 使用研磨液对 300mm×300mm×2mm 厚度尺寸的浮法玻璃基板的表面进行研磨,并进行水洗及干燥。需要说明的是,作为前述研磨液,使用将玻璃研磨剂 MIREK A(T)(三井金属工业制)混合在水中而成的 2 质量%的二氧化铈悬浮液。

[0100] (III) 防污层的形成

[0101] 使保持有上述(I)中制造的涂布剂 1.0ml 的棉布(商品名:BEMCOT)接触到玻璃基板上,如图 1 所示,作为涂布 A,在特定的一方向(图 1 中为横向)往复而涂布到全部表面,接着作为涂布 B,在相对于涂布 A 的涂布方向形成约 90 度的方向(图 1 中为纵向)上往复而涂布到全部表面,最后,作为涂布 C,沿着端部涂布(表 1 中,记载为“利用手涂进行的适合涂布(90 度)”)后,将该玻璃基板装入到电炉中干燥 12 分钟。此时,玻璃的最高到达温度(干燥温度)为 150℃。最后用以异丙醇湿润的纸巾拭去肉眼可见以白斑形式残留的多余的部分,得到肉眼观察到表面均匀的透明的样品。

[0102] 对于所得到的防污性物品的防污层而言,耐污染性为○,耐水锈性为○、耐磨耗性为◎,起雾时的外观为○,具有优异的防污性能、耐磨耗性,并且即使该防污性物品的防污层表面暴露于水等的蒸气,该表面也不会产生点状或条纹状的白浊。另外即使连续生产 100 块,也没有问题。另外,可以使用 10ml 的防污层形成用涂布剂,涂布 10 块的 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面。另外,氟计数的偏差为  $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 1 所示。

[0103] [表 1]

[0104]

|        | 防污层形成用涂布剂      |      |      |                      |      | 涂布方法 | 评价结果     |                   |                        |                |               |                   |                                              |                |
|--------|----------------|------|------|----------------------|------|------|----------|-------------------|------------------------|----------------|---------------|-------------------|----------------------------------------------|----------------|
|        | 含有全氟聚醚基<br>的硅烷 |      | 有机溶剂 |                      |      |      | 耐污<br>染性 | 耐水<br>锈性          | 耐磨<br>耗性<br>(耐研<br>磨性) | 起雾<br>时的<br>外观 | 连续<br>生产<br>性 | 涂布的<br>容易性<br>(块) | 氟计数<br>(偏差)<br>( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |                |
|        |                |      | 种类   | 浓度<br>[质量 %]         | 种类   |      |          |                   |                        |                |               |                   |                                              | 表面张力<br>[mN/m] |
| 实施例 1  | OPT00L DSX     | 0.3  |      | Novec7800            | 17.7 | 131  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 10                                           | 0.2            |
| 实施例 2  | OPT00L DSX     | 0.2  |      | Novec7800            | 17.7 | 131  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 10                                           | 0.1            |
| 实施例 3  | KY130          | 0.3  |      | Novec7800            | 17.7 | 131  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 10                                           | 0.1            |
| 实施例 4  | KY130          | 0.1  |      | Novec7300            | 15.0 | 98   | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 10                                           | 0.1            |
| 实施例 5  | OPT00L DSX     | 0.04 |      | Novec7900            | 17.7 | 131  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | △                      | ○              | ○             | ○                 | 10                                           | 0.05           |
| 实施例 6  | OPT00L DSX     | 2    |      | Novec7800            | 17.7 | 131  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 7                                            | 0.5            |
| 实施例 7  | KY130          | 0.3  |      | FC3283               | 16   | 128  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 8                                            | 0.2            |
| 实施例 8  | OPT00L DSX     | 0.3  |      | Novec7800/<br>己烷=9:1 | 17   | 125  | 90       | 利用手涂进行的适合涂布 (90度) | △                      | ○              | ○             | ○                 | 10                                           | 0.2            |
| 实施例 9  | OPT00L DSX     | 0.3  |      | Novec7800            | 17.7 | 131  | 100      | 利用刷涂进行的适合涂布 (90度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 10                                           | 0.2            |
| 实施例 10 | OPT00L DSX     | 0.3  |      | Novec7800            | 17.7 | 131  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (45度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 10                                           | 0.1            |
| 实施例 11 | OPT00L DSX     | 0.3  |      | Novec7800            | 17.7 | 131  | 100      | 利用手涂进行的适合涂布 (35度) | ○                      | ◎              | ○             | ◎                 | 10                                           | 0.2            |

[0105] 实施例 2 ~ 7

[0106] 适当改变实施例 1 的含有全氟聚醚基的硅烷的种类或浓度、有机溶剂的种类、有机溶剂中的氟系溶剂的浓度、涂布方法,得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。各样品的品质评价结果如表 1 所示。表 1 中的“KY130”指的是信越化学工业制的含有全氟聚醚基的硅烷的六氟间二甲苯溶液(固体成分浓度为 20 质量%),推断结构为通式 [3]。

**[0107] 实施例 8**

**[0108]** 使稀释溶液为 Novec7600 与己烷等量混合而成的溶剂（表 1 中记载为“Novec7600/己烷=9:1”），除此之外均与实施例 1 同样地进行，得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的防污性物品的防污层而言，耐污染性为△，耐水锈性为△、耐磨耗性为○，起雾时的外观为○，具有优异的防污性能、耐磨耗性，并且即使该防污性物品的防污层表面暴露于水等的蒸气，该表面也不会产生点状或条纹状的白浊。另外即使连续生产 100 块，也没有问题。可以使用 10ml 的防污层形成用涂布剂，涂布 10 块的 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面。另外，氟计数的偏差为  $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 1 所示。

**[0109] 实施例 9**

**[0110]** 使干燥温度为 100℃、进行刷涂（表 1 中记载为“利用刷涂进行的适合涂布（90 度）”），除此之外均与实施例 1 同样地进行，得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的防污性物品的防污层而言，耐污染性为○，耐水锈性为○、耐磨耗性为◎，起雾时的外观为○，具有优异的防污性能、耐磨耗性，并且即使该防污性物品的防污层表面暴露于水等的蒸气，该表面也不会产生点状或条纹状的白浊。另外即使连续生产 100 块，也没有问题。另外，可以使用 10ml 的防污层形成用涂布剂，涂布 10 块的 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面。另外，氟计数的偏差为  $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 1 所示。

**[0111] 实施例 10**

**[0112]** 作为涂布 B，在相对于涂布 A 的涂布方向形成约 45 度的方向上往复而涂布到全部表面（表 1 中记载为“利用手涂进行的适合涂布（45 度）”），除此之外均与实施例 1 同样地进行，得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的防污性物品的防污层而言，耐污染性为○，耐水锈性为○、耐磨耗性为◎，起雾时的外观为○，具有优异的防污性能、耐磨耗性，并且即使该防污性物品的防污层表面暴露于水等的蒸气，该表面也不会产生点状或条纹状的白浊。另外即使连续生产 100 块，也没有问题。另外，可以使用 10ml 的防污层形成用涂布剂，涂布 10 块的 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面。另外，氟计数的偏差为  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 1 所示。

**[0113] 实施例 11**

**[0114]** 作为涂布 B，在相对于涂布 A 的涂布方向形成约 35 度的方向往复而涂布到全部表面（表 1 中记载为“利用手涂进行的适合涂布（35 度）”），除此之外均与实施例 1 同样地进行，得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的防污性物品的防污层而言，耐污染性为○，耐水锈性为○、耐磨耗性为◎，起雾时的外观为○，具有优异的防污性能、耐磨耗性，并且即使该防污性物品的防污层表面暴露于水等的蒸气，该表面也不会产生点状或条纹状的白浊。另外即使连续生产 100 块，也没有问题。另外，可以使用 10ml 的防污层形成用涂布剂，涂布 10 块的 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面。另外，氟计数的偏差为  $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 1 所示。

**[0115] 比较例 1**

**[0116]** 使有机溶剂为表面张力 21.7mN/m、沸点 82℃的异丙醇，除此之外均与实施例 1 同样地进行。虽然所制造的涂布剂为白浊的液体，但是能得到肉眼观察到表面均匀的样品。对于所得到的样品的防污层而言，耐污染性为×，耐水锈性为×、耐磨耗性为×，起雾时的外

观为 ×、如图 2 所示产生点状的白浊。另外，氟计数的偏差为 1.7 μg/cm<sup>2</sup>。品质评价结果如表 2 所示。

[0117] [表 2]

[0118]

|       | 防污层形成用涂布剂  |              |                      |                |                              |                      | 涂布方法             | 评价结果     |          |                        |                |               |                       |                                              |
|-------|------------|--------------|----------------------|----------------|------------------------------|----------------------|------------------|----------|----------|------------------------|----------------|---------------|-----------------------|----------------------------------------------|
|       | 含有全氟聚醚基的硅烷 |              | 有机溶剂                 |                |                              |                      |                  | 耐污<br>染性 | 耐水<br>溶性 | 耐磨<br>耗性<br>(耐研<br>磨性) | 起雾<br>时的<br>外观 | 连续<br>生产<br>性 | 涂布<br>的容<br>易性<br>(块) | 氟计数<br>(偏差)<br>( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |
|       | 种类         | 浓度<br>[质量 %] | 种类                   | 表面张力<br>[mN/m] | 沸点<br>[ $^{\circ}\text{C}$ ] | 氟系溶<br>剂浓度<br>[质量 %] |                  |          |          |                        |                |               |                       |                                              |
| 比较例 1 | OPT00L DSX | 0.3          | iPA                  | 21.7           | 82                           | 0                    | 利用手涂进行的适合涂布(90度) | ×        | ×        | ×                      | ×              | —             | —                     | 1.7                                          |
| 比较例 2 | OPT00L DSX | 0.3          | iPA                  | 21.7           | 82                           | 0                    | 仅浸涂              | ×        | ×        | ×                      | ×              | —             | —                     | 2.0                                          |
| 比较例 3 | OPT00L DSX | 0.3          | ZEORORA H            | 20.3           | 83                           | 100                  | 利用手涂进行的适合涂布(90度) | ○        | ○        | ⊙                      | ×              | —             | —                     | 2.0                                          |
| 比较例 4 | OPT00L DSX | 0.3          | ZEORORA H            | 20.3           | 83                           | 100                  | 仅迈耶棒涂布法          | ○        | ○        | ○                      | ×              | —             | —                     | 2.1                                          |
| 比较例 5 | OPT00L DSX | 0.3          | PF5060               | 11.7           | 57                           | 100                  | 利用手涂进行的适合涂布(90度) | ○        | ○        | ○                      | ○              | ×             | 2                     | 0.2                                          |
| 比较例 6 | OPT00L DSX | 0.3          | PF5060               | 11.7           | 57                           | 100                  | 仅流涂              | ○        | ○        | ○                      | ○              | ×             | 2                     | 0.8                                          |
| 比较例 7 | OPT00L DSX | 0.3          | 1,3-双<br>(三氟甲基)苯     | 20.7           | 115                          | 100                  | 利用手涂进行的适合涂布(90度) | ○        | ○        | ⊙                      | ×              | —             | —                     | 2.2                                          |
| 比较例 8 | KY130      | 0.3          | Novec7300/<br>己烷=1/1 | 16.7           | 84                           | 50                   | 利用手涂进行的适合涂布(90度) | △        | △        | ○                      | ×              | —             | —                     | 1.7                                          |

[0119] 比较例 2

[0120] 作为涂布方法,仅对玻璃以 5mm/ 秒的提升速度进行浸涂(表 1 中记载为“仅浸涂”),并直接转移到干燥工序,除此之外均与比较例 1 同样地进行。虽然所制造的涂布剂为白浊的液体,但是能得到肉眼观察到表面均匀的样品。对于所得到的样品的防污层而言,耐污染性为×,耐水锈性为×、耐磨耗性为×,起雾时的外观为×、产生点状和条纹状的白浊。另外,氟计数的偏差为  $2.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 2 所示。

[0121] 比较例 3

[0122] 使有机溶剂为表面张力 20.3mN/m、沸点 83℃的 ZEORORA H(Zeon Corporation 制:七氟环戊烷),除此之外均与实施例 1 同样地进行,得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的样品的防污层而言,耐污染性为○,耐水锈性为○、耐磨耗性为◎,起雾时的外观为×、产生点状的白浊。另外,氟计数的偏差为  $2.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 2 所示。

[0123] 比较例 4

[0124] 作为涂布方法,仅通过迈耶棒涂布法对玻璃基板进行涂布(表 1 中记载为“仅迈耶棒涂布法”),并直接转移到干燥工序,除此之外均与比较例 3 同样地进行,得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的样品的防污层而言,耐污染性为○,耐水锈性为○、耐磨耗性为○,起雾时的外观为×、产生点状和条纹状的白浊。另外,氟计数的偏差为  $2.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 2 所示。

[0125] 比较例 5

[0126] 使有机溶剂为表面张力 11.7mN/m、沸点 57℃的 PF5060(Sumitomo 3M Limited 制:全氟己烷),除此之外均与实施例 1 同样地进行,得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的样品的防污层而言,耐污染性为○,耐水锈性为○、耐磨耗性为○,起雾时的外观为○。但是,连续生产至 50 块过程中,溶剂挥发而涂布剂的固体成分浓度升高,结果不能均匀涂布,防污层的外观、防污性对于各基板而言并不稳定。因此,生产性为×。另外,可以使用 10ml 的防污层形成用涂布剂,涂布 2 块 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面。另外,氟计数的偏差为  $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 2 所示。

[0127] 比较例 6

[0128] 使有机溶剂为表面张力 11.7mN/m、沸点 57℃的 PF5060(Sumitomo 3M Limited 制:全氟己烷),作为涂布方法,使用流涂法(表 1 中记载为仅“流涂法”),并直接转移到干燥工序,除此之外均与实施例 1 同样地进行,得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的样品的防污层而言,耐污染性为○,耐水锈性为○、耐磨耗性为○,起雾时的外观为○。但是,连续生产至 50 块过程中,溶剂挥发而涂布剂的固体成分浓度升高,结果不能均匀涂布,防污层的外观、防污性对于各基板而言并不稳定。因此,生产性为×。另外,可以使用 10ml 的防污层形成用涂布剂,涂布 2 块 300mm×300mm 尺寸的浮法玻璃基板的表面。另外,氟计数的偏差为  $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 2 所示。

[0129] 比较例 7

[0130] 使有机溶剂为表面张力 20.7mN/m、沸点 115℃的 1,3- 双(三氟甲基)苯,除此之外均与实施例 1 同样地进行,得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的样品的防污层而言,耐污染性为○,耐水锈性为○、耐磨耗性为◎,起雾时的外观为×、产生点状的白浊。另外,氟计数的偏差为  $2.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 2 所示。



[0131] 比较例 8

[0132] 使实施例 5 中的有机溶剂为 Novec7300 与己烷的混合液。该混合液中的氟系溶剂的浓度为 50 质量 %。需要说明的是,该混合液的表面张力为约 16.7mN/m、沸点为约 84℃。其结果,得到肉眼观察到表面均匀的透明样品。对于所得到的防污性物品的防污层而言,耐污染性为△,耐水锈性为△、耐磨耗性为○,起雾时的外观为×、产生点状的白浊。另外,氟计数的偏差为  $1.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。品质评价结果如表 2 所示。

[0133] 如上所述,通过本发明得到的防污性物品具有优异的防污性能和耐磨耗性,并且即使该防污性物品的防污层表面暴露于水等的蒸气、该表面也不会产生点状或条纹状的白浊,不会损害外观、设计性。

[0134] 以上对本发明的实施方式进行了说明,但是在不脱离本发明宗旨的范围内,基于所属技术领域的技术人员的通常的知识,可以对以上的实施方式适当进行变更、改良是不言而喻的。

[0135] 附图标记说明

[0136] 1 玻璃基板

[0137] 2 保持有涂布剂的保持部件

[0138] 3 使保持部件与玻璃基板接触而涂布涂布剂的方向

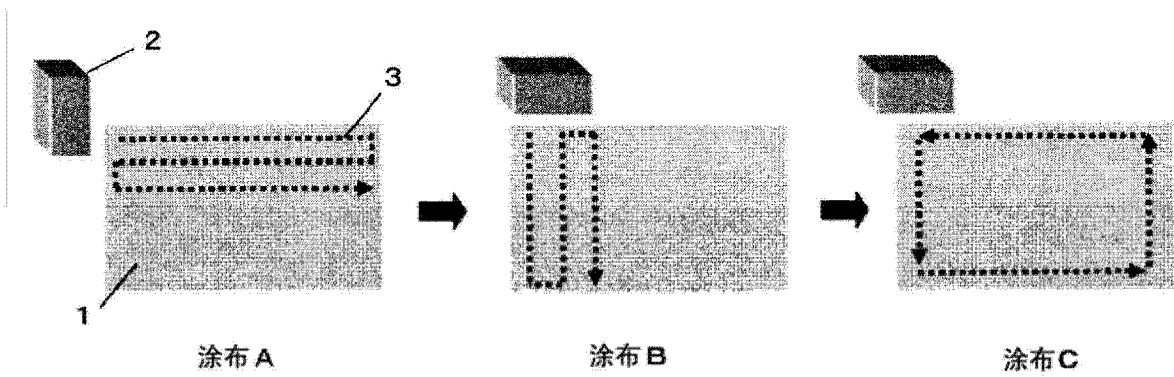


图 1



图 2