



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108463491 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201780006173.6

(22) 申请日 2017.01.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108463491 A

(43) 申请公布日 2018.08.28

(30) 优先权数据
2016-003719 2016.01.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/000422 2017.01.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/122616 JA 2017.07.20

(73) 专利权人 住友化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 樱井彩香 岛崎泰治 吉田秀和

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 杨宏军 唐峥

(51) Int.Cl.
C08J 5/18 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
C09D 183/12 (2006.01)

(56) 对比文件
W0 2015125866 A1, 2015.08.27
JP H11171594 A, 1999.06.29
JP 2012046765 A, 2012.03.08
CN 104364294 A, 2015.02.18

审查员 白雪

权利要求书4页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

含氟被膜及疏水疏油涂覆组合物

(57) 摘要

本发明的目的在于得到:不仅能实现以静态接触角评价的疏水疏油特性和耐磨损性、而且还能实现良好的滑落特性的被膜;及用于得到该被膜的涂覆组合物。本发明是含氟被膜,其包含全氟聚醚结构,并且均方根粗糙度小于3.5nm。优选该被膜具有聚硅氧烷骨架、还具有氟烷基直接键合于前述聚硅氧烷骨架的硅原子的结构,另外,优选6 μ L的水滴的滑落角为24.3°以下、或者20 μ L的水滴在已倾斜为32°的被膜上滑落的速度为0.1cm/秒以上。

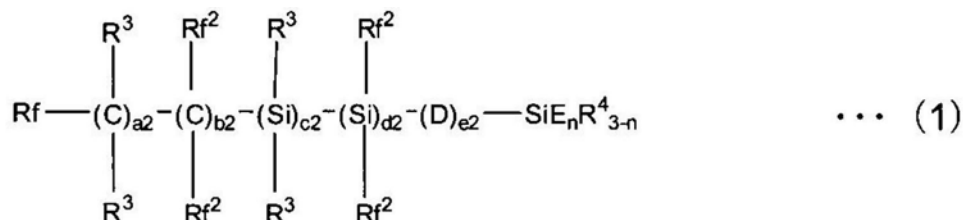
1. 含氟被膜, 其包含全氟聚醚结构, 并且均方根粗糙度小于3.5nm, 所述含氟被膜具有聚硅氧烷骨架,

还具有氟烷基直接键合于所述聚硅氧烷骨架的硅原子的结构,

所述全氟聚醚结构来自由下述式(1)、(2)或(2')表示的化合物(A)中的全氟聚醚结构, 所述化合物(A)为具有全氟聚醚结构的基团和水解性基团键合于硅原子的化合物,

所述氟烷基为来自下述式(3)表示的氟烷基硅烷(B1)的氟烷基,

[化学式1]



式(1)中,

Rf表示碳原子数为1~5的全氟烷基;

Rf²表示氟原子;

D表示-O-;

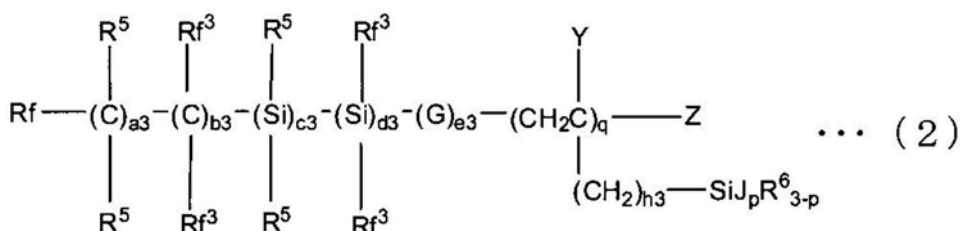
E各自独立地表示甲氧基、乙氧基或氯原子;

a2、c2及d2均为0, b2为20以上、600以下的整数, e2为4以上、600以下的整数;

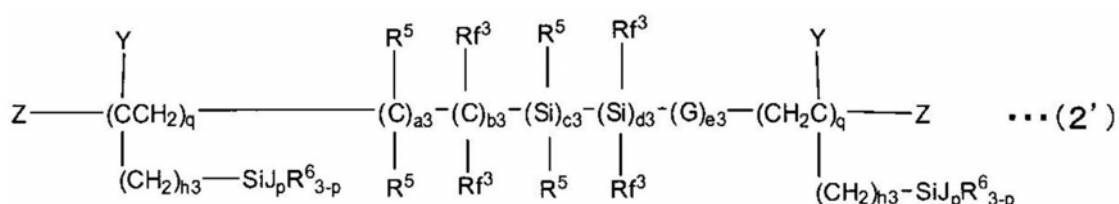
标有b2、e2且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的;

n为3,

[化学式2]



[化学式3]



式(2)及(2')中,

Rf表示碳原子数为1~5的全氟烷基;

Rf³表示氟原子;

G表示-O-;

J各自独立地表示甲氧基、乙氧基或氯原子;

Y及Z均表示氢原子;

a3、c3及d3均为0, b3为20以上、600以下的整数, e3为4以上、600以下的整数;

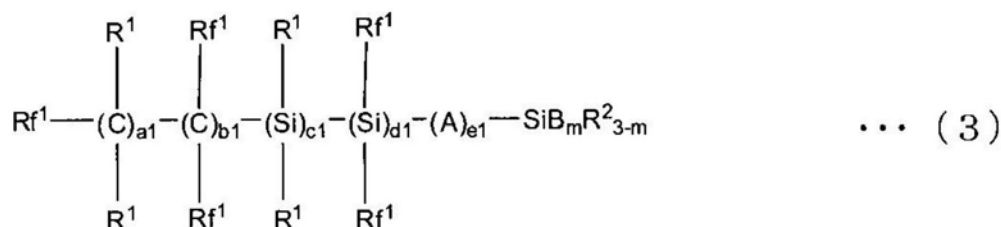
h3为0以上且1以下的整数；

q为1以上且20以下的整数；

标有b3、e3且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的；

p为3，

[化学式4]



所述式(3)中，

Rf¹各自独立地表示氟原子或碳原子数为1~5的全氟烷基，

R¹表示氢原子，

B各自独立地表示碳原子数为1~4的烷氧基，

a1为1~5, b1为0~5, c1、d1及e1均为0，

标有a1、b1且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的，

m为3。

2. 如权利要求1所述的含氟被膜，其中，在所述聚硅氧烷骨架的硅原子的自由末端侧具有所述全氟聚醚结构。

3. 如权利要求1或2所述的含氟被膜，其中，膜厚为4nm以上且100nm以下。

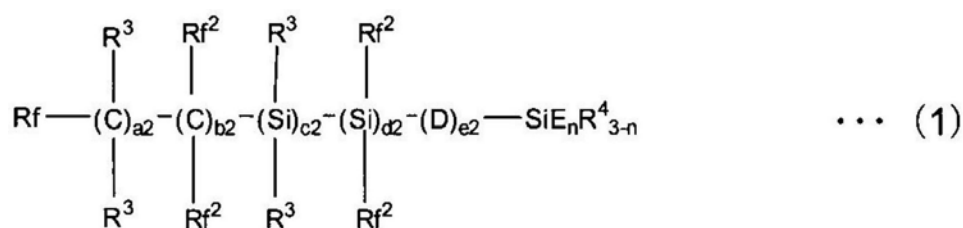
4. 如权利要求1或2所述的含氟被膜，其中，6μL的水滴的滑落角为24.3°以下，或者，20μL的水滴在已倾斜为32°的被膜上滑落的速度为0.1cm/秒以上。

5. 如权利要求1或2所述的含氟被膜，其中，利用X射线反射率法对含氟被膜进行测定时的最表面层的密度为1.6g/cm³以上。

6. 疏水疏油涂覆组合物，其特征在于，所述组合物中，在氟系溶剂(C)中溶解有：具有全氟聚醚结构的基团和水解性基团键合于硅原子的由下述式(1)、(2)或(2')表示的化合物(A)；以及下述式(3)表示的氟烷基硅烷(B1)，

在所述组合物中还溶解有与氟系溶剂(C)不同的第2氟系溶剂(D)，

[化学式5]



式(1)中，

Rf表示碳原子数为1~5的全氟烷基；

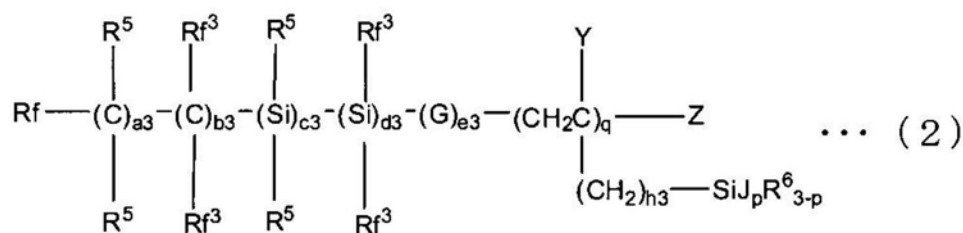
Rf²表示氟原子；

D表示-O-；

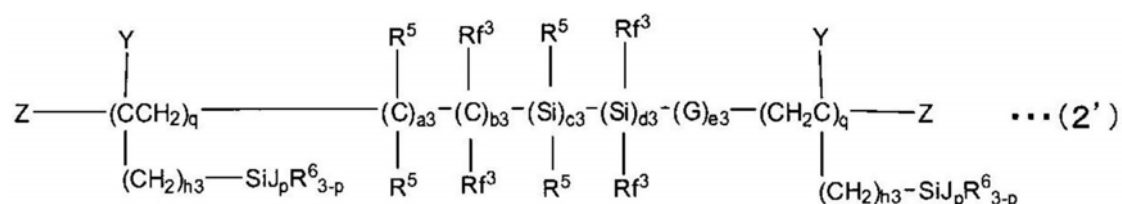
E各自独立地表示甲氧基、乙氧基或氯原子；

a2、c2及d2均为0，b2为20以上、600以下的整数，e2为4以上、600以下的整数；
 标有b2、e2且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的；
 n为3，

[化学式6]



[化学式7]



式(2)及(2')中，

Rf表示碳原子数为1~5的全氟烷基；

Rf³表示氟原子；

G表示-O-；

J各自独立地表示甲氧基、乙氧基或氯原子；

Y及Z均表示氢原子；

a3、c3及d3均为0，b3为20以上、600以下的整数，e3为4以上、600以下的整数；

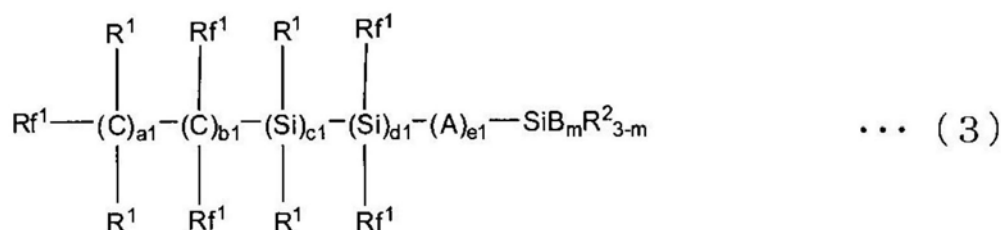
h3为0以上且1以下的整数；

q为1以上且20以下的整数；

标有b3、e3且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的；

p为3，

[化学式8]



所述式(3)中，

Rf¹各自独立地表示氟原子或碳原子数为1~5的全氟烷基，

R¹表示氢原子，

B各自独立地表示碳原子数为1~4的烷氧基，

a1为1~5，b1为0~5，c1、d1及e1均为0，

标有a1、b1且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的，m为3。

7.如权利要求6所述的疏水疏油涂覆组合物，其中，所述第2氟系溶剂(D)的碳原子数为

10以上。

含氟被膜及疏水疏油涂覆组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟被膜及疏水疏油涂覆组合物。

背景技术

[0002] 在具有疏水疏油性的被膜的用途、例如汽车、建筑物的窗玻璃等中,除了要求疏水疏油功能以外,还要求被膜的耐磨损性。

[0003] 例如,在专利文献1中,评价了处于被覆透明基体的主面的状态的含氟有机硅化合物膜的水接触角和耐久性试验后的水接触角。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平9-137117号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在上述的汽车、窗玻璃等用途中,除了要求上述专利文献1中评价的那样的水的静态接触角及其耐久性(耐磨损性)以外,还要求液滴在倾斜的被膜上滑动时的滑动容易性(滑落特性)这样的动态特性。

[0009] 本发明的目的在于得到:不仅能实现以静态接触角评价的疏水疏油特性和耐磨损性、而且还能实现良好的滑落特性的被膜;及用于得到该被膜的涂覆组合物。

[0010] 用于解决课题的手段

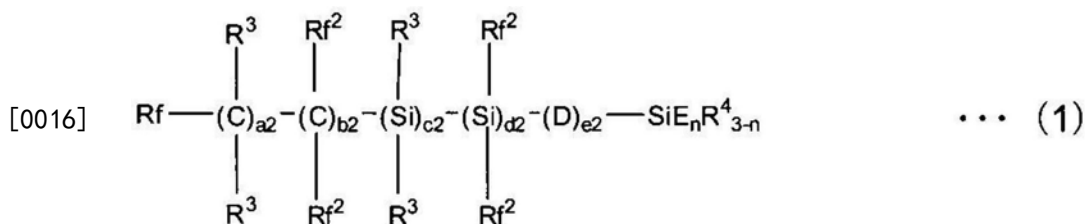
[0011] 本发明是含氟被膜,其包含全氟聚醚结构,并且均方根粗糙度小于3.5nm。优选前述含氟被膜具有聚硅氧烷骨架,还具有氟烷基直接键合于前述聚硅氧烷骨架的硅原子的结构。另外,还优选前述含氟被膜具有聚硅氧烷骨架,在前述聚硅氧烷骨架的硅原子的自由末端侧具有前述全氟聚醚结构。前述含氟被膜的膜厚例如为4nm以上且100nm以下。

[0012] 对于本发明的含氟被膜而言,优选的是,6 μ L的水滴的滑落角为24.3°以下,或者,20 μ L的水滴在已倾斜为32°的被膜上滑落的速度为0.1cm/秒以上。对于本发明的含氟被膜而言,优选的是,利用X射线反射率法对含氟被膜进行测定时的最表面层的密度为1.6g/cm³以上。

[0013] 本发明还包含疏水疏油涂覆组合物,其特征在于,所述组合物中,在氟系溶剂(C)中溶解有:具有全氟聚醚结构的基团和水解性基团键合于硅原子的化合物(A),以及氟烷基硅烷(B1)和水解性硅烷低聚物(B2)中的至少1种;还溶解有与前述氟系溶剂(C)不同的第2氟系溶剂(D)。优选前述第2氟系溶剂(D)的碳原子数为10以上。

[0014] 优选化合物(A)为下述式(1)表示的化合物。

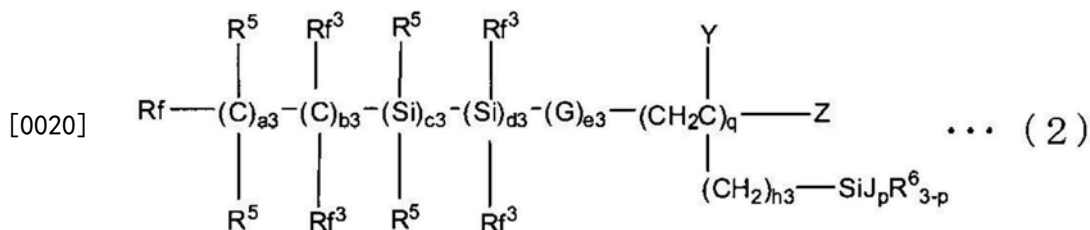
[0015] [化学式1]



[0017] [式(1)中,Rf表示氟原子或被至少1个氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基;Rf²各自独立地表示氟原子或被至少1个氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基;R³各自独立地表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基;R⁴存在多个时,各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基;D存在多个时,各自独立地表示-0-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、或-CONR-,R表示氢原子、碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为1~4的含氟烷基;E存在多个时,各自独立地表示水解性基团;a₂、b₂、c₂、d₂、及e₂各自独立地为0以上且600以下的整数,a₂、b₂、c₂、d₂及e₂的合计值为13以上;n为1以上且3以下的整数。]

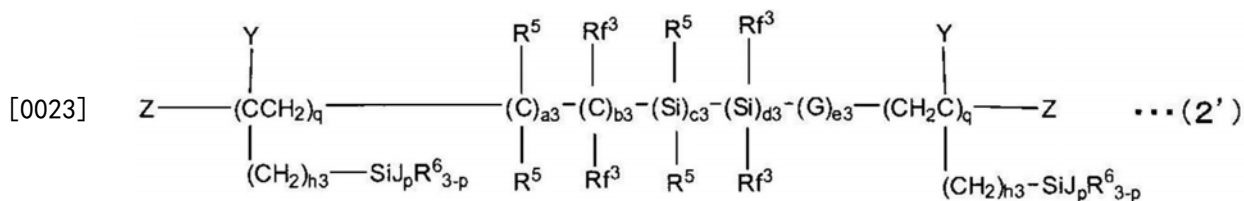
[0018] 另外,优选化合物(A)为下述式(2)表示的化合物和下述式(2')表示的化合物中的至少1种。

[0019] [化学式2]



[0021] [式(2)中,Rf表示氟原子或被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基;Rf³各自独立地表示氟原子或被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基;R⁵各自独立地表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基;R⁶各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基;G存在多个时,各自独立地表示-0-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、或-CONR-,R表示选自氢原子、碳原子数为1~4的烷基及碳原子数为1~4的含氟烷基组成的组中的1种;J存在多个时,各自独立地表示水解性基团;Y存在多个时,各自独立地表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基;Z表示氢原子或卤素原子;a₃、b₃、c₃、d₃、及e₃各自独立地为0以上且600以下的整数,a₃、b₃、c₃、d₃及e₃的合计值为13以上;h₃为0以上且2以下的整数;q为1以上且20以下的整数;p为1以上且3以下的整数。]

[0022] [化学式3]



[0024] [式(2')中,a₃~e₃、h₃、p、q、Rf³、R⁵、R⁶、J、Y及Z均表示与上述式(2)中的这些符号相同的含义。]

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明的被膜,含氟被膜的均方根粗糙度被调节至小于规定值,因此,不仅疏

水性及疏油性优异,而且耐磨损性优异,进而,以水滴或油滴的滑落角、水滴的滑落速度评价的滑落特性也良好。

附图说明

[0027] [图1]为表示XRR测定中的拟合处理的一例的图。

具体实施方式

[0028] 本发明的被膜是均方根粗糙度(以下记为RMS)小于3.5nm、且包含后述的全氟聚醚结构的含氟被膜。以RMS评价的表面粗糙度小于3.5nm时,耐磨损性及滑落特性变得良好。RMS优选为3.0nm以下,更优选为2.5nm以下,进一步优选为2.0nm以下。RMS的下限没有特别限制,例如为0.3nm。

[0029] 被膜发生磨损时的机制虽然不一定明确,但考虑如下:若在透明被膜中的多个成分彼此通过硅烷偶联反应等进行键合而得到的缔合体中存在凹凸,则会物理吸附(毛细管现象等)到磨损剂中的细孔等、或者挂在磨损剂表面的凹凸上,从而对被膜施加应力,连同膜发生剥离。因此,存在于被膜表面的微细凸部的高度小的、即被膜表面的粗糙度小的(具体而言,RMS小于3.5nm)本发明的透明被膜能达成良好的耐磨损性。

[0030] 为了进行RMS的计算,使用利用扫描型探针显微镜(SPM)的动态力模式(DFM)观察被膜表面而得到的 $100\mu\text{m}^2$ 的图像。对该图像进行图像处理(1次倾斜校正和2次倾斜校正、及平面校正(flat correction)),针对该处理后的图像,通过利用粗糙度分析功能,从而能算出最大谷深度(R_v)和RMS。

[0031] RMS是将从平均线至测定曲线的偏差的平方进行平均而得的值的平方根,为由粗糙度曲线求出的结果;峰是指以平均线为基准、至测定曲线的距离超过前述RMS(均方根粗糙度)的部分。

[0032] 换言之,本发明的透明被膜也可以说是下述的被膜:从被膜表面的凹凸的平均面起高于2nm的值的凸部的被覆面积率(AR)小的被膜。2种物质发生物理接触,与接触面平行地移动时,如上所述,存在于接触面的凹凸可能成为伴随物质的剥离的摩擦或磨损的原因之一,在本发明的透明被膜中,也认为若在接触面上存在凹凸部,则将成为阻抗成分。认为在透明被膜的表面的凸部的高度、和与透明被膜接触的物质(橡皮擦、金属、人手等)的表面的凹部的深度超过一定阈值时,将彼此冲撞而成为阻抗成分,因此,影响耐磨损性。

[0033] 通常,用于平滑的透明被膜的平面基板、膜、树脂或金属的表面的凹凸具有0.1~1nm左右的凹凸。另外,作为与透明被膜接触而造成磨损的物质的金属、橡胶或人手的表面的凹凸有时也具有0.1~1nm、或数 μm 的凹凸。由此认为,若至少存在远高于透明被膜的基材的凹凸的、高于2nm的凸部,则与接触物的凹部发生冲撞,将成为阻抗成分,因此,影响耐磨损性。因此,可通过计算从被膜的凹凸的平均面起高于2nm的值的凸部的被覆面积率(AR),来评价被膜的耐磨损性。

[0034] 以下说明计算从被膜表面的凹凸的平均面起高于2nm的值的凸部的被覆面积率AR的步骤。将膜的平面定义为XY轴平面,将膜的厚度方向定义为Z轴,将膜的凹凸的最低位置定义为Z轴的原点($Z=0$)。在从被膜表面的凹凸的平均面沿Z轴方向进一步高出仅2nm的值的Z轴坐标中,制成XY平面的截面图像,组合粗糙度分析软件和粒子分析功能来进行该图像

分析,由此可算出AR。

[0035] 使用最大谷深度 R_v ,以下的式(X1)表示的 Z_0 为该膜的平均面(有时称为膜的表面)的Z轴的值,将以下的式(X2)表示的Z作为阈值,输入至粒子分析功能,得到粒子面积率。按照上述方式得到的粒子面积率为在从被膜的平均面沿Z轴方向进一步高出仅2nm的XY平面切割存在于被膜上的凸部时的截面积,其是上述的从被膜的平均面起高于2nm的凸部的被覆面积率(AR)[单位:%]。AR小于6.9%,优选小于6.8%,更优选为5.5%以下,进一步优选为3.5%以下。AR的下限没有特别限制,例如为0.5%。

$$[0036] \quad Z_0(\text{nm}) = \{ (R_v)^2 \}^{1/2} \quad (\text{X1})$$

$$[0037] \quad Z(\text{nm}) = Z_0 + 2 \quad (\text{X2})$$

[0038] 另外,将在从被膜的平均面沿Z轴方向进一步高出仅2nm的XY平面切割存在于被膜上的凸部时的截面形状称为粒子时,将由各粒子的面积计算的等效圆直径进行平均而得的平均粒径例如为200nm以下,优选为100nm以下,更优选为90nm以下。平均粒径的下限没有特别限制,例如为40nm。

[0039] 上述的图像处理(1次倾斜校正和2次倾斜校正、及平面校正)是下述处理:针对测定得到的形状图像,对于试样基板的倾斜、挠曲(日文:たわみ)或变形(日文:ゆがみ),对它们进行校正。认为试样的倾斜是由于试样与针的相对的倾斜等而产生的,试样的变形是由于试样的偏移(drift)、振动、扫描设备的频率漂移(creep)等而产生的。所谓1次倾斜校正是指,由处理对象的图像的全部数据,利用最小二乘近似,求出一次曲面(平面)并进行拟合,对面内的倾斜进行校正。2次倾斜校正是指,由处理对象的图像的全部数据,利用最小二乘近似,求出二次曲面(平面)并进行拟合,对面内的倾斜进行校正。另外,平面校正是指,将由于偏移、振动、扫描设备的频率漂移等而在图像数据中产生的Z方向的应变(日文:ひずみ)、起伏(日文:うねり)除去。这些图像校正对上述的粗糙度分析、粒子分析中的最大谷深度(R_v)、RMS、 R_a 等的值产生影响,因而需要进行适当的处理。

[0040] 前述的适当的处理是指,在具有以下特征的凹凸部位于观察图像的端部时,将这些凹凸部的数据排除。这是因为,若存在下述的凹凸部时,则倾斜被过量估算,或者不能通过统计处置来考虑。

[0041] 作为凹凸部的来源,可考虑到偶发地附着的混入物、含有透明被膜的凝集物等。作为该凹凸部的特征,其特征在于,相对于观察图像的画面端的坐标而言,在扫描探针的扫描方向及在面内与扫描方向正交的方向上最高或最低。但是,与观察面的中央部的凹凸部的高度相比,该凹凸部的高度为同等程度时,不需要将数据排除。

[0042] 需要说明的是,通常,将基于JIS R1683(2007)的算术平均粗糙度(R_a)用作表面形状的指标,但 R_a 是表示整个表面的平均深度信息的数值,在本发明中作为评价局部的凸结构的形状、数量的指标则不一定充分。即使在表面内局部地存在大的凸部或凹部,在利用了 R_a 的评价中,也会被平均化而难以作为数值的差而被掌握。然而,从实用的观点考虑时,若在表面上存在局部的凸部或凹部,则将会容易在该点挂上水、油,由此,疏水疏油性下降。另外,将会容易以局部的凸部或凹部为起点而在磨损试验时产生损伤,耐磨损性下降。利用RMS对被膜的表面形状进行评价时,存在局部的凸部或凹部时的值与不存在局部的凸部或凹部时的值之差比用 R_a 进行评价时更大,因此,作为本发明的膜质的评价基准是更优选的。

[0043] 如上所述,RMS已被调节至小于3.5nm的本发明的被膜的滑落特性优异。滑落特性

可利用水滴的滑落角(即在使附着有水滴的被膜倾斜时水滴开始滑动的角度)、水滴在以规定的角度倾斜的被膜上滑落的速度等来评价。本发明的被膜能使6 μ L的水滴的滑落角为24.3°以下,或者,能使20 μ L的水滴在已倾斜为32°的被膜上滑落的速度为0.1cm/秒以上,优选能满足滑落角和滑落速度的要件这两者。前述滑落角优选为24.0°以下,更优选为23.0°以下,进一步优选为20.0°以下。滑落角的下限没有特别限制,例如为5.0°。另外,前述的滑落速度优选为0.5cm/秒以上,更优选为1.0cm/秒以上,进一步优选为5.0cm/秒以上。滑落速度的上限没有特别限制,例如为30.0cm/秒。

[0044] 另外,本发明的被膜能使4.0 μ L的油滴(十六烷)的滑落角为13.0°以下,优选为11.0°以下,更优选为9.0°以下,下限没有特别限制,例如为3.0°。

[0045] 本发明的被膜的算术平均粗糙度Ra的值没有特别限制,Ra例如为0.1~1.0nm左右,这与玻璃基材的Ra为同等程度,因此可以说本发明的被膜非常平滑。

[0046] 被膜上的液滴的动态特性除了可利用前述的滑落角、滑落速度来评价以外,还可利用接触角滞后(contact angle hysteresis)来评价。所谓接触角滞后是指:在逐渐增大附着有液滴的被膜的倾斜时,液滴即将开始移动之前的液滴的行进侧与被膜表面所成的角度(前进角)、与液滴的后部侧与被膜表面所成的角度(后退角)之差表示的值。在本发明的被膜上附着6.0 μ L的水滴时的接触角滞后(前进角-后退角)优选为13.5°以下,更优选为11.0°以下,进一步优选为8.0°以下。接触角滞后的下限没有特别限制,例如为1.0°。另外,在本发明的被膜上附着4.0 μ L的油滴(十六烷)时的接触角滞后优选为7.0°以下,更优选为6.0°以下,进一步优选为5.0°以下,下限没有特别限制,例如为0.5°。

[0047] 另外,本发明的被膜含有氟,疏水性及疏油性优异。具体而言,能使以3.0 μ L的水滴量由 $\theta/2$ 法测得的水的静态接触角为113°以上,优选能为114°以上,进一步优选能为115°以上。接触角的上限没有特别限制,例如为120°。另外,能使以3.0 μ L的油滴(十六烷)量由 $\theta/2$ 法测得的油的静态接触角为65.0°以上,更优选为65.5°以上,上限没有特别限制,例如为70°。

[0048] 对于本发明的被膜而言,如下文所述,作为用于得到该被膜的组合物,优选使用包含具有全氟聚醚结构的基团和水解性基团键合于硅原子的化合物(A)的组合物,若使用这样的化合物(A),则得到的膜包含全氟聚醚结构。另外,本发明的被膜通常具有聚硅氧烷骨架。此外,用于得到本发明的被膜的组合物包含后述的氟烷基硅烷时,可得到氟烷基(优选末端为三氟甲基等全氟烷基的氟烷基)直接键合于聚硅氧烷骨架的硅原子的被膜。另外,作为化合物(A)使用在自由端侧具有全氟聚醚结构的、具有全氟聚醚结构的基团和水解性基团键合于硅原子的化合物(A)时,可得到具有全氟聚醚结构的基团键合于前述聚硅氧烷骨架的硅原子的自由末端侧的被膜。

[0049] 本发明的被膜的膜厚优选为4nm以上且100nm以下。对于膜厚的下限而言,更优选为4.3nm以上,进一步优选为4.5nm以上。对于膜厚的上限而言,更优选为90nm以下,进一步优选为80nm以下。进一步优选为50nm以下,进一步优选为20nm以下。

[0050] 另外,本发明的被膜也可以说是最表面层的密度为1.6g/cm³以上的含氟被膜。本发明的被膜在最表面层的密度高方面也具有特征。最表面层的密度优选为1.63g/cm³以上,更优选为1.65g/cm³以上。最表面层的密度的上限没有特别限制,例如为1.9g/cm³。在膜的最表面存在凹凸不平(roughness)时,可通过利用X射线反射率测定得到的测定结果,来测定

界面粗糙度(凹凸不平)。另外,该凹凸不平的测定值为非常小的数值时,例如为0.5nm以下时,可以不仅通过凹凸不平值、还通过膜最表面的疏密来对最表面的凹凸不平进行比较。某物体的松密度为A时,在表面存在凹凸不平即空气层时,认为在膜最表面的疏密的测定中,可以以松密度A与因凹凸不平而产生的空气的密度B的平均值的形式算出最表面的密度。实际上,本发明的被膜与比较例的被膜相比,膜表面的密度高。这即表明:得到了凹凸不平小的、在膜厚方向上均匀的膜。

[0051] 以往,作为对组成、膜结构等未知的多层薄膜的层叠结构、膜厚或密度进行测定的手段,使用了X射线反射率法。该X射线反射率法是利用在密度不同的层相接触的界面处进行反射的X射线的干涉振动进行测定的方法,例如,已被用于在电极上形成的氧化膜等的膜厚的测定、自旋阀膜的层叠结构的分析。

[0052] 对于这样的X射线反射率测定(XRR)而言,如上所述地观测主要在膜的各界面处进行了反射的X射线发生干涉的现象,使用模拟运算数据对该测定结果进行拟合,由此,可对各层的密度、膜厚及凹凸不平进行分析。上述的最表面层的密度是指经拟合处理的值。此处所谓拟合是指:针对在进行X射线测定时检测到的X射线光谱,对光谱强度的理论计算值与实测强度之差进行校正。

[0053] 图1中示出对被膜的XRR测定结果进行拟合处理的一例。从最表面起算具有数十nm的膜厚的薄膜的密度可由全反射临界角度计算,除此之外的层的密度可由干涉条纹的振幅的大小计算。

[0054] 另外,各层的膜厚可由振动的周期计算。此外,对于凹凸不平,例如可以如日本特开2001-349849号公报中记载的那样,由反射率测定数据整体的衰减率、高角度侧的干涉条纹的振幅的衰减来计算。

[0055] 以下具体说明拟合处理的步骤。首先,通过从临界角附近的角向由单层膜或多层膜形成的膜试样的表面入射X射线从而得到测定数据。

[0056] 将数据的测定点数记为 N_p ,将某一测定位置 n 处的入射X射线的角度记为 $\alpha(n)$ 时,分别观测例如 $\alpha(n)$ 为 $0.05^\circ \sim 5^\circ$ 时的反射X射线强度,用入射X射线的强度进行标准化,由此,得到入射角度 $\alpha(n)$ 时的X射线的反射率 $R\{\alpha(n)\}$ 。将 $\alpha(n)$ 相对于 $R\{\alpha(n)\}$ 的相关图称为XRR曲线。根据试样的基板、膜厚,需要在适当的条件下进行测定,所谓适当的条件,具体而言,是指入射X射线的角度 $\alpha(n)$ 的测定范围、入射X射线的发散角 $[\circ]$ 。

[0057] $\alpha(n)$ 中,测定开始的角度需要满足入射X射线进行全反射的条件。

[0058] 通常,X射线进行全反射的条件可从元素种类及密度推算,对于玻璃基板、Si基板等而言,一般认为全反射临界角为 0.23° 。此外,测定结束角度优选为成为与本底(background)同等程度的信号强度的角度。

[0059] 关于入射X射线的发散角,基板上的膜的膜厚越厚、则X射线的干涉的周期 $[\circ]$ 变得越短是已知的,膜厚越厚,越需要减小入射X射线的发散角 $[\circ]$ 。通常,人们认为膜的厚度为100nm以上时,需要使发散角为 0.015° 以下,膜的厚度为300nm以上时,需要使发散角为 0.003° 以下。为了使发散角为 0.015° 以下,有利用Ge(110)等的分光晶体进行1次反射等方法。进而,为了使发散角为 0.003° 以下,有利用Ge(110)等的分光晶体进行2次反射等方法。对于这些分光晶体而言,在反射X射线时,入射强度急剧减小。因此,优选不超出必要地导入分光晶体。

[0060] 对于按照上述方式进行测定而得到的实测曲线,分别针对基板、和膜或多层膜,初始设定膜厚、密度及凹凸不平(空气与膜的界面、多层膜中的膜间的界面、膜与基板的界面)的参数,改变这些参数中的至少1个以上,将通过模拟运算而得到的曲线称为模拟运算曲线。通过以该模拟运算曲线接近于实测曲线的方式进行拟合,从而确定膜试样的结构。

[0061] 作为拟合处理的步骤,例如,可利用基于最小二乘法的分析。确定使模拟运算曲线与实测曲线的残差平方和最小这样的参数。其是与测定数据最相符的一组参数。

[0062] 残差平方和(χ^2)是光谱强度的计算反射率(I_{cal})与实验反射率(I_{exp})之差,由式(Y)表示,优选为0.01以下。此处, N_p 为拟合范围内的数据点数。 α_i 为入射X射线的角度。

[0063] [数学式1]

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{N_p} [\log\{I_{exp}(\alpha_i)\} - \log\{I_{cal}(\alpha_i)\}]^2 \quad \dots (Y)$$

[0065] 上述的拟合处理可通过使用Rigaku Corporation制分析软件(GlobalFit)等来进行分析。

[0066] 如上文中说明的那样,通过X射线反射率测定(XRR)功能,能测定已形成的薄膜的膜种类区分、膜厚、膜密度及凹凸不平状态。

[0067] 本发明的被膜可通过将以下详细说明的组合物喷涂于基板、并且实施规定的前处理而得到。以下,依次对适合用于得到本发明的被膜的组合物、喷涂的条件、及前处理条件进行说明。

[0068] 作为用于得到本发明的被膜的组合物,重要的是,使用与规定的化合物(A)一同将氟烷基硅烷(B1)和水解性硅烷低聚物(B2)中的至少1种溶解于氟系溶剂(C)中而成的组合物,或者,使用与规定的化合物(A)一同将(i)氟烷基硅烷(B1)和水解性硅烷低聚物(B2)中的至少1种、及(ii)氟系溶剂(D)溶解于氟系溶剂(C)(与氟系溶剂(D)不同)中而成的组合物。不仅能通过化合物(A)所具有的全氟聚醚结构发挥疏水疏油性,而且能通过使用上述的(B1)和(B2)中的1种以上、及根据需要进一步使用氟系溶剂(D),来降低被膜表面粗糙度,能使耐磨损性和滑落特性变得良好。

[0069] 化合物(A)只要是含有氟、而且能通过含氟单体彼此或与其他单体一起经由聚合反应(尤其是缩聚反应)进行键合而形成被膜的基体的化合物即可。化合物(A)优选为含有含氟基团和水解性基团的化合物,更优选为具有全氟聚醚结构的基团和水解性基团键合于硅原子的化合物。

[0070] 前述全氟聚醚结构是指聚亚烷基醚基或聚亚烷基二醇二烷基醚残基的全部氢原子被氟原子取代而得到的结构,也可以称为全氟聚亚烷基醚基或全氟聚亚烷基二醇二烷基醚残基。全氟聚醚结构还具有疏水性及疏油性。全氟聚醚结构的最长的直链部分中包含的碳原子数例如优选为5以上,更优选为10以上,更优选为20以上。前述碳原子数的上限没有特别限制,例如可以为200左右。

[0071] 化合物(A)优选在自由端侧具有上述全氟聚醚结构。全氟聚醚结构可以在与硅原子键合的这侧存在适当的连接基团,上述全氟聚醚结构也可以在不具有该连接基团的情况

下直接键合于硅原子。作为连接基团,可举出例如亚烷基、芳香族烃基等烃基、(聚)亚烷基二醇基、这些基团的氢原子的一部分被F取代而得到的基团及它们适当地进行连接而成的基团等。连接基团的碳原子数例如为1以上且20以下,优选为2以上且10以下。

[0072] 需要说明的是,可以在一个连接基团上键合多个硅原子,也可以在一个连接基团上键合多个全氟烷基或全氟聚醚基。键合于硅原子的含氟基团的数目为1个以上即可,可以为2或3,优选为1或2,特别优选为1。

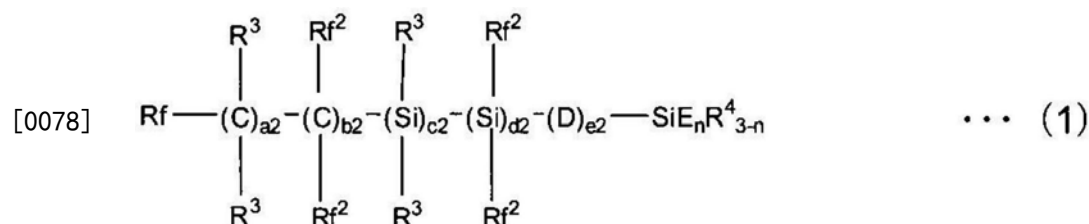
[0073] 前述水解性基团具有通过水解反应及脱水缩合反应、使化合物(A)彼此、或使化合物(A)与基材表面的活性氢(羟基等)键合的作用。作为这样的水解性基团,可举出例如烷氧基(尤其是碳原子数为1~4的烷氧基)、羟基、乙酰氧基、卤素原子(尤其是氯原子)等。优选的水解性基团为烷氧基及卤素原子,特别优选为甲氧基、乙氧基、氯原子。

[0074] 键合于硅原子的水解性基团的数目为1个以上即可,可以为2或3,优选为2或3,特别优选为3。2个以上水解性基团键合于硅原子时,可以是不同的水解性基团键合于硅原子,但优选相同的水解性基团键合于硅原子。键合于硅原子的含氟基团与水解性基团的总数通常为4,可以为2或3(尤其是3)。为3以下时,可以在剩余的化学键上键合例如烷基(尤其是碳原子数为1~4的烷基)、H、NCO等。

[0075] 化合物(A)的具有全氟聚醚结构的基团可以为直链状,也可以具有侧链。

[0076] 作为化合物(A),可举出例如下述式(1)的化合物。

[0077] [化学式4]



[0079] 上述式(1)中的各符号表示以下的含义。Rf表示氟原子或被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基。Rf优选为被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~10的烷基,更优选为碳原子数为1~10的全氟烷基,进一步优选为碳原子数为1~5的全氟烷基。

[0080] Rf^2 各自独立地表示氟原子或被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基。 Rf^2 优选各自独立地为氟原子或碳原子数为1~2的含氟烷基,更优选全部为氟原子。

[0081] R^3 各自独立地表示氢原子或低级烷基。 R^3 各自独立地优选为氢原子或碳原子数为1或2的烷基,更优选全部为氢原子。

[0082] R^4 存在多个时,各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基。 R^4 优选为碳原子数为1~5的烷基。

[0083] D存在多个时,各自独立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-或-CONR- (R表示氢原子或低级的烷基或低级的含氟烷基)。D存在多个时,优选各自独立地为-COO-、-O-或-OCO-,更优选全部为-O-。

[0084] E存在多个时,各自独立地表示水解性基团。E存在多个时,各自独立地优选为碳原子数为1~4的烷氧基或卤素原子,特别优选为选自由甲氧基、乙氧基及氯原子组成的组中的任一种。

[0085] a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 及 e_2 各自独立地为0以上且600以下的整数, a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 及 e_2 的合计

值为13以上是优选的。更优选a2、c2及d2各自独立地为b2的1/2以下,进一步优选为1/4以下,尤其优选c2或d2为0,特别优选c2及d2为0。

[0086] e2优选为a2、b2、c2及d2的合计值的1/5以上,且为a2、b2、c2及d2的合计值以下。

[0087] b2优选为20以上且600以下,更优选为20以上且200以下,进一步优选为50以上且200以下。

[0088] e2优选为4以上且600以下,更优选为4以上且200以下,进一步优选为10以上且200以下。

[0089] a2、b2、c2、d2及e2的合计值优选为20以上且600以下,更优选为20以上且200以下,进一步优选为50以上且200以下。

[0090] 标有a2、b2、c2、d2及e2且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的,但优选最靠近固定端侧(含氟基团的与硅原子键合的这侧)的标有b2且用括号括起来的重复单元位于比最靠近自由端侧的标有a2且用括号括起来的重复单元更靠近自由端侧的位置。更优选最靠近固定端侧的标有b2或d2且用括号括起来的重复单元位于比最靠近自由端侧的标有a2或c2且用括号括起来的重复单元更靠近自由端侧的位置。

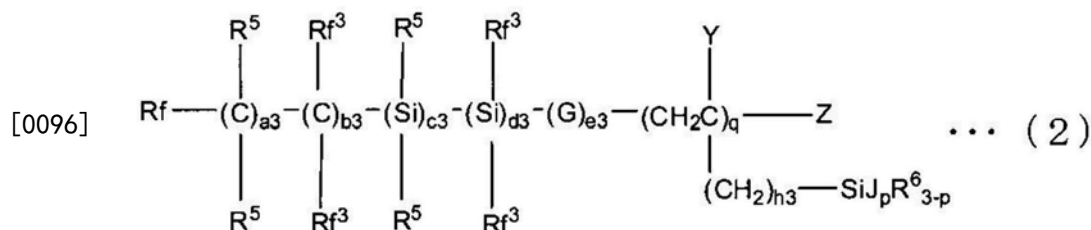
[0091] n为1以上且3以下的整数。n优选为2以上且3以下,更优选为3。

[0092] 需要说明的是,上述式(1)的低级是指碳原子数为1~4。

[0093] 式(1)中,特别优选的是,Rf为碳原子数为1~5的全氟烷基,Rf²全部为氟原子,D全部为-O-,E为甲氧基、乙氧基、或氯原子(尤其是甲氧基或乙氧基),a2、c2及d2均为0,n为3,e2为4以上且600以下。

[0094] 作为化合物(A),可例举下述的式(2)表示的化合物及(2')表示的化合物,优选为式(2)表示的化合物。

[0095] [化学式5]



[0097] 上述式(2)中的各符号表示以下的含义。

[0098] Rf表示氟原子或被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基。Rf优选为被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~10的烷基,更优选为碳原子数为1~10的全氟烷基,进一步优选为碳原子数为1~5的全氟烷基。

[0099] Rf³各自独立地表示氟原子或被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基。Rf³优选各自独立地为氟原子或碳原子数为1~2的含氟烷基,更优选全部为氟原子。

[0100] R⁵各自独立地表示氢原子或低级烷基。R⁵优选各自独立地为氢原子或碳原子数为1或2的烷基,更优选全部为氢原子。

[0101] R⁶各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基。R⁶优选为碳原子数为1~5的烷基。

[0102] G存在多个时,各自独立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-或-CONR- (R为氢原子或低级的烷基或低级的含氟烷基)。G存在多个时,优选各自独立地为-COO-、-O-、或-OCO-,更优选全部为-O-。

[0103] J存在多个时,各自独立地表示水解性基团。J优选为选自由烷氧基及卤素原子组成的组中的任一种,特别优选为选自由甲氧基、乙氧基及氯原子组成的组中的任一种。

[0104] Y存在多个时,各自独立地表示氢原子或低级烷基。Y存在多个时,优选各自独立地为氢原子或碳原子数为1或2的烷基,更优选全部为氢原子。

[0105] Z表示氢原子或卤素原子。Z优选为氢原子。

[0106] a3、b3、c3、d3及e3各自独立地为0以上且600以下的整数,a3、b3、c3、d3及e3的合计值为13以上。优选a3、c3及d3各自独立地为b3的1/2以下,更优选为1/4以下,进一步优选c3或d3为0,特别优选c3及d3为0。

[0107] e3优选为a3、b3、c3及d3的合计值的1/5以上,且为a3、b3、c3及d3的合计值以下。

[0108] b3优选为20以上且600以下,更优选为20以上且200以下,进一步优选为50以上且200以下。e3优选为4以上且600以下,更优选为4以上且200以下,进一步优选为10以上且200以下。a3、b3、c3、d3及e3的合计值优选为20以上且600以下,优选为20以上且200以下,进一步优选为50以上且200以下。

[0109] h3为0以上且2以下的整数,优选为0以上且1以下,

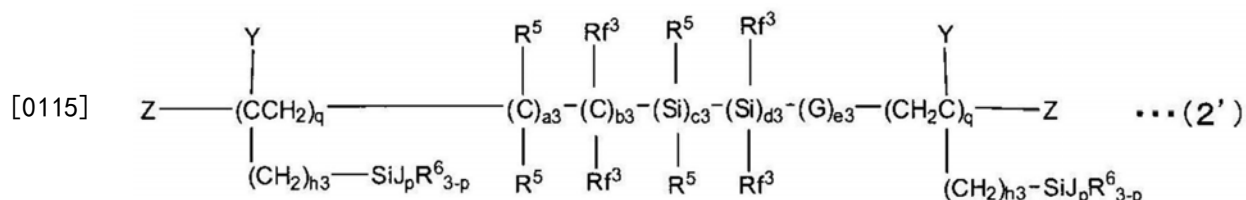
[0110] q为1以上且20以下的整数,优选为1以上且18以下。进一步优选为2以上且15以下。

[0111] 标有a3、b3、c3、d3及e3且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的,但优选最靠近固定端侧(含氟基团的与硅原子键合的这侧)的标有b3且用括号括起来的重复单元位于比最靠近自由端侧的标有a3且用括号括起来的重复单元更靠近自由端侧的位置。更优选最靠近固定端侧的标有b3或d3且用括号括起来的重复单元位于比最靠近自由端侧的标有a3或c3且用括号括起来的重复单元更靠近自由端侧的位置。

[0112] p为1以上且3以下的整数,优选为2以上且3以下,更优选为3。

[0113] 式(2)中的低级是指碳原子数为1~4。

[0114] [化学式6]



[0116] 上述式(2')中,a3~e3、h3、p、q、Rf³、R⁵、R⁶、J、Y及Z均表示与上述式(2)中的这些符号相同的含义。

[0117] 式(2)及(2')中,特别优选的是,Rf为碳原子数为1~5的全氟烷基,Rf³全部为氟原子,G全部为-O-,J为甲氧基、乙氧基、或氯原子(尤其是甲氧基或乙氧基),Y及Z均为氢原子,a3为0,c3及d3为0,h3为0以上且1以下(尤其是0),p为3。

[0118] 如上所述,本发明中,通过与前述化合物(A)一同使用氟烷基硅烷(B1)和水解性硅烷低聚物(B2)中的至少1种、及根据需要进一步使用氟系溶剂(D),从而使得到的被膜平滑化,耐磨损性提高,并且滑落特性也提高。(B1)、(B2)及(D)可以是显示规定的蒸气压的高沸点化合物。即,(B1)、(B2)及(D)优选为温度100℃时的蒸气压为1个大气压以下的高沸点化合物。需要说明的是,高沸点化合物虽然也可不存在沸点,但具有沸点时,其沸点成为100℃以上的化合物属于上述化合物。优选的化合物中,蒸气压成为1个大气压以上的温度为110

℃以上,更优选为120℃以上,进一步优选为130℃以上。蒸气压成为1个大气压以上的温度的上限没有特别限制,可以是在蒸气压成为1个大气压以上之前开始分解的化合物。

[0119] 对于上述(B1)及(B2)的化合物而言,可以包含它们中的1种或2种以上。关于(B1)、(B2)及(D)的使用,可举出使用(B1)和(B2)中的1种以上的方式、将氟系溶剂(D)、与(B1)和(B2)中的1种以上组合使用的方式,对于将氟系溶剂(D)、与(B1)和(B2)中的1种以上组合使用的方式而言,能更进一步提高耐磨损性和滑落特性,因而优选。在将氟系溶剂(D)、与(B1)和(B2)中的1种以上组合时,特别优选使用氟系溶剂(D)和氟烷基硅烷(B1)。

[0120] 上述(B1)的氟烷基硅烷优选为在该氟烷基硅烷的硅原子上键合有水解性基团的化合物。该氟烷基硅烷的氟烷基优选为在末端具有氟烷基的基团,末端为三氟甲基等全氟烷基的基团是特别优选的。

[0121] 作为氟烷基,可举出例如氟甲基、氟乙基、氟丙基、氟丁基、氟戊基、氟己基、氟庚基、氟辛基、氟壬基、氟癸基、氟十一烷基、氟十二烷基等碳原子数为1~12的氟烷基。

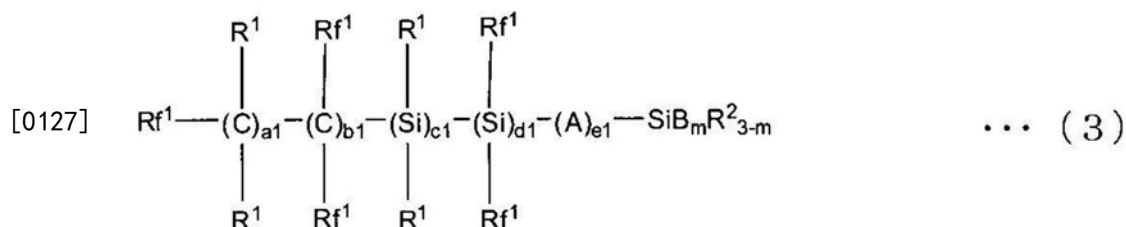
[0122] 在前述(B1)的氟烷基硅烷的硅原子上键合有水解性基团的情况下,作为该水解性基团,可举出与化合物(A)中所列举的水解性基团同样的基团,优选的水解性基团为烷氧基及卤素原子,特别优选为甲氧基、乙氧基、氯原子。水解性基团存在多个时,可以相同也可以不同,但优选相同。

[0123] 键合于硅原子的氟烷基与水解性基团的总数通常为4,可以为2或3(尤其是3)。上述总数为3以下时,可以在剩余的化学键上键合例如烷基(尤其是碳原子数为1~4的烷基)、H、氰基等。特别优选氟烷基与水解性基团的总数为4。这种情况下,氟烷基与水解性基团的数目可以是下述中的任意情况:氟烷基的数目为3,且水解性基团的数目为1;氟烷基及水解性基团的数目均为2;以及,氟烷基的数目为1,且水解性基团的数目为3,优选氟烷基的数目为1、且水解性基团的数目为3。

[0124] 氟烷基与水解性基团的组合没有特别限制,可以是包含后述的式(6)的组合,也可以是不包含后述的式(6)的组合。优选为氟烷基与烷氧基的组合(氟烷基烷氧基硅烷等。尤其是氟烷基三烷氧基硅烷等)、氟烷基与卤素原子的组合(氟烷基卤代硅烷等。尤其是氟烷基三卤代硅烷)。

[0125] 作为上述(B1)的氟烷基硅烷,从合成的简便性考虑,进一步优选为下述式(3)表示的化合物。

[0126] [化学式7]



[0128] 上述式(3)中的各符号表示以下的含义。

[0129] Rf^1 各自独立地表示氟原子或被1个以上氟原子取代的碳原子数为1~20的烷基。

[0130] R^1 各自独立地表示氢原子或低级烷基。

[0131] R^2 存在多个时,各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基。

[0132] A存在多个时,各自独立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、或-CONR-,R表示

氢原子、低级的烷基或低级的含氟烷基。

[0133] B存在多个时,各自独立地表示水解性基团。

[0134] a1、b1、c1、d1及e1各自独立地为0以上且100以下的整数。标有a1、b1、c1、d1及e1且用括号括起来的各重复单元的顺序在式中是任意的。a1、b1、c1、d1及e1的合计值可以为100以下。

[0135] m为1以上且3以下的整数。

[0136] 上述式(3)中,低级是指碳原子数为1~4。

[0137] Rf¹优选为氟原子或碳原子数为1~10(更优选碳原子数为1~5)的全氟烷基。R¹优选为氢原子或碳原子数为1~4的烷基。R²优选为碳原子数为1~5的烷基。A存在多个时,各自独立地优选为选自自由-O-、-COO-、及-OCO-组成的组中的任一种。B存在多个时,各自独立地优选为碳原子数为1~4的烷氧基或卤素原子,更优选为选自自由甲氧基、乙氧基及氯原子组成的组中任一种。a1优选为1~30,更优选为1~25,进一步优选为1~10,特别优选为1~5,最优选为1~2。b1优选为0~15,更优选为0~10。c1优选为0~5,更优选为0~2。d1优选为0~4,更优选为0~2。e1优选为0~4,更优选为0~2。m优选为2~3,更优选为3。a1、b1、c1、d1及e1的合计值优选为3以上,更优选为5以上,另外,优选为80以下,更优选为50以下,进一步优选为20以下。

[0138] 特别优选的是,Rf¹为氟原子或碳原子数为1~5的全氟烷基,R¹为氢原子,B为甲氧基或乙氧基,并且c1、d1及e1均为0,m为3,a1为1~5,b1为0~5。

[0139] 作为上述(B1)的氟烷基硅烷,可举出例如CF₃-Si-(OCH₃)₃、C_jF_{2j+1}-Si-(OC₂H₅)₃(j为1~12的整数)。其中,特别优选为C₄F₉-Si-(OC₂H₅)₃、C₆F₁₃-Si-(OC₂H₅)₃、C₇F₁₅-Si-(OC₂H₅)₃、C₈F₁₇-Si-(OC₂H₅)₃。另外,作为氟烷基硅烷,可举出CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃(k均为5~20,优选为8~15)。另外,作为氟烷基硅烷,还可举出CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSiCl₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OC₂H₅)₃(m均为1~10,优选为3~7,n均为1~5,优选为2~4)。还可举出CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_q-Si-(CH₂CH=CH₂)₃(p均为2~10,优选为2~8,q均为1~5,优选为2~4)。

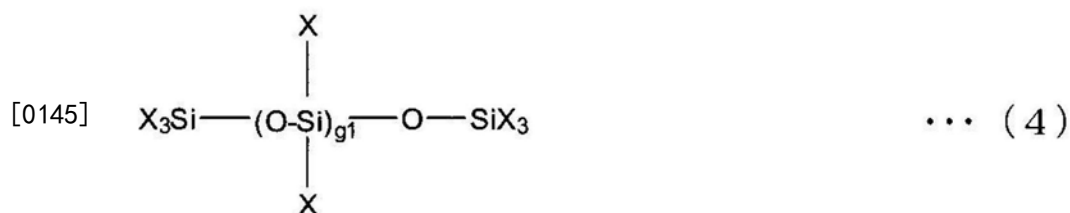
[0140] 此外,可举出CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃Cl₂、CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃(OC₂H₅)₂(p均为2~10,优选为3~7,q均为1~5,优选为2~4)。

[0141] 水解性硅烷低聚物(B2)是指通过具有2个以上水解性基团的硅烷化合物、优选具有2个以上(尤其是3个)水解性基团和含氟基团(尤其是低级的含氟烷基)的硅烷化合物进行水解缩合而生成的低聚物。低聚物中包含的硅原子的数目(缩合数)例如为3以上,优选为5以上,更优选为7以上。缩合数优选为15以下,更优选为13以下,进一步优选为10以下。

[0142] 作为前述低聚物所具有的水解性基团,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等烷氧基等,优选为甲氧基、乙氧基等。前述低聚物可以具有这些水解性基团中的1种或2种以上,优选具有1种。

[0143] 作为水解性硅烷低聚物(B2),可举出下述式(4)表示的化合物。

[0144] [化学式8]



[0146] 上述式(4)中,X各自独立地表示水解性基团、低级的烷基、或低级的含氟烷基,g1为0以上且100以下的整数。

[0147] 式(4)中,低级是指碳原子数为1~4。

[0148] 关于前述水解性基团,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等烷氧基。X中至少1个为水解性基团(尤其是乙氧基、甲氧基),g1优选为0以上且10以下,更优选为0以上且7以下。X中至少1个为低级的含氟烷基也是优选的。

[0149] 作为水解性硅烷低聚物,可举出例如 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{-Si-}(\text{OSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)\text{-}(\text{OSiOCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3))_4\text{-OCH}_3$ 等。

[0150] 第2氟系溶剂(D)优选碳原子数为10以上。另外,第2氟系溶剂(D)优选为:具有全氟氧基亚烷基单元、不具有硅原子的聚醚;具有来自氟原子中的1个以上可以被烷氧基取代的全氟亚烷基单体的结构单元的聚合物;具有全氟氧基亚烷基单元和氧基亚烷基单元、不具有硅原子的聚醚等。更具体而言,作为具有全氟氧基亚烷基单元、不具有硅原子的聚醚,可例举下述式(5)表示的化合物;作为具有来自氟原子中的1个以上可以被烷氧基取代的全氟亚烷基单体的结构单元的聚合物,可使用下述式(6)表示的化合物;作为具有全氟氧基亚烷基单元和氧基亚烷基单元、不具有硅原子的聚醚,可例举下述式(7)表示的化合物。

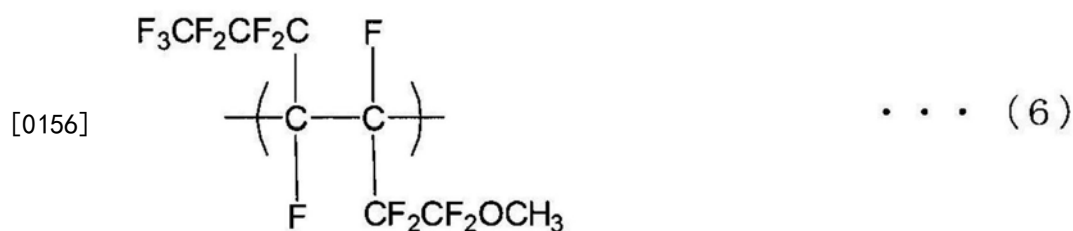
[0151] $\text{X} - (\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d - \text{Y}$ (5)

[0152] 式(3)中,a、b、c及d均为表示重复单元的符号,其范围可在能在常压下保持为液体的范围内适当设定。另外,以a、b、c及d括起来的重复单元可以相互无规地重复。X为1个以上氢原子可以被氟原子取代的碳原子数为1~16的烷基,Y表示1个以上氢原子可以被氟原子取代的碳原子数为1~16的烷氧基、或OH基。

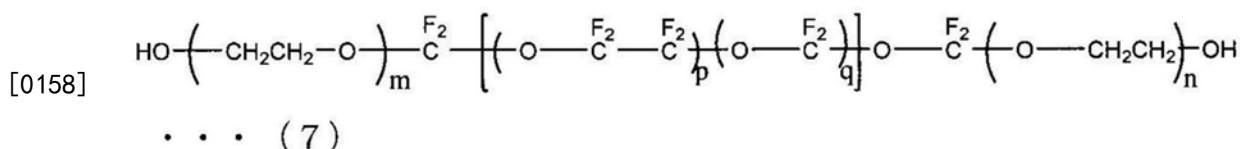
[0153] 式(3)中, $-(\text{OC}_4\text{F}_8)-$ 可以是 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 、 $-(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2)-$ 及 $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3))$ -中的任一种,优选为 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 。 $-(\text{OC}_3\text{F}_6)-$ 可以是 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$ 及 $(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))$ -中的任一种,优选为 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 。 $-(\text{OC}_2\text{F}_4)-$ 可以是 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)-$ 及 $(\text{OCF}(\text{CF}_3))$ -中的任一种。

[0154] X优选为1个以上氢原子可以被氟原子取代的碳原子数为1~3的烷基(尤其是三氟甲基),Y优选为1个以上氢原子可以被氟原子取代的碳原子数为1~3的烷氧基(尤其是三氟甲氧基)或OH基。

[0155] [化学式9]



[0157] [化学式10]



[0159] 上述式(7)中,p、q、m及n均为表示重复单元的符号,其范围可在能在常压下保持为液体的范围内适当设定。另外,以p括起来的重复单元和以q括起来的重复单元可以相互无规地重复。

[0160] 作为氟系溶剂(D),例如可使用Solvay Japan,Ltd.制HT-200、HT-230、TH-270等全氟聚醚等。

[0161] 化合物(A)、(B1)、(B2)及(D)的化合物的浓度分别例如为0.01~10质量%,优选为0.01~10质量%,更优选为0.02~3质量%,进一步优选为0.05~1质量%。尤其是,化合物(A)的浓度优选为0.05~0.5质量%,更优选为0.05~0.3质量%,进一步优选为0.06~0.15质量%。作为上述(B1)、(B2)及(D)的化合物,包含2种以上的化合物时,优选使各化合物的总浓度为上述范围。

[0162] 优选以适当的质量比使用化合物(A)、与上述(B1)、(B2)及(D),上述(B1)、(B2)及(D)(总量)相对于化合物(A)而言的质量比优选为0.3~20。前述质量比更优选为0.5~15,进一步优选为1~10。在调节至上述比率时,从透明性高的外观方面来看,也能得到良好的膜。

[0163] 对于本发明的疏水疏油涂覆组合物而言,化合物(A)、以及(B1)和(B2)中的一种以上、及根据需要的氟系溶剂(D)溶解于氟系溶剂(C)(主溶剂)中。作为主溶剂的氟系溶剂(C)是与氟系溶剂(D)不同的溶剂。关于作为主溶剂的氟系溶剂(C),具体而言,可举出Freon系、Novec(3M公司制)等氢氟醚、Fluorinert(3M公司制)等全氟碳、ASAHIKLIN AK225(Asahi Glass Co.,Ltd.制)等氢氯氟碳、ASAHIKLIN AC2000(Asahi Glass Co.,Ltd.制)等氢氟碳等。使用含氯氟化碳系有机溶剂时,可以进一步添加氯仿等有机氯系溶剂。

[0164] 本发明的疏水疏油涂覆组合物可以进一步包含硅烷醇缩合催化剂。作为硅烷醇缩合催化剂,可举出盐酸、硝酸等无机酸、乙酸等有机酸、钛络合物(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.制,ORGATIX TC100等)、锡络合物等金属络合物等。相对于化合物(A)、氟烷基硅烷(B1)、水解性硅烷低聚物(B2)、氟系溶剂(D)和氟系溶剂(C)的总量而言,硅烷醇缩合催化剂的量例如为0.001~0.05质量%。

[0165] 对于本发明的疏水疏油涂覆组合物而言,可以在不妨碍本发明的效果的范围内,含有抗氧化剂、防锈剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、防霉剂、抗菌剂、防生物附着剂、除臭剂、颜料、阻燃剂、防静电剂等各种添加剂。

[0166] 作为抗氧化剂,可例举以下的酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂。

[0167] 例如,3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八烷基酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5·5]十一烷、四{3-(3,5-二叔丁基-4-羟基

苯基)丙酸}季戊四醇酯、丙烯酸2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酯、丙烯酸2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-丁叉(butylidene)双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)等酚系抗氧化剂。

[0168] 例如,3,3'-硫代二丙酸二正十二烷基酯、3,3'-硫代二丙酸二正十四烷基酯、3,3'-硫代二丙酸二正十八烷基酯、四(3-十二烷基硫代丙酸)季戊四醇酯等硫系抗氧化剂。

[0169] 例如,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、亚磷酸双-[2,4-二叔丁基-(6-甲基)苯基]乙酯等磷系抗氧化剂。

[0170] 例如,癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(熔点81~86℃)、甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯(熔点58℃)、聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}-1,6-六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]等受阻胺系抗氧化剂。

[0171] 另外,作为防锈剂,可例举例如烷醇胺、季铵盐、烷烃硫醇、咪唑啉、偏钒酸钠、柠檬酸铋、酚衍生物、聚链烯基胺、烷基咪唑啉衍生物、氰基烷基胺、羧酸酰胺、亚烷基二胺、嘧啶及它们的羧酸、环烷酸、磺酸复合体、亚硝酸钙、烷基胺和酯、多元醇、多元酚、烷醇胺、钼酸钠、钨酸钠、亚硝酸钠、膦酸钠、铬酸钠、硅酸钠、明胶、羧酸的聚合物、脂肪族及芳香族胺和二胺、乙氧基化胺、咪唑、苯并咪唑、硝基化合物、甲醛、炔属醇、脂肪族及芳香族硫醇和硫醚、亚砷、硫脲、炔属醇、2-巯基苯并咪唑、胺或季铵盐+卤素离子、炔属硫醇及硫醚、二苄基亚砷、烷基胺+碘化钾、亚硝酸二环己基胺、苯甲酸环己基胺、苯并三唑、单宁+磷酸钠、三乙醇胺+月桂基肌氨酸+苯并三唑、烷基胺+苯并三唑+亚硝酸钠+磷酸钠等防锈剂。

[0172] 作为紫外线吸收剂/光稳定剂,可举出例如2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α,α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸甲酯与聚乙二醇(分子量约300)的缩合物、羟基苯基苯并三唑衍生物、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚、2-乙氧基-2'-乙基草酸双酰苯胺等紫外线吸收剂/光稳定剂。

[0173] 作为防霉剂/抗菌剂,例如可以含有2-(4-噻唑基)苯并咪唑、山梨酸、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、(2-吡啶基硫基-1-氧化物)钠盐、脱氢乙酸、2-甲基-5-氯-4-异噻唑酮络合物、2,4,5,6-四氯邻苯二甲腈、2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯、1-(丁基氨基甲酰基)-2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯、单或二溴氰基乙酰胺类、1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷、1,1-二溴-1-硝基丙醇及1,1-二溴-1-硝基-2-乙酰氧基丙烷等防霉剂/抗菌剂。

[0174] 作为防生物附着剂,可例举例如二硫化四甲基秋兰姆、双(N,N-二甲基二硫代氨基甲酸)锌、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、二氯-N-((二甲基氨基)磺酰基)氟-N-(对甲苯基)甲烷次磺酰胺、吡啶三苯基硼烷、N,N-二甲基-N'-苯基-N'-(氟二氯甲基硫基)磺酰胺、硫氰酸亚铜(1)、氧化亚铜、二硫化四丁基秋兰姆、2,4,5,6-四氯间苯二甲腈、亚乙基双二硫

代氨基甲酸锌、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶、N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺、双(2-吡啶硫醇-1-氧化物)锌盐、双(2-吡啶硫醇-1-氧化物)铜盐、2-甲基硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基均三嗪、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、呋喃酮类、烷基吡啶化合物、芦竹碱系化合物、异腈化合物等防生物附着剂。

[0175] 作为除臭剂,可例举例如乳酸、琥珀酸、苹果酸、柠檬酸、马来酸、丙二酸、乙二胺聚乙酸、链烷烃-1,2-二羧酸、链烯烃-1,2-二羧酸、环烷烃-1,2-二羧酸、环烯烃-1,2-二羧酸、萘磺酸等有机酸类;十一碳烯酸锌、2-乙基己酸锌、蓖麻油酸锌等脂肪酸金属类;氧化铁、硫酸铁、氧化锌、硫酸锌、氯化锌、氧化银、氧化铜、金属(铁、铜等)叶绿素钠、金属(铁、铜、钴等)酞菁、金属(铁、铜、钴等)四磺酸酞菁、二氧化钛、可见光响应型二氧化钛(氮掺杂型等)等金属化合物; α -、 β -、或 γ -环糊精、其甲基衍生物、羟基丙基衍生物、葡糖基衍生物、麦芽糖基衍生物等环糊精类;多孔甲基丙烯酸聚合物、多孔丙烯酸聚合物等丙烯酸系聚合物、多孔二乙烯基苯聚合物、多孔苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯基吡啶聚合物、多孔二乙烯基苯-乙烯基吡啶聚合物等芳香族系聚合物、它们的共聚物及几丁质、脱乙酰几丁质、活性炭、硅胶、活性氧化铝、沸石、陶瓷等多孔质体等除臭剂。

[0176] 作为颜料,可举出例如炭黑、氧化钛、酞菁系颜料、喹吖啶酮系颜料、异吲哚啉酮系颜料、茼或紫环酮系颜料、喹酞酮系颜料、二酮基吡咯并吡咯系颜料、二噁嗪系颜料、双偶氮缩合系颜料、苯并咪唑酮系颜料等颜料。

[0177] 作为阻燃剂,例如可含有十溴联苯、三氧化二锑、磷系阻燃剂、氢氧化铝等阻燃剂。

[0178] 作为防静电剂,可例举例如季铵盐型的阳离子表面活性剂、甜菜碱型的两性表面活性剂、磷酸烷基酯型的阴离子表面活性剂、伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐、季胺盐、吡啶衍生物等阳离子表面活性剂、硫酸化油、皂、硫酸化酯油、硫酸化酰胺油、烯烃的硫酸化酯盐类、脂肪醇硫酸酯盐类、烷基硫酸酯盐、脂肪酸乙酯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷基苯磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、磷酸酯盐等阴离子表面活性剂、多元醇的部分脂肪酸酯、脂肪醇的环氧乙烷加成物、脂肪酸的环氧乙烷加成物、脂肪氨基或脂肪酸酰胺的环氧乙烷加成物、烷基酚的环氧乙烷加成物、多元醇的部分脂肪酸酯的环氧乙烷加成物、聚乙二醇等非离子表面活性剂、羧酸衍生物、咪唑啉衍生物等两性表面活性剂等防静电剂。

[0179] 本发明的疏水疏油涂覆组合物包含各种添加剂时,作为各种添加剂的含量,例如,相对于本发明的疏水疏油涂覆组合物的总重量而言,为0.01~70质量%,优选为0.05~50质量%,更优选为0.1~30质量%,进一步优选为0.5~5质量%。

[0180] 润滑剂、填充剂、增塑剂、成核剂、防粘连剂、发泡剂、乳化剂、光泽剂、粘结剂等也可以包含在本发明的疏水疏油涂覆组合物中。

[0181] 用于得到本发明的被膜的喷涂例如可通过使用API Corporation制喷涂机(API-40RD advance)来实现,优选的条件例如为:扫描速度为500~700mm/sec,间距为3~7mm,液量为4~8cc/min,雾化空气为250~450kPa,间隙为60~80mm。

[0182] 另外,适合用于得到本发明的被膜的基板的前处理条件为:将基板浸渍于8~12质量%氢氧化钠水溶液中,进行15~25分钟的超声波洗涤,然后用纯水冲洗,进行充分干燥以使得在表面上不残留水分。

[0183] 喷涂后的条件没有特别限制,在利用喷涂形成膜后,于室温在空气中静置,进而于50~300℃、优选100~200℃进行10~60分钟左右的加热干燥,由此,能得到本发明的被膜。

[0184] 形成本发明的被膜的基板没有特别限制,可以是有机系材料、无机系材料中的任何,形状可以是平面、曲面中的任何。作为前述有机系材料,可举出丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸系-苯乙烯共聚树脂、纤维素树脂、聚烯烃树脂等热塑性树脂;酚醛树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、有机硅树脂、聚氨酯树脂等热固性树脂等。作为前述无机系材料,可举出铁、硅、铜、锌、铝等金属、包含这些金属的合金、陶瓷、玻璃等。

[0185] 可以预先对基板实施易粘接处理。作为易粘接处理,可举出电晕处理、等离子体处理、紫外线处理等亲水化处理。另外,可使用基于树脂、硅烷偶联剂、四烷氧基硅烷等的底涂处理。

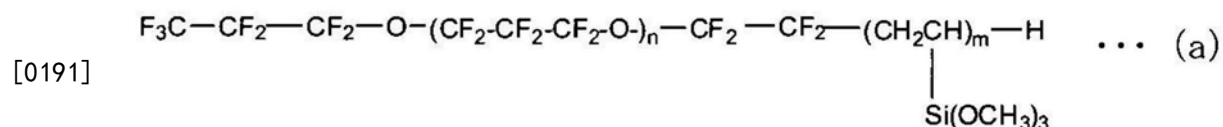
[0186] 本发明的透明被膜可合适地在触摸面板显示器等显示装置、光学元件、半导体元件、建筑材料、纳米压印技术、太阳能电池、汽车、建筑物的窗玻璃、烹调器具等金属制品、餐具等陶瓷制品、塑料制的汽车部件等中进行制膜,在产业上有用。另外,也可用于渔网、捕虫网、水槽等。此外,也可用于厨房、浴室、盥洗台、镜子、卫生间周边的各构件的物品、枝形吊灯、瓷砖等陶瓷器、人造大理石、空调等各种室内设备。另外,也可用于工厂内的工具、内壁、配管等的防污处理。也适用于护目镜、眼镜、头盔、弹子机、纤维、伞、游戏用道具、足球等。此外,也可用作食品用包装材料、化妆品用包装材料、壶的内部等各种包装材料的防附着剂。

[0187] 实施例

[0188] 以下,举出实施例进一步具体地说明本发明。本发明不受以下实施例的限制,在能符合前述、后述的主旨的范围内适当地进行变更来实施也当然是可行的,它们均被包含在本发明的技术范围内。

[0189] 利用日本特开2014-15609号公报的合成例1、2中记载的方法,合成下述式(a)表示的化合物(分子量约8000)。

[0190] [化学式11]



[0192] 上述式(a)中,n为43,m为1~6的整数。

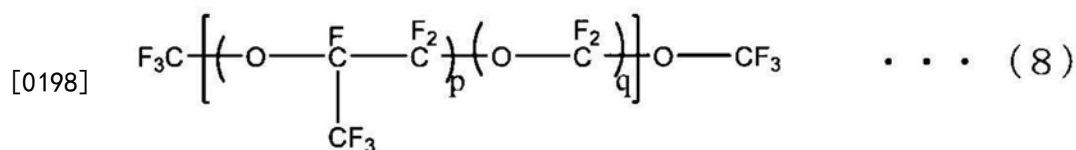
[0193] 实施例1

[0194] 将作为化合物(A)的上述式(a)表示的化合物(以下记为化合物(a))、作为氟烷基硅烷(B1)的FAS9E(C₄F₉-C₂H₄-Si-(OC₂H₅)₃,沸点:241℃,东京化成工业公司制)、作为主溶剂的FC-3283(Fluorinert,3M公司制)混合,于室温搅拌规定的时间,得到疏水疏油涂覆组合物。该疏水疏油涂覆组合物中,化合物(A)的比率为0.1质量%,氟烷基硅烷(B1)的比率为0.2质量%。利用API Corporation制喷涂装置,使得到的疏水疏油涂覆组合物在进行了前处理的Corning制的玻璃基板EAGLE XG上形成膜,进而于150℃进行30分钟加热干燥,在玻璃基板上得到透明被膜。需要说明的是,作为前述前处理,将玻璃基板浸渍于疏水疏油10质量%氢氧化钠水溶液中,进行20分钟的超声波洗涤,然后用纯水冲洗,进行充分干燥以使得在表面上不残留水分。另外,对于喷涂而言,扫描速度为600mm/sec,间距为5mm,液量为6cc/min,雾化空气为350kPa,间隙为70mm。

[0195] 实施例2

[0196] 进一步使用HT-230(全氟聚醚化合物,沸点为230℃,Solvay Japan,Ltd.制,由下述式(8)表示)作为氟系溶剂(D),使其含量为0.3质量%,除此之外,与实施例1同样地操作,得到被膜。

[0197] [化学式12]



[0199] 实施例3

[0200] 使HT-230的浓度为0.2质量%,除此之外,与实施例2同样地操作,得到被膜。

[0201] 比较例1

[0202] 使用MIKASA制旋涂机,使与实施例1同样的玻璃基板以3000rpm旋转20秒,未使用FAS9E,除此之外,将与实施例1同样的涂覆组合物涂布于该玻璃基板。进而于150℃进行10分钟加热干燥,在玻璃基板上得到被膜。

[0203] 对于实施例1~3及比较例1中得到的被膜,利用以下的方法进行评价。

[0204] (1) 膜厚的测定

[0205] 在测定中,使用了Rigaku Corporation制X射线反射率测定装置(SmartLab)。作为X射线源,使用了45kW的X射线发生装置,基于Cu靶的CuKα射线的波长 $\lambda=0.15418\text{nm}$ 或CuKα1射线的波长 $\lambda=0.15406\text{nm}$ 。另外,对于单色器而言,不使用单色器,或者,使用了Ge(220)单色晶体。作为设定条件,将取样宽度设定为 0.01° 或 0.002° ,将扫描范围设定为 $0.0\sim 2.5^\circ$ 或 $0.0\sim 1.6^\circ$ 。而且,利用上述设定条件进行测定,得到反射率测定值。使用该公司的分析软件(GlobalFit)对得到的测定值进行分析。

[0206] (2) 接触角的测定

[0207] 使用协和界面科学公司制DM700,利用液滴法(分析方法: $\theta/2$ 法),测定被膜表面的水及油的接触角。水滴量为 $3.0\mu\text{L}$,油滴量为 $3.0\mu\text{L}$ 。

[0208] 作为油,使用了十六烷。

[0209] (3) 接触角滞后及滚落角的测定

[0210] 使用协和界面科学公司制DM700,利用滑落法(分析方法:接触法,水滴量: $6.0\mu\text{L}$,油滴量: $4.0\mu\text{L}$,倾斜方法:连续倾斜,滑落检测:滑落后,移动判定:前进角,滑落判定距离: 0.125mm),测定被膜表面的动态疏水特性及疏油特性(接触角滞后、滑落角)。作为油,使用了十六烷。

[0211] (4) 耐磨损性的评价

[0212] 使用具备三菱铅笔公司制带有橡皮擦的HB铅笔的刮痕装置,在橡皮擦与样品接触的状态下,施加500g负荷,以40r/min使样品移动,由此进行磨损试验。每隔100次磨损次数测定接触角,测定从初始接触角变成 -15° 以下为止的次数。

[0213] (5) 水滴的滑落速度的测定

[0214] 使用微量移液器,使 $20\mu\text{L}$ 的水滴附着于已倾斜为 32° 的试验片,测定滑落3cm的速度。

[0215] (6) 表面粗糙度(算术平均粗糙度Ra,最大谷深度Rv,均方根粗糙度RMS)的测定

[0216] 测定中,使用了Seiko Instruments Inc.制扫描型探针显微镜SPA300HV。测定条件如下所述。

[0217] 探针台/单元SPI4000/SPA300HV

[0218] 悬臂:SI-DF20

[0219] 扫描设备:20 μ m

[0220] 数据类型:形状图像

[0221] 观察模式:DFM(动态力模式(Dynamic Force Mode Microscopy))

[0222] 扫描区域:10000nm \times 10000nm

[0223] 扫描频率:0.25Hz

[0224] 分析软件:(测定装置附带)

[0225] 将距基板端至少5mm以上的内侧的部分以10mm见方 \sim 20mm见方左右的面积劈开,将得到的产物作为试样。以0.01mm(10 μ m)的宽度扫描试样的大致中心。将从前述的观测视野以每次约0.3mm的方式改变位置而得到的视野作为其他视野,对于Ra(算术平均粗糙度)、RMS的全部的值,计算全部5个视野的平均值。

[0226] (7) 凸部截面积的面积率的测定

[0227] 测定中,使用了利用扫描型探针显微镜(SPM)的动态力模式(DFM)观察被膜表面而得到的100 μ m²的图像。对该图像进行1次倾斜校正和2次倾斜校正、及平面校正,针对该处理后的图像,使用粗糙度分析功能,计算最大谷深度(Rv)和RMS。

[0228] 将膜的厚度方向作为Z方向,将以由下述式(X1)表示的Z₀作为Z轴的值的XY平面(包含最大谷的下端部的XY平面)定义为该膜的表面(平均面),将以由下述式(X2)表示的Z作为Z轴的值的XY平面作为剖面,使用粒子分析功能,测定在得到的前述剖面处切断的凸部的截面积的面积率(%)。

$$[0229] \quad Z_0(\text{nm}) = \{ (R_v)^2 \}^{1/2} \quad (\text{X1})$$

$$[0230] \quad Z(\text{nm}) = Z_0 + 2 \quad (\text{X2})$$

[0231] (8) 最表面的密度的测定

[0232] 在测定中,使用了Rigaku Corporation制X射线反射率测定装置(SmartLab)。作为X射线源,使用了45kW的X射线发生装置,基于Cu靶的CuK α 射线的波长 $\lambda=0.15418\text{nm}$ 或CuK α 1射线的波长 $\lambda=0.15406\text{nm}$,另外,对于单色器而言,不使用单色器,或者,使用了Ge(220)单色晶体。作为设定条件,将取样宽度设定为0.01 $^\circ$ 或0.002 $^\circ$,将扫描范围设定为0.0 $^\circ\sim$ 2.5 $^\circ$ 或0.0 $^\circ\sim$ 1.6 $^\circ$ 。而且,利用上述设定条件进行测定,得到反射率测定值。使用该公司的分析软件(GlobalFit)对得到的测定值进行分析。

[0233] 对于实施例1 \sim 3及比较例1,将上述(1) \sim (6)的测定结果示于表1,将上述(7)的结果示于表2,将上述(8)的结果示于表3。

[0234] [表1]

[0235]

				实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
液体组成	化合物 (A)	化合物 (a)	质量%	0.1	0.1	0.1	0.1
	氟烷基硅烷 (B1)	FAS9E	质量%	0.2	0.2	0.2	-
	氟系溶剂 (D)	HT-230	质量%	-	0.3	0.2	-
	氟系溶剂 (C) (主溶剂)	FC-3283	质量%	99.7	99.4	99.5	99.9
水	初始接触角		°	115.1	115.0	114.3	113.5
	滞后		°	10.9	7.7	9.1	11.5
	滑落角		°	24.3	18.0	16.0	24.3
油 (十六烷)	初始接触角		°	65.9	65.9	65.9	64.9
	滞后		°	4.9	1.9	4.2	7.4
	滑落角		°	8.7	7.3	8.7	13.7
耐磨损试验			次	2700	5500	4000	2000
水滑落速度			cm/秒	6.8	13.1	15.1	×
表面粗糙度		Ra	nm	0.4	0.3	0.6	1.6
		P-V	nm	38.0	43.4	47.4	43.6
		RMS	nm	0.9	0.6	1.3	3.5
膜厚			nm	4.8	5.0	5.0	5.2

[0236] 对于满足本发明的RMS的要件的实施例1~3而言,耐磨损试验的次数超过2000次,与不满足本要件的比较例1相比,耐磨损性优异。另外,对于比较例1的被膜而言,在滑落速度的测定中,水滴完全不滑落,与此相对,对于实施例1~3的被膜而言,水滴均以5.0cm/秒以上的较快速度滑落。尤其是,对于作为组合物而与化合物(A)一同包含有(B1)及氟系溶剂(D)这两方的实施例2及3而言,耐磨损性为4000次以上,另外,水滴的滑落速度为10.0cm/秒以上,特别优异。

[0237] [表2]

[0238]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
平均粒径 [*]	nm	51.6	59.3	82.89	267.0
粒子数	个	671.0	589.6	585.8	161.7
凸部的被覆面积率 (AR)	%	1.4%	1.5%	3.2%	6.9%

[0239] ※平均粒径是指,将在从被膜的平均面沿Z轴方向进一步高出仅2nm的XY平面切割存在于被膜上的凸部时的截面称为粒子时,将由各粒子的面积计算的等效圆直径进行平均而得的值。

[0240] 对于本发明的实施例1~3而言,与比较例1相比,平均粒径(其表示膜表面的凸部的尺寸)小,另外,凸部的被覆面积率(AR)为3.2%以下,非常小,平滑性优异。

[0241] [表3]

[0242]

		层的厚度 (nm)	密度 (g/cm ³)	凹凸不平* (nm)
实施例 1	最表面	3.4	1.74	0.4
	基板界面	1.4	1.45	0.3
	基板表面	-	-	0.6
实施例 2	最表面	1.1	1.65	0.3
	内部	2.8	1.78	0.2
	基板界面	1.1	1.28	0.2
	基板表面	-	-	0.7
实施例 3	最表面	1.1	1.64	0.3
	内部	2.8	1.77	0.1
	基板界面	1.1	1.26	0.2
	基板表面	-	-	0.7
比较例 1	最表面	1.3	1.52	0.3
	内部	2.7	1.63	0.2
	基板界面	1.2	1.20	0.3
	基板表面	-	-	0.7

[0243] ※表示通过X射线反射率测定而测得的界面粗糙度(凹凸不平)。

[0244] X射线反射率测定的结果是,在实施例及比较例的透明被膜中,确认到了组成相同但密度不同的2个层或3个层。将这3个层从基板侧起依次记为基板界面层、内部层及最表面层时,在表3中,分别地,将基板界面层-基板表面间的界面凹凸不平示于“基板表面”栏,将内部层-基板界面层间的界面凹凸不平示于“基板界面”栏,将最表面层-内部层间的界面凹凸不平示于“内部”栏,将空气-最表面层间的界面凹凸不平示于“最表面”栏。另外,分别示出基板界面层、内部层、最表面(被膜的最表面)层的密度。

[0245] 对于本发明的被膜而言,由于凹凸不平的测定值为非常小的数值(例如0.5nm以下),因此,难以由表面凹凸不平的值来对膜的表面粗糙度进行比较,但可以以膜最表面的疏密的方式对最表面的凹凸不平进行比较。本发明的透明被膜与比较例的透明被膜相比,膜表面的密度高。这即表明,得到了凹凸不平小的、在膜厚方向上均匀的膜。如上所述,能得到膜表面非常平滑的被膜,结果,认为能够得到不仅能实现疏水性及疏油性、耐磨损性、而且还能实现良好的滑落特性的被膜。

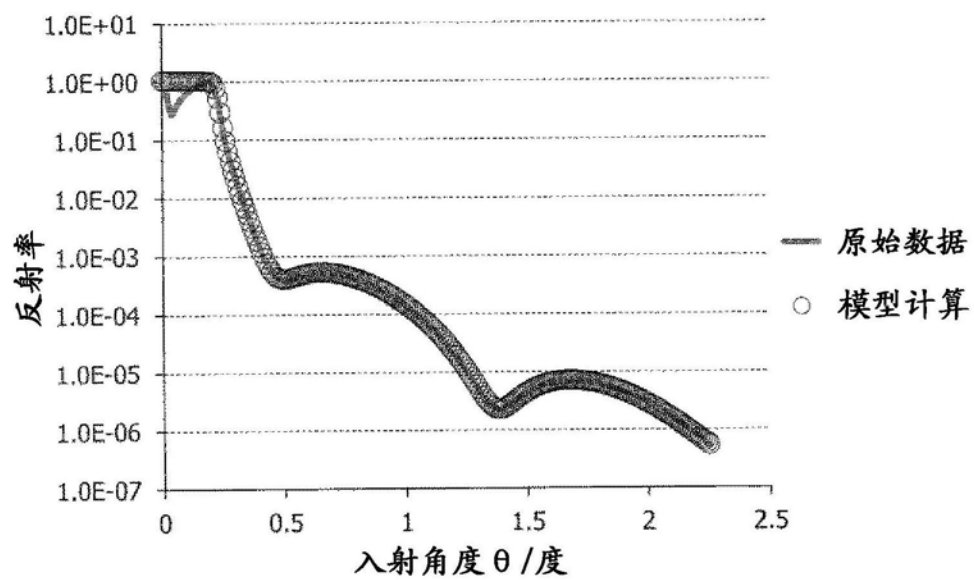


图1