



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117794740 A

(43) 申请公布日 2024.03.29

(21) 申请号 202280053994.6

(22) 申请日 2022.07.26

(30) 优先权数据

2021-128691 2021.08.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/028769 2022.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/013477 JA 2023.02.09

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 内田贵司 林龙人 山根祐治

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int.Cl.

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

C08G 65/323 (2006.01)

C08G 65/328 (2006.01)

权利要求书2页 说明书37页

(54) 发明名称

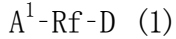
具有拒水拒油表面层的物品

(57) 摘要

提供物品,该物品由塑料基材、在该塑料基材的外表面上形成的以氧化硅作为主成分的基层、和在该氧化硅基层的外表面上形成的拒水拒油表面层构成,该物品中,氧化硅基层的膜密度为 $1.8 \sim 2.2 \text{g/cm}^3$,氧化硅基层的膜厚为 $80 \sim 300 \text{nm}$,拒水拒油表面层是以特定结构的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物作为主成分的、拒水拒油性、耐磨损性、滑动性优异的拒水拒油表面层。

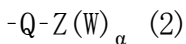
1. 物品, 其为由塑料基材、在该塑料基材的外表面上形成的以氧化硅作为主成分的基层、和在该氧化硅基层的外表面上形成的拒水拒油表面层构成的物品, 其中, 氧化硅基层的膜密度为 $1.8 \sim 2.2 \text{g/cm}^3$, 氧化硅基层的膜厚为 $80 \sim 300 \text{nm}$, 拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物作为主成分, 该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物包含由下述式(1)、(4)或(7)所示的1种或2种以上的含有氟聚醚基的聚合物,

[化1]



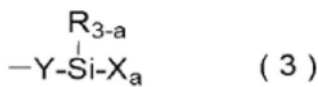
式中, Rf为由 $-\text{C}_d\text{F}_{2d}-\text{O}-\text{(CF}_2\text{O)}_p\text{(C}_2\text{F}_4\text{O)}_q\text{(C}_3\text{F}_6\text{O)}_r\text{(C}_4\text{F}_8\text{O)}_s\text{(C}_5\text{F}_{10}\text{O)}_t\text{(C}_6\text{F}_{12}\text{O)}_u-\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 所示的2价的含有聚氟代氧亚烷基结构的基团, 其中, d对于每个单元独立地为 $0 \sim 5$ 的整数, p、q、r、s、t和u各自独立地为 $0 \sim 150$ 的整数, p、q、r、s、t和u之和为 $1 \sim 250$ 的整数, 这些各单元可为直链状也可为支链状, 另外, 在带有p、q、r、s、t和u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, A^1 为末端为 CF_3- 或 $\text{CF}_2\text{H}-$ 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为D, D独立地为由下述式(2)所示的1价的基团,

[化2]



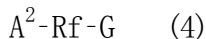
式中, Q为单键或2价的有机基团, Z为 $3 \sim 8$ 价的基团, α 为 $2 \sim 7$ 的整数, W独立地为由下述式(3)所示的1价的含有水解性甲硅烷基的基团,

[化3]



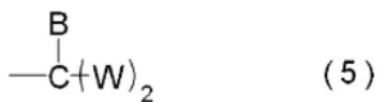
式中, R为碳原子数 $1 \sim 4$ 的烷基或苯基, X独立地为水解性基团, a为2或3, Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的2价烷基,

[化4]



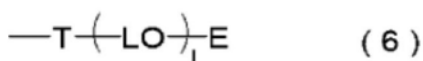
式中, Rf与上述相同, A^2 为末端为 CF_3- 或 $\text{CF}_2\text{H}-$ 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为G, G独立地为由下述式(5)所示的1价的基团,

[化5]



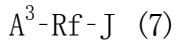
式中, W与上述相同, B为氢原子或 $-\text{OS}$, S为氢原子、碳原子数 $1 \sim 10$ 的1价烷基、或由下述式(6)所示的1价的基团,

[化6]



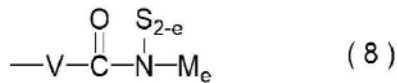
式中, T为单键或2价的基团, L独立地为碳原子数 $1 \sim 4$ 的2价烷基, E为碳原子数 $1 \sim 6$ 的1价烷基或W, 1为 $0 \sim 20$ 的整数,

[化7]



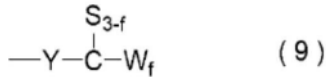
式中,Rf与上述相同, A^3 为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为J,J独立地为由下述式(8)所示的1价的基团,在J中具有2个以上的W,

[化8]



式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳原子数2~15的2价烷基,M独立地为由下述式(9)所示的1价的基团,e为1或2,

[化9]



式中,Y、S和W与上述相同,f为1~3的整数。

2. 根据权利要求1所述的物品,其中,在所述式(2)中,Q为可包含选自酰胺键、醚键、酯键、硫醚键、氨基甲酸酯键、硅氧烷键、三嗪键、二有机亚甲硅烷基、硅亚苯基键和硅亚烷基键中的1种以上的键的碳原子数1~15的未取代或取代的2价烷基,Z为选自硅原子、氮原子和具有硅氧烷键的3~8价的有机聚硅氧烷残基中的3~8价的基团。

3. 根据权利要求1所述的物品,其中,在所述式(6)中,T为单键、或可包含选自硅原子、硅氧烷键、硅亚烷基键、硅亚芳基键和二有机亚甲硅烷基中的1种以上的键的碳原子数2~20的2价烷基、2价的硅氧烷键、硅亚烷基或二有机亚甲硅烷基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的物品,其中,拒水拒油表面层含有由所述式(1)、(4)或(7)所示的1种或2种以上的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物、和由下述式(10)所示的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物的固化物,

[化10]



式中,Rf为由 $-C_dF_{2d}-O-(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u-C_dF_{2d}-$ 所示的2价的含有聚氟代氧亚烷基结构的基团,其中,d对于每个单元独立地为0~5的整数,p、q、r、s、t和u各自独立地为0~150的整数,p、q、r、s、t和u之和为1~250的整数,这些各单元可为直链状也可为支链状,另外,在带有p、q、r、s、t和u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, A^4 独立地为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、 $-OR^3$ 、 $-COOR^3$ 或 $-PO(OR^3)_2$, R^3 为氢原子或碳原子数1~10的1价烷基。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的物品,其中,拒水拒油表面层采用物理气相沉积(PVD)法、喷射法或浸渍法形成。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的物品,其中,塑料基材为通过湿法清洗和/或等离子体清洗进行了前处理的基材。

具有拒水拒油表面层的物品

技术领域

[0001] 本发明涉及在塑料基材上具有拒水拒油性、耐磨损性、滑动性优异的拒水拒油表面层的物品。

背景技术

[0002] 如果将含有氟聚醚基的聚合物在金属、磁器、玻璃、塑料等基材的表面涂布、固化, 则在该基材的表面形成拒水拒油层(防污涂覆薄膜层), 对该基材赋予防止油脂污垢、指纹污垢、其他污垢的性能。即, 该含有氟聚醚基的聚合物用于在便携用电子设备终端的触摸面板显示器表面、终端的壳体表面等形成防污涂覆薄膜层(专利文献1~6: 日本专利第6260579号公报、日本专利第6828744号公报、日本专利第5761305号公报、日本专利第6451279号公报、日本专利第6741074号公报、日本专利第6617853号公报)。

[0003] 另外, 就在触摸面板显示器表面的防污涂覆薄膜层而言, 除了防止污垢的性能以外, 触摸面板使用时的使用感(滑动良好、触感光滑)也逐渐受到重视。使用感的良好与摩擦系数低有关(专利文献4: 日本专利第6451279号公报)。

[0004] 另外, 该拒水拒油层在使用时由于暴露于手指、衣服、触控笔等引起的摩擦磨损, 从而拒水拒油性、防污垢性能劣化, 为了确保该拒水拒油层的耐久性, 使用了氧化硅的基层层(专利文献7~13: 国际公开第2014/097388号、日本特开2020-132498号公报、日本特开2020-090652号公报、日本专利第5655215号公报、日本专利第6601492号公报、日本专利第5494656号公报、国际公开第2019/035271号)。

[0005] 但是, 即使使用氧化硅的基层层, 有时也得不到充分的磨损耐久性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1: 日本专利第6260579号公报

[0009] 专利文献2: 日本专利第6828744号公报

[0010] 专利文献3: 日本专利第5761305号公报

[0011] 专利文献4: 日本专利第6451279号公报

[0012] 专利文献5: 日本专利第6741074号公报

[0013] 专利文献6: 日本专利第6617853号公报 专利文献7: 国际公开第2014/097388号专利文献8: 日本特开2020-132498号公报 专利文献9: 日本特开2020-090652号公报 专利文献10: 日本专利第5655215号公报 专利文献11: 日本专利第6601492号公报 专利文献12: 日本专利第5494656号公报 专利文献13: 国际公开第2019/035271号 专利文献14: 日本专利第6569831号公报 专利文献15: 日本特开2011-116947号公报 专利文献16: 日本特开2007-197425号公报 专利文献17: 日本特开2007-297589号公报 专利文献18: 日本特开2007-297543号公报 专利文献19: 日本特开2008-088412号公报 专利文献20: 日本特开2008-144144号公报 专利文献21: 日本特开2010-031184号公报 专利文献22: 日本特开2010-047516号公报 专利文献23: 日本特开2011-178835号公报 专利文献24: 日本特开2014-

084405号公报专利文献25:日本特开2014-105235号公报专利文献26:日本特开2013-253228号公报专利文献27:日本特开2014-218639号公报专利文献28:国际公开第2013/121984号

[0014] 专利文献29:日本特开2007-11033号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供在塑料基材上具有拒水拒油性、耐磨损性、滑动性优异的拒水拒油表面层的物品。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人为了解决上述目的,深入研究,结果获知:在由塑料基材、在该塑料基材的外表面上形成的以氧化硅作为主成分的基底层、和在该氧化硅基底层的外表面上形成的拒水拒油表面层构成的物品中,如果氧化硅基底层的膜密度高,则有时得不到充分的磨损耐久性。

[0019] 因此,进行了进一步的研究,结果发现:在上述物品中,在氧化硅基底层的膜密度为 $1.8 \sim 2.2 \text{g/cm}^3$,氧化硅基底层的膜厚为 $80 \sim 300 \text{nm}$,拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物作为主成分,该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物包含后文所述的特定结构的含有氟聚醚基的聚合物的情况下,可形成拒水拒油性、磨损耐久性、滑动性优异的拒水拒油表面层,完成了本发明。

[0020] 因此,本发明提供以下的具有拒水拒油表面层的物品。

[0021] [1]

[0022] 物品,其为由塑料基材、在该塑料基材的外表面上形成的以氧化硅作为主成分的基底层、和在该氧化硅基底层的外表面上形成的拒水拒油表面层构成的物品,其中,氧化硅基底层的膜密度为 $1.8 \sim 2.2 \text{g/cm}^3$,氧化硅基底层的膜厚为 $80 \sim 300 \text{nm}$,拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物作为主成分,该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物包含由下述式(1)、(4)或(7)所示的1种或2种以上的含有氟聚醚基的聚合物,

[0023] [化1]

[0024] $A^1\text{-Rf-D}$ (1)

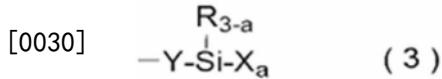
[0025] 式中,Rf为由 $\text{-C}_d\text{F}_{2d}\text{-O-(CF}_2\text{O)}_p\text{(C}_2\text{F}_4\text{O)}_q\text{(C}_3\text{F}_6\text{O)}_r\text{(C}_4\text{F}_8\text{O)}_s\text{(C}_5\text{F}_{10}\text{O)}_t\text{(C}_6\text{F}_{12}\text{O)}_u\text{-C}_d\text{F}_{2d}\text{-}$ 所示的2价的含有聚氟代氧亚烷基结构的基团,其中,d对于每个单元独立地为 $0 \sim 5$ 的整数,p、q、r、s、t和u各自独立地为 $0 \sim 150$ 的整数,p、q、r、s、t和u之和为 $1 \sim 250$ 的整数,这些各单元可为直链状也可为支链状,另外,在带有p、q、r、s、t和u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, A^1 为末端为 $\text{CF}_3\text{-}$ 或 $\text{CF}_2\text{H-}$ 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为D,D独立地为由下述式(2)所示的1价的基团,

[0026] [化2]

[0027] -Q-Z(W)_α (2)

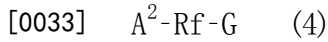
[0028] 式中,Q为单键或2价的有机基团,Z为 $3 \sim 8$ 价的基团, α 为 $2 \sim 7$ 的整数,W独立地为由下述式(3)所示的1价的含有水解性甲硅烷基的基团,

[0029] [化3]



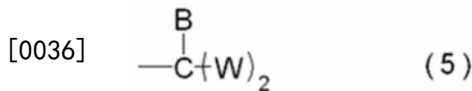
[0031] 式中,R为碳原子数1~4的烷基或苯基,X独立地为水解性基团,a为2或3,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的2价烃基,

[0032] [化4]



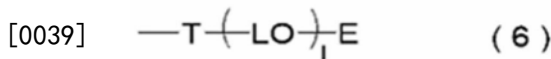
[0034] 式中,R_f与上述相同,A²为末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的1价的含氟烃基、或为G,G独立地为由下述式(5)所示的1价的基团,

[0035] [化5]



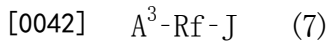
[0037] 式中,W与上述相同,B为氢原子或-OS,S为氢原子、碳原子数1~10的1价烃基、或由下述式(6)所示的1价的基团,

[0038] [化6]



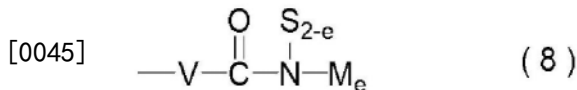
[0040] 式中,T为单键或2价的基团,L独立地为碳原子数1~4的2价烃基,E为碳原子数1~6的1价烃基或W,l为0~20的整数,

[0041] [化7]



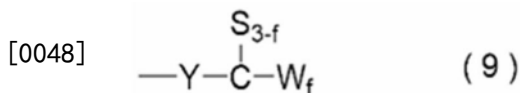
[0043] 式中,R_f与上述相同,A³为末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的1价的含氟烃基、或为J,J独立地为由下述式(8)所示的1价的基团,在J中具有2个以上的W,

[0044] [化8]



[0046] 式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳原子数2~15的2价烃基,M独立地为由下述式(9)所示的1价的基团,e为1或2,

[0047] [化9]



[0049] 式中,Y、S和W与上述相同,f为1~3的整数。

[0050] [2]

[0051] 根据[1]所述的物品,其中,在所述式(2)中,Q为可包含选自酰胺键、醚键、酯键、硫醚键、氨基甲酸酯键、硅氧烷键、三嗪键、二有机亚甲硅烷基、硅亚苯基键和硅亚烷基键中的1种以上的键的碳原子数1~15的未取代或取代的2价烃基,Z为选自硅原子、氮原子和具有硅氧烷键的3~8价的有机聚硅氧烷残基中的3~8价的基团。

[0052] [3]

[0053] 根据[1]所述的物品,其中,在所述式(6)中,T为单键、或可包含选自硅原子、硅氧烷键、硅亚烷基键、硅亚芳基键和二有机亚甲硅烷基中的1种以上的键的碳原子数2~20的2价烃基、2价的硅氧烷键、硅亚烷基或二有机亚甲硅烷基。

[0054] [4]

[0055] 根据[1]~[3]中任一项所述的物品,其中,拒水拒油表面层含有由所述式(1)、(4)或(7)所示的1种或2种以上的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物、和由下述式(10)所示的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物的固化物,

[0056] [化10]

[0057] A^4-Rf-A^4 (10)

[0058] 式中,Rf为由 $-C_dF_{2d}-O-(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u-C_dF_{2d}-$ 所示的2价的含有聚氟代氧亚烷基结构的基团,其中,d对于每个单元独立地为0~5的整数,p、q、r、s、t和u各自独立地为0~150的整数,p、q、r、s、t和u之和为1~250的整数,这些各单元可为直链状也可为支链状,另外,在带有p、q、r、s、t和u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, A^4 独立地为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烃基、 $-OR^3$ 、 $-COOR^3$ 或 $-PO(OR^3)_2$, R^3 为氢原子或碳原子数1~10的1价烃基。

[0059] [5]

[0060] 根据[1]~[4]中任一项所述的物品,其中,拒水拒油表面层采用物理气相沉积(PVD)法、喷射法或浸渍法形成。

[0061] [6]

[0062] 根据[1]~[5]中任一项所述的物品,其中,塑料基材为通过湿法清洗或等离子体清洗进行了前处理的基材。

[0063] 发明的效果

[0064] 本发明的、由塑料基材、在该塑料基材的外表面上形成的以氧化硅作为主成分的特定膜密度和特定膜厚的基底层、和在该氧化硅基底层的外表面上形成的以特定结构的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物为主成分的拒水拒油表面层构成的物品的拒水拒油性、磨损耐久性和滑动性优异。

具体实施方式

[0065] 本发明的物品由塑料基材、氧化硅基底层、拒水拒油表面层构成。特别地,该拒水拒油表面层的特征在于,在塑料基材上形成的以氧化硅作为主成分的基底层的外表面上,采用包含特定结构的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的表面处理剂形成。

[0066] [塑料基材]

[0067] 作为用于塑料基材的塑料,例如可列举出聚碳酸酯系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯系树脂、聚酰胺(PA)系树脂、聚酰亚胺(PI)系树脂、三乙酰基纤维素等纤维素系树脂、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)等苯乙烯系树脂、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃系树脂、降冰片烯系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂等热塑性有机树脂,但并不限于这些。

[0068] 塑料基材的形状可为板状、膜状或其他的形态。

[0069] 对本发明中能够使用的塑料基材并无特别限制,能够将上述的塑料板等优选作为基材使用,但可以是这些材质作为母材、在其上形成功能层的基材。所谓功能层,例如可列举出防反射层、硬涂层。

[0070] 对于塑料基材表面,可在氧化硅基底形成前进行前处理。通过进行前处理,从而得到塑料基材与氧化硅基底的良好密合,获得高的磨损耐久性。

[0071] 就塑料基材的前处理的方法而言,只要是将塑料基材表面的污染物除去、能够使塑料基材表面亲水化的方法,则并无特别限定。例如,作为湿法清洗,可列举出采用餐具用洗剂等的中性洗剂清洗处理、采用乙醇、2-丙醇等醇的醇清洗处理、采用碱性清洗剂的碱清洗处理,作为其他清洗方法,可列举出采用氧、氩的等离子体的等离子体清洗处理、采用OH自由基的自由基清洗处理等。可将这些方法组合使用。优选中性洗剂清洗处理、碱清洗处理,更优选采用等离子体的等离子体清洗处理、采用OH自由基的自由基清洗处理。进一步优选接着中性洗剂清洗处理或碱清洗处理,进行采用等离子体的等离子体清洗处理或采用OH自由基的自由基清洗处理。

[0072] 塑料基材的前处理的效果根据塑料基材表面的亲水性的程度来确认。亲水性能能够通过基材上的水的接触角来评价,优选40度以下,更优选20度以下,进一步优选10度以下。应予说明,水的接触角按照JIS R 3257:1999来测定。

[0073] [氧化硅基底层]

[0074] 氧化硅基底层由氧化硅膜构成,作为该氧化硅膜的形成方法,能够使用干法涂布法、湿法涂布法。作为干法涂布法,可列举出物理气相沉积(PVD)法、化学气相沉积(CVD)法。作为湿法涂布法,可列举出使用二氧化硅纳米粒子的方法、使用硅醇盐的溶胶-凝胶法、采用基于聚硅氮烷与水分的反应的二氧化硅玻璃转化的方法。

[0075] 上述的CVD法能够使用热CVD法、采用反应种辅助的CVD法、光CVD法等。从抑制塑料基材温度的上升的观点出发,能够优选使用采用反应种辅助的CVD法。

[0076] 所谓采用反应种辅助的CVD法,是利用反应种的化学反应将前体转换为氧化硅并在塑料基材上沉积的方法,所谓反应种,能够使用包含氧的等离子体中所含的离子、电子、自由基、臭氧气体和不饱和烃气体(例如乙烯气体)产生的OH自由基等。例如,对于采用利用了包含氧的等离子体的CVD法的氧化硅膜的形成方法,能够列举出专利文献9、10(日本特开2020-090652号公报、日本专利第5655215号公报)中记载的方法,对于采用使用了OH自由基的CVD法的氧化硅膜的形成方法,能够列举出专利文献14(日本专利第6569831号公报)中记载的方法。

[0077] 作为该氧化硅的前体,使用硅化合物。例如可列举出 SiH_4 、 Si_2H_6 、四乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅氮烷等。优选使用四乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅氮烷。

[0078] 该氧化硅膜形成时的CVD条件根据使用的塑料基材、前体的种类适当地设定。氧化硅的膜密度特别依赖于塑料基材温度而变化,因此将 SiH_4 用作前体的情况下的塑料基材温度优选30℃以上且不到150℃,更优选30~140℃,将四乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅氮烷用作前体的情况下的塑料基材温度优选30~不到250℃,更优选30~150℃。由此,膜形成时氧化硅没有最密地填充,实现下述的膜密度。

[0079] 作为上述湿法涂布法中使用二氧化硅纳米粒子的方法,例如能够列举出专利文献13(国际公开第2019/035271号)中记载的方法。该方法的情况下,所形成的膜密度大致成为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

[0080] 作为上述湿法涂布法中使用硅醇盐的溶胶-凝胶法,例如能够列举出专利文献29(日本特开2007-11033号公报)中记载的方法等。

[0081] 作为上述湿法涂布法中使用聚硅氮烷的方法,能够采用喷射、刷涂、旋涂、浸渍涂布等涂布作为前体的全氢聚硅氮烷,在大气气氛下放置,使其转化为氧化硅。作为该方法,例如能够列举出专利文献10(日本专利第5655215号公报)中记载的方法。放置时的环境温度优选 $15\sim 30^\circ\text{C}$,湿度(相对湿度)优选 $30\sim 95\% \text{RH}$,放置时间优选 $12\sim 36$ 小时左右。

[0082] 上述的氧化硅基底层的膜密度为 $1.8\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$,优选为 $1.80\sim 2.20\text{g}/\text{cm}^3$,更优选为 $1.84\sim 2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。在氧化硅基底层的膜密度不到 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 时,氧化硅基底层内的空隙(孔隙)增加,虽然由于表面积的增加,氧化硅基底层与拒水拒油表面层的密合性提高,但氧化硅基底层自身的强度降低,如果超过 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$,则虽然保持氧化硅基底层自身的强度,但氧化硅基底层与拒水拒油表面层的密合性降低。该氧化硅基底层的膜密度能够采用X射线反射率法(XRR:X-ray Reflectometry)测定。应予说明,在本发明中,通过采用上述的方法和条件形成氧化硅膜,从而能够使氧化硅基底层的膜密度为上述的范围内。

[0083] 上述的氧化硅基底层的膜厚为 $80\sim 300\text{nm}$,优选为 $80\sim 220\text{nm}$ 。在氧化硅基底层的膜厚不到 80nm 时,有时得不到氧化硅基底层与基材间的良好密合性,如果超过 300nm ,则有时发生氧化硅基底层自身的强度不足导致的与拒水拒油表面层的密合性不良。该氧化硅基底层的膜厚能够采用X射线反射率法(XRR:X-ray Reflectometry)测定。

[0084] 该氧化硅基底层的膜中氢浓度优选为 $2\text{at}\%$ 以上且 $8\text{at}\%$ 以下,更优选为 $4\text{at}\%$ 以上且 $7\text{at}\%$ 以下。该氧化硅的膜中氢浓度能够采用卢瑟福背散射法测定。

[0085] 就该氧化硅基底层表面而言,可在拒水拒油表面层的形成前进行前处理。通过前处理,获得氧化硅基底层与拒水拒油表面层的良好密合,获得高的磨损耐久性。

[0086] 该氧化硅基底层的前处理的方法只要是能够将氧化硅基底层表面的污染物除去的方法,则并无特别限定。例如,能够优选使用采用氧等离子体、氩等离子体的等离子体清洗处理、采用OH自由基的自由基清洗处理等。在进行前处理的情况下,特别优选进行等离子体清洗处理。

[0087] [拒水拒油表面层]

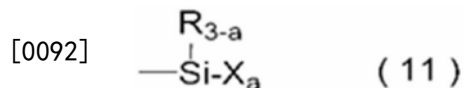
[0088] 拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物为主成分,在氧化硅基底层上使用含有具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的表面处理剂形成。作为该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物,能够使用日本专利第6260579号公报、日本专利第6828744号公报、日本专利第5761305号公报、日本专利第6451279号公报、日本专利第6741074号公报、日本专利第6617853号公报、日本特开2011-116947号公报、日本特开2007-197425号公报、日本特开2007-297589号公报、日本特开2007-297543号公报、日本特开2008-088412号公报、日本特开2008-144144号公报、日本特开2010-031184号公报、日本特开2010-047516号公报、日本特开2011-178835号公报、日本特开2014-084405号公报、日本特开2014-105235号公报、日本特开2013-253228号公报、日本特开2014-218639号公报、国际公开第2013/121984

号(专利文献1~6、15~28)中记载的化合物。

[0089] 关于具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物,更具体地说明。

[0090] 该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物在分子中的至少1个、优选1~3个末端具有至少2个、优选2~3个(即,在分子中具有至少2个、优选2~9个、更优选2~6个)由下述式(11)

[0091] [化11]



[0093] (式中,R为碳原子数1~4的烷基或苯基,X独立地为水解性基团,a为2或3。)

[0094] 所示的基团(水解性甲硅烷基),优选在分子中具有由 $-(C_bF_{2b}O)_m-$ (式中,b对于每个单元独立地为1~6的整数,m为1~250的整数。)所示的聚氟代氧亚烷基结构。

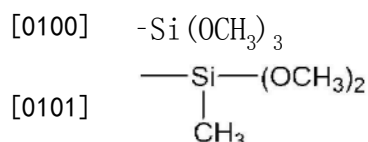
[0095] 在上述式(11)中,X为可彼此不同的水解性基团。作为这样的X,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等碳原子数1~10的烷氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基等碳原子数2~10的烷氧基取代烷氧基、乙酰氧基、丙酰氧基等碳原子数2~10的酰氧基、乙烯氧基、烯丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基等碳原子数2~10的烯氧基、氯基、溴基、碘基等卤素基团等。其中,优选甲氧基、乙氧基、异丙烯氧基、氯基。

[0096] 在上述式(11)中,R为甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数1~4的烷基或苯基,其中优选甲基、乙基。

[0097] 在上述式(11)中,a为2或3,从反应性、对于基材的密合性的观点出发,优选3。

[0098] 作为上述式(11)中的基团,可列举出下述所示的基团。

[0099] [化12]



[0102] 另外,在由上述 $-(C_bF_{2b}O)_m-$ 所示的聚氟代氧亚烷基结构中,b对于每个单元独立地为1~6的整数,优选为1~4的整数,m为1~250的整数,优选为1~140的整数。

[0103] 作为由上述 $-C_bF_{2b}O-$ 所示的重复单元,例如可列举出由下述式所示的单元等。

[0104] $-CF_2O-$ 、

[0105] $-CF_2CF_2O-$ 、

[0106] $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、

[0107] $-CF(CF_3)CF_2O-$ 、

[0108] $-CF_2CF_2CF_aCF_2O-$ 、

[0109] $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ 、

[0110] $-C(CF_3)_2O-$

[0111] 这些中,特别优选由下述式所示的重复单元。

[0112] $-CF_2O-$ 、

[0113] $-CF_2CF_2O-$

[0114] 应予说明,上述聚氟代氧亚烷基结构可由上述重复单元的1种构成,也可由2种以上的组合构成。

[0115] 在本发明中,作为具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物,为包含由下述式(1)、(4)或(7)所示的1种或2种以上的含有氟聚醚基的聚合物的聚合物。特别地,优选具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的全部为由式(1)、(4)和(7)所示的1种或2种以上的含有氟聚醚基的聚合物。

[0116] [化13]

[0117] A^1-Rf-D (1)

[0118] [式中,Rf为由 $-C_dF_{2d}-O-(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u-C_dF_{2d}-$ (其中,d对于每个单元独立地为0~5的整数,p,q,r,s,t和u各自独立地为0~150的整数,p,q,r,s,t和u之和为1~250的整数,这些各单元可为直链状也可为支链状。另外,在带有p,q,r,s,t和u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)所示的2价的含有聚氟代氧亚烷基结构的基团, A^1 为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为D,D独立地为由下述式(2)所示的1价的基团。

[0119] [化14]

[0120] $-Q-Z(W)_\alpha$ (2)

[0121] [式中,Q为单键或2价的有机基团,Z为3~8价的基团, α 为2~7的整数,W独立地为由下述式(3)所示的1价的含有水解性甲硅烷基的基团。

[0122] [化15]

[0123]
$$\begin{array}{c} R_{3-a} \\ | \\ -Y-Si-X_a \end{array} \quad (3)$$

[0124] (式中,R,X,a与上述相同,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的2价烷基。)]、

[0125] [化16]

[0126] A^2-Rf-G (4)

[0127] [式中,Rf与上述相同, A^2 为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为G,G独立地为由下述式(5)所示的1价的基团。

[0128] [化17]

[0129]
$$\begin{array}{c} B \\ | \\ -C(W)_2 \end{array} \quad (5)$$

[0130] [式中,W与上述相同,B为氢原子或-OS,S为氢原子、碳原子数1~10的1价烷基、或由下述式(6)所示的1价的基团。

[0131] [化18]

[0132] $-T-(LO)_l-E$ (6)

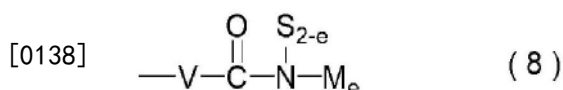
[0133] (式中,T为单键或2价的基团,L独立地为碳原子数1~4的2价烷基,E为碳原子数1~6的1价烷基或W,l为0~20的整数。)]、

[0134] [化19]

[0135] $A^3\text{-Rf-J}$ (7)

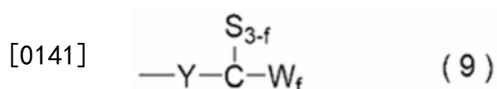
[0136] [式中,Rf与上述相同, A^3 为末端为 $\text{CF}_3\text{-}$ 或 $\text{CF}_2\text{H-}$ 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为J,J独立地为由下述式(8)所示的1价的基团,在J中具有2个以上的W。

[0137] [化20]



[0139] [式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳原子数2~15的2价烃基,M独立地为由下述式(9)所示的1价的基团,

[0140] [化21]



[0142] (式中,Y、S和W与上述相同,f为1~3的整数。)

[0143] e为1或2。]

[0144] 首先,对于由下述式(1)所示的含有氟聚醚基的聚合物进行说明。

[0145] [化22]

[0146] $A^1\text{-Rf-D}$ (1)

[0147] 在上述式(1)中,Rf为由 $\text{-C}_d\text{F}_{2d}\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-C}_d\text{F}_{2d}\text{-}$ 所示的2价的含有聚氟代氧亚烷基结构(全氟聚醚结构)的基团,d对于每个单元独立地为0~5的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1。p、q、r、s、t和u各自独立地为0~150的整数,优选为0~100的整数,更优选为0~60的整数,p、q、r、s、t和u之和为1~250的整数,优选为3~140的整数,更优选为7~70的整数。这些各单元可为直链状也可为支链状。应予说明,在带有p、q、r、s、t和u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0148] 作为Rf的2价的含有聚氟代氧亚烷基结构的基团,具体地,能够由下述结构表示。

[0149] [化23]

[0150] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0151] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0152] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_{p'}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0153] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q'}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_{s'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0154] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_{p'}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q'}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0155] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q'}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_{s'}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_{u'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0156] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_{p'}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q'}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r'}(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_{t'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0157] $\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_{p'}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q'}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r'}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_{s'}(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_{t'}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_{u'}\text{-C}_{d'}\text{F}_{2d'}\text{-}$

[0158] (式中, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 各自独立地为1~150的整数, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 的合计为12~250,这些各单元可为直链状也可为支链状。另外,在带有 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。 d' 对于每个单元独立地为0~5的整数。这些各单元可为直链状也可为支链状。)

[0159] 上述式(1): $A^1\text{-Rf-D}$ 中, A^1 为末端为 $\text{CF}_3\text{-}$ 或 $\text{CF}_2\text{H-}$ 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为D(即,由后文所述的式(2): -Q-Z(W)_a 所示的1价的基团),作为末端为 $\text{CF}_3\text{-}$ 或 $\text{CF}_2\text{H-}$ 、可包

含氧原子的1价的含氟烷基,优选为碳原子数1~6的氟烷基,特别优选聚合物的末端成为 CF_3 -或 CF_2H -的基团。

[0160] 作为这样的A¹的末端为 CF_3 -或 CF_2H -、可包含氧原子的1价的含氟烷基,例如可列举出下述的基团。

[0161] [化24]

[0162] CF_2H - CF_3 - C_2F_5 - C_3F_7 - C_4F_9 -

[0163] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2$ - $\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2$ -

[0164] $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2$ -

[0165] 上述式(1):A¹-Rf-D中,D独立地为由下述式(2)所示的1价的基团。

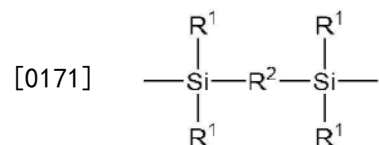
[0166] [化25]

[0167] $-\text{Q}-\text{Z}(\text{W})_\alpha$ (2)

[0168] 在上述式(2)中,Q为单键或2价的有机基团,作为单键以外的Q,优选为可包含选自酰胺键(例如未取代酰胺键、N-甲基取代酰胺键、N-苯基取代酰胺键)、醚键、酯键、硫醚键、氨基甲酸酯键、硅氧烷键、三嗪键、二有机亚甲硅烷基(例如二甲基亚甲硅烷基等二烷基亚甲硅烷基)、硅亚芳基键(例如硅亚苯基键)和硅亚烷基键(例如硅亚乙基键)中的1种以上的键的碳原子数1~15、优选碳原子数2~15的未取代或取代的2价烃基,优选为可包含上述键的未取代或氟取代的碳原子数1~12、优选碳原子数2~12的2价烃基。

[0169] 在此,作为硅亚烷基键、硅亚芳基键,能够例示下述所示的键。

[0170] [化26]



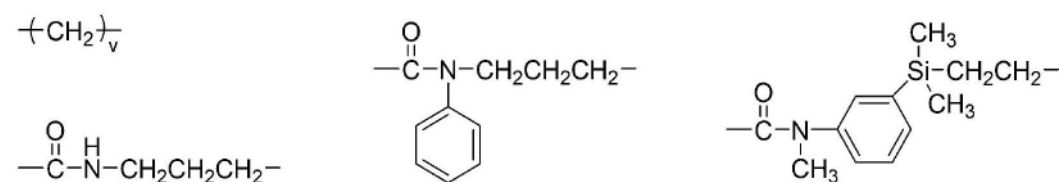
[0172] (式中,R¹为甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数1~8、更优选碳原子数1~4的烷基、苯基等碳原子数6~10的芳基,R¹可相同也可不同。R²为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)等碳原子数1~4的亚烷基、亚苯基等碳原子数6~10的亚芳基。)

[0173] 作为这样的单键以外的Q,例如可列举出下述的基团。应予说明,在下述的结构中,优选左侧的键合端与Rf键合,右侧的键合端与Z键合。

[0174] [化27]

[0175] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0176] $-\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$



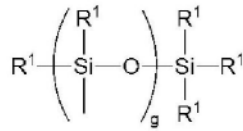
[0177] (式中,v为2~4的整数。)

[0178] 在上述式(2): $-\text{Q}-\text{Z}(\text{W})_\alpha$ 中,Z为3~8价的基团,优选为选自硅原子、氮原子和具有硅氧烷键的3~8价的有机聚硅氧烷残基、优选硅原子数3~13个、更优选硅原子数3~5个的

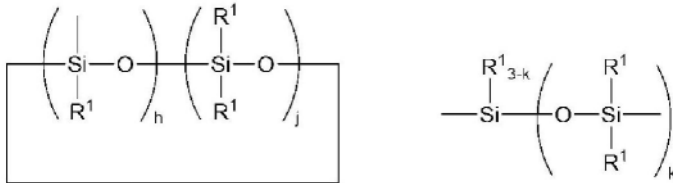
直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷残基中的3~8价、优选3或4价的基团。另外,可包含2个硅原子用亚乙基等亚烷基键合而成的硅亚乙基结构等硅亚烷基结构,即 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$ (上述式中, n 为2~6的整数,优选为2~4的整数。)

[0179] 另外,作为具有硅氧烷键的3~8价的有机聚硅氧烷残基,能够例示下述所示的基团。

[0180] [化28]

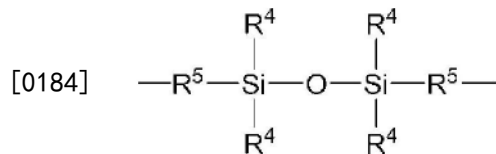


[0181]



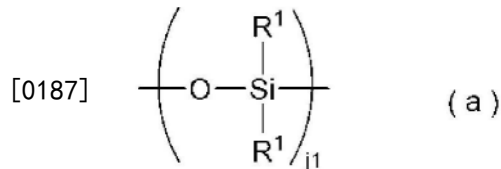
[0182] (式中, R^1 与上述相同。 g 为3~12的整数,优选为3或4, h 为3~8的整数,优选为3或4, j 为0~8的整数,优选为0或1, $h+j$ 为3~13的整数,优选为3~5的整数, k 为2或3。)

[0183] [化29]



[0185] [式中, R^4 独立地为 R^1 或由下述式(a)表示的基团,

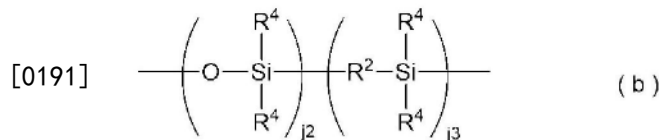
[0186] [化30]



[0188] (式中, R^1 与上述相同, j_1 为1~6的整数,优选为1,左侧的键合端与Si键合。)

[0189] R^5 独立地为单键或由下述式(b)表示的基团,

[0190] [化31]

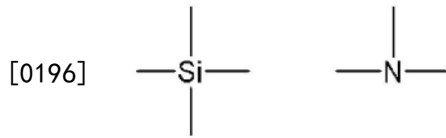


[0192] (式中, R^2 、 R^4 与上述相同, j_2 为0~6的整数,优选为0~3的整数, j_3 为0~6的整数,优选为0~2的整数,括弧内所示的各重复单元可无规地键合。左侧的键合端与Si键合。)

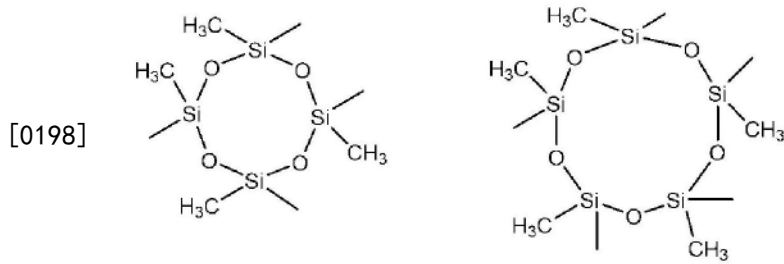
[0193] R^4 的至少1个为式(a)。

[0194] 作为这样的Z,可列举出下述所示的基团。

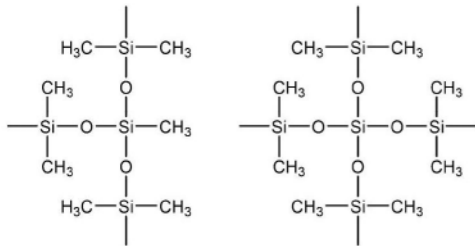
[0195] [化32]



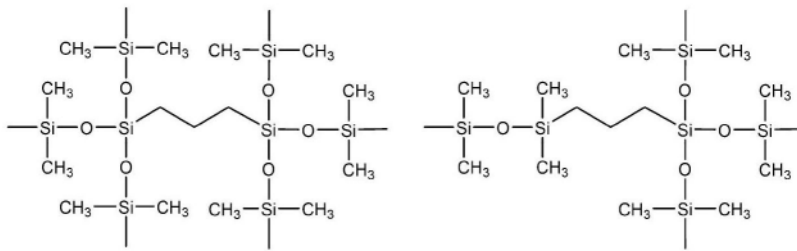
[0197] [化33]



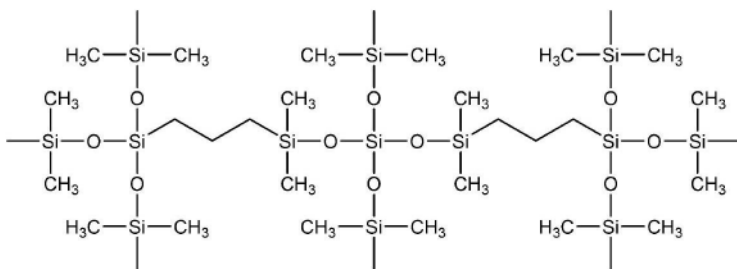
[0199] [化34]



[0200]

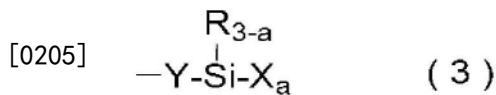


[0201] [化35]



[0203] 上述式(2) : -Q-Z(W)_a 中, W独立地为由下述式(3)所示的1价的含有水解性甲硅烷基的基团。

[0204] [化36]



[0206] (式中,R、X、a与上述相同,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的2价烃基。)

[0207] 在上述式(3)中,R、X、a与上述式(11)的R、X、a相同,能够例示与上述式(11)的R、X、a同样的内容。

[0208] 在上述式(3)中,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的、优选碳原子数1~20的2价烃基,作为可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的2价烃基,为选自碳原子数1~10的亚烷基、包含氟原子的碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基(亚烷基-亚芳基)、亚烷基相互经由硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的2价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的支链状或环状的2价的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数2~10的亚烷基的2价的基团中的基团。

[0209] 作为单键以外的Y,具体地,能够例示下述所示的基团。

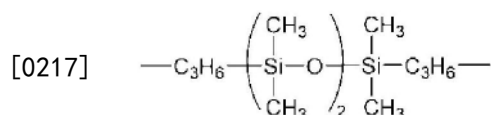
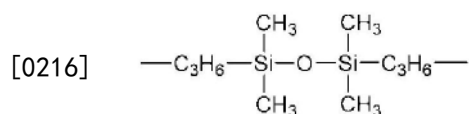
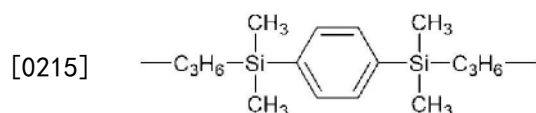
[0210] [化37]

[0211] $-\text{CH}_2-$

[0212] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CF}_2\text{CHF}-$

[0213] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}-$

[0214] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$



[0218] 作为上述式(3)中的基团,可列举出下述所示的基团。

[0219] [化38]

[0220] $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0221] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

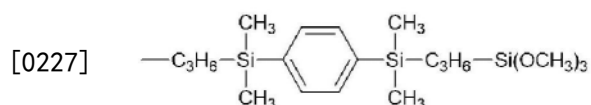
[0222] $-\text{CF}_2\text{CHF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

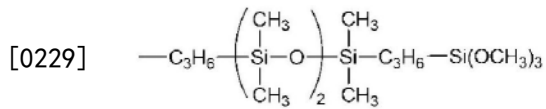
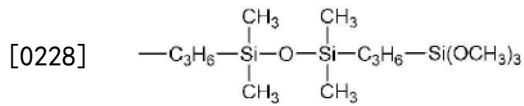
[0223] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0224] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0225] $-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0226]

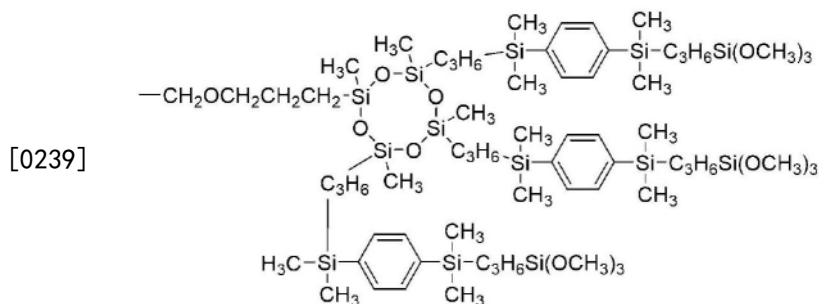
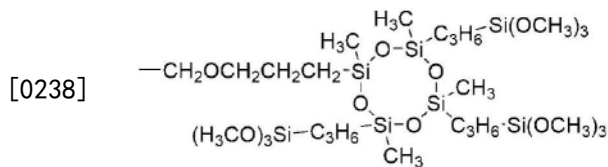
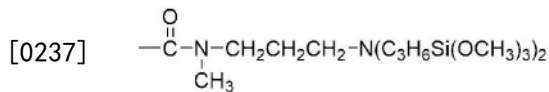
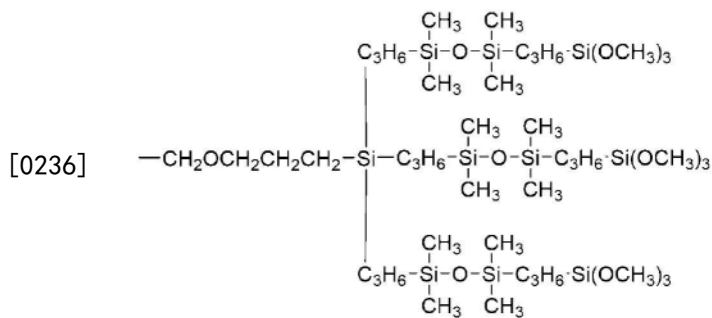
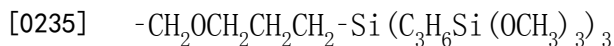
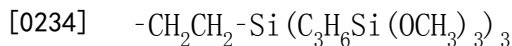
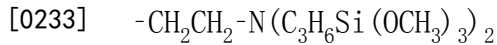




[0230] 在上述式(2) : -Q-Z(W)_α 中,表示W的数的α为2~7的整数。

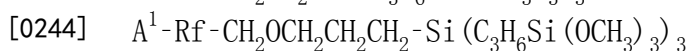
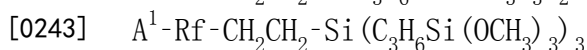
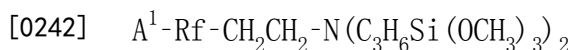
[0231] 作为上述式(2)中的基团:-Q-Z(W)_α (即,式(1)的D),可列举出下述所示的基团。

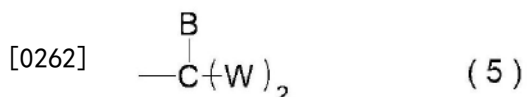
[0232] [化39]



[0240] 作为由上述式(1)所示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

[0241] [化40]

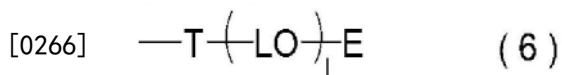




[0263] 在上述式(5)中,W与上述相同,能够例示与上述式(2)的W中例示的基团相同的基团。

[0264] 在上述式(5) : -C(B)(W)₂中,B为氢原子或-OS,S为氢原子、碳原子数1~10的1价烃基、或由下述式(6)所示的1价的基团。

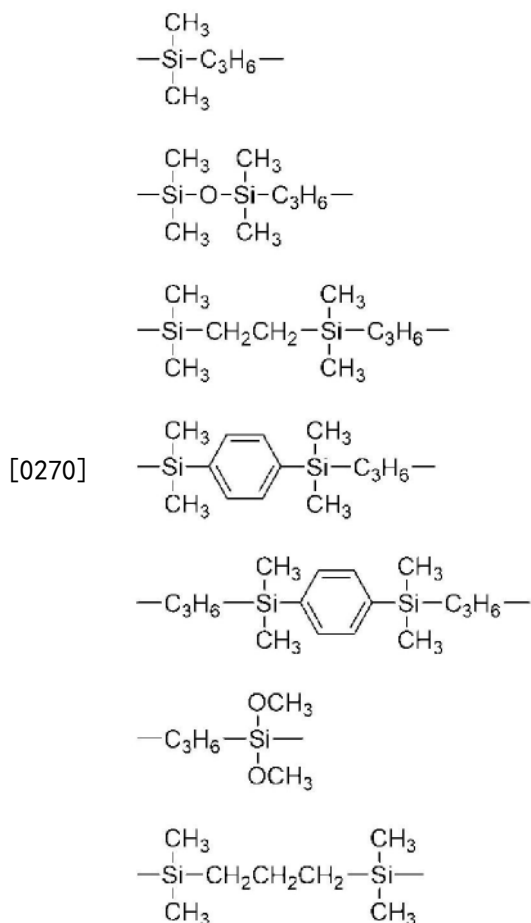
[0265] [化44]



[0267] 在此,作为S的碳原子数1~10的1价烃基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基等烷基、乙烯基、烯丙基等烯基、苯基、甲苯基等芳基、苄基、苯基乙基等芳烷基等,优选碳原子数1~3的烷基、苯基。

[0268] 在上述式(6) : -T-(LO)₁-E中,T为单键或2价的基团,优选为单键、或可包含选自硅原子、硅氧烷键、硅亚烷基键(例如硅亚乙基键、硅亚丙基键)、硅亚芳基键(例如硅亚苯基键)和二有机亚甲硅烷基(例如二甲基亚甲硅烷基等二烷基亚甲硅烷基、二甲氧基亚甲硅烷基等二烷氧基亚甲硅烷基)中的1种以上的键的碳原子数2~20的2价烃基、2价的硅氧烷键、硅亚烷基或二有机亚甲硅烷基,作为单键以外的T,具体地,能够例示下述所示的基团。应予说明,在下述的结构中,优选右侧的键合端与L或E键合。

[0269] [化45]



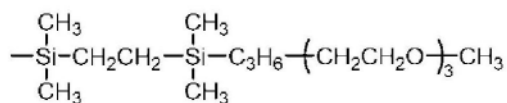
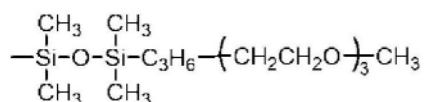
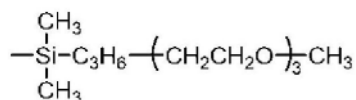
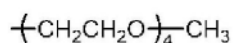
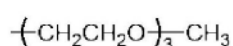
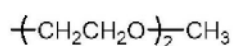
[0271] 在上述式(6) : -T- (LO)₁-E中,L独立地为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基)等亚烷基等碳原子数1~4的2价烃基,对于每个(LO)单元,碳原子数可相同,也可不同。

[0272] 在上述式(6) : -T- (LO)₁-E中,1为0~20的整数,优选为0~10的整数,更优选为0~6的整数。应予说明,在具有(LO)的情况下,1优选为1以上,特别优选为2以上。

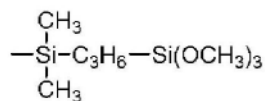
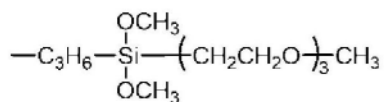
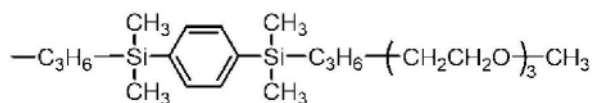
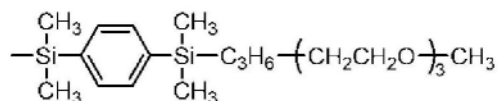
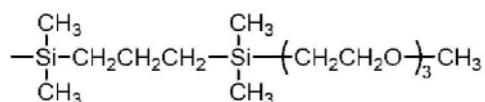
[0273] 在上述式(6) : -T- (LO)₁-E中,E为甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数1~4的烷基、苯基等碳原子数1~6的1价烃基、或W,W与上述相同,能够例示与上述式(2)的W中例示的基团相同的基团。

[0274] 作为由上述式(6) : -T- (LO)₁-E所示的1价的基团,可列举出下述所示的基团。

[0275] [化46]



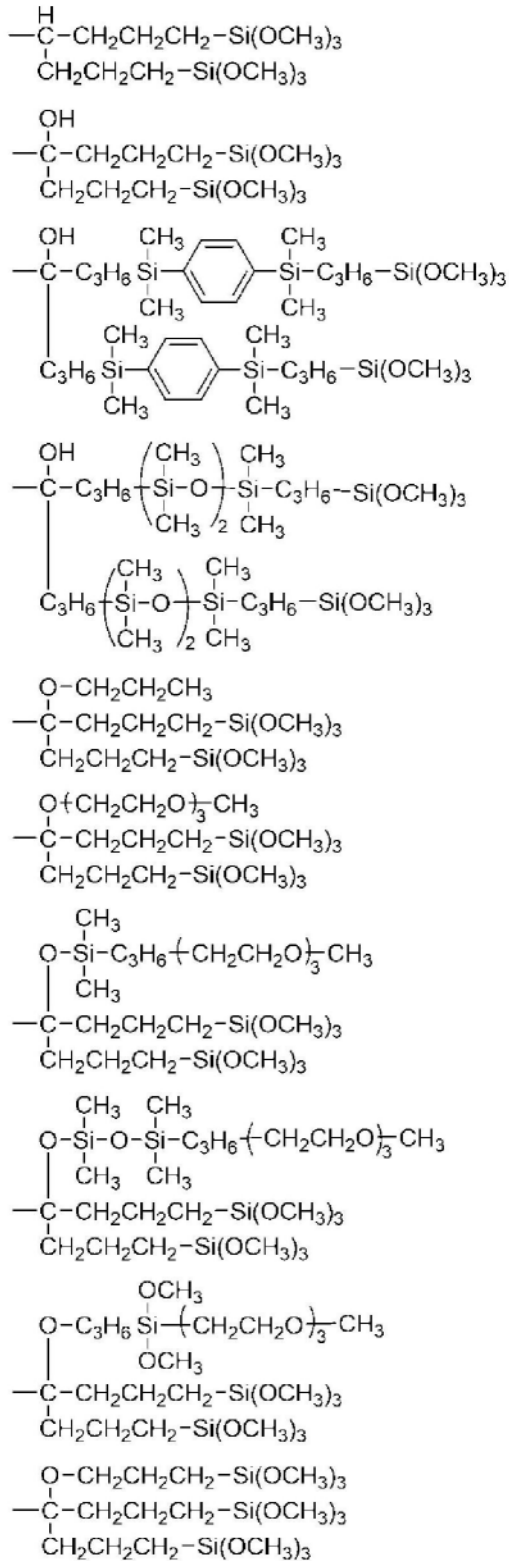
[0276]



[0277] -C₃H₆-Si(OCH₃)₃

[0278] 作为由上述式(5) : -C(B)(W)₂所示的1价的基团(即,式(4)的G),可列举出下述所示的基团。

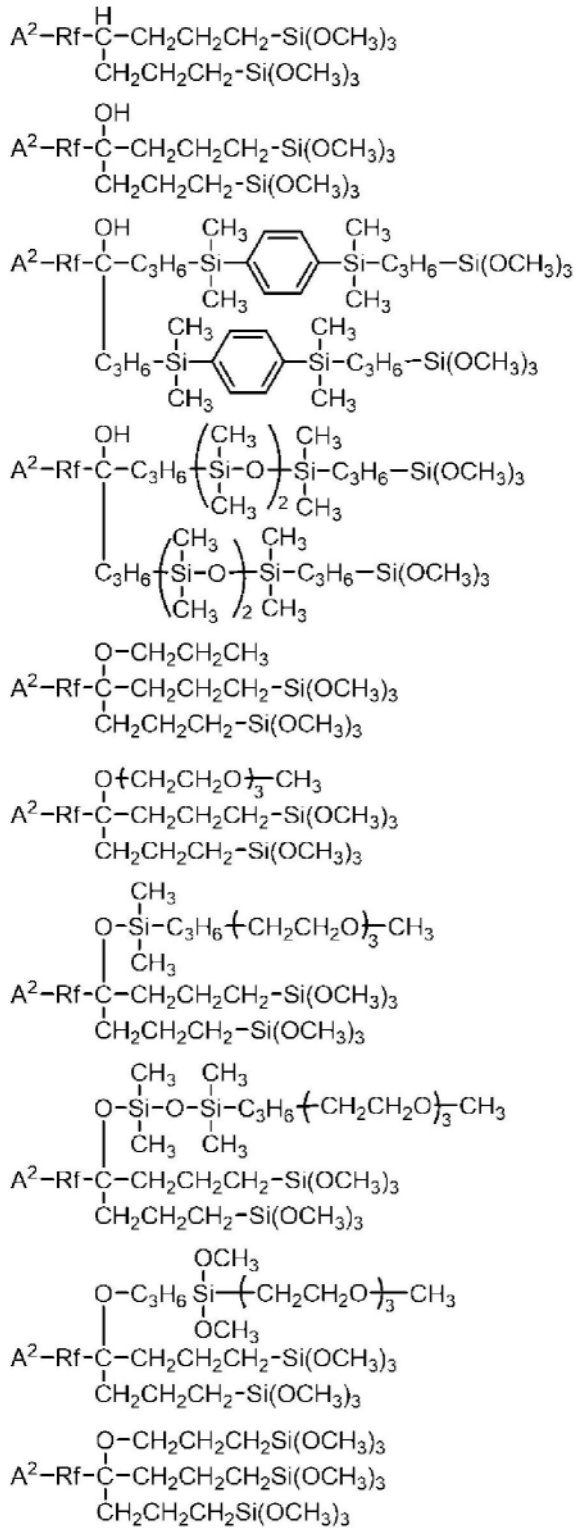
[0279] [化47]



[0280]

[0281] 作为由上述式(4)所示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

[0282] [化48]



[0284] (式中, A²、Rf 与上述相同。)

[0285] 其次, 对由下述式 (7) 所示的含有氟聚醚基的聚合物进行说明。

[0286] [化49]

[0287] A³-Rf-J (7)

[0288] 上述式 (7) 中, Rf 与上述相同, 能够例示与上述式 (1) 的 Rf 中例示的基团相同的基团。

[0289] 在上述式(7): A^3-Rf-J 中, A^3 为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烷基、或为J(即,由后文所述的式(8): $-V-C(=O)N(S)_{2-e}(M)_e$ 所示的1价的基团),作为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烷基,优选为碳原子数1~6的氟烷基,特别优选聚合物的末端成为 CF_3- 或 CF_2H- 的基团。

[0290] 作为这样的 A^3 的末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的1价的含氟烷基,例如可列举出下述的基团。

[0291] [化50]

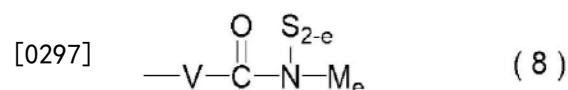
[0292] CF_2H- CF_3- C_2F_5- C_3F_7- C_4F_9-

[0293] $C_3F_7OCFHCF_2OCH_2-$ $CF_3OCFHCF_2OCH_2-$

[0294] $CF_3OC_3F_6OCFHCF_2OCH_2-$

[0295] 在上述式(7): A^2-Rf-J 中,J独立地为由下述式(8)所示的1价的基团,在J中具有2个以上的W。

[0296] [化51]



[0298] 在上述式(8)中,S与上述相同,能够例示与上述的S中例示的基团相同的基团。

[0299] 在上述式(8)中,V为单键或可具有醚键的碳原子数2~15的2价烃基,作为单键以外的V,具体地,能够例示下述所示的基团。应予说明,在下述的结构中,优选右侧的键合端与碳原子($-C(=O)-$)键合。

[0300] [化52]

[0301] $--CH_2OCH_2-$

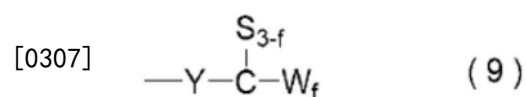
[0302] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0303] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$

[0304] 在上述式(8)中,e为1或2,优选为1。

[0305] 在上述式(8)中,M独立地为由下述式(9)所示的1价的基团。

[0306] [化53]



[0308] 在上述式(9)中,Y、S、W与上述相同,能够例示分别与上述式(3)的Y、上述的S、上述式(2)的W中例示的基团相同的基团。

[0309] 在上述式(9)中,f为1~3的整数。

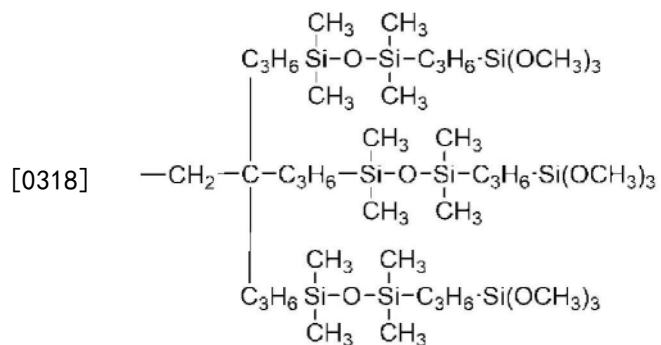
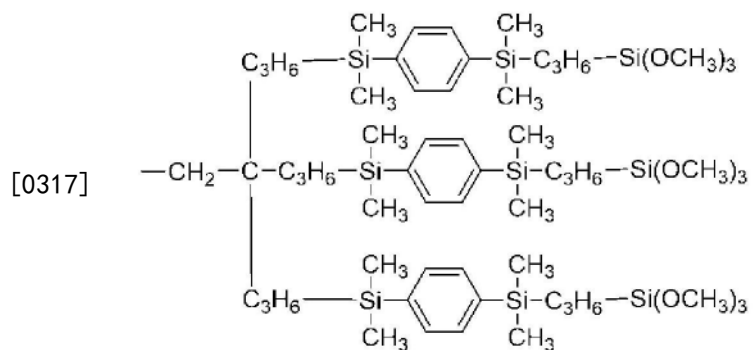
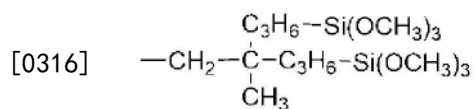
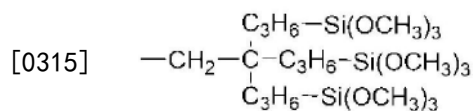
[0310] 作为由上述式(9): $-Y-C(S)_{3-f}(W)_f$ 所示的1价的基团(即,式(8)的M),可列举出下述所示的基团。

[0311] [化54]

[0312] $-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$

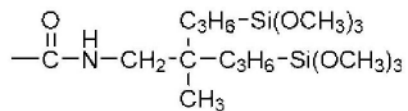
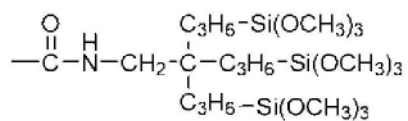
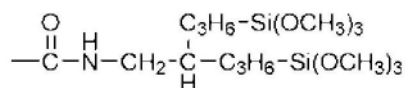
[0313] $-C_7H_{14}-Si(OCH_3)_3$

[0314] $\begin{array}{c} C_3H_6-Si(OCH_3)_3 \\ | \\ -CH_2-C-H \\ | \\ H \end{array} -C_3H_6-Si(OCH_3)_3$

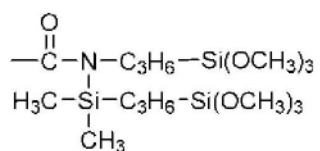
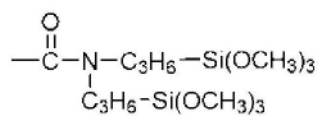
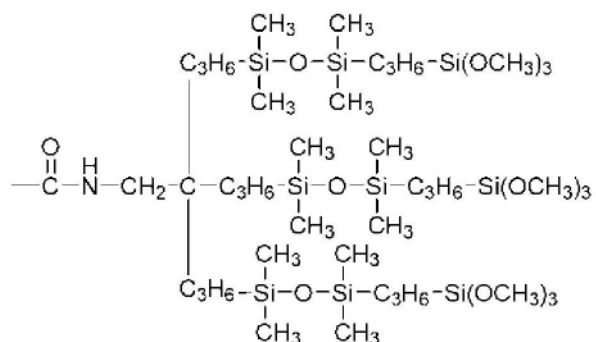
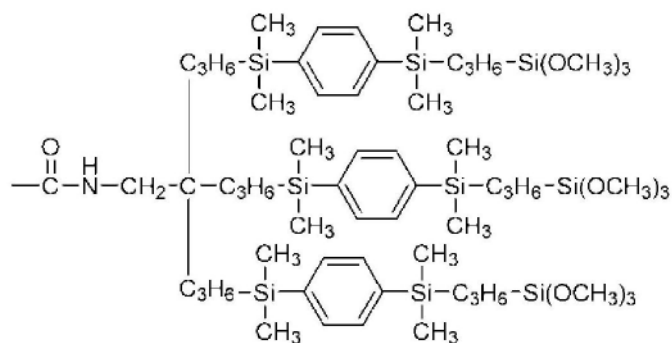


[0319] 作为由上述式(8) $-\text{V}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{S})_{2-e}(\text{M})_e$ 所示的1价的基团,可列举出下述所示的基团。

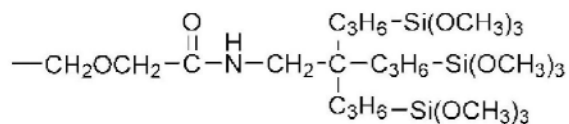
[0320] [化55]



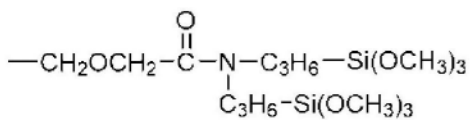
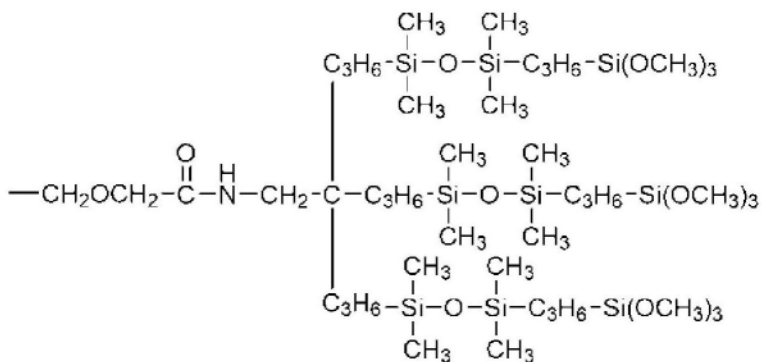
[0321]



[0322] [化56]

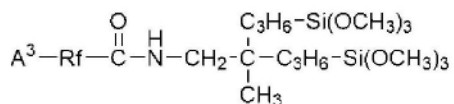
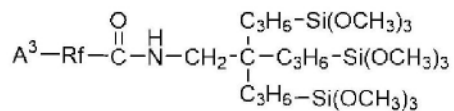
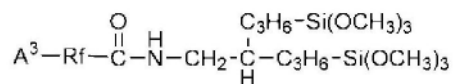


[0323]

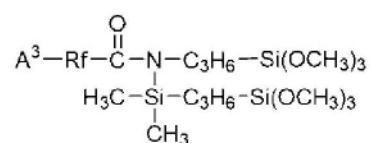
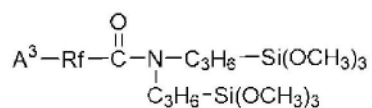
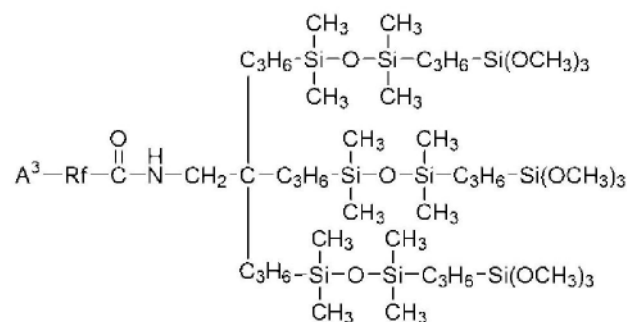
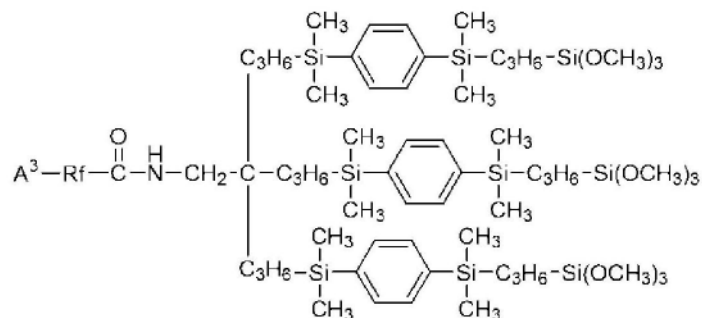


[0324] 作为由上述式(7)所示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

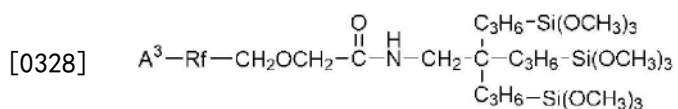
[0325] [化57]

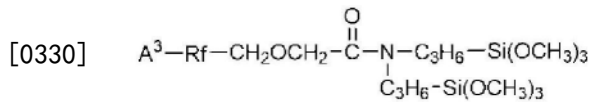
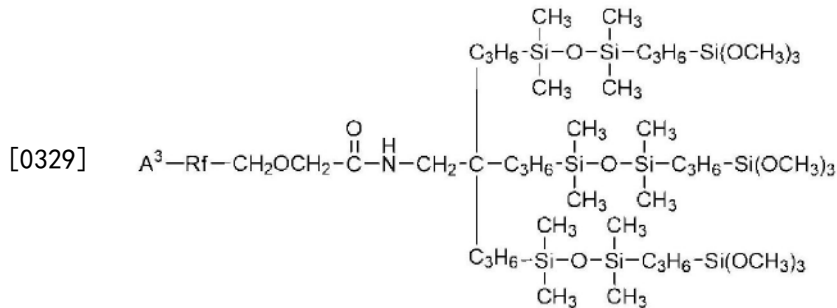


[0326]



[0327] [化58]

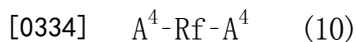




[0331] (式中, A^3 、Rf与上述相同。)

[0332] 在本发明的物品中,用于形成拒水拒油表面层的、包含具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的表面处理剂可以是除了上述的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或该聚合物的部分水解缩合物以外还含有由下述式(10)所示的不含水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物(以下称为不含水解性甲硅烷基的聚合物)和/或其部分(水解)缩合物的混合物(即,含有氟聚醚基的聚合物组合物)。应予说明,在本发明中,所谓“部分(水解)缩合物”,是指部分缩合物或部分水解缩合物。

[0333] [化59]



[0335] [式中, Rf与上述相同,能够例示与上述式(1)的Rf中例示的基团相同的基团。 A^4 独立地为末端为 CF_3 -或 CF_2H -、可包含氧原子的1价的含氟烷基、 $-OR^3$ 、 $-COOR^3$ 或 $-PO(OR^3)_2$ (R^3 为氢原子或碳原子数1~10的1价烷基。)]

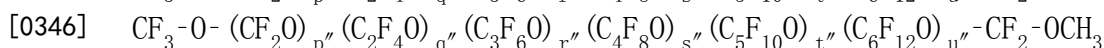
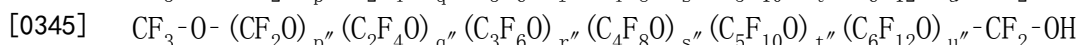
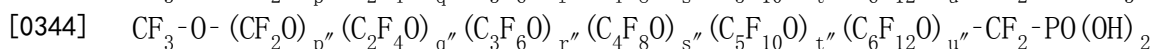
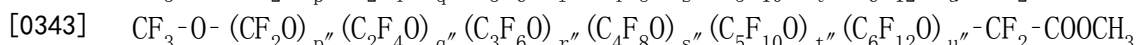
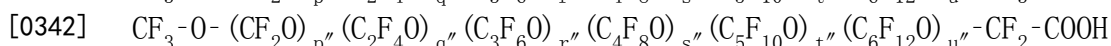
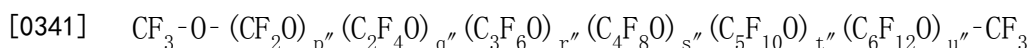
[0336] 在上述式(10)中, A^4 独立地为末端为 CF_3 -或 CF_2H -、可包含氧原子的1价的含氟烷基、 $-OR^3$ 、 $-COOR^3$ 或 $-PO(OR^3)_2$, 作为末端为 CF_3 -或 CF_2H -、可包含氧原子的1价的含氟烷基,能够例示与作为 A^1 的末端为 CF_3 -或 CF_2H -、可包含氧原子的1价的含氟烷基例示的基团相同的基团。

[0337] 在此, R^3 为氢原子或碳原子数1~10的1价烷基,作为1价烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基等烷基、乙烯基、烯丙基等烯基、苯基、甲苯基等芳基、苄基、苯基乙基等芳烷基等,作为 R^3 ,优选氢原子、碳原子数1~3的烷基、苯基。

[0338] 作为 A^4 的 $-OR^3$ 、 $-COOR^3$ 、 $-PO(OR^3)_2$,能够例示 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-COOC_2H_5$ 。

[0339] 作为由上述式(10)所示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

[0340] [化60]



[0347] $\text{HOOC-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{O)}_p\text{-(C}_2\text{F}_4\text{O)}_q\text{-(C}_3\text{F}_6\text{O)}_r\text{-(C}_4\text{F}_8\text{O)}_s\text{-(C}_5\text{F}_{10}\text{O)}_t\text{-(C}_6\text{F}_{12}\text{O)}_u\text{-CF}_2\text{-COOH}$

[0348] $\text{HO-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{O)}_p\text{-(C}_2\text{F}_4\text{O)}_q\text{-(C}_3\text{F}_6\text{O)}_r\text{-(C}_4\text{F}_8\text{O)}_s\text{-(C}_5\text{F}_{10}\text{O)}_t\text{-(C}_6\text{F}_{12}\text{O)}_u\text{-CF}_2\text{-OH}$

[0349] (式中,p”、q”、r”、s”、t”和u”各自独立地为0~150的整数,p”、q”、r”、s”、t”和u”的合计为12~250,这些各单元可为直链状也可为支链状。另外,在带有p”、q”、r”、s”、t”和u”的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0350] 在本发明的物品中,用于拒水拒油表面层的形成的表面处理剂含有由上述式(1)、(4)或(7)所示的在分子链单末端具有至少2个水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或该聚合物的部分水解缩合物(单末端型聚合物)的至少1种、或由上述式(1)、(4)或(7)所示的在分子链两末端分别具有至少2个水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或该聚合物的部分水解缩合物(两末端型聚合物)的至少1种,或者含有包含该单末端型聚合物的至少1种和该两末端型聚合物的至少1种的混合物,或者包含在这些的任一者中还含有上述不含水解性甲硅烷基的聚合物的混合物(含有氟聚醚基的聚合物组合物)。

[0351] 在表面处理剂中所含的含有氟聚醚基的聚合物混合物(含有氟聚醚基的聚合物组合物)中,对单末端型聚合物和/或两末端型聚合物与不含水解性甲硅烷基的聚合物的混合比率并无特别限制,通常,相对于由单末端型聚合物和/或两末端型聚合物与不含水解性甲硅烷基的聚合物构成的含有氟聚醚基的聚合物组合物整体,优选不含水解性甲硅烷基的聚合物为0.01~30摩尔%、特别是0.1~10摩尔%的比率。

[0352] 在表面处理剂中,优选上述具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物、或者含有氟聚醚基的聚合物组合物的数均分子量为1000~20000的范围。更优选地,该数均分子量为2000~10000,特别优选为3000~8000。应予说明,该数均分子量能够由 $^{19}\text{F-NMR}$ 分析的特性峰强度比率算出。

[0353] 为上述数均分子量的范围的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物、或者含有氟聚醚基的聚合物组合物能够通过对上述具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物、或者含有氟聚醚基的聚合物组合物进行精馏或分子蒸馏而得到。

[0354] 另外,为上述数均分子量的范围的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物、或者含有氟聚醚基的聚合物组合物也能够通过使合成含有氟聚醚基的聚合物时使用的氟化合物预先成为为上述的数均分子量的化合物而制备。

[0355] 在表面处理剂中,根据需要,可添加水解缩合催化剂,例如有机锡化合物(二丁基二甲氧基锡、二月桂酸二丁基锡等)、有机钛化合物(钛酸四正丁酯等)、有机酸(乙酸、甲磺酸、氟改性羧酸等)、无机酸(盐酸、硫酸等)。这些中,特别优选乙酸、钛酸四正丁酯、二月桂酸二丁基锡、氟改性羧酸等。添加量为催化剂量,通常,相对于具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物100质量份,为0.01~5质量份,特别是0.1~1质量份。

[0356] 另外,表面处理剂可包含溶剂。溶剂优选地可为氟改性脂肪族烃系溶剂(全氟庚烷、全氟辛烷等)、氟改性烯烃系溶剂(甲氧基全氟庚烯等)、氟改性芳族烃系溶剂(间二氟甲苯、三氟甲苯、1,3-三氟甲基苯等)、氟改性醚系溶剂(甲基全氟丁基醚、乙基全氟丁基醚、全氟(2-丁基四氢呋喃)等)、氟改性烷基胺系溶剂(全氟三丁胺、全氟三戊胺等)、烃系溶剂(石油精、矿油精、甲苯、二甲苯等)、酮系溶剂(丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)。其中,在溶

解性、润湿性等方面,优选氟改性的溶剂(称为氟系溶剂),特别优选1,3-三氟甲基苯、间二氟甲基苯、全氟(2-丁基四氢呋喃)、全氟三丁胺和乙基全氟丁基醚。

[0357] 上述溶剂可将其2种以上混合,优选将具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物、或者含有氟聚醚基的聚合物组合物均匀地溶解。应予说明,溶解于溶剂的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的最佳浓度可根据表面处理剂的使用方法适当地选择,并无限制。通常以成为0.01~30质量%,优选成为0.02~25质量%,更优选成为0.05~20质量%的方式使其溶解。

[0358] 就使用了表面处理剂的拒水拒油表面层的形成而言,能够使用刷涂、浸涂(浸渍)、喷射、蒸镀处理(物理气相沉积(PVD)法)等公知的方法。这些中,优选采用物理气相沉积(PVD)法、喷射法或浸渍法形成。物理气相沉积(PVD)法的蒸镀处理时的加热方法可以是电阻加热方式,也可以是电子束加热方式,并无特别限定。

[0359] 优选在拒水拒油表面层的形成后进行固化处理。所谓固化处理,是在20~200℃的温度、95%以下的相对湿度的环境下暴露0.5小时以上,根据拒水拒油表面层的形成方法适当设定条件。例如,在直接涂布(刷涂、浸涂、喷射等)的情况下,优选在60~150℃、85%以下的相对湿度下进行30分钟~24小时,在蒸镀涂布的情况下,优选在25~150℃、85%以下的相对湿度下进行30分钟~24小时。

[0360] 拒水拒油表面层的膜厚通常为0.1~100nm,优选1~20nm。拒水拒油表面层的膜厚能够采用上述的XRR、椭圆偏振光谱法测定。

[0361] 实施例

[0362] 以下示出实施例和比较例,对本发明更详细地说明,但本发明并不受下述实施例限定。应予说明,在下述的例示中,数均分子量为由¹⁹F-NMR分析的特性峰强度比率算出的值。

[0363] [比较例1]

[0364] [塑料基材的清洗]

[0365] 将有机硅硬涂聚碳酸酯(HC/PC)板(100mm×50mm×3mm(厚))(Sabic制造的LEXAN MARGARD)使用餐具用中性洗剂和丙烯酸系海绵清洗。然后,用离子交换水充分地进行漂洗,采用压缩空气将塑料基材的水分吹走,使其干燥。

[0366] [塑料基材的等离子体清洗]

[0367] 将进行了上述的清洗的HC/PC基材表面采用氧氩混合等离子体处理。以下示出处理条件。

[0368] 处理装置:PDC510(Yamato科学制造)

[0369] 氧气流量:10sccm(Standard Cubic CentiMeters)

[0370] 氩气流量:100sccm

[0371] 处理压力:60Pa

[0372] rf供给电力:250W

[0373] 处理时间:30秒

[0374] [采用使用有OH自由基的CVD法的氧化硅基层的形成]

[0375] 使用日本专利第6569831号公报(专利文献14)所示的CVD法,将氧化硅基层形成于上述HC/PC基材。采用以下的处理条件,形成膜厚5nm、膜密度为2.0g/cm³的氧化硅基层

层。

[0376] 前体物质:四乙氧基硅烷

[0377] 基材温度:30℃

[0378] 处理气体(流量):臭氧气体(150sccm)

[0379] 乙烯气体(50sccm)

[0380] 四乙氧基硅烷(1sccm)

[0381] 氮气(15sccm)

[0382] 上述的氧化硅基底层的膜厚和膜密度通过X射线反射率测定得到。即,对于测定得到的曲线,进行模拟拟合,求出膜厚、密度。

[0383] 以下示出测定条件。

[0384] 测定装置:SmartLab(Rigaku制造)

[0385] X射线源:旋转对阴极(Cu)、输出45kV,200mA

[0386] 入射光学系统:Ge(111)非对称光束压缩结晶(asymmetric beam compression crystal)

[0387] 受光侧太阳能狭缝(solar slit):5.0°

[0388] 狭缝:入射侧IS=0.05mm

[0389] 受光侧RS1=0.1mm、RS2=0.1mm

[0390] 扫描条件:扫描轴 $2\theta/\omega$

[0391] 扫描速度0.2°/分钟

[0392] 步进宽度0.002°

[0393] [采用物理气相沉积(PVD)的拒水拒油表面层的形成]

[0394] 在电阻加热型真空蒸镀装置(VTR-350M、ULVAC机工制造)设置上述的带有氧化硅基底层的HC/PC基材,在电阻加热部滴加下述的表面处理剂5 μ L,减压。减压至容器内压力成为 3×10^{-3} Pa以下后,开始电阻加热。以设置在与电阻加热部相距约20cm的位置的水晶振子膜厚计中的最大蒸发速度成为1.0nm/秒的方式调节投入电阻加热的电力。减少至水晶振子膜厚计中的蒸发速度为0.1nm/秒后继续电阻加热100秒。为了装置冷却,待机5分钟后,进行大气开放,得到涂布有含有氟聚醚基的聚合物的HC/PC基材。

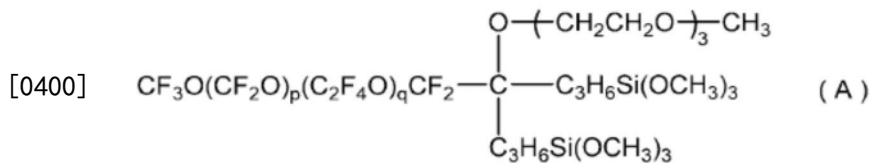
[0395] 将上述的涂布有含有氟聚醚基的聚合物的HC/PC基材在25℃、相对湿度50%的环境下放置24小时,使拒水拒油表面层固化而定影,得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的膜厚10nm的拒水拒油表面层的HC/PC基材。

[0396] 就上述的拒水拒油表面层的膜厚而言,采用荧光X射线测定装置((株)Rigaku制造、商品名:荧光X射线测量装置Primini)对来自氟元素的荧光X射线强度定量,使用校准线算出。

[0397] [表面处理剂的制备]

[0398] 将由下述式表示的化合物(A)(数均分子量4000)溶解于氟系溶剂(3M公司制造的NOVEC HFE-7200)以使浓度成为20质量%,制成表面处理剂。

[0399] [化61]



[0401] (p/q=1.0、p+q=46)

[0402] [实施例1]

[0403] 除了调节成膜时间以使氧化硅基层的膜厚成为100nm以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0404] [实施例2]

[0405] 除了调节成膜时间以使氧化硅基层的膜厚成为200nm以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0406] [实施例3]

[0407] 除了将氧化硅基层的形成条件改变为以下条件,使氧化硅基层的膜厚为200nm、膜密度为2.2g/cm³以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0408] 前体物质:六甲基二硅氮烷

[0409] 基材温度:150℃

[0410] 处理气体(流量):臭氧气体(200sccm)

[0411] 乙烯气体(20sccm)

[0412] 六甲基二硅氮烷(5sccm)

[0413] 氮气(15sccm)

[0414] [比较例2]

[0415] 除了采用以下的方法形成氧化硅基层以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0416] [采用二氧化硅纳米粒子的氧化硅基层的形成]

[0417] 在进行了与比较例1同样的清洗和等离子体清洗的HC/PC基材将二氧化硅纳米粒子的水分散液浸渍涂布,形成膜厚4nm、膜密度2.0g/cm³的氧化硅基层。以下示出形成条件。

[0418] 二氧化硅纳米粒子平均粒径:2nm

[0419] 二氧化硅纳米粒子浓度:0.1质量%

[0420] 浸渍时间:30秒

[0421] 提拉速度:3.0mm/秒

[0422] 干燥条件:150℃、30分钟

[0423] [比较例3]

[0424] 除了采用以下的浸渍条件使氧化硅基层的膜厚为10nm以外,采用与比较例2同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0425] 二氧化硅纳米粒子平均粒径:2nm

[0426] 二氧化硅纳米粒子浓度:0.1质量%

[0427] 浸渍时间:30秒

- [0428] 提拉速度:0.5mm/秒
- [0429] 干燥条件:150℃、30分钟
- [0430] [比较例4]
- [0431] 除了采用以下的方法形成氧化硅基层以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0432] [使用有聚硅氮烷的氧化硅基层的形成]
- [0433] 对进行了与比较例1同样的清洗和等离子体清洗的HC/PC基材喷涂全氢聚硅氮烷溶液(AZ Electronic Materials公司制造的Aquamica NP-140-01),在25℃、相对湿度85%的大气气氛下放置24小时,使其固化,形成膜厚10nm、膜密度2.0g/cm³的氧化硅基层。
- [0434] [比较例5]
- [0435] 除了使氧化硅基层的固化条件为25℃、相对湿度40%的大气气氛下放置24小时以外,采用与比较例4同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0436] [实施例4]
- [0437] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例5同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0438] [比较例6]
- [0439] 除了使氧化硅基层的固化条件为25℃、相对湿度5%的大气气氛下放置24小时以外,采用与比较例4同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0440] [比较例7]
- [0441] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例6同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0442] [比较例8]
- [0443] 除了采用以下的方法形成氧化硅基层以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0444] [采用物理气相沉积(PVD)的氧化硅基层的形成]
- [0445] 在进行了与比较例1同样的清洗和等离子体清洗的HC/PC基材,对氧化硅进行电子束蒸镀,形成膜厚5nm、膜密度2.3g/cm³的氧化硅基层。以下示出形成条件。
- [0446] 蒸镀源:SiO₂颗粒(2mm)
- [0447] 到达压力:1×10⁻³Pa
- [0448] 沉积速率:1nm/秒
- [0449] [比较例9]
- [0450] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例8同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0451] [比较例10]
- [0452] 除了使氧化硅基层的膜厚为200nm以外,采用与比较例8同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。
- [0453] [比较例11]

[0454] 除了采用以下的方法形成氧化硅基层以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0455] [采用等离子体CVD法的氧化硅基层的形成]

[0456] 在进行了与比较例1同样的清洗和等离子体清洗的HC/PC基材,使用等离子体CVD法形成氧化硅基层。采用以下的处理条件形成膜厚10nm、膜密度为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的氧化硅基层。

[0457] 前体物质: SiH_4

[0458] 基材温度: 150°C

[0459] rf等离子体源供给电力:300W

[0460] 处理压力:150Pa

[0461] 处理气体(流量比): $\text{SiH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2=1:30:180$

[0462] [比较例12]

[0463] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例11同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

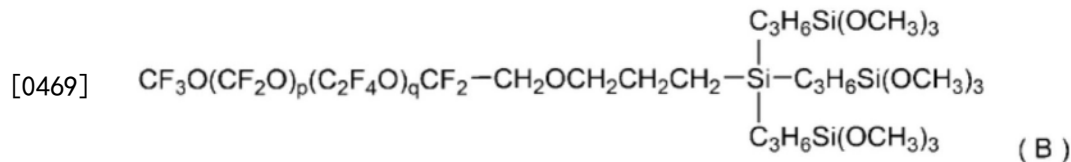
[0464] [比较例13]

[0465] 除了使氧化硅基层的膜厚为200nm以外,采用与比较例11同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0466] [比较例14]

[0467] 除了使用将由下述式表示的化合物(B)(数均分子量4000)溶解于氟系溶剂(3M公司制造的NOVEC HFE-7200)以使浓度成为20质量%而得到的表面处理剂以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0468] [化62]



[0470] ($p/q=1.0$ 、 $p+q=42$)

[0471] [实施例5]

[0472] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与实施例2同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0473] [实施例6]

[0474] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与实施例3同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0475] [实施例7]

[0476] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与实施例4同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0477] [比较例15]

[0478] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与比较例7同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0479] [比较例16]

[0504] 前体物质:六甲基二硅氮烷

[0505] 基材温度:150℃

[0506] 处理气体(流量):臭氧气体(200sccm)

[0507] 乙烯气体(20sccm)

[0508] 六甲基二硅氮烷(5sccm)

[0509] 氮气(15sccm)

[0510] [比较例21]

[0511] 除了采用以下的方法形成氧化硅基层以外,采用与比较例20同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0512] [使用有聚硅氮烷的氧化硅基层的形成]

[0513] 在进行了与比较例20同样的清洗和等离子体清洗的HC/PI基材,喷涂全氢聚硅氮烷溶液(AZ Electronic Materials公司制造的Aquamica NP-140-01),在25℃、相对湿度40%的大气气氛下放置24小时,使其固化,形成膜厚10nm、膜密度1.8g/cm³的氧化硅基层。

[0514] [实施例14]

[0515] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例21同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0516] [比较例22]

[0517] 除了使氧化硅基层的固化条件为在25℃、相对湿度5%的大气气氛下放置24小时以外,采用与比较例21同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0518] [比较例23]

[0519] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例22同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0520] [比较例24]

[0521] 除了采用以下的方法形成氧化硅基层以外,采用与比较例20同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0522] [采用物理气相沉积(PVD)的氧化硅基层的形成]

[0523] 在进行了与比较例20同样的清洗和等离子体清洗的HC/PI基材,对氧化硅进行电子束蒸镀,形成膜厚5nm、膜密度2.3g/cm³的氧化硅基层。以下示出形成条件。

[0524] 蒸镀源:SiO₂颗粒(2mm)

[0525] 到达压力:1×10⁻³Pa

[0526] 沉积速率:1nm/秒

[0527] [比较例25]

[0528] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例24同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0529] [比较例26]

[0530] 除了采用以下的方法形成氧化硅基层以外,采用与比较例20同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0531] [采用等离子体CVD法的氧化硅基层的形成]

[0532] 在进行了与比较例20同样的清洗和等离子体清洗的HC/PI基材,使用等离子体CVD法形成氧化硅基层。在以下的处理条件下,形成膜厚10nm、膜密度为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的氧化硅基层。

[0533] 前体物质: SiH_4

[0534] 基材温度: 150°C

[0535] rf等离子体源供给电力:300W

[0536] 处理压力:150Pa

[0537] 处理气体(流量比): $\text{SiH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2=1:30:180$

[0538] [比较例27]

[0539] 除了使氧化硅基层的膜厚为100nm以外,采用与比较例26同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0540] [比较例28]

[0541] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与比较例20同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0542] [实施例15]

[0543] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与实施例11同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0544] [实施例16]

[0545] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与实施例12同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0546] [实施例17]

[0547] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与实施例14同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0548] [比较例29]

[0549] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与比较例23同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0550] [比较例30]

[0551] 除了使用上述的化合物(B)的表面处理剂以外,采用与比较例25同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0552] [比较例31]

[0553] 除了使用上述的化合物(C)的表面处理剂以外,采用与比较例20同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0554] [实施例18]

[0555] 除了使用上述的化合物(C)的表面处理剂以外,采用与实施例11同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0556] [实施例19]

[0557] 除了使用上述的化合物(C)的表面处理剂以外,采用与实施例12同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0558] [实施例20]

[0559] 除了使用上述的化合物(C)的表面处理剂以外,采用与实施例14同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0560] [比较例32]

[0561] 除了使用上述的化合物(C)的表面处理剂以外,采用与比较例23同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0562] [比较例33]

[0563] 除了使用上述的化合物(C)的表面处理剂以外,采用与比较例25同样的步骤得到具有由含有氟聚醚基的聚合物形成的拒水拒油表面层的基材。

[0564] 初期拒水性的评价

[0565] 对于上述制造的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的基材,使用接触角计Drop Master(协和界面科学公司制造)测定拒水拒油表面层的对于水的接触角(拒水性)(液滴:2 μ l、温度:25 $^{\circ}$ C、相对湿度:40%)。将水接触角为112度以上记为 \odot (优),将水接触角为108度以上且不到112度记为 \circ (良),将水接触角为100度以上且不到108度记为 \triangle (可),将水接触角为不到100度记为 \times (不可),示于表1和表2。

[0566] 实施例、比较例都获得112度以上的初期的水接触角,显示良好的拒水性。

[0567] 滑动性的评价

[0568] 使用表面性测定机(TYPE14FW、新东科学制造),对于上述制造的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的基材测量动摩擦系数。摩擦材料为无纺布(BEMCOT M-3II、旭化成制造),载荷为100gf/cm²,摩擦速度为500mm/分钟。作为耐滑动性评价的指标,将动摩擦系数为不到0.05记为 \odot (优),将动摩擦系数为0.05以上且不到0.1记为 \circ (良),将动摩擦系数为0.1以上且不到0.2记为 \triangle (可),将动摩擦系数为0.2以上记为 \times (不可),示于表1和表2。试验环境条件为25 $^{\circ}$ C、相对湿度40%。

[0569] 实施例1~7、11~17、比较例1~16、20~30的动摩擦系数不到0.05,显示出良好的滑动性。

[0570] 磨损耐久性的评价

[0571] [采用无纺布的摩擦磨损试验]

[0572] 对于上述制造的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的HC/PC基材,使用往复磨损试验机(Type40、新东科学制造)、在以下的条件下试验。

[0573] 摩擦材料:无纺布(BEMCOT M-3II、旭化成制造)

[0574] 载荷:1kgf

[0575] 往复距离:40mm

[0576] 往复速度:每分钟60次往复

[0577] 总摩擦往复次数:3000次

[0578] 每摩擦往复500次测量摩擦磨损部分的水接触角。将保持水接触角100度以上的磨损往复次数作为无纺布磨损耐久次数,将无纺布磨损耐久次数为3000次以上记为 \odot (优),将2000次以上且不到3000次记为 \circ (良),将1000次以上且不到2000次记为 \triangle (可),将不到1000次记为 \times (不可),示于表1。试验环境条件为25 $^{\circ}$ C、相对湿度40%。

[0579] [采用橡皮擦的摩擦磨损试验]

[0580] 对于上述制造的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的HC/PI基材,使用往复磨损试验机(Type40、新东科学制造)、在以下的条件下试验。

[0581] 摩擦材料:橡皮擦(Minoan公司制造、6mm直径)

[0582] 载荷:1kgf

[0583] 往复距离:40mm

[0584] 往复速度:每分钟40次往复

[0585] 总摩擦往复次数:1000次

[0586] 每摩擦往复100次测量摩擦磨损部分的水接触角。将保持水接触角100度以上的磨损往复次数作为橡皮擦磨损耐久次数,将橡皮擦磨损耐久次数为1000次以上记为◎(优),将500次以上且不到1000次记为○(良),将200次以上且不到500次记为△(可),将不到200次记为×(不可),示于表2。试验环境条件为25℃、相对湿度40%。

[0587] [表1]

[0588]

	塑料 基材	氧化硅基层			拒水拒油表面层		初期 拒水性	滑动性	无纺布 磨损 耐久性
		形成方法	膜厚 (nm)	膜密度 (g/cm ³)	化合物	膜厚 (nm)			
比较例 1	HC/PC	CVD	5	2.0	(A)	10	◎	◎	×
实施例 1	HC/PC	CVD	100	2.0	(A)	10	◎	◎	○
实施例 2	HC/PC	CVD	200	2.0	(A)	9	◎	◎	◎
实施例 3	HC/PC	CVD	200	2.2	(A)	9	◎	◎	◎
比较例 2	HC/PC	二氧化硅 纳米粒子	4	2.0	(A)	10	◎	◎	×
比较例 3	HC/PC	二氧化硅 纳米粒子	10	2.0	(A)	10	◎	◎	×
比较例 4	HC/PC	聚硅氮烷	10	2.0	(A)	10	◎	◎	×
比较例 5	HC/PC	聚硅氮烷	10	1.8	(A)	8	◎	◎	×
实施例 4	HC/PC	聚硅氮烷	100	1.8	(A)	8	◎	◎	○
比较例 6	HC/PC	聚硅氮烷	10	1.7	(A)	9	◎	◎	×
比较例 7	HC/PC	聚硅氮烷	100	1.7	(A)	9	◎	◎	△
比较例 8	HC/PC	PVD	5	2.3	(A)	10	◎	◎	×
比较例 9	HC/PC	PVD	100	2.3	(A)	10	◎	◎	×
比较例 10	HC/PC	PVD	200	2.3	(A)	10	◎	◎	△
比较例 11	HC/PC	等离子体CVD	10	2.4	(A)	10	◎	◎	×
比较例 12	HC/PC	等离子体CVD	100	2.4	(A)	9	◎	◎	×
比较例 13	HC/PC	等离子体CVD	200	2.4	(A)	9	◎	◎	△
比较例 14	HC/PC	CVD	5	2.0	(B)	9	◎	◎	×
实施例 5	HC/PC	CVD	200	2.0	(B)	9	◎	◎	○
实施例 6	HC/PC	CVD	200	2.2	(B)	9	◎	◎	◎
实施例 7	HC/PC	聚硅氮烷	100	1.8	(B)	8	◎	◎	○
比较例 15	HC/PC	聚硅氮烷	100	1.7	(B)	8	◎	◎	△
比较例 16	HC/PC	PVD	200	2.3	(B)	8	◎	◎	×
比较例 17	HC/PC	CVD	5	2.0	(C)	10	◎	△	×
实施例 8	HC/PC	CVD	200	2.0	(C)	10	◎	△	◎
实施例 9	HC/PC	CVD	200	2.2	(C)	10	◎	△	◎
实施例 10	HC/PC	聚硅氮烷	100	1.8	(C)	8	◎	△	○
比较例 18	HC/PC	聚硅氮烷	100	1.7	(C)	8	◎	△	△
比较例 19	HC/PC	PVD	200	2.3	(C)	8	◎	△	△

[0589] [表2]

	塑料 基材	氧化硅基层			拒水拒油表面层		初期 拒水性	滑动性	橡皮擦 磨损 耐久性
		形成方法	膜厚 (nm)	膜密度 (g/cm ³)	化合物	膜厚 (nm)			
比较例20	HC/PI	CVD	5	2.0	(A)	10	◎	◎	×
实施例11	HC/PI	CVD	100	2.0	(A)	10	◎	◎	○
实施例12	HC/PI	CVD	200	2.0	(A)	9	◎	◎	◎
实施例13	HC/PI	CVD	200	2.2	(A)	9	◎	◎	◎
比较例21	HC/PI	聚硅氮烷	10	1.8	(A)	8	◎	◎	×
实施例14	HC/PI	聚硅氮烷	100	1.8	(A)	8	◎	◎	○
比较例22	HC/PI	聚硅氮烷	10	1.7	(A)	9	◎	◎	×
比较例23	HC/PI	聚硅氮烷	100	1.7	(A)	9	◎	◎	△
比较例24	HC/PI	PVD	5	2.3	(A)	10	◎	◎	×
比较例25	HC/PI	PVD	100	2.3	(A)	10	◎	◎	×
[0590] 比较例26	HC/PI	等离子体CVD	10	2.4	(A)	10	◎	◎	×
比较例27	HC/PI	等离子体CVD	100	2.4	(A)	10	◎	◎	×
比较例28	HC/PI	CVD	5	2.0	(B)	9	◎	◎	×
实施例15	HC/PI	CVD	100	2.0	(B)	9	◎	◎	○
实施例16	HC/PI	CVD	200	2.0	(B)	9	◎	◎	○
实施例17	HC/PI	聚硅氮烷	100	1.8	(B)	8	◎	◎	○
比较例29	HC/PI	聚硅氮烷	100	1.7	(B)	8	◎	◎	×
比较例30	HC/PI	PVD	100	2.3	(B)	8	◎	◎	×
比较例31	HC/PI	CVD	5	2.0	(C)	10	◎	△	×
实施例18	HC/PI	CVD	100	2.0	(C)	10	◎	△	○
实施例19	HC/PI	CVD	200	2.0	(C)	10	◎	△	○
实施例20	HC/PI	聚硅氮烷	100	1.8	(C)	8	◎	△	○
比较例32	HC/PI	聚硅氮烷	100	1.7	(C)	8	◎	△	×
比较例33	HC/PI	PVD	100	2.3	(C)	8	◎	△	×