

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 17/25 (2006.01)

B60J 1/00 (2006.01)

B60S 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815490.0

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1301226C

[22] 申请日 2003.7.29 [21] 申请号 03815490.0

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 30 [33] JP [31] 220665/2002

[32] 2003. 2. 18 [33] JP [31] 040237/2003

[32] 2003. 2. 18 [33] JP [31] 040238/2003

[32] 2003. 4. 17 [33] JP [31] 113085/2003

[32] 2003. 5. 30 [33] JP [31] 155171/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/009565 2003. 7. 29

[87] 国际公布 WO2004/011380 日 2004. 2. 5

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 30

[73] 专利权人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

[72] 发明人 赤松佳则 公文创一 畠中要

仓增春喜 荒井宏明 滨口滋生

[56] 参考文献

JP2000 - 144056A 2000. 5. 26

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

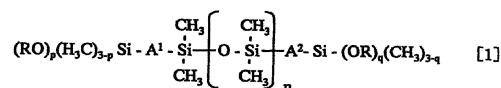
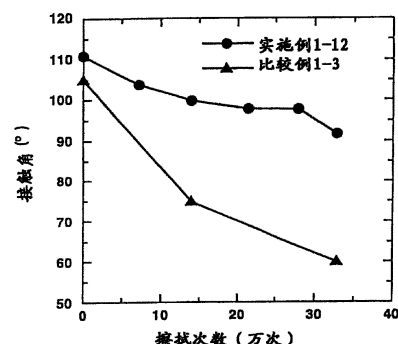
权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称

使水滴在其表面上滑落方面优异的制品和生
产这种制品的方法

[57] 摘要

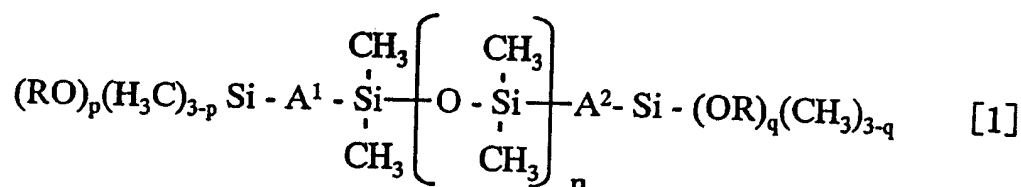
本发明涉及一种使水滴滑落制品表面方面优异的制品。该制品可通过包括下述步骤的第一方法来制备：(a) 混合氧化硅前体溶胶与(i)用通式[1]表示的且基于将由氧化硅前体溶胶生产的氧化硅的总重量，含量为0.1wt% - 10wt%的烷氧基封端的二甲硅氧烷和(ii)用通式[2]表示的氟代烷基硅烷，进而制备涂料溶液；和(b)将该涂料溶液涂到基质上。



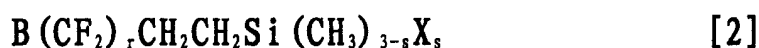
1. 一种使水滴从制品表面滑落方面优异的制品，其中通过包括下述步骤的方法制备该制品：

(a) 将氧化硅前体溶胶与 (i) 用通式 [1] 表示的且基于将由氧化硅前体溶胶生产的氧化硅的总重量，含量为 0.1wt% - 10wt% 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和 (ii) 用通式 [2] 表示的氟代烷基硅烷进行混合，且基于氧化硅总重量，氟代烷基硅烷用量为 3wt% - 20wt%，进而制备涂料溶液；和

(b) 将该涂料溶液涂到基质上，



其中， A^1 和 A^2 各自独立地为二价烃基， $-(CH_2)_i-NH-COO-$ 基团，其中 i 是 0 - 9 的整数，或氧；R 是单价烃基； n 是 2000 或更低的整数且表示平均聚合度； p 和 q 各自独立地为 0 - 3 的整数；和 p 与 q 之和为 3 或更大，



其中 B 表示 $-CF_3$ 基或 $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基，其中 Y 表示可水解基团和 t 为 1 - 3 的整数；X 表示可水解基团； r 是 0 - 12 的整数；和 s 为 1 - 3 的整数。

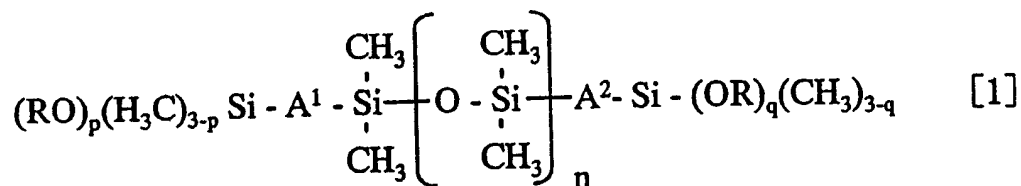
2. 一种使水滴从制品表面滑落方面优异的制品，其中通过包括下述步骤的方法制备该制品：

(a) 使烷氧基硅烷进行水解和缩聚，进而制备氧化硅前体溶胶；

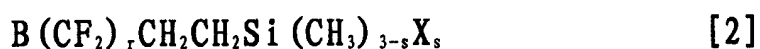
(b) 使 (i) 通式 [1] 表示的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和 (ii) 通式 [2] 表示的氟代烷基硅烷进行水解和缩聚，进而制备缩聚产物，其中所述二甲基硅氧烷相对于由硅溶胶形成的氧化硅的用量为 0.1wt% - 10wt%，且基于氧化硅的总重量，所述氟代烷基硅烷的用量为 3wt% - 20wt%；

(c) 混合氧化硅前体溶胶和该缩聚产物，进而制备涂料溶液；和

(d) 将该涂料溶液涂到基质上,



其中, A^1 和 A^2 各自独立地为二价烃基, $-(CH_2)_i-NH-COO-$ 基团, 其中 i 是 0-9 的整数, 或氧; R 是单价烃基; n 是 2000 或更低的整数且表示平均聚合度; p 和 q 各自独立地为 0-3 的整数; 和 p 与 q 之和为 3 或更大,



其中 B 表示 $-CF_3$ 基或 $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基, 其中 Y 表示可水解基团和 t 为 1-3 的整数; X 表示可水解基团; r 是 0-12 的整数; 和 s 为 1-3 的整数。

3. 权利要求 1 或 2 的制品, 其中通过将涂料溶液施涂到基质上在基质上形成的前体膜在 $80^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ 的温度下加热形成制品的功能膜。

4. 权利要求 1 或 2 的制品, 其中以每摩尔二甲基硅氧烷计, 氟代烷基硅烷的用量为 $20\text{mol} - 200\text{mol}$ 。

5. 权利要求 1 或 2 的制品, 其中通式 [1] 中的 n 为 5-1000 的整数。

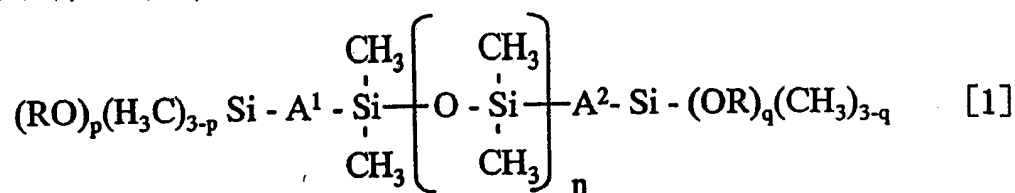
6. 权利要求 1 或 2 的制品, 其中功能膜的厚度为 $10\text{nm} - 100\text{nm}$ 。

7. 权利要求 1 或 2 的制品的用途, 其中包括当制品用作车辆挡风玻璃时, 用挡风玻璃雨刷器擦拭制品功能膜的步骤。

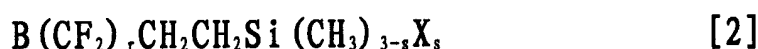
8. 一种使水滴从制品表面滑落方面优异的制品的生产方法, 该方法包括步骤:

(a) 将氧硅前体溶胶与 (i) 用通式 [1] 表示的且基于将由氧化硅前体溶胶生产的氧化硅的总重量, 含量为 $0.1\text{wt}\% - 10\text{wt}\%$ 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和 (ii) 用通式 [2] 表示的氟代烷基硅烷进行混合, 其中基于由氧化硅前体溶胶得到的氧化硅的总重量, 氟代烷基硅烷的用量为 $3\text{wt}\% - 20\text{wt}\%$, 以便烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷进行水解和缩聚, 形成缩聚产物, 和以便制备含氧化硅前体溶胶和缩聚产物的涂料溶液; 和

(b) 将该涂料溶液涂到基质上,



其中, A^1 和 A^2 各自独立地为二价烃基, $-(CH_2)_i-NH-COO-$ 基团, 其中 i 是 0-9 的整数, 或氧; R 是单价烃基; n 是 2000 或更低的整数且表示平均聚合度; p 和 q 各自独立地为 0-3 的整数; 和 p 与 q 之和为 3 或更大,



其中 B 表示 $-CF_3$ 基或 $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基, 其中 Y 表示可水解基团和 t 为 1-3 的整数; X 表示可水解基团; r 是 0-12 的整数; 和 s 为 1-3 的整数。

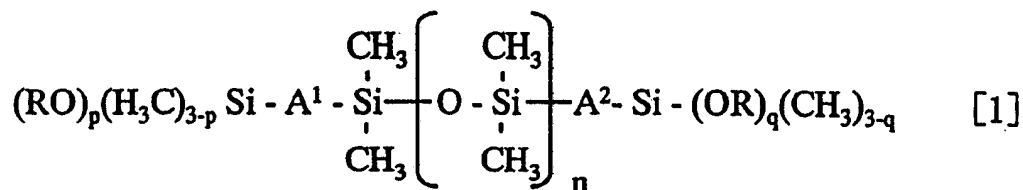
9. 一种使水滴从制品表面滑落方面优异的制品的生产方法, 该方法包括步骤:

(a) 使烷氧基硅烷进行水解和缩聚, 从而制备氧化硅前体溶胶;

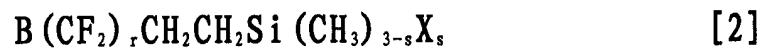
(b) 使 (ii) 通式 [1] 表示的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和 (iii) 通式 [2] 表示的氟代烷基硅烷进行水解和缩聚, 进而制备缩聚产物, 其中相对于由硅溶胶形成的氧化硅的用量, 所述二甲基硅氧烷的用量为 0.1wt%-10wt%, 且基于要由氧化硅前体溶胶得到的氧化硅的总量, 所述氟代烷基硅烷的用量为 3wt%-20wt%;

(c) 混合氧化硅前体溶胶和该缩聚产物, 进而制备涂料溶液; 和

(d) 将该涂料溶液涂到基质上,



其中, A^1 和 A^2 各自独立地为二价烃基, $-(CH_2)_i-NH-COO-$ 基团, 其中 i 是 0-9 的整数, 或氧; R 是单价烃基; n 是 2000 或更低的整数且表示平均聚合度; p 和 q 各自独立地为 0-3 的整数; 和 p 与 q 之和为 3 或更大,



其中 B 表示 $-\text{CF}_3$ 基或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-t}\text{Y}_t$ 基, 其中 Y 表示可水解基团和 t 为 1-3 的整数; X 表示可水解基团; r 是 0-12 的整数; 和 s 为 1-3 的整数。

10. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中通过将涂料溶液施涂到基质上在基质上形成的前体膜在 $80^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ 的温度下加热形成制品的功能膜。

11. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中以每摩尔二甲基硅氧烷计, 氟代烷基硅烷的用量为 $20\text{mol} - 200\text{mol}$ 。

12. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中通式 [1] 中的 n 为 5-1000。

13. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中通过使烷氧基硅烷进行水解和缩聚制备氧化硅前体溶胶。

14. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中氧化硅前体溶胶含有水和酸催化剂。

使水滴在其表面上滑落方面优异的 制品和生产这种制品的方法

发明背景

本发明涉及一种制品，它具有使水滴在制品表面上滑落方面优异的功能(水滴能滑动)膜。该制品可用于建筑和车辆窗格、镜子和工业玻璃。

在改进水滴滑动能力过程中已提出许多组合物(其中包括硅氧烷蜡、有机聚硅氧烷和表面活性剂)。

美国专利 3579540(相应于日本专利审查公开 JP-B-50-15473)公开了一种抗水组合物，它含有烷基聚硅氧烷和无机酸。

日本专利未审公开 JP-A-5-301742 公开了一种汽车窗户玻璃用的抗水剂。该抗水剂含有氨基改性的硅油和表面活性剂。

JP-A-11-181412 公开了一种表面处理剂，它含有属于含氟硅化合物的一种组分和/或它的部分水解物。该组分含有其中基团(例如 $-(CH_2)_3(CF_2)_7CH_3$ 和 $-(CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$) 直接键合到有机硅氧烷单元的硅原子上的第一主要单元，和其中基团(如 $(CH_2)_3SiCl_3$) 直接键合到有机硅氧烷单元的硅原子上的第二主要单元。

JP-A-2000-144056 公开了一种表面处理液体，它是(a)第一种或第二种硅化合物，(b)酸，和(c)含有水溶解在其中的溶剂的混合物。第一种硅化合物在其端基具有可水解的官能团。第二种硅化合物在一端具有可水解的官能团，和在另一端具有氟代烷基。

JP-A-8-12375 公开了通过施加涂料溶液到基质上制备的抗水制品。通过一起混合(a)通过在溶剂内水解含氟代烷基的硅烷化合物和另一化合物(聚二甲基硅氧烷和/或聚二甲基硅氧烷衍生物)获得的第一种溶液，和(b)通过在溶剂内水解烷氧基硅烷化合物获得的第二种溶液，从而制备该涂料溶液。

JP-A-2000-26758 公开了一种涂料组合物，它含有作为主要组分的

(A)含羟基的乙烯基聚合物, (B)环氧封端的硅氧烷聚合物, (C)磺酸化合物, (D)交联剂组分, 和(E)表面活性剂。

JP-A-6-262943 公开了一种机动车挡风玻璃系统, 它具有两层涂布的前挡风玻璃和树脂涂布的挡风玻璃雨刷器。

JP-A-8-268234 公开了一种带有压力调节器以调节雨刷器对前挡风玻璃压力的机动车挡风玻璃雨刷器系统。

发明概述

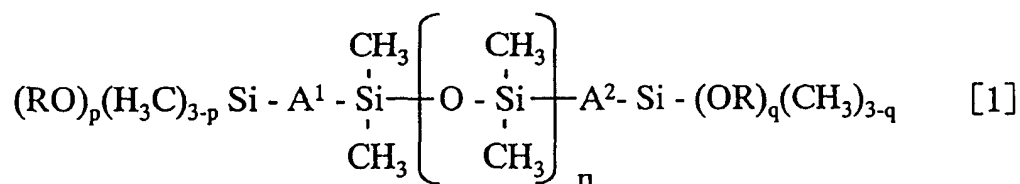
本发明的目的是提供使水滴滑落制品表面方面以及在对挡风玻璃雨刷器移动的耐磨性方面优异的制品。

本发明另一目的是提供生产该制品的方法。

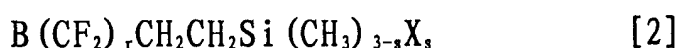
根据本发明, 提供一种使水滴滑落制品表面方面优异的制品。通过包括下述步骤的第一方法制备该制品:

(a) 将氧化硅前体溶胶与 (i) 用通式 [1] 表示的且基于将由氧化硅前体溶胶生产的氧化硅的总重量, 含量为 0.1wt% - 10wt% 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和 (ii) 用通式 [2] 表示的氟代烷基硅烷混合, 进而制备涂料溶液; 和

(b) 将该涂料溶液涂到基质上,



其中, A^1 和 A^2 各自独立地为二价烃基, $-(CH_2)_i-NH-COO-$ 基团, 其中 i 是 0 - 9 的整数, 或氧; R 是单价烃基; n 是 2000 或更低的整数且表示平均聚合度; p 和 q 各自独立地为 0 - 3 的整数; 和 p 与 q 之和为 3 或更大,



其中 B 表示 $-CF_3$ 基或 $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基, 其中 Y 表示可水解基团和 t 为 1 - 3 的整数; X 表示可水解基团; r 是 0 - 12 的整数; 和 s 为 1 - 3 的整数。

根据本发明, 提供一种使水滴滑落制品表面方面优异的制品。通过

包括下述步骤的第二方法制备该制品：

- (a) 使烷氧基硅烷进行水解和缩聚，进而制备氧化硅前体溶胶；
- (b) 使 (i) 用通式 [1] 表示的且基于将由氧化硅前体溶胶生产的氧化硅的总重量，含量为 0.1wt% - 10wt% 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和 (ii) 用通式 [2] 表示的氟代烷基硅烷进行水解和缩聚，进而制备缩聚产物；
- (c) 混合氧化硅前体溶胶和该缩聚产物，进而制备涂料溶液；和
- (d) 将该涂料溶液涂到基质上。

附图的简要说明

该图是显示在实施例 1-12 和对比例 1-3 的雨刷器磨损实验中接触角变化的图。

优选实施方案的说明

鉴于上述完成本发明。本发明者渴望检测功能膜(即水滴能高度滑落的膜)，所述功能膜是通过使用将变为氧化硅基体的氧化硅前体，和烷氧基封端的二甲基硅氧烷(它是能使水滴滑落的组分)，和提供耐久性的氟代烷基硅烷来生产的，并且开发了一种功能膜，它无色和透明且在水滴滑落能力和耐久性方面优异，尤其在耐泥水磨损和耐雨刷器磨损等方面优异。

在上述制品(在使水滴在其表面上滑落方面优异的制品，即水滴能高度滑落的制品)用作车辆挡风玻璃的情况下，毋庸置疑，用雨刷器擦拭水滴能高度滑落的膜以除去水滴。

通过上述第一种或第二种方法生产上述制品(水滴能高度滑落的制品)。在第一种或第二种方法内的氧化硅的总量是指由氧化硅前体溶胶(下文“硅溶胶”)获得且单一地衍生于烷氧基硅烷用量的氧化硅量，其中所述烷氧基硅烷是硅溶胶的起始材料。

优选在通式 [1] 内的聚合度尤其为 5 - 1000。

通式 [1] 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷在端基含有烷氧基。因此，当形成功能膜时，在烷氧基位置处发生水解和缩聚，和它可与作为基体的氧化硅化学键合。

通式 [2] 的氟代烷基硅烷在端基处含有可水解基团。因此，当形成

功能膜时，在可水解基团位置处发生缩聚，和它可与作为基体的氧化硅化学键合。

在第一种方法中，由涂料溶液生产本发明的功能膜，其中通过混合将变为水滴能滑落组分的烷氧基封端的二甲基硅氧烷，和将变为耐久性提供组分的氟代烷基硅烷，与将变为氧化硅基体的硅溶胶来制备所述涂料溶液来制备所述涂料溶液。当由该涂料溶液形成膜时，在烷氧基封端的二甲基硅氧烷的烷氧基位置和氟代烷基硅烷的可水解基团位置处发生缩聚。因此，烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷与氧化硅基体化学键合。

由通过进行烷氧基硅烷的水解和缩聚而形成的硅溶胶获得作为基体的氧化硅(它是构成功能膜的组分)。为了制备硅溶胶，以预定的用量一起混合例如烷氧基硅烷(如四乙氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$)和溶剂，接着搅拌(例如约30分钟)，从而获得溶液A。作为溶剂，低级醇如乙醇和异丙醇或其混合溶剂是理想的。然而，并不限于醇，和也可使用醚与酮。另一方面，一起混合酸性水溶液和溶剂，接着搅拌，从而获得溶液B。然后，一起混合溶液A和溶液B，接着在室温下搅拌，以进行烷氧基硅烷的水解和缩聚，从而获得硅溶胶。搅拌时间优选10分钟-数天，尤其优选30分钟-1天。然而，在除了室温以外的温度下进行搅拌的情况下，并不限于此。如上所述，可通过使用烷氧基硅烷作为起始材料和通过添加小量水与酸催化剂如盐酸、硝酸和乙酸，进行烷氧基硅烷的水解。可通过在室温下或在加热下搅拌水解物，以实现缩聚，从而获得硅溶胶。尽管制备硅溶胶的方法并不限于上述方法，但其中将通过用溶剂稀释烷氧基硅烷制备的物质逐渐与通过用溶剂稀释制备的酸水溶液混合的上述方法可防止突发反应和可获得更均匀的反应。因此是优选的。

作为烷氧基硅烷，可使用四烷氧基硅烷如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷，三烷氧基硅烷如甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷和丙基三乙氧基硅烷，或二烷氧基硅烷。在上述烷氧基硅烷当中，优选四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷和三烷氧基硅烷如甲基三乙

氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷。

重要的是，将与硅溶胶混合的由通式[1]表示的烷氧基封端的二甲基硅氧烷所拥有的烷氧基数目($p+q$)为3或更大。若可水解基团中的烷氧基数目小于3，则在硅溶胶内的溶解度下降，其中所述硅溶胶将变为通过烷氧基硅烷的水解和缩聚而获得的氧化硅基体组分，从而降低成膜能力。此外，在烷氧基封端的二甲基硅氧烷与氧化硅(它是膜的基体组分)之间的键合变得不足，从而显著降低功能膜的耐久性。因此，烷氧基数目的总和($p+q$)必须为3或更大。

在第一种或第二种方法中，重要的是，相对于由硅溶胶形成的氧化硅的用量，以0.1wt%–10wt%的用量混合通式[1]表示的烷氧基封端的二甲基硅氧烷。在此情况下，基于氧化硅的总量(100wt%)，功能膜的二甲基硅氧烷含量变为0.1wt%–10wt%。若它小于0.1wt%，膜不会显示出显著的水滴滑落能力。若它超过10wt%，则它与硅溶胶的相容性低，和成膜能力显著下降。此外，若由通式[1]表示的烷氧基封端的二甲基硅氧烷的平均聚合度 n 超过2000，则它在硅溶胶内的溶解度显著下降，和难以分离的不溶物质保留，从而显著降低成膜能力。因此，它必须为2000或更低，尤其优选5–1000。若它小于5，则烷氧基封端的二甲基硅氧烷的挥发性变高，从而使得难以引入到功能膜内。另一方面，若它大于1000，则它与硅溶胶的相容性变低。因此，平均聚合度更优选为1000或更低。

在本发明的第一种或第二种方法中，优选相对于由硅溶胶形成的氧化硅的总量，以3wt%–20wt%的用量混合由通式[2]表示的氟代烷基硅烷。若它小于3wt%，则膜的耐久性显著下降。若它超过20wt%，则它与将变为基体的硅溶胶的相容性变低，和成膜能力显著下降。

在涂料溶液内转化成氧化硅的氧化硅前体的浓度可以为0.05–0.3wt%。

在本发明的第一种或第二种方法中，优选相对于1mol烷氧基封端的二甲基硅氧烷，使由通式[2]表示的氟代烷基硅烷的存在量为20–200mol。若它小于20mol，则相对于烷氧基封端的二甲基硅氧烷，氟代

烷基硅烷的含量低。因此,可能得不到耐用膜。尽管在雨刷器滑移过程中有可能防止发生抖动,但通过用雨刷器擦拭可能发生膜的脱落。若它超过 200mol,则相对于烷氧基封端的二甲基硅氧烷,氟代烷基硅烷的含量变高。在此情况下,水滴滑落能力可能变差,和可能发生其中一旦雨刷器滑移时发生抖动的功能障碍。

作为由通式[2]表示的氟代烷基硅烷,例如可使用在一个端基处具有可水解基团的氟代烷基,如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$, 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$,

和在两个端基处具有可水解基团的氟代烷基,如

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$,
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$,
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$,
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$,
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$,
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$,
 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$,
 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$,
 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$,
 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$,
 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$,
 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$,
 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$,
 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$,
 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$, 和
 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 。此外, 作为由以上通式[2]的

X 和 Y 表示的可水解基团, 可使用烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基和丁氧基或氟基和异氰酸酯基和类似基团。

在第一种或第二种方法中, 在烷氧基封端的二甲基硅氧烷的烷氧基位置处和在氟代烷基硅烷的可水解基团位置处发生水解和聚合。因此, 当形成功能膜时, 二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷与作为基体的氧化硅化学键合, 从而获得耐久性优异的膜。依赖这, 未与氧化硅基体化学键合的烷氧基和可水解基团可与另一烷氧基封端的二甲基硅氧烷的烷氧基位置和氟代烷基硅烷的可水解基团位置反应并键合。以上的二甲基硅氧烷和以上的氟代烷基硅烷可通过另一二甲基硅氧烷和另一氟代烷基硅烷与氧化硅基体键合。

防止抖动发生的功能膜是指当雨刷片在其中借助水滴、雨滴等水已在膜上扩散的条件下滑移时, 一旦用雨刷器擦拭时雨刷片没有发生颤动且没有驱动阻碍的程度。可使用采用氟树脂、尼龙树脂、聚异酰亚胺或

石墨涂布的天然橡胶基膜，作为将连接到上述雨刷片上的雨刷器橡胶。

此外，本发明功能膜的膜厚优选为 10nm - 100nm。若它小于 10nm，则在基质为常用的钠钙硅酸盐玻璃的情况下，因存在于基质内的扩散组分(如碱)的影响导致耐久性下降。因此，不是优选的。另一方面，需要使涂料溶液内的氧化硅浓度变高，以便获得超过 100nm 的膜厚。通过使涂料溶液内的氧化硅浓度变高，氧化硅与烷氧基封端的二甲基硅氧烷或氟代烷基硅烷的相容性下降，和难以获得透明度优异的均匀膜。因此不是优选的。特别地，在作为机动车挡风玻璃的实际使用中，这是重要的点。所述机动车挡风玻璃要求具有优异的透明度。在本发明中，可通过调节涂料溶液内的氧化硅浓度为 0.05wt% - 0.3wt%，使功能膜的膜厚具有 10nm - 30nm 的厚度。

在第一种方法中，可通过混合将变为氧化硅基体的上述硅溶胶，与由通式[1]表示的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和由通式[2]表示的氟代烷基硅烷，然后水解烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷，然后将它们与硅溶胶通过缩聚键合在一起，从而获得用于功能膜的涂料溶液。依赖这，优选事先一起混合烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷，这是因为可在涂料溶液内均匀混合这两种组分。

第二种方法具有制备溶液的步骤，所述溶液包括通过水解和缩聚由通式[1]表示的烷氧基封端的二甲基硅氧烷和由通式[2]表示的氟代烷基硅烷获得的组合物，和通过混合该溶液与含有通过水解和缩聚烷氧基硅烷而获得的组合物的溶液来获得涂料溶液的步骤。鉴于此，在通过事先进行烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷的水解和缩聚而获得的缩聚产品中，其间的化学键变强，和它可提供既具有二甲基硅氧烷的特征(它的水滴滑落能力优异)，又具有氟代烷基硅烷的特征(它的抗水和耐久性优异)。另外，在与含氧化硅的基体组分的氧化硅键合中，缩聚产品变强。因此，固定到基质上的量增加，和可实现优异的抗水和水滴滑落能力。

作为在第一种或第二种方法中使用的溶剂，优选使用低级醇如乙醇和异丙醇，酮如甲乙酮、甲基异丁基酮，酯如乙酸乙酯和乙酸丁酯，芳

烃如甲苯、苯和二甲苯，醚如二乙醚和二异丙醚，氟基溶剂如氟仿和四氯化碳，及其混合物。

在第一种或第二种方法中，将所得涂料溶液施加到基质表面上。作为施加方法，可合适地使用各种成膜方法，如手刷、喷流涂布、浸涂、喷涂、逆向涂布、胶印、印刷、流涂、旋涂，和这些的组合。它可用作简单型、喷涂型抗水处理剂。

然后，进行热处理，进而允许硅溶胶和烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷进行缩聚，进而将二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷与氧化硅基体键合在一起，和与此同时将功能膜固定地键合到基质表面上。作为热处理温度，优选 $80^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ 。若热处理温度小于 80°C ，不仅上述缩聚变得不足，而且功能膜没有充分地键合到基质上。结果，耐久性下降，和不是优选的。另一方面，若它超过 600°C ，则二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷热解，从而显著降低水滴滑落能力。因此不是优选的。

基质没有特别限制于玻璃、塑料和类似物。例如，在玻璃基质的情况下，优选无机、透明玻璃板，如常用于建筑窗户玻璃和机动车窗户玻璃的浮选玻璃，或通过辊平方法生产的钠钙硅酸盐玻璃。关于无色或着色，它的类型或色调，与其它功能膜的结合，和玻璃的形状，没有特别限制。除了平板玻璃以外，可使用各种回火玻璃如空气淬灭回火玻璃和化学加强玻璃以及各种玻璃如嵌丝玻璃、硼硅酸盐玻璃、低膨胀玻璃、零膨胀玻璃、TFT 玻璃、PDP 玻璃和滤光器用基质玻璃。

可以以单独的板和多层玻璃或层压玻璃形式使用玻璃。此外，可在基质的一个或两个表面上形成膜，和可在基质表面的全部或一部分上形成膜。

以下通过实施例详细地解释本发明，但本发明并不限于这些实施例。

如以下的实施例 1-1 到 1-13 和 3-1 到 3-5 中所示，提供本发明的功能膜高的水滴滑落能力和耐久性，尤其抗泥水耐磨性和抗雨刷器的耐磨性等。因此，在它用于除了窗户玻璃等的情况下，容易固定向前面、向侧面和向后面的视野，从而改进驾驶安全性。此外，实现显著的

有利效果，如该效果得以长时间地维持。此外，如以下的实施例 2-1 到 2-13 中所示，高度耐久的本发明功能膜的抗水性高、水滴滑落能力和抗雨刷器耐磨性等优异。另外，一旦雨刷器滑移时，它防止抖动的发生。因此，在它用于车辆挡风玻璃的情况下，在雨天容易获得向前的视野，和驾驶安全性得到改进，不需担心雨刷器抖动。此外，可实现明显有利的效果，如该效果可长时间地得以维持。

下述实施例 1-1 到 1-13 和实施例 2-1 到 2-13 相应于第一种方法。相反，下述实施例 3-1 到 3-5 相应于第二种方法。

(1) 硅溶胶的制备

通过进行四乙氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ (TEOS) 的水解和缩聚，制备硅溶胶。

首先，在一起混合 312.5g TEOS 和 450.0g EKINEN F1 (90wt% 乙醇和 10wt% 异丙醇的低级醇混合物)，接着搅拌约 30 分钟，从而获得溶液 A。此外，一起混合 7.5g 60wt% 硝酸水溶液、210.0g 水和 20.0g EKINEN F1，接着搅拌约 30 分钟，从而获得溶液 B。然后，一起混合溶液 A 和溶液 B，接着在室温下搅拌约 15 小时，从而获得硅溶胶 X。

(2) 涂料溶液的制备

通过添加上述硅溶胶 X 到通过一起混合烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷，接着混合而获得的混合物中，从而获得涂料溶液。表 1 示出了样品的制备条件。

表 1

	烷氧基封端的二甲基硅氧烷		氟代烷基硅烷	氧化硅 含 量 (wt%)	硅氧烷 含 量 (wt%)	氟代烷基 硅烷含量 (wt%)	热 处 理 温 度 (℃)
	平均聚合度	烷氧基数	氟代烷基硅烷				
实施例 1-1	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	280
实施例 1-2	300	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	280
实施例 1-3	500	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	280
实施例 1-4	50	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	280
实施例 1-5	150	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	280
实施例 1-6	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	0.5	10	280
实施例 1-7	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	11	280
实施例 1-8	250	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	9	280
实施例 1-9	300	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.5	10	280
实施例 1-10	300	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.5	11	280
实施例 1-11	300	6	C10 氟代烷基硅烷	0.1	1.5	9	280
实施例 1-12	300	6	C10 氟代烷基硅烷	0.1	1.5	10	280
实施例 1-13	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	150
对比例 1-1	200	6	无	0.1	1.0	0	280
对比例 1-2	150	6	C8 氟代烷基硅烷	0	—	—	100
对比例 1-3	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	50.0	3	280
对比例 1-4	2500	4	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	280
对比例 1-5	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	20.0	10	280
对比例 1-6	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	30	280
对比例 1-7	200	6	C8 氟代烷基硅烷	1.0	1.0	10	280
对比例 1-8	200	6	C8 氟代烷基硅烷	0.1	1.0	10	无

首先,一起混合 0.72g 用乙酸乙酯稀释到 1wt%的十七氟癸基三甲氧基硅烷[$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 下文简称为“C8 氟代烷基硅烷”], 0.70g 用乙酸乙酯稀释到 0.1wt%且平均聚合度 n 为 200 的烷氧基封端的

二 甲 基 硅 氧 烷 溶 液 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{200}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、7.00g 甲乙酮和 7.00g 异丙醇，接着搅拌约 5 分钟。然后，添加 0.78g 上述硅溶胶 X，接着在室温下搅拌约 15 小时。然后，添加 26.8g 甲乙酮和 26.8g 异丙醇，接着搅拌 30 分钟。借助上述方法，获得涂料溶液，其中氧化硅浓度为 0.1wt%，烷氧基封端的二甲基硅氧烷相对于硅溶胶的氧化硅转换量的重量比(下文写作“硅氧烷浓度”)为 1wt%，和氟代烷基硅烷相对于硅溶胶的氧化硅转换量的重量比(下文写作“氟代烷基硅烷浓度”)为 10wt%。

(3) 玻璃基质的洗涤

用磨料液体磨蚀尺寸为 $1200\text{mm} \times 800\text{mm} \times 2\text{mm}$ 厚度的浮选玻璃的表面，然后洗涤和用玻璃洗涤剂干燥。作为磨料液体，使用其中玻璃磨料剂，MIREK A(T) (由 Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. 制造) 分散在自来水中的悬浮液。

(4) 功能膜的形成

通过旋涂，将通过上述 (2) 制备的功能膜施加到通过上述 (3) 制备的玻璃基质上。首先，在旋涂机上放置上述玻璃基质。在它以 80rpm 的旋转速度旋转时，滴落约 200ml 的涂料溶液。维持旋转速度 30 秒以干燥该涂布膜，从而获得良好成膜性能的透明凝胶膜。然后，在 280°C 下进行热处理 10 分钟，接着冷却到室温，从而获得功能膜的膜厚为 20nm 的玻璃样品(水滴能高度滑落的制品)。

通过在实施例的评价方法中所述的方法评价本发明中的水滴滑落能力。通过将 $50\mu\text{l}$ 纯水滴落在样品表面上，然后在样品逐渐倾斜的同时，通过测量当水滴开始移动时的倾斜角来评价水滴滑落能力。上述倾斜角是指滑动角($^\circ$)，和使用由 Kyowa Interface Science Co., Ltd. 制造的 CA-A 型，在大气(约 25°C)中测量滑动角。

通过下述评价方法评价所得功能膜。结果见表 2。

[功能膜评价方法]

(1) 接触角

当在具有功能膜的样品表面上放置约 $2\mu\text{l}$ 纯水时，用接触角测量

仪测量水滴与样品表面之间的角度。由 Kyowa Interface Science Co., Ltd. 制造的 CA-X 型用作接触角测量仪, 和在大气(约 25℃)中进行测量。

(2) 滑动角

在其中水平保持样品的条件下, 将 50 μ l 纯水滴落在样品表面上。然后, 逐渐倾斜样品, 和在当水滴开始移动时的倾斜角定义为滑动角($^{\circ}$)。使用由 Kyowa Interface Science Co., Ltd. 制造的 CA-A 型, 在大气(约 25℃)中测量滑动角。

(3) 铈土磨蚀试验

用其中玻璃磨料剂, MIREK A(T) (由 Mitsui Kinzoku Kogyo 制造) 分散在自来水中的悬浮液 (10wt%) 润湿的棉布对着强度为约 1.5kg/cm² 的样品表面摩擦。评价使 70% 磨蚀面积亲水的摩擦(往复)次数。

(4) 膜厚

采用 SURF CORDER (由 Kosaka Laboratory Ltd. 制造, ET4000A), 测量功能膜的膜厚。

(5) 雨刷器磨蚀试验

采用 750ml/min 的喷洒量, 在自来水喷洒 45 秒并中止 15 秒的反复条件下, 用水喷洒用功能膜形成的基质。使用真实汽车的雨刷器驱动系统, 操作以 16g/cm 的压制压力接触的天然橡胶基抗水橡胶。此处, 当雨刷器橡胶往复一次时, 计数为 1 次擦拭。采用 48 次/分钟的擦拭速度操作雨刷器橡胶。从膜侧观看, 左侧雨刷器橡胶被称为驾驶者座位侧的雨刷器, 和右侧雨刷器橡胶被称为前面乘客座位侧的雨刷器。

[表 2]

	膜的外部外观	初始能力		膜厚 (nm)	铈土磨蚀试验 (往复)
		接触角 (°)	滑动角 (°)		
实施例 1-1	均匀且透明	114	10	20	140
实施例 1-2	均匀且透明	112	12	20	180
实施例 1-3	均匀且透明	113	12	20	200
实施例 1-4	均匀且透明	113	11	20	140
实施例 1-5	均匀且透明	114	10	20	160
实施例 1-6	均匀且透明	113	12	20	150
实施例 1-7	均匀且透明	113	12	30	170
实施例 1-8	均匀且透明	113	8	30	120
实施例 1-9	均匀且透明	113	10	30	120
实施例 1-10	均匀且透明	113	12	30	150
实施例 1-11	均匀且透明	111	12	30	130
实施例 1-12	均匀且透明	111	12	30	150
实施例 1-13	均匀且透明	112	10	20	50
对比例 1-1	均匀且透明	105	7	20	10
对比例 1-2	均匀且透明	113	19	<10	<5
对比例 1-3	均匀且透明	106	10	30	35
对比例 1-4	白色混浊	没有评价		20	没有评价
对比例 1-5	白色混浊	没有评价		30	没有评价
对比例 1-6	白色混浊	没有评价		30	没有评价
对比例 1-7	白色混浊	没有评价		130	没有评价
对比例 1-8	均匀且透明	112	11	30	10

实施例 1-2

重复实施例 1-1, 所不同的是使用平均聚合度 n 为 300 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{300}]$

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 。

实施例 1-3

重复实施例 1-1, 所不同的是使用平均聚合度 n 为 500 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{500}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 。

实施例 1-4

重复实施例 1-1, 所不同的是使用平均聚合度 n 为 50 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 。

实施例 1-5

重复实施例 1-1, 所不同的是使用平均聚合度 n 为 150 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{150}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 。

实施例 1-6

重复实施例 1-1, 所不同的是硅氧烷浓度为 0.5wt%。

实施例 1-7

重复实施例 1-1, 所不同的是氟代烷基硅烷浓度为 11wt%。

实施例 1-8

重复实施例 1-1, 所不同的是使用平均聚合度 n 为 250 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{250}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 和氟代烷基硅烷浓度为 9wt%。

实施例 1-9

重复实施例 1-2, 所不同的是硅氧烷浓度为 1.5wt%。

实施例 1-10

重复实施例 1-2, 所不同的是硅氧烷浓度为 1.5wt% 和氟代烷基硅烷浓度为 11wt%。

实施例 1-11

重复实施例 1-2, 所不同的是二十一氟十二烷基三甲氧基硅烷 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, 下文简称为“C10 氟代烷基硅烷”]用作氟代烷基硅烷, 硅氧烷浓度为 1.5wt% 和氟代烷基硅烷浓度为 9wt%。

实施例 1 - 12

重复实施例 1 - 11，所不同的是氟代烷基硅烷浓度为 10wt%。在图和表 3 中示出了雨刷器磨蚀试验结果。甚至在 330000 次擦拭之后，使用在驾驶者座位侧和前面乘客座位侧上的这两个雨刷器擦拭的区域(完全相同的部分)的接触角为 92°，这表明维持了高接触角。此外，前面乘客侧的雨刷器的上部往复部分的劣化也较小，这表明良好的耐久性。

[表 3]

摩擦次数	前面乘客侧的雨刷器的上部往复部分的外观	
	实施例 1 - 12	对比例 1 - 3
0 次	没有变化	没有变化
50000 次	没有变化	以条纹形式变得亲水
70000 次	没有变化	-
140000 次	没有变化	以条纹形式变得亲水
280000 次	没有变化	-
330000 次	一部分以条纹形式变得亲水	以条带形式变得亲水(3cm 宽)

实施例 1 - 13

重复实施例 1 - 1，所不同的是在 150℃下热处理 10 分钟。

对比例 1 - 1

重复实施例 1 - 1，所不同的是氟代烷基硅烷浓度为 0wt%。也就是说在该对比例中生产不含氟代烷基硅烷的膜。

对比例 1 - 2

将通过混合并搅拌 0.72g 用乙酸乙酯稀释到 1wt%的 C8 氟代烷基硅烷溶液和 0.70g 用乙酸乙酯稀释到 0.1wt%、平均聚合度 n 为 150 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(CH_3O)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_{150}Si(OCH_3)_3]$ 溶液获得的 4.0ml 溶液滴落在玻璃基质上，接着用棉布(商品名：BEMCOT)在全部玻璃表面上充分延伸，然后空干约 5 分钟。接着，在 100℃的马福炉中进行热处理 10 分钟。用异丙醇擦拭水可滑落试剂的白色混浊残余物，从而获得透明样品。也就是说，在该对比例中生产不含氧化硅基体的膜。

对比例 1-3

重复实施例 1-1, 所不同的是硅氧烷浓度为 50.0%和氟代烷基硅烷浓度为 3wt%。在图和表 3 中示出了雨刷器磨蚀试验结果。在 330000 次擦拭之后, 使用在驾驶者座位侧和前面乘客座位侧上的这两个雨刷器擦拭的区域(完全相同的部分)的接触角低至 60° 。此外, 前面乘客侧的雨刷器的上部往复部分也在宽的区域内劣化, 这表明耐久性差。

对比例 1-4

重复实施例 1-1, 所不同的是使用平均聚合度 n 为 2500 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{2500}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OCH_3)_2]$ 。

对比例 1-5

重复实施例 1-1, 所不同的是硅氧烷浓度为 20wt%。

对比例 1-6

重复实施例 1-1, 所不同的是氟代烷基硅烷浓度为 30wt%。

对比例 1-7

重复实施例 1-1, 所不同的是涂料溶液的氧化硅浓度为 1.0wt%。

对比例 1-8

重复实施例 1-1, 所不同的是省去所得膜的热处理。

实施例 2-1

(1) 硅溶胶的制备

通过与实施例 1-1 相同的方法获得硅溶胶。

(2) 涂料溶液的制备

通过将上述硅溶胶加入到通过一起混合烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷接着混合获得的混合物中, 从而获得涂料溶液。表 4 示出了样品的制备条件。

表 4

	平均聚合 度	氟代烷基 硅烷	氧化硅浓度 (wt%)	硅氧烷浓度 (wt%)	FAS 摩尔比
实施例 2-1	250	C8FAS	0.1	2.5	81
实施例 2-2	250	C8FAS	0.1	2.0	111
实施例 2-3	250	C8FAS	0.1	1.7	136
实施例 2-4	250	C8FAS	0.1	1.4	173
实施例 2-5	250	C8FAS	0.1	3.5	81
实施例 2-6	250	C8FAS	0.1	2.5	97
实施例 2-7	250	C8FAS	0.1	3.0	81
实施例 2-8	250	C8FAS	0.1	4.0	60
实施例 2-9	250	C8FAS	0.1	5.0	48
实施例 2-10	250	C8FAS	0.1	6.0	40
实施例 2-11	150	C8FAS	0.1	2.5	49
实施例 2-12	200	C8FAS	0.1	2.5	65
实施例 2-13	300	C8FAS	0.1	2.5	97
对比例 2-1	250	C8FAS	0.1	50	2.6
对比例 2-2	200	C8FAS	0.1	0.5	550
对比例 2-3	—	C8FAS	0.1	0	—
对比例 2-4	250	C8FAS	0	—	81

首先,一起混合 0.43g 用乙酸乙酯稀释到 1wt%的十七氟癸基三甲氧基硅烷 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, 下文简称为“C8FAS”]、0.88g 用乙酸乙酯稀释到 0.2wt%且平均聚合度 n 为 250 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{250}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 溶液、7.00g 甲乙酮和 7.00g 异丙醇,接着搅拌约 5 分钟。然后,添加 0.78g 上述硅溶胶,接着在室温下搅拌约 15 小时。然后,添加 27.06g 甲乙酮和 27.06g 异丙醇,接着搅拌 30 分钟。借助上述方法,获得涂料溶液,其中氧化硅浓度为 0.1wt%,烷氧基封端的二甲基硅氧烷相对于硅溶胶的氧化硅转

化量的重量比(下文写作“硅氧烷浓度”)为 2.5wt%,和 FAS 相对于烷氧基封端的二甲基硅氧烷的摩尔比((氟代烷基硅烷的摩尔数)/(烷氧基封端的二甲基硅氧烷的摩尔数,下文写作“FAS 的摩尔比”)为 81。

(3) 玻璃基质的洗涤

用磨料液体磨蚀真实机动车挡风玻璃尺寸的浮选玻璃的表面(约 1500mm×1000mm),然后用水洗涤并干燥。使用与实施例 1-1 相同的磨料液体。

(4) 高度耐用的功能膜的形成

通过旋涂,将通过上述(2)制备的涂料溶液施加到通过上述(3)制备的玻璃基质上。首先,在旋涂机上放置上述玻璃基质。在它以 80rpm 的旋转速度旋转时,滴落约 300ml 的涂料溶液。维持旋转速度 30 秒以干燥该涂布膜,从而获得良好质量的透明凝胶膜。然后,在 370℃下进行热处理 7 分钟,接着冷却到室温,从而获得带有水滴能滑落膜的无色、透明、高度耐用的玻璃样品。

通过下述评价方法评价所得功能膜。结果见表 5 和 6。

(1) 接触角

通过与实施例 1-1 相同的方法测量接触角。

(2) 滑动角

通过与实施例 1-1 相同的方法测量滑动角。

(3) 雨刷器滑移试验

采用 700ml/min 的喷洒量,在自来水喷洒 45 秒并中止 15 秒的反复条件下,用水喷洒用高度耐用的功能膜形成的基质的膜表面。使用真实汽车的雨刷器驱动系统,操作以 16g/cm 的压制压力接触的天然橡胶基抗水橡胶连接到其上的雨刷片。依赖这,上述基质的倾斜角为约 30°。作为雨刷器橡胶,使用由 Mazda Motor Corporation 制造的抗水雨刷器橡胶(型号:1UT-67-33H)。依赖这,当雨刷片往复一次时,计数为 1 次擦拭。采用 48 次/分钟的擦拭速度操作雨刷片。

至于驾驶者座位侧的膜,在滑移之前和在 270000 次雨刷器滑移之后进行接触角和抖动的评价。在抖动评价中,用肉眼观察雨刷片的下端

部分和整个叶片出现振动(颤动)的条件。由于没有抖动导致没有驱动阻碍的水平判断为“良好”，和由于大的抖动导致驱动受阻的水平判断为“不良好”。

表 5

	膜的外部外观	初始能力	
		接触角 (°)	滑动角 (°)
实施例 2-1	无色且透明	108	8
实施例 2-2	无色且透明	110	9
实施例 2-3	无色且透明	111	8
实施例 2-4	无色且透明	110	8
实施例 2-5	无色且透明	109	14
实施例 2-6	无色且透明	108	12
实施例 2-7	无色且透明	108	13
实施例 2-8	无色且透明	108	14
实施例 2-9	无色且透明	109	12
实施例 2-10	无色且透明	109	13
实施例 2-11	无色且透明	108	10
实施例 2-12	无色且透明	109	10
实施例 2-13	无色且透明	108	11
对比例 2-1	无色且透明	105	8
对比例 2-2	无色且透明	111	20
对比例 2-3	斑点状	113	27
对比例 2-4	无色且透明	78	20

表 6

	起始		在 270000 次滑移之后	
	抖动评价	接触角	抖动评价	接触角
实施例 2-1	良好	108	良好	81
实施例 2-2	良好	110	良好	81
实施例 2-3	良好	111	良好	81
实施例 2-4	良好	110	良好	90
实施例 2-5	良好	109	良好	87
实施例 2-6	良好	108	良好	90
实施例 2-7	良好	108	良好	85
实施例 2-8	良好	108	良好	87
实施例 2-9	良好	109	良好	88
实施例 2-10	良好	109	良好	92
实施例 2-11	良好	108	良好	87
实施例 2-12	良好	109	良好	86
实施例 2-13	良好	108	良好	88
对比例 2-1	良好	105	良好	55
对比例 2-2	不好	111	不好	87
对比例 2-3	不好	113	不好	100
对比例 2-4	没有评价			

实施例 2-2

重复实施例 2-1，所不同的是使用 0.47g C8FAS 溶液和 0.70g 烷氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-3

重复实施例 2-1，所不同的是使用 0.49g C8FAS 溶液和 0.60g 烷氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-4

重复实施例 2-1，所不同的是使用 0.51g C8FAS 溶液和 0.49g 烷

氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-5

重复实施例 2-1, 所不同的是使用 0.60g C8FAS 溶液和 1.22g 烷氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-6

重复实施例 2-1, 所不同的是使用 0.51g C8FAS 溶液。

实施例 2-7

重复实施例 2-6, 所不同的是使用 1.05g 烷氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-8

重复实施例 2-6, 所不同的是使用 1.41g 烷氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-9

重复实施例 2-6, 所不同的是使用 1.76g 烷氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-10

重复实施例 2-6, 所不同的是使用 2.10g 烷氧基封端的二甲基硅氧烷溶液。

实施例 2-11

重复实施例 2-1, 所不同的是烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{150}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 的平均聚合度为 150。

实施例 2-12

重复实施例 2-1, 所不同的是烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{200}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 的平均聚合度为 200。

实施例 2-13

重复实施例 2-1, 所不同的是烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{300}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 的平均聚合度为

300。

对比例 2-1

重复实施例 2-1, 所不同的是添加 0.27g C8FAS 溶液和 0.88g 稀释到 4wt%的烷氧基封端的二甲基硅氧烷(平均聚合度为 250)溶液。

对比例 2-2

重复实施例 2-1, 所不同的是烷氧基封端的二甲基硅氧烷的聚合度为 200, 和添加 0.18g 溶液。

对比例 2-3

重复实施例 2-1, 所不同的是硅氧烷浓度为 0wt%。也就是说, 在由氧化硅形成的基体上制备仅含氟代烷基硅烷, 不含烷氧基封端的二甲基硅氧烷的膜。结果, 在膜的全部表面上生成斑点状的斑痕。

对比例 2-4

重复实施例 2-1, 所不同的是氧化硅浓度为 0wt%。也就是说, 制备不含氧化硅作为基体组分的膜。

实施例 3-1

(1) 硅溶胶的制备

通过与实施例 1-1 相同的方法获得硅溶胶。

(2) 涂料溶液的制备

通过一起混合前面通过水解和缩聚烷氧基封端的二甲基硅氧烷和氟代烷基硅烷获得的溶液与上述硅溶胶, 从而获得涂料溶液。

首先, 一起混合 3.60g 用乙酸乙酯稀释到 1wt%的十七氟癸基三甲氧基硅烷 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, 下文简称为“C8FASM”]溶液、3.50g 已用乙酸乙酯稀释到 0.1wt%且平均聚合度为 200 的烷氧基封端的二甲基硅氧烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{200}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 溶液、0.03g 0.1mol/l 硝酸水溶液、17.50g 甲乙酮和 17.50g 异丙醇, 接着搅拌约 4 小时。然后, 添加 6.00g 脱水剂(分子筛 4A), 接着在室温下静置约 14 小时, 从而获得溶液 Y。然后, 添加 33.73g 溶液 Y、3.12g 上述硅溶胶、14.00g 甲乙酮和 14.00g 异丙醇, 接着在室温下搅拌约 10 小时。然后, 添加 107.20g 甲乙酮和 107.20g 异丙醇, 接着搅拌 30 分钟。

藉助上述方法，获得涂料溶液，其中氧化硅浓度为 0.1wt%，相对于氧化硅，烷氧基封端的二甲基硅氧烷浓度(下文简称“硅氧烷浓度”)为 1wt%，和相对于氧化硅，氟代烷基硅烷的浓度(下文简称“FAS 浓度”)为 10wt%。

表 7

	硅氧烷的 聚合度	氟代烷基 硅烷	氧化硅浓 度(wt%)	硅氧烷浓 度(wt%)	FAS 浓度 (wt%)	热处理温度 (℃)
实施例 3-1	200	C8FASM	0.1	1	10	280
实施例 3-2	200	C8FASC	0.1	1	10	280
实施例 3-3	300	C8FASM	0.1	1.5	10	280
实施例 3-4	300	C8FASC	0.1	1.5	10	280
实施例 3-5	200	C8FASM	0.1	1	10	150
对比例 3-1	50	C8FASM	0.1	1	10	280
对比例 3-2	200	C8FASM	0.5	1	10	280
对比例 3-3	200	C8FASM	0.1	1	10	没有热处理
对比例 3-4	—	C8FASM	0.1	0	10	280
对比例 3-5	200	C8FASM	0	—	10	280

(3)玻璃基质的洗涤

用磨料液体磨蚀尺寸为 300mm×300mm×2mm 的浮选玻璃的表面，接着用水洗涤和用玻璃洗涤剂洗涤干燥。使用与实施例 1-1 相同的磨料液体。

(4)功能膜的形成

通过旋涂，将通过上述(2)制备的涂料溶液施加到通过上述(3)制备的玻璃基质上。首先，在旋涂机上放置上述玻璃基质。在它以 80rpm 的旋转速度旋转时，滴落约 300ml 的涂料溶液。维持旋转速度 30 秒以干燥该涂布膜，从而获得良好质量的透明凝胶膜。然后，在 280℃下进行热处理 10 分钟，接着冷却到室温，从而获得具有膜厚 20nm、无色、透明、高度耐用功能膜的玻璃(水滴能高度滑落的制品)。

通过下述评价方法评价所得功能膜。结果见表 8。

(1) 接触角

通过与实施例 1-1 相同的方法测量接触角。

(2) 滑动角

通过与实施例 1-1 相同的方法测量滑动角。

(3) 膜厚

采用椭圆光度计(由 Mizojiri Optical Co., Ltd. 制造, DVA-FL3G), 测量功能膜的膜厚。至于光学不透明且不允许用椭圆光度计测量的膜, 采用表面粗糙度测量仪(由 Solan tech., DEKTAK2A)进行测量。

(3) 铈土磨蚀试验

将棉布粘接到宽度为 20mm(长度: 20mm)和在纵轴方向的曲面为 R45 的金属片上。用其中玻璃磨料剂 MIREK A(T)(由 Mitsui Kinzoku Kogyo 制造)分散在自来水中的铈土悬浮液(10wt%)润湿它, 从而制备磨蚀元件。藉助它, 设定磨蚀元件上的负载为 3kg。以 60 次/分钟的滑移速度, 用该磨蚀元件磨蚀 100mm×20mm 的区域, 一直到使磨蚀部分的中心部分 70mm×15mm 区域具有亲水性为止, 测量滑移(往复)次数。

表 8

	膜的外部外观	膜厚 (nm)	起始能力		铈土磨蚀试验 (次数)
			接触角 (°)	滑动角 (°)	
实施例 3-1	无色且透明	20	110	12	140
实施例 3-2	无色且透明	20	109	13	200
实施例 3-3	无色且透明	20	112	13	170
实施例 3-4	无色且透明	20	112	13	140
实施例 3-5	无色且透明	20	112	10	90
对比例 3-1	无色且透明	20	110	14	40
对比例 3-2	白色混浊	100	107	14	40
对比例 3-3	无色且透明	20	108	11	10
对比例 3-4	斑点	20	113	27	100
对比例 3-5	无色且透明	小于 10	78	20	15

实施例 3-2

重复实施例 3-1, 所不同的是十七氟癸基三甲氧基三氯硅烷 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$, 下文简称为“C8FASC”]用作氟代烷基硅烷。

实施例 3-3

平均聚合度为 300 的 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{300}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 用作烷氧基封端的二甲基硅氧烷, 和二十一氟十二烷基三甲氧基硅烷 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, 下文简称为“C10FASM”]用作氟代烷基硅烷。设定 FAS 浓度为 10wt%, 和设定硅氧烷浓度为 1.5wt%。制备涂料溶液的方法与实施例 3-1 相同。

实施例 3-4

重复实施例 3-3, 所不同的是二十一氟十二烷基三氯硅烷 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$, 下文简称为“C10FASC”]用作氟代烷基硅烷。

实施例 3-5

重复实施例 3-1, 所不同的是在 150℃ 下进行 10 分钟热处理。

对比例 3-1

重复实施例 3-1, 所不同的是在每一端具有一个羟基且平均聚合度为 50 的聚二甲基硅氧烷 $[\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$ 用作硅氧烷组分。

对比例 3-2

重复实施例 3-1, 所不同的是氧化硅浓度为 0.5wt%。

对比例 3-3

重复实施例 3-1, 所不同的是省去所得膜的热处理步骤。

对比例 3-4

重复实施例 3-1, 所不同的是硅氧烷浓度为 0wt%。也就是说, 在该对比例中, 在由氧化硅形成的基体内生产仅含氟代烷基硅烷, 不含烷氧基封端的二甲基硅氧烷的膜。

对比例 3-5

重复实施例 3-1, 所不同的是氧化硅浓度为 0wt%。也就是说, 在该对比例中, 生产不含氧化硅组分作为基体的膜。

图1

