

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3579655号
(P3579655)

(45) 発行日 平成16年10月20日(2004.10.20)

(24) 登録日 平成16年7月23日(2004.7.23)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B 0 5 D 7/24

B 0 5 D 7/24 3 O 2 Y

B 0 5 D 5/00

B 0 5 D 5/00 H

B 3 2 B 17/06

B 3 2 B 17/06

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

請求項の数 27 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-515703(P2000-515703)
 (86) (22) 出願日 平成10年10月14日(1998.10.14)
 (65) 公表番号 特表2003-521360(P2003-521360A)
 (43) 公表日 平成15年7月15日(2003.7.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/021797
 (87) 国際公開番号 W01999/019084
 (87) 国際公開日 平成11年4月22日(1999.4.22)
 審査請求日 平成12年10月6日(2000.10.6)
 (31) 優先権主張番号 60/062,349
 (32) 優先日 平成9年10月15日(1997.10.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 000006895
 矢崎総業株式会社
 東京都港区三田1丁目4番28号
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100090701
 弁理士 小堀 貞文
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘
 (72) 発明者 ヤン、ヨンガン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア、サウザ
 ンド オークス、ラットランド プレース
 2520

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚性の疎水性コーティングを有する透明基体及びその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

防汚性で疎水性の光学的コーティングを透明基体に塗布する方法において、
 本質的に、有機シラン、アルコール、水及び酸触媒を含有する第一の溶液を調製し、
 第一溶液の中に混合する有機シランは、

次式

$$(RO)_{3-n}-Si-\{[C_{p+q}H_{2p}F_{2q}]- (CH_3 \text{ 又は } -CF_3)\}_{1+n}$$

〔式中、nは0～3であり、 $p+q \geq 2$ であり、Rはアルキル基である〕で表されるもの

1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロデシルトリクロロシラン、

オクタデシルトリクロロシラン、及び

それらの混合物から成る群から選ばれ、

第一溶液を反応させ、

水を含有する第二の溶液と第一溶液とを混合して処理溶液を生成し、

透明基体の表面に前記処理溶液を塗布し、次いで

コーティング済み基体を乾燥する、

諸工程を含む、上記塗布方法。

【請求項2】

$p+q > 8$ であり、且つ、Rは CH_3- 又は CH_3CH_2- である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

第一溶液の中に混合する有機シランは、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロデシルトリエトキシシランである、請求項1記載の方法。

【請求項4】

第一溶液の中に混合する有機シランは、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項1記載の方法。

【請求項5】

処理溶液は、

0. 05～50 mモル/リットルの範囲の濃度の有機シランと、

0. 1～90 重量%の範囲の濃度の、水の第一の溶媒と、

0. 5～20 重量%の範囲の濃度の、エチレングリコール、グリセロール、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる第二の溶媒と、

エタノール、プロパノール、ブタノール、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる第三の溶媒と、

を含有する、請求項1記載の方法。

【請求項6】

処理溶液は、0. 1～10 mモル/リットルの範囲の濃度の有機シランを含有する、請求項5記載の方法。

【請求項7】

第一溶液は、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、イソプロパノール、水及び酸触媒を、1：1300：11：290の相対モル比で含有し、しかも

第二溶液は、水、エチレングリコール、及びイソプロパノールを56000：1500：15000の相対モル比で含有する、

請求項1記載の方法。

【請求項8】

第一溶液を少なくとも2時間の間反応させる、請求項1記載の方法。

【請求項9】

塗布する工程は、基体を処理溶液の中に浸漬し、次いで該基体を該処理溶液から引き上げる工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項10】

基体を処理溶液から引き上げる工程は、0. 001 cm/秒以上の速度で行う、請求項9記載の方法。

【請求項11】

コーティング済み基体を乾燥する工程は、

初期に、コーティング済み基体を空気中で乾燥し、次いで

続いて、該コーティング済み基体を高めた温度で乾燥する、

諸工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項12】

コーティング済み基体を初期に乾燥する工程は少なくとも20分間の間行い；しかも、該コーティング済み基体を続いて乾燥する工程は少なくとも20分間の間行う、請求項11記載の方法。

【請求項13】

コーティング済み基体を初期に乾燥する工程は10～40 °Cの範囲の温度で行い；しかも、該コーティング済み基体を続いて乾燥する工程は50～250 °Cの範囲の温度で行う、請求項11記載の方法。

【請求項14】

コーティング済み基体を続いて乾燥する工程は15～95%の範囲の湿度を有する環境で行う、請求項11記載の方法。

【請求項15】

10

20

30

40

50

コーティング済み基体を続いて乾燥する工程は40～80%の範囲の湿度を有する環境で行う、請求項14記載の方法。

【請求項16】

塗布工程で処理溶液を使用する前に、複数日数の間該処理溶液を熟成する工程を更に有する、請求項1記載の方法。

【請求項17】

熟成工程の後に、第一溶液の追加量を処理溶液に添加する工程を更に有する、請求項16記載の方法。

【請求項18】

塗布工程で使用する基体は、金属成分又は無機成分を有する材料を含む、請求項1記載の方法。 10

【請求項19】

塗布工程で使用する基体は、無機/non反射性コーティングを有するポリメチルメタクリレート/の基体を含む、請求項18記載の方法。

【請求項20】

防汚性で疎水性の光学的コーティングを透明基体に塗布する方法において、本質的に、有機シラン、アルコール、水及び酸触媒を含有する第一の溶液を調製し、第一溶液の中に混合する有機シランは、次式

$(RO)_{3-n}-Si-\{[C_{p+q}H_{2p}F_{2q}]- (CH_3 \text{ 又は } -CF_3)\}_{1+n}$
 [式中、nは0～3であり、 $p+q \geq 2$ であり、Rはアルキル基である]で表されるもの 20

、
 1H、1H、2H、2H-ペルフルオロデシルトリクロロシラン、
 オクタデシルトリクロロシラン、及び

それらの混合物から成る群から選ばれ、

第一溶液を少なくとも2時間の間反応させ、

水、エチレングリコール、グリセロール、エタノール、プロパノール、ブタノール、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる溶媒を含有する第二の溶液を混合し、

第一溶液を第二溶液と混合して処理溶液を生成し、

無機/non反射性コーティングを有する透明基体の表面に前記処理溶液を浸漬コーティングし、次いで 30

前記コーティング済み基体を、15～95%の範囲の湿度を有する環境中、高めた温度で乾燥する、

諸工程を含む、上記塗布方法。

【請求項21】

防汚性で疎水性の光学的コーティングを透明基体に塗布する方法において、

0. 1～10mモル/リットルの範囲の濃度の次式

$(RO)_{3-n}-Si-\{[C_{p+q}H_{2p}F_{2q}]- (CH_3 \text{ 又は } -CF_3)\}_{1+n}$

[式中、nは0～3であり、 $p+q \geq 2$ であり、Rはアルキル基である]で表されるもの 40

、
 1H、1H、2H、2H-ペルフルオロデシルトリクロロシラン、
 オクタデシルトリクロロシラン、及び

それらの混合物から成る群から選ばれる有機シランと、

0. 1～90重量%の範囲の濃度の、水の第一の溶媒と、

エチレングリコール、グリセロール、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、0.

5～20重量%の範囲の濃度の第二の溶媒と、

エタノール、プロパノール、ブタノール、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる第三の溶媒と、

酸触媒と、

から本質的に成る処理溶液を調製し；

透明基体の表面に前記処理溶液を塗布し；次いで、 50

前記コーティング済み基体を乾燥する、
諸工程を含む、上記塗布方法。

【請求項 2 2】

有機シランは、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項 2 1
記載の方法。

【請求項 2 3】

コーティング済み基体を乾燥する工程は、
初期に、コーティング済み基体を空気中で乾燥し、次いで
続いて、該コーティング済み基体を高めた温度で乾燥する、
諸工程を含む、請求項 2 1 記載の方法。

10

【請求項 2 4】

コーティング済み基体を初期に乾燥する工程は少なくとも 2 0 分間の間行い；しかも、該
コーティング済み基体を続いて乾燥する工程は少なくとも 2 0 分間の間行う、請求項 2 3
記載の方法。

【請求項 2 5】

コーティング済み基体を初期に乾燥する工程は 1 0 ~ 4 0 ° C の範囲の温度で行い；しか
も、該コーティング済み基体を続いて乾燥する工程は 5 0 ~ 2 5 0 ° C の範囲の温度で行
う、請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 6】

コーティング済み基体を続いて乾燥する工程は 4 0 ~ 8 0 % の範囲の湿度を有する環境で
行う、請求項 2 3 記載の方法。

20

【請求項 2 7】

請求項 1 に記載の方法を用いて塗布される、防汚性で疎水性の光学的薄膜コーティングを
有する透明基体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(発明の背景)

本発明は、光学的薄膜コーティングと、そのようなコーティングを塗布する方法、一層詳
しくは、疎水性で防汚性 (s t a i n - r e s i s t a n t) の光学的薄膜コーティング
を塗布する方法とに関する

30

【0 0 0 2】

多くの光学的透明体 (透明紙等の透明なもの, t r a n s p a r e n c i e s) は、精確
な厚さと屈折率とを有する多数の薄膜層を積層することによって造られたコーティングを
含む。通常、そのようなコーティングが無機材料から得られる場合、それらの暴露表面は
固有的に (本質的に, i n h e r e n t l y) 疎水性であり、高い表面エネルギーを有す
る。その結果、ほこり、油及び指紋の形態での外来汚染物質は、そのような暴露表面に強
く付着する。

【0 0 0 3】

そのような外来の汚染物質は、入射光 (衝突光, i m p i n g i n g l i g h t) の光
路を部分的に変えることによって、そのようなコーティングの光学的性能を著しく低下さ
せることがある。また、そのような外来汚染物質の付着は非常に強い場合があり、そのた
めにそれら外来汚染物質は、種々の化学的洗浄剤を適用することにより又は物理的除去に
よってのみ除去することができる。しかし、そのような清浄化方法は、コーティング及び
／又は下にある基体を永久的に損傷することがある。

40

【0 0 0 4】

そのような無機コーティングの表面エネルギーを低減するための従来技術の一つは、 4 0
0 ~ 8 0 0 ° C の範囲の温度でコーティング済み基体を熱処理し、その表面の - O H 基を
脱ヒドロキシル化することである。この技術は通常、周囲環境に既に暴露された表面を処
理するには不十分であり、プラスチックで造られた基体に塗布されたコーティングを処理

50

するのに使用することはできない。なぜなら、プラスチック基体は典型的には、処理温度より低い変形温度（*d e f o r m a t i o n t e m p e r a t u r e*）を有するからである。

【0005】

そのような無機コーティングの表面エネルギーを減少させるためのもう一つの従来技術には、化学蒸着法を使用して表面を修飾することが含まれる。都合の悪いことに、この技術は、比較的高価な真空装置を使用する必要があり、しかも、比較的長い、反応時間と、室から化学物質を排出させる時間とが必要である。

【0006】

そのような無機コーティングの表面エネルギーを減少させるための更にもう一つの従来技術は、飽和した炭化水素、フルオロカーボン又は有機シランを含有する疎水性保護膜を、光学的コーティングの上に堆積させる（*d e p o s i t*）ことである。有機シランベース溶液は通常、オクタン、ヘプタン、トルエン、テトラヒドロフラン、トリクロロエタン等の非極性溶媒又は極性の弱い溶媒を含有するが、これら溶媒は可燃性が高いか又は毒性である。従って、これら溶媒を使用するのは望ましくない。有機シランコーティングを、下にあるコーティング済み基体にグラフトする（接合する、*g r a f t i n g*）既知技術もまた、乾燥雰囲気（乾燥窒素又は乾燥空気）下で比較的長い時間の間均熱し（*s o a k i n g*）、溶媒で洗浄するか又はふき取り、次いで高い温度で加熱乾燥する必要がある。一層高い湿度の環境でコーティングを塗布すれば、コーティング溶液は劣化し、且つ（又は）コーティングは不均一若しくは半透明になる。

【0007】

更に、有機シランコーティングは典型的には、ガラスの光学係数に非常に類似した光学係数を有し、そのため、そのようなコーティングがガラス基体に塗布されるとき、それらコーティングは容易には見えないかも知れない。しかし、コーティングの厚さにおけるいかに僅かな変動でも、多層薄膜コーティングを有する多くの光学的基体の光学的性能に悪影響を及ぼすことがあり、表面の汚染物質及び欠陥を目立つようにさせ得る。

【0008】

従って、低コストで効果的な光学的薄膜コーティングであって、下層のあらゆるコーティング及び／又は透明基体の望ましい光学的諸性質に悪影響を及ぼさない、疎水性、撥油性（*o i l - r e p e l l a n t*）で防汚性（*s t a i n - r e s i s t a n t*）の上記コーティングを、その透明基体に塗布するための方法に対するニーズがあるということを認識すべきである。その疎水性コーティングも、化学的に安定であり（即ち、種々の溶媒及び洗浄剤と反応せず）、しかも、機械的にも環境的にも安定である（即ち、温度、湿度及び紫外線の変化に耐える）べきである。加えて、その疎水性コーティングは、均一であり、ピンホール又はスポット（*s p o t*）欠陥が全くなく、しかも、その用途は、特定のいかなる基体サイズにも限定されるべきでない。更に、その疎水性コーティングは、毒性溶媒又は可燃性の高い溶媒を使用しない簡単な浸漬コーティング処理手順（*d i p - c o a t i n g p r o c e d u r e*）によって塗布されるべきであり、しかも、その疎水性コーティングは、環境に優しく（環境に害を及ぼさず）、適用過程の間、ふき取ったり洗浄したりする必要性を要求すべきでない。本発明は、これらのニーズを満たし、関連する更なる利点を与える。

【0009】

（発明の概要）

本発明は、光学的薄膜コーティングであって、下にあるあらゆるコーティング及び／又は透明基体の望ましい光学的諸性質に悪影響を及ぼさない、疎水性、撥油性で防汚性の上記光学的薄膜コーティングを有する透明基体と、そのコーティングを塗布するための方法とにおいて具体化される。この疎水性コーティングは、化学的に安定であり（即ち、種々の溶媒及び洗浄剤と反応せず）、しかも、機械的にも環境的にも安定である（即ち、温度、湿度及び紫外線の変化に耐える）。加えて、この疎水性コーティングは、均一であり、ピンホール又はスポット欠陥が全くなく、しかも、その用途は、特定のいかなる基体サイズ

10

20

30

40

50

にも限定されない。更に、この疎水性コーティングは、毒性溶媒又は可燃性の高い溶媒を使用しないで塗布され、しかも、この疎水性コーティングは、環境に優しく、適用過程の間、ふき取ったり洗浄したりする必要性を要求しない。

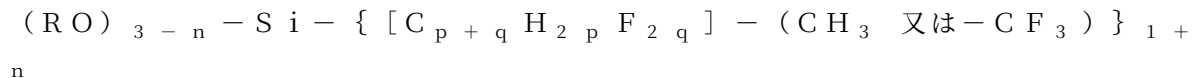
【0010】

一層詳しく言えば、この疎水性、撥油性で防汚性の薄膜コーティングは、水；エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール；エチレングリコール又はグリセロール；及び酸触媒；を含有する溶媒の中に有機シランを含有する処理溶液中に基体を浸漬することによって調製される。有機シランは好ましくは、溶液1000ml当り0.05～50mmolの範囲の濃度であり、その溶媒は、水0.1～90重量%、及びエチレングリコール及び／又はグリセロール0.5～20重量%を含有し、残量は、アルコール（好ましくは、エタノール若しくはプロパノールの単独品又はブタノールと混合したもの）である。その処理溶液は好ましくは、二段階手順で調製する。二段階手順において、有機シランは先ず濃縮された形態で反応させ、次いで希釈して反応させる。

10

【0011】

処理溶液の中に含有させた有機シランは、飽和した又はフッ素化した炭化水素鎖を有する。この炭化水素鎖はC-Siの結合によって、下にある基体中のケイ素原子と直接結合する。この有機シランは更に、1～3個の加水分解可能な基を有する。これらの基は、C-O-Siの結合によってケイ素原子と直接結合する。この有機シランは次式：



20

n
[式中、nは0～3であり、 $p+q \geq 2$ （好ましくは >8 ）であり、且つ、Rはアルキル基（好ましくは CH_3- 又は CH_3CH_2- ）である]によって表すことができる。

【0012】

処理溶液に含ませる酸触媒は無機酸又は有機酸であり、好ましくは CH_3CO_2H 、 HCl 又は HNO_3 である。

浸漬コーティング処理手順は、基体を処理溶液中に僅か1～60秒間の間浸漬させ、次いで、約0.001cm/秒以上の速度で引き上げる必要がある。あらゆるサイズの基体に適用することができ、しかも、多数の基体を少なくとも1cmの一定間隔を置いて離すという制約の下、それら基体を同時に浸漬させることができる。浸漬コーティング処理手順の間の相対湿度は、15～95%の範囲、好ましくは40～80%の範囲とするべきである。温度は、10～40°Cの範囲とするべきである。浸漬コーティング済み基体は、室温で少なくとも1分間（好ましくは20分間）の間フラッシュ乾燥し、次いで、50～250°Cの範囲の温度で少なくとも1分間の間加熱乾燥する。

30

【0013】

本発明によってコーティングされる基体の表面は、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO_2 、 TiO_2 、ITO、 In_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MgF_2 、 SnO_2 のような金属成分又は無機成分を含有すべきである。これらの表面は、下にある基体上にそのような成分のコーティングにより、又はそのような無機成分を含有する有機／無機複合材料により、バルク材料によって形成することができる。

本発明の他の特徴及び利点は、好ましい態様と方法とに関する次の記載から明らかになる。これらは、添付図に関連させて記載し、例によって本発明の原理を説明している。

40

【0014】

（好ましい方法の説明）

本発明の好ましい態様は、無機の非反射性多層コーティングであってその上にコーティング済み基体の汚れ感受性（汚れ易さ、susceptibility to staining）を実質的に低減させる特定の疎水性の保護膜（上塗り、overcoat）が堆積している上記多層コーティングを有する透明プラスチック基体の形態をしている。加えて、その保護膜は、可燃性の高い溶液又は毒性溶液を必要とせず、且つ、長時間の処理時間を必要としないで、有効なやり方で塗布する。特に、その疎水性保護膜は、フッ素処理した有機シランを含有する水性－アルコール溶液中に基体を浸漬コーティングし、次いで、

50

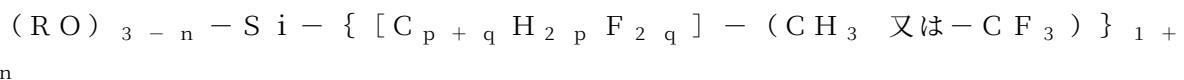
コーティング済み基体を所定の温度で所定の時間の間乾燥し加熱乾燥することによって塗布する。

【0015】

フッ素処理済み有機シラン溶液に使用する溶媒は、水と、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールを含有する。その溶媒は、エチレングリコール、グリセロール等、そのアルコールの沸点よりも高い沸点を有する有機溶媒を任意的に更に含有する。これらの溶媒成分は全て、可燃性が低く、しかも、類似の疎水性コーティングを塗布するための従来技術の方法で使用される溶媒よりも毒性が低い。

【0016】

本発明の好ましい態様で使用される有機シランは、C—O—金属の結合によって金属原子に直接結合した飽和炭化水素鎖を含有する。この炭素鎖は、枝分かれしていることもあるが、少なくとも2個の、好ましくは8個以上の炭素原子を含有する。炭素原子に結合した水素原子は、予備フッ素処理済み炭素鎖、フッ素処理済み炭素鎖等のフッ素原子によって置換されることがある。有機シランは好ましくは、C—O—金属の結合によって金属原子と直接結合する1～3個の加水分解性基を有する。この有機シランは、次式：



〔式中、nは0～3であり、 $p+q \geq 2$ （好ましくは >8 ）であり、且つ、Rはアルキル基（好ましくは CH_3- 又は CH_3CH_2- ）である〕によって表すことができる。

【0017】

その処理溶液はまた、 CH_3CO_2H 、 HCl 、 HNO_3 等の適切な酸触媒を含有してもよい。

処理溶液中の有機シラン濃度は、溶液1000ml当たり0.05～50mモルの範囲、好ましくは溶液1000ml当たり0.1～10mモルの範囲である。この溶媒は、水0.1～90重量%と、エチレングリコール及び／又はグリセロール0.5～20重量%とを含有する。この溶媒の残部はアルコール（好ましくはエタノール若しくはプロパノールの単独のもの、又はブタノールと混合したもの）である。

【0018】

処理溶液の組成、及び処理溶液の調製方法は、得られるコーティングの特性に大きな影響を及ぼす。例えば、処理溶液の調製方法の詳細事項に依存し、且つ、処理溶液の塗布方法に依存し、同一の有機シランを含有する処理溶液は（或いは同一の処理溶液ですら）、改善された；又は、変化していない；又は、著しく若しくは永久的に汚染された（例えば、半透明の、又は取り除くことのできない汚れを含有する）；非汚染性（防汚性、*anti-contaminant*）で疎水性の浸漬済み基体を製造するのに使用することができる。

【0019】

本発明の非汚染性で疎水性のコーティングは、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 ITO 、 In_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MgF_2 、 SnO_2 等の金属成分又は無機成分を含有する基体に塗布するのに適している。基体は、ガラスシート、アルミニウムホイル等のバルク材料で造ることができる。或いは、基体自体を、適切なあらゆる基体に形成された無機成分のコーティングとすることができる。それら基体は、非汚染性で疎水性のコーティングを塗布する前は、清浄化され表面が汚染していない方が好ましいが、必ずしもそうでなくてもよい。本発明の他の特徴は、次の非制限的な諸例の記載から明らかとなろう。

【0020】

例 1

処理溶液を二段階手順で調製した。まず、イソプロパノール、水、 HCl 及び1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルトリエトキシシランを、1300:11:290:1の相対モル比で混合し、2時間の間磁気攪拌することによって溶液Aを調製した。次いで、溶液Aは、水56000部（モル比）、エチレングリコール1500部、及びイソブ

10

20

30

40

50

ロパノール 15000部を含有する溶液Bと混合し、1時間の間磁気攪拌し、処理溶液を生成した。

【0021】

次いで、多層の非反射性（AR）無機コーティングを有するポリメチルメタクリレート（PMMA）の基体（40cm x 15cm）を、前記処理溶液に10秒間の間接触させ、次いで、50%の相対湿度において0.15cm/秒の速度で処理溶液から引き上げた。次いで、基体は、開放空気中に20分間の間蒸発させ、次いで、更に追加の20分間の間84°Cで加熱乾燥した。コーティング済み基体に対する水の接触角を測定した結果、処理前は55°であり処理後は118°であった。接触角が大きければ大きい程、疎水性の程度はそれだけ大きいことを証明する。処理済み基体中に可視できる欠陥部は観察されなかったし、スペクトル領域400～700nmにおける処理済み基体の光学的性能のシフトも観察されなかった。

10

例1で造った処理済み基体の改善された防汚性を図1に示す。また、図2のスペクトル領域400～700nmに渡る反射性によって示される通り、処理済み基体の光学的性能の低下は全く見られない。

【0022】

例 2

溶液Aを調製するための反応時間を30分間に減少したことを除き、例1で行ったやり方と全く同じやり方で処理溶液を調製した。ARコーティング済みPMMA基体を、前記処理溶液に10秒間の間接触させ、次いで、50%の相対湿度において0.15cm/秒の速度で引き上げた。次いで、基体は20分間の間84°Cで加熱乾燥した。水の接触角を測定した結果、処理前の55°から処理後のわずか70°に増加した。処理済み基体上に可視できる欠陥部は全く観察されなかった。この例は、溶液Aを調製する反応時間が不十分であったことを示す。

20

【0023】

例 3

先ず、イソプロパノール、水、HCl及び1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルトリエトキシシランを、1000:3:1:1の相対モル比で混合し、30分間の間磁気攪拌することにより溶液Aを調製することによって、処理溶液を調製した。次いで、溶液Aは、追加のイソプロパノール5500部（モル比）と混合し、15時間の間磁気攪拌した。ARコーティング済みPMMAの基体を、前記処理溶液に20分間の間接触させ、次いで、50%の相対湿度において0.3cm/秒の速度で引き上げた。次いで、それから基体は、20分間の間84°Cで加熱乾燥した。水の接触角を測定した結果、処理前の55°から処理後の116°に増加した。

30

【0024】

処理済み基体の上に可視できる欠陥は多くは観察されなかった。このことは、基体上の非均一で凝集した有機シランの層が存在することによって生じたものと考えられる。特定の有機シランではなくて、使用される特定の溶媒が重要なパラメータであると思われる。処理済み基体上の欠陥及び汚れは、イソプロパノールで洗浄し、次いで綿布で拭うことによって、部分的に除去し得る。しかし、もしこの洗浄を加熱乾燥の前に行うと、有機シランの分子は基体に結合するのが妨げられ、水の接触角は処理後の55°で一定のままとなる。

40

【0025】

例 4

先ず、イソプロパノール、水、HCl及び1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルトリエトキシシランを、1800:74:2.3:1のモル比で混合し、6時間の間磁気攪拌することにより溶液Aを調製することによって、処理溶液を調製した。次いで、溶液Aは、追加の水23000部（モル比）と混合し、30分間の間磁気攪拌した。

【0026】

ARコーティング済みPMMAの基体を、前記処理溶液に10秒間の間接触させ、次い

50

で、50%の相対湿度において0.2cm/秒の速度で引き上げた。次いで、それら基体は、開放空气中で予備的フラッシュ乾燥を行わないで、20分間の間84°Cで加熱乾燥した。水の接触角を測定した結果、処理前の55°から処理後の112°に増加した。処理済み基体上に可視できる欠陥部は全く観察されなかった。しかし、処理溶液の有効寿命が測定され、僅か約30時間であった。処理溶液を調製した後三日目の処理溶液で処理した諸基体は、水接触角の有意ないかなる増加も示さなかった。このことは、使用された特定の溶媒が、処理溶液の有効寿命を決定するのに重要であることを示している。

【0027】

例 5

例1で行ったやり方と全く同じやり方で処理溶液を調製した。ARコーティング済みPMMA基体は、例1で行ったやり方と全く同じやり方で前記処理溶液中で浸漬コーティングした。浸漬コーティングした基体の第1組は、20分間の間開放空气中で蒸発させ（flushed）、次いで、10分間の間40°Cで加熱乾燥した。第1組の基体の水接触角を測定した結果、処理前の55°から処理後の86°に増加した。浸漬コーティングした基体の第2組は、開放空气中で予備的蒸発をさせないで、20分間の間84°Cで直ちに加熱乾燥した。第2組の基体の水接触角を測定した結果、処理前の55°から処理後の95°～120°に増加した。可視できる多くのスポット欠陥と有機シランの汚れとが、両方の組の処理済み基体に強く付着していた。この例は、養生条件が不充分であること、即ち、加熱乾燥の温度が十分には高くなかったか、又は開放空气中での蒸発が省略されたことを示す。

【0028】

例 6

処理溶液から基体を引き上げる間の相対湿度を10%に減少したことを除き、例1で行ったやり方と全く同じやり方で処理溶液及びARコーティング済みPMMA基体を調製した。これら処理済み基体の水接触角を測定した結果、処理前の55°から処理後の95～120°に増加した。可視できる多くのスポット欠陥と有機シランの汚れとが、これら基体に強く付着していた。この例は、処理溶液から基体を引き上げる間の相対湿度が得られるコーティングの性質に影響を及ぼすことを示す。

【0029】

例 7

1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルトリエトキシシランに代えて、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン及びオクタデシルトリエトキシシランを用いたことを除き、例1で行ったやり方と全く同じやり方で3種の処理溶液を調製した。次いで、ARコーティング済みPMMA基体は、例1で行ったやり方と全く同じやり方で浸漬コーティングした。これら処理済み基体の水接触角を測定した結果、処理前の55°から処理後の100～120°に増加した。この例は、本発明が種々の有機シラン組成物を使用することの有用性を有することを示す。

【0030】

例 8

処理溶液を、60日間の間、室温で養生したことを除き、例1で行ったやり方と全く同じやり方で、処理溶液とARコーティング済みPMMA基体とを調製した。養生した溶液で処理した諸基体は、得られたばかりの溶液で処理した諸基体と実質的に同一の性質を持つことが確認された。この例は、好ましい処理溶液の養生が処理溶液の有用性に悪影響を及ぼさないことを示す。

【0031】

例 9

例1で開示したやり方で処理したARコーティング済みPMMA基体について、（1）熱衝撃試験（-30～80°C、1000サイクル）、（2）乾燥綿磨耗試験（500g重、1000回）、（3）紫外線試験（炭素アーク、450時間）、（4）湿度試験（60°C、95%の相対湿度、192時間）、及び（5）耐化学薬品試験（ガソリン、洗剤

10

20

30

40

50

、60℃、24時間）を行った。試験を行った諸基体の防汚性及び疎水性に関する有意な変化は生じないことが確認された。

【0032】

例 10

一對のARコーティング済み眼鏡を、例1で調製した処理溶液に類似した処理溶液中で浸漬コーティングし、次いで、室温で一晩中（15時間）乾燥した。処理済み眼鏡には、指紋及びほこり汚染に対する一層大きい抵抗があることが確認された。処理済み眼鏡を清浄化する必要性の頻度は、400～1000%だけ減少した。加えて、処理済み眼鏡には、処理されなかった眼鏡よりも一層容易に清浄化することが確認された。

【0033】

10

例 11

ARコーティングPMMA基体（40cm x 35cm）を、例1で説明したやり方と同じやり方で調製した処理溶液中で浸漬コーティングした。基体表面の約95%は初期の水接触角 65°を有し、基体表面残部 約5%は初期の水接触角 77°を有することを確認した。この後者の表面部分の汚れは、水接触角のかかる変動によるものと思われる。このコーティング済み基体を、例1で説明したやり方と同じやり方で浸漬コーティングし加熱乾燥した後の水接触角は、初期の水接触角が65°であった領域については115～120°に増加するが、初期の水接触角が77°であった領域については実質的に変化しないことを確認した。

【0034】

20

溶液Aの量を溶液Bの量に比べて増加させたことを除き、例1で行ったやり方と同じやり方で新たな処理溶液を調製した。要するに、例1における溶液Aの量と同じ量の溶液Aを、水 44800部（モル比）、エチレングリコール 1200部、及びイソプロパノール 12000部を含有する新たな溶液Bに添加した。例1で説明した手順と同じ手順に従って基体を処理した後、均一で防汚性の疎水性コーティングを基体の表面全体に塗布し、次いで、水接触角を測定した結果、表面全体において115～120°であった。この例は、処理溶液中の有機シランの濃度を増加することによって、下にあるARコーティングの汚れに関する悪影響は克服し得ることを示す。

【0035】

例 12

30

例1で説明した通りに調製した処理溶液を広範囲にわたり使用し、且つ／又は長期間の間養生した後、その処理溶液は水接触角が認識し得る程に増加したコーティングを生成した。溶液A 30%以上を古い処理溶液に添加し、2時間の間予備的に反応させた後、その補充された溶液を10分間以上の間かき混ぜることによって、そのような古い処理溶液は初期の有効性を取り戻すことができる。そのような補充された溶液によって、ARコーティング済みPMMA基体の表面全体に均一で防汚性の疎水性コーティングを生成した。この例は、古い溶媒を廃棄することなく、且つ、いかなる廃物溶液を生成することなく、処理溶液は補充し得ることを示す。

現時点で好ましい態様と方法とに限って、本発明を詳細に説明してきたが、当業者は、本発明から外れないで種々の変形をなし得ることを認識するだろう。

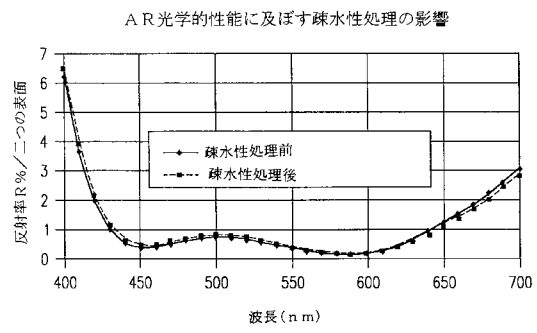
40

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、無機の非反射性多層コーティングを有する透明基体に永久マーカーを塗布することの効果を示す。ここに、図の左側は処理されていないものであり、右側は本発明に従って疎水性保護膜で処理したものである。

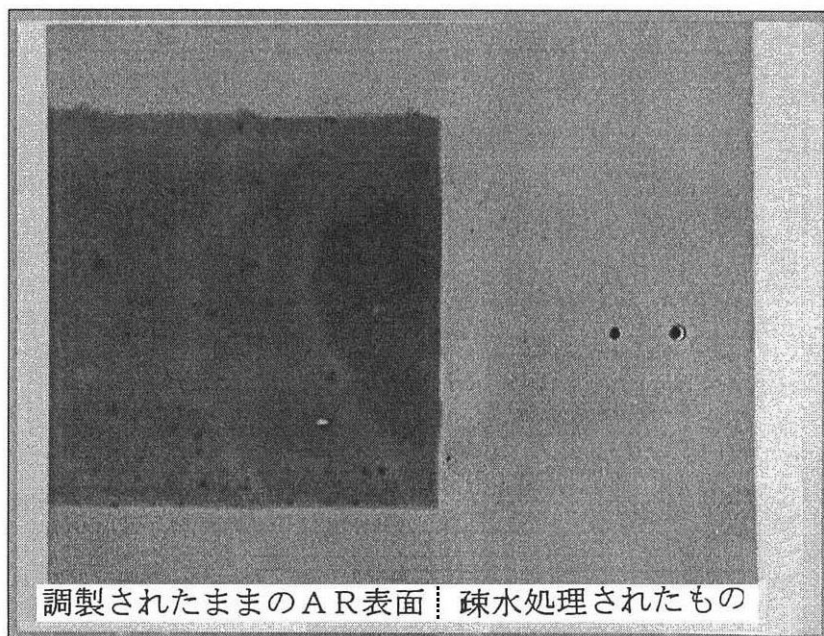
【図2】図2は、無機の非反射性多層コーティングを持つ透明基体であって本発明による疎水性保護膜を持つ基体と持たない基体の両者の反射率を示すグラフである。

【図 2】



【図 1】

A R表面の疎水性の説明： インク(シャルピー(Sharpie®) 永久マーカー)のノンウェット(ぬれていない状態)



フロントページの続き

(72)発明者 チェン、ディン グオ
アメリカ合衆国 カリフォルニア、アゴウラ、カントリイサイド ロード 356

審査官 山崎 利直

(56)参考文献 特開平07-253504 (JP, A)
特開昭62-089902 (JP, A)
特開平02-096702 (JP, A)
特開2000-239575 (JP, A)
特開平06-340841 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B05D 1/00- 7/26
B32B 1/00- 35/00
C09D 1/00- 10/00
C09D101/00-201/10