



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119032012 A

(43) 申请公布日 2024.11.26

(21) 申请号 202380034585.6

(22) 申请日 2023.04.05

(30) 优先权数据

2022-069123 2022.04.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014040 2023.04.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/204026 JA 2023.10.26

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 内田贵司

(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 张智慧

(51) Int.Cl.

B32B 9/00 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

权利要求书4页 说明书48页

(54) 发明名称

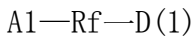
拒水拒油物品的制造方法和拒水拒油物品
中的水和油的除去性改善方法

(57) 摘要

采用本发明的制造方法得到的、由基材、在该基材的外表面上采用干式方法形成的氧化硅基层、和在该氧化硅基层的外表面上采用湿式方法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作为主成分的拒水拒油表面层构成的拒水拒油物品的拒水拒油性和磨损耐久性优异。

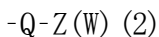
1. 拒水拒油物品的制造方法,是由基材、在该基材的外表面上形成的氧化硅基层和在该氧化硅基层的外表面上形成的拒水拒油表面层构成的拒水拒油物品的制造方法,其中,拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物作为主成分,该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物包含由下述式(1)、(4)或(7)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物,采用干式方法形成氧化硅基层,采用湿式方法形成拒水拒油表面层,

[化1]



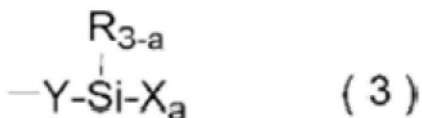
式中,Rf为由 $-CdF_{2d}-O-(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10O})_t(C_6F_{12O})_u-CdF_{2d}-$ 表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团,其中,d在每个单元中独立地为0~5的整数,p、q、r、s、t和u各自独立地为0~150的整数,p、q、r、s、t和u之和为1~250的整数,这些各单元可为直链状,也可为分支状,另外,在带有p、q、r、s、t和u的括号内所示的各重复单元可无规地结合,A¹是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或D,D独立地为由下述式(2)表示的一价的基团,

[化2]



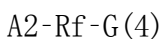
式中,Q为单键或二价的有机基团,Z为3~8价的基团,α为2~7的整数,W独立地为由下述式(3)表示的一价的含有水解性甲硅烷基的基团,

[化3]



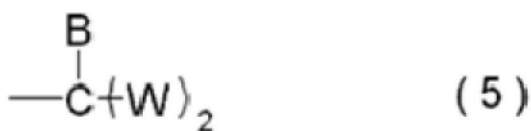
式中,R为碳数1~4的烷基或苯基,X独立地为水解性基团,a为2或3,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的二价烷基,

[化4]



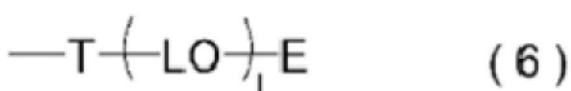
式中,Rf与上述相同,A²是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或G,G独立地为由下述式(5)表示的一价的基团,

[化5]



式中,W与上述相同,B为氢原子、或-OS,S为氢原子、碳数1~10的一价烷基、或由下述式(6)表示的一价的基团,

[化6]



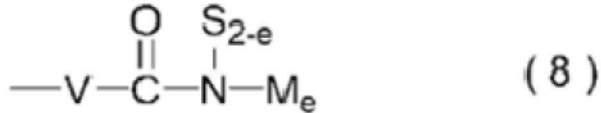
式中,T为单键或二价的基团,L独立地为碳数1~4的二价烷基,E为碳数1~6的一价烷基、或W,1为0~20的整数,

[化7]

A³—Rf—J(7)

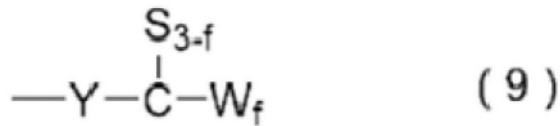
式中,Rf与上述相同,A³是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或J,J独立地为由下述式(8)表示的一价的基团,在J中具有2个以上的W,

[化8]



式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳数2~15的二价烃基,M独立地为由下述式(9)表示的一价的基团,

[化9]



式中,Y、S和W与上述相同,f为1~3的整数,

e为1或2。

2. 根据权利要求1所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,基材为玻璃、金属、或树脂。

3. 根据权利要求1所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,在基材与氧化硅基层之间形成硬涂层。

4. 根据权利要求1所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,在基材上形成最外层为氧化硅膜的防反射膜层,该最外层的氧化硅膜为所述氧化硅基层。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,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种以上的键的碳数1~15的未取代或取代的二价烃基,Z为选自具有硅原子、氮原子和硅氧烷键的3~8价的有机聚硅氧烷残基中的3~8价的基团。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,在所述式(6)中,T为单键、或可包含选自硅氧烷键、硅亚烷基键、硅亚芳基键和二有机亚甲硅烷基中的1种以上的键的碳数2~20的二价烃基、二价的硅氧烷键、硅亚烷基或二有机亚甲硅烷基。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,拒水拒油表面层含有由所述式(1)、(4)或(7)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物与由下述式(10)表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]

A⁴—Rf—A(10)

式中,Rf为由 $-\text{CdF}_{2d}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u-\text{CdF}_{2d}-$ 表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团,其中,d在每个单元中独立地为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,也可为分支状,另外,在带有p、q、r、s、t和u的括号内所示的各重复单元可无规

地结合, A^4 独立地是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、 $-OR^3$ 、 $-COOR^3$ 或 $-PO(OR^3)_2$, 其中, R^3 为氢原子或碳数1~10的一价烷基。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 氧化硅基底层的膜厚为3~150nm。

9. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 氧化硅基底层的形成方法为电阻加热式蒸镀法或电子束蒸镀法。

10. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 氧化硅基底层的形成方法为溅射成膜法。

11. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 拒水拒油表面层的形成方法为浸涂法。

12. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 拒水拒油表面层的形成方法为喷涂法。

13. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 采用碱清洗和/或等离子体清洗对基材进行前处理。

14. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 采用扩张/收缩法求出的所述拒水拒油表面层的对于水的前进接触角与后退接触角之差为 20° 以下, 对于油酸的前进接触角与后退接触角之差为 20° 以下。

15. 根据权利要求1~4中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法, 其中, 采用扩张/收缩法求出的所述拒水拒油表面层的对于水的后退接触角为 101° 以上, 对于油酸的后退接触角为 64° 以上。

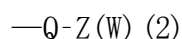
16. 拒水拒油物品中的水和油的除去性改善方法, 其特征在于, 在由基材、在该基材的外表面上形成的氧化硅基底层、和在该氧化硅基底层的外表面上形成的拒水拒油表面层构成的拒水拒油物品中, 拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物作为主成分, 该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物包含由下述式(1)、(4)或(7)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物, 采用干式方法形成氧化硅基底层, 采用湿式方法形成拒水拒油表面层,

[化11]



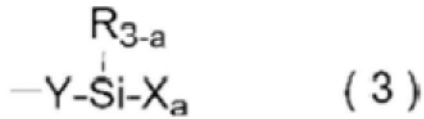
式中, Rf 为由 $-CdF_{2d}-O-(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10O})_t(C_6F_{12O})_u-CdF_{2d}-$ 表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团, 其中, d 在每个单元中独立地为0~5的整数, p 、 q 、 r 、 s 、 t 和 u 各自独立地为0~150的整数, p 、 q 、 r 、 s 、 t 和 u 之和为1~250的整数, 这些各单元可为直链状, 也可为分支状, 另外, 在带有 p 、 q 、 r 、 s 、 t 和 u 的括号内所示的各重复单元可无规地结合, A^1 是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或 D , D 独立地为由下述式(2)表示的一价的基团,

[化12]



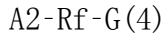
式中, Q 为单键或二价的有机基团, Z 为3~8价的基团, α 为2~7的整数, W 独立地为由下述式(3)表示的一价的含有水解性甲硅烷基的基团,

[化13]



式中,R为碳数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种以上的二价烃基,

[化14]



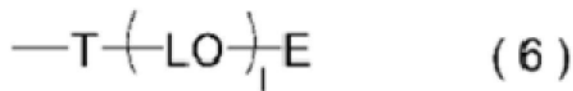
式中,R_f与上述相同,A²是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烃基、或G,G独立地为由下述式(5)表示的一价的基团,

[化15]



式中,W与上述相同,B为氢原子、或-OS,S为氢原子、碳数1~10的一价烃基、或由下述式(6)表示的一价的基团,

[化16]



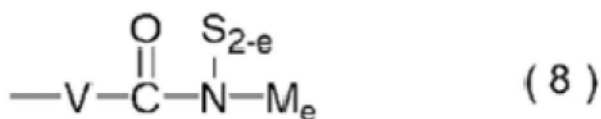
式中,T为单键或二价的基团,L独立地为碳数1~4的二价烃基,E为碳数1~6的一价烃基、或W,l为0~20的整数,

[化17]



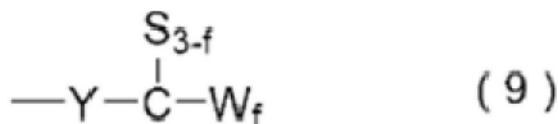
式中,R_f与上述相同,A³是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烃基、或J,J独立地为由下述式(8)表示的一价的基团,在J中具有2个以上的W,

[化18]



式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳数2~15的二价烃基,M独立地为由下述式(9)表示的一价的基团,

[化19]



式中,Y,S和W与上述相同,f为1~3的整数,e为1或2。

拒水拒油物品的制造方法和拒水拒油物品中的水和油的除去性改善方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由基材和拒水拒油性和耐磨损性优异的表面层、在基材与表面层之间设置的基底层构成的拒水拒油物品的制造方法和拒水拒油物品中的水和油的除去性改善方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着IoT化的发展,汽车、工业用设备等的电子化发展,触摸面板显示设备、照相机设备、其他方式的传感器设备的组装在急速地发展。就触摸面板显示器而言,手指等直接接触的机会多,容易粘附皮脂等污垢。在照相机、传感器等中,例如在室外使用的情况下,有时来自雨的水滴、尘埃、油脂等在设备表面的附着成为问题。为了使水、油脂等难以附着或容易将附着的水、油脂等除去,希望这样的设备表面的拒水拒油化。

[0003] 对于拒水拒油性,使用水、油的静态接触角的高低作为指标,除此以外,水、油的动态接触角也为重要的指标。作为动态接触角,可列举出在JIS R3257中记载的前进接触角(θ_A)、后退接触角(θ_R),已知它们的差($\theta_A - \theta_R$)越小,液滴越容易运动(非专利文献1)。即,在 $\theta_A - \theta_R$ 小的情况下,可以说越容易将液滴除去,拒水拒油性越高。

[0004] 含有氟聚醚基的化合物由于其表面自由能非常小,因此具有拒水拒油性、耐化学品性、润滑性、脱模性、防污性等。利用其性质,在工业上作为纸、纤维等的拒水拒油防污剂、磁记录介质的润滑剂、精密设备的防油剂、脱模剂、化妆料、保护膜等被广泛地利用。但是,其性质同时也意味着对于其他基材的非粘着性、非密合性,即使能够在基材表面涂布,也难以使其的被膜密合。

[0005] 另一方面,作为使玻璃、布等的基材表面与有机化合物结合的物质,众所周知硅烷偶联剂,作为各种基材表面的涂布剂被广泛地利用。硅烷偶联剂在1分子中具有有机官能团和反应性甲硅烷基(一般地烷氧基甲硅烷基等水解性甲硅烷基)。水解性甲硅烷基利用空气中的水分等,发生自缩合反应,形成被膜。该被膜通过水解性甲硅烷基与玻璃、金属等的表面化学地、物理地结合,从而成为具有耐久性的牢固的被膜。

[0006] 因此,公开了一种组合物,其中,通过使用在含有氟聚醚基的化合物中引入了水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物,从而容易与基材表面密合,并且在基材表面能够形成具有拒水拒油性、耐化学品性、润滑性、脱模性、防污性等的被膜(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)。

[0007] 就用含有在该含有氟聚醚基的化合物中引入了水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的组合物进行了表面处理的玻璃基材表面等的固化被膜(拒水拒油层(也称为防污涂布薄膜层))而言,对于钢丝绒的磨损耐久性优异,滑动性高。

[0008] 另外,该拒水拒油层由于在使用时暴露于手指、衣服、触控笔、清洁布、擦拭橡胶等产生的摩擦磨损中,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,

使用了氧化硅的基底层(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)。

[0009] 作为表面层的拒水拒油层能够采用真空蒸镀、喷涂、涂布等干式方法、湿式方法制作。

[0010] 另外,成为基底层的氧化硅能够采用电子束蒸镀、溅射成膜、化学气相蒸镀法等干式方法、涂布、旋涂等湿式方法制作。

[0011] 从生产效率的观点出发,在采用干式方法制作基底层的情况下,表面层也可采用干式方法制作,同样地,在采用湿式方法制作基底层的情况下,表面层也能够采用湿式方法制作,但有时无法充分地发挥拒水拒油性。

[0012] 再有,作为与本发明关联的现有技术,与上述的文献一起列举出下述文献。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本专利第6260579号公报

[0016] 专利文献2:日本专利第6828744号公报

[0017] 专利文献3:日本专利第5761305号公报

[0018] 专利文献4:日本专利第6451279号公报

[0019] 专利文献5:日本专利第6741074号公报

[0020] 专利文献6:日本专利第6617853号公报

[0021] 专利文献7:国际公开第2014/097388号

[0022] 专利文献8:日本特开2020-132498号公报

[0023] 专利文献9:日本特开2020-090652号公报

[0024] 专利文献10:日本专利第5655215号公报

[0025] 专利文献11:日本专利第6601492号公报

[0026] 专利文献12:日本专利第5494656号公报

[0027] 专利文献13:国际公开第2019/035271号

[0028] 专利文献14:日本特开2011-116947号公报

[0029] 专利文献15:日本特开2007-197425号公报

[0030] 专利文献16:日本特开2007-297589号公报

[0031] 专利文献17:日本特开2007-297543号公报

[0032] 专利文献18:日本特开2008-088412号公报

[0033] 专利文献19:日本特开2008-144144号公报

[0034] 专利文献20:日本特开2010-031184号公报

[0035] 专利文献21:日本特开2010-047516号公报

[0036] 专利文献22:日本特开2011-178835号公报

[0037] 专利文献23:日本特开2014-084405号公报

[0038] 专利文献24:日本特开2014-105235号公报

[0039] 专利文献25:日本特开2013-253228号公报

[0040] 专利文献26:日本特开2014-218639号公报

[0041] 专利文献27:国际公开第2013/121984号

[0042] 非专利文献

[0043] 非专利文献1:Accounts of Materials Research Vol.3,1-7,2022.

发明内容

[0044] 发明要解决的课题

[0045] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供在基材上具有拒水拒油性、耐磨损性优异的拒水拒油表面层的拒水拒油物品的制造方法和拒水拒油物品中的水和油的除去性改善方法。

[0046] 用于解决课题的手段

[0047] 本发明人为了解决上述目的,深入研究,结果获知:在由基材、在该基材的外表面上形成的氧化硅基层、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拒水拒油物品的制造方法中,在采用干式方法形成的氧化硅基层上采用干式方法形成了拒水拒油表面层的情况下,有时得不到充分的拒水拒油性。

[0048] 因此,进行了进一步的研究,结果发现:在上述拒水拒油物品的制造方法中,在采用干式方法形成的氧化硅基层上采用湿式方法形成了作为拒水拒油表面层的以包含后述的特定结构的含有氟聚醚基的聚合物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层的情况下,可形成拒水拒油性、磨损耐久性优异的拒水拒油表面层,完成了本发明。

[0049] 因此,本发明提供以下的具有拒水拒油表面层的拒水拒油物品的制造方法和拒水拒油物品中的水和油的除去性改善方法。

[0050] [1]拒水拒油物品的制造方法,是由基材、在该基材的外表面上形成的氧化硅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拒水拒油物品的制造方法,其中,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)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物,采用干式方法形成氧化硅基层,采用湿式方法形成拒水拒油表面层。

[0051] [化1]

[0052] A^1-Rf-D (1)

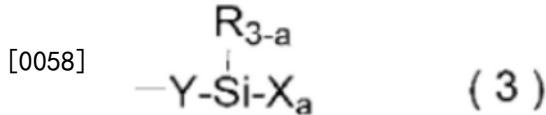
[0053] {式中,Rf为由 $-C_dF_{2d}-O-(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u-C_dF_{2d}-$ (其中,d在每个单元中独立地为0~5的整数,p、q、r、s、t和u各自独立地为0~150的整数,p、q、r、s、t和u之和为1~250的整数,这些各单元可为直链状,也可为分支状。另外,在带有p、q、r、s、t和u的括号内所示的各重复单元可无规地结合)表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团, A^1 是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或D,D独立地为由下述式(2)表示的一价的基团。

[0054] [化2]

[0055] $-Q-Z(W)_\alpha$ (2)

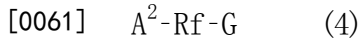
[0056] [式中,Q为单键或二价的有机基团,Z为3~8价的基团, α 为2~7的整数,W独立地为由下述式(3)表示的一价的含有水解性甲硅烷基的基团。

[0057] [化3]



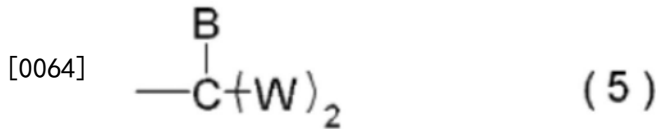
[0059] (式中,R为碳数1~4的烷基或苯基,X独立地为水解性基团,a为2或3,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的二价烃基。))},

[0060] [化4]



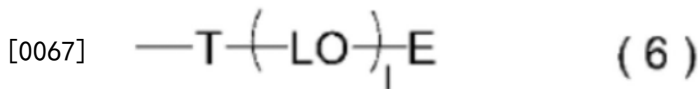
[0062] {式中,R_f与上述相同,A²是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或G,G独立地为由下述式(5)表示的一价的基团。

[0063] [化5]



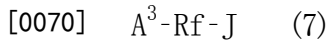
[0065] [式中,W与上述相同,B为氢原子、或-OS,S为氢原子、碳数1~10的一价烷基、或由下述式(6)表示的一价的基团。

[0066] [化6]



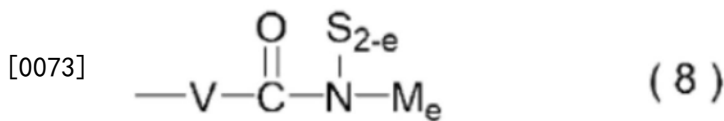
[0068] (式中,T为单键或二价的基团,L独立地为碳数1~4的二价烷基,E为碳数1~6的一价烷基、或W,1为0~20的整数。))},

[0069] [化7]



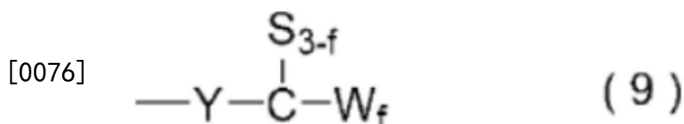
[0071] {式中,R_f与上述相同,A³是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或J,J独立地为由下述式(8)表示的一价的基团,在J中具有2个以上的W。

[0072] [化8]



[0074] [式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳数2~15的二价烷基,M独立地为由下述式(9)表示的一价的基团,

[0075] [化9]



[0077] (式中,Y,S和W与上述相同,f为1~3的整数。)

[0078] e为1或2。]

[0079] [2]根据[1]所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,基材为玻璃、金属、或树脂。

[0080] [3]根据[1]或[2]所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,在基材与氧化硅基层

之间形成硬涂层。

[0081] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,在基材上形成最外层为氧化硅膜的防反射膜层,该最外层的氧化硅膜为所述氧化硅基层层。

[0082] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,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种以上的键的碳数1~15的未取代或取代的二价烃基,Z为选自具有硅原子、氮原子和硅氧烷键的3~8价的有机聚硅氧烷残基中的3~8价的基团。

[0083] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,在所述式(6)中,T为单键、或可包含选自硅氧烷键、硅亚烷基键、硅亚芳基键和二有机亚甲硅烷基中的1种以上的键的碳数2~20的二价烃基、二价的硅氧烷键、硅亚烷基或二有机亚甲硅烷基。

[0084] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,拒水拒油表面层含有由所述式(1)、(4)或(7)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物与由下述式(10)表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。

[0085] [化10]

[0086] A^4-Rf-A^4 (10)

[0087] [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在每个单元中独立地为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,也可为分支状。另外,在带有p、q、r、s、t和u的括号内所示的各重复单元可无规地结合)表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团, A^4 独立地是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烃基、 $-OR^3$ 、 $-COOR^3$ 或 $-PO(OR^3)_2$ (R^3 为氢原子或碳数1~10的一价烃基)。]

[0088] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,氧化硅基层层的膜厚为3~150nm。

[0089] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,氧化硅基层层的形成方法为电阻加热式蒸镀法或电子束蒸镀法。

[0090] [10]根据[1]~[8]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,氧化硅基层层的形成方法为溅射成膜法。

[0091] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,拒水拒油表面层的形成方法为浸涂法。

[0092] [12]根据[1]~[10]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,拒水拒油表面层的形成方法为喷涂法。

[0093] [13]根据[1]~[12]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,采用碱清洗和/或等离子体清洗对基材进行前处理。

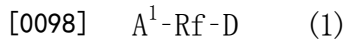
[0094] [14]根据[1]~[13]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,采用扩张/收缩法求出的所述拒水拒油表面层的对于水的前进接触角与后退接触角之差为 20° 以下,对于油酸的前进接触角与后退接触角之差为 20° 以下。

[0095] [15]根据[1]~[14]中任一项所述的拒水拒油物品的制造方法,其中,采用扩张/

收缩法求出的所述拒水拒油表面层的对于水的后退接触角为 101° 以上,对于油酸的后退接触角为 64° 以上。

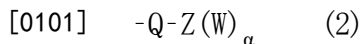
[0096] [16]拒水拒油物品中的水和油的除去性改善方法,其特征在于,在由基材、在该基材的外表面上形成的氧化硅基层、和在该氧化硅基层的外表面上形成的拒水拒油表面层构成的拒水拒油物品中,拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水解缩合物的固化物作为主成分,该具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物包含由下述式(1)、(4)或(7)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物,采用干式方法形成氧化硅基层,采用湿式方法形成拒水拒油表面层。

[0097] [化11]



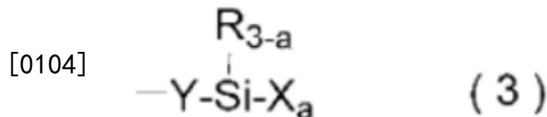
[0099] {式中,Rf为由 $-C_dF_{2d}-O-(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u-C_dF_{2d}-$ (其中,d在每个单元中独立地为0~5的整数,p、q、r、s、t和u各自独立地为0~150的整数,p、q、r、s、t和u之和为1~250的整数,这些各单元可为直链状,也可为分支状。另外,在带有p、q、r、s、t和u的括号内所示的各重复单元可无规地结合)表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团, A^1 是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或D,D独立地为由下述式(2)表示的一价的基团。

[0100] [化12]



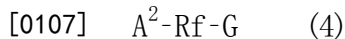
[0102] [式中,Q为单键或二价的有机基团,Z为3~8价的基团, α 为2~7的整数,W独立地为由下述式(3)表示的一价的含有水解性甲硅烷基的基团。

[0103] [化13]



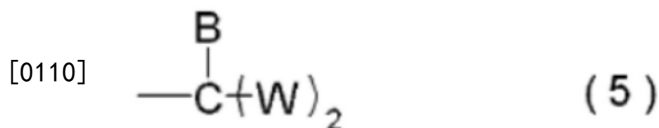
[0105] (式中,R为碳数1~4的烷基或苯基,X独立地为水解性基团,a为2或3,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的二价烷基。))}

[0106] [化14]



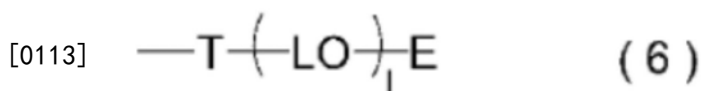
[0108] {式中,Rf与上述相同, A^2 是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或G,G独立地为由下述式(5)表示的一价的基团。

[0109] [化15]



[0111] [式中,W与上述相同,B为氢原子、或-OS,S为氢原子、碳数1~10的一价烷基、或由下述式(6)表示的一价的基团。

[0112] [化16]



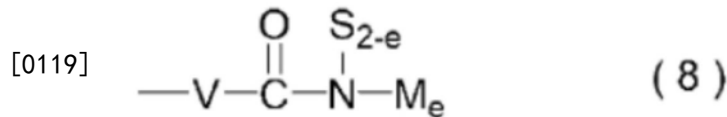
[0114] (式中,T为单键或二价的基团,L独立地为碳数1~4的二价烃基,E为碳数1~6的一价烃基、或W,1为0~20的整数。))},

[0115] [化17]

[0116] A^3-R_f-J (7)

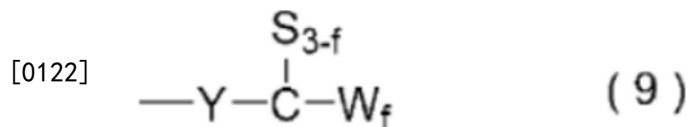
[0117] {式中,R_f与上述相同,A³是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或J,J独立地为由下述式(8)表示的一价的基团,在J中具有2个以上的W。

[0118] [化18]



[0120] [式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳数2~15的二价烃基,M独立地为由下述式(9)表示的一价的基团,

[0121] [化19]



[0123] (式中,Y,S和W与上述相同,f为1~3的整数。)

[0124] e为1或2。}}

[0125] 发明效果

[0126] 采用本发明的制造方法得到的、由基材、在该基材的外表面上采用干式方法形成的氧化硅基层、和在该氧化硅基层的外表面上采用湿式方法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作为主成分的拒水拒油表面层构成的拒水拒油物品的拒水拒油性和磨损耐久性优异。

具体实施方式

[0127] 本发明的拒水拒油物品的制造方法是由基材、在该基材的外表面上形成的氧化硅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拒水拒油物品的制造方法,其中,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特定结构的含有氟聚醚基的聚合物,采用干式方法形成氧化硅基层,采用湿式方法形成拒水拒油表面层。

[0128] 其中,所谓“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”,是指相对于构成拒水拒油表面层的成分的合计质量,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的含有比例为50质量%以上(50~100质量%),优选为70质量%以上(70~100质量%),更优选为90质量%以上(90~100质量%)。

[0129] 采用本发明的制造方法得到的拒水拒油物品由基材、采用干式法形成的氧化硅基层、和采用湿式法形成的拒水拒油表面层构成。特别地,该拒水拒油表面层在基材上形成的氧化硅基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。

[0130] [基材]

[0131] 作为基材,能够使用玻璃、金属、或树脂。

[0132] 作为玻璃,例如可列举出钠玻璃(别名:钠钙玻璃)、冕玻璃、铅玻璃、硼硅酸玻璃、结晶化玻璃、石英玻璃、铝硅酸玻璃(别名:铝硅酸盐玻璃)、Tempax、Pyrex(注册商标)、Neoceram等,但并不限于这些。应予说明,玻璃可为化学增强处理、物理增强处理过的玻璃。

[0133] 玻璃基材的形状可为板状、膜状或其他的形态。

[0134] 作为上述金属,例如可列举出铝、钛、铬、铁、钴、锌、镍、铜等纯金属、不锈钢(例如SUS304镜面精加工)、黄铜、可伐合金、因科镍合金等合金、实施了锌、镍、铬等的镀敷处理的金属,但并不限于这些。

[0135] 金属基材的形状可为板状、棒状、球状或其他的形态。

[0136] 作为上述树脂,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。

[0137] 树脂基材的形状可为板状、膜状或其他形态。

[0138] 就基材表面而言,可在氧化硅基层形成前进行前处理。通过进行前处理,从而获得基材与氧化硅基层的良好密合,得到高磨损耐久性。

[0139] 基材的前处理的方法只要为能够将基材表面的污染物除去、使基材表面亲水化的方法,则并无特别限定。例如可列举出采用乙醇、2-丙醇等醇的醇清洗处理、采用碱性清洗剂的碱清洗处理、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。优选采用碱性清洗剂的碱清洗处理,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。进一步优选进行采用碱性清洗剂的碱清洗处理,接着进行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。

[0140] 基材的前处理的效果根据基材表面的亲水性的程度来确认。亲水性能够采用基材上的水的接触角来评价,优选 40° 以下,更优选 20° 以下,进一步优选 10° 以下。应予说明,根据JIS R 3257:1999测定水的接触角。

[0141] 在本发明中,可在基材与氧化硅基层之间形成功能层。作为功能层,例如可列举出防反射膜层、硬涂层。

[0142] 再有,作为功能层,在形成最外层为氧化硅膜的防反射膜层的情况下,能够使该最外层的氧化硅膜成为氧化硅基层。

[0143] [氧化硅基层]

[0144] 氧化硅基层由氧化硅膜构成,作为该氧化硅膜的形成方法,采用干式方法。作为干式方法,可列举出物理气相蒸镀(PVD)法、化学气相蒸镀(CVD)法,这些中优选物理气相蒸镀(PVD)法。作为湿式涂布法,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、利用聚硅氮烷与水分的反应的二氧化硅玻璃转化的方法,但如果是采用这些湿式涂布法形成的氧化硅基层,不能显现充分的拒水拒油性。

[0145] 作为上述的PVD法,能够使用电阻加热蒸镀法、电子束蒸镀法、溅射成膜法等。在本发明中,为了得到平滑性和密合性高的被膜,能够优选使用电子束蒸镀法、溅射成膜法。

[0146] 作为电子束蒸镀法,可列举出将电子束照射于颗粒状、板状的 SiO_2 、使 SiO_2 蒸发并沉积于基材的方法;边对基材照射离子束边进行 SiO_2 沉积的方法(离子束辅助法)。成膜时压力优选 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{Pa}$,成膜速率优选 $0.01 \sim 2 \text{nm/秒}$ 。成膜基板温度优选 $25 \sim 300^\circ\text{C}$ 。

[0147] 作为溅射成膜法,可列举出对 Si 靶进行溅射、沉积于基材、在基材上氧化以得到氧化硅的反应性溅射。作为溅射源,可列举出DC等离子体、RF等离子体、电子回旋加速器共振(ECR)等离子体、离子束。 Si 的氧化能够通过氧气的引入、氧等离子体照射(自由基辅助法)进行。成膜时压力优选 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{Pa}$ 。成膜速率优选 $0.1 \sim 1 \text{nm/秒}$ 。成膜基板温度优选 $25 \sim 300^\circ\text{C}$ 。

[0148] 作为上述的CVD法,能够使用热CVD法、采用反应种辅助的CVD法、光CVD法等。

[0149] 所谓采用反应种辅助的CVD法,是采用反应种的化学反应将前体转变为氧化硅以在玻璃基材上沉积的方法,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、自由基等。例如对于基于利用了包含氧的等离子体的CVD法的氧化硅膜的形成方法,能够列举出在专利文献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。

[0150] 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。

[0151] 该氧化硅膜形成时的CVD条件根据使用的基材、前体的种类适当地确定。将 SiH_4 用于前体时的基材温度优选 30°C 以上且不到 150°C ,更优选 $30 \sim 140^\circ\text{C}$,将四乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅氮烷用于前体时的基材温度优选 30°C 以上且不到 250°C ,更优选 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0152] 上述的氧化硅基层的膜厚优选为 $3 \sim 150 \text{nm}$,更优选为 $3 \sim 50 \text{nm}$ 。如果氧化硅基层的膜厚不到 3nm ,由于氧化硅基层内的空隙(void)等的存在,有时得不到与拒水拒油表面层的良好密合性,如果超过 150nm ,有时发生氧化硅基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。该氧化硅基层的膜厚通过X射线反射率法(XRR:X-ray Reflectometry)、采用电子显微镜的截面观察而测定。

[0153] 该氧化硅基层表面在拒水拒油表面层的形成前可进行前处理。采用前处理,获得氧化硅基层与拒水拒油表面层的良好密合,获得高磨损耐久性。

[0154] 该氧化硅基层的前处理的方法只要是能够将氧化硅基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。

[0155] [拒水拒油表面层]

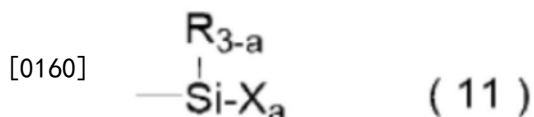
[0156] 拒水拒油表面层以具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分水

解缩合物的固化物作为主成分,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,能够使用在日本专利第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、14~27)中记载的化合物。

[0157] 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。

[0158] 优选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)表示的基团(水解性甲硅烷基),

[0159] [化20]



[0161] (式中,R为碳数1~4的烷基或苯基,X独立地为水解性基团,a为2或3。)

[0162] 优选在分子中具有由 $-(\text{C}_b\text{F}_{2b}\text{O})_m-$ (式中,b在每个单元中独立地为1~6的整数,m为1~250的整数。)表示的聚氟氧亚烷基结构。

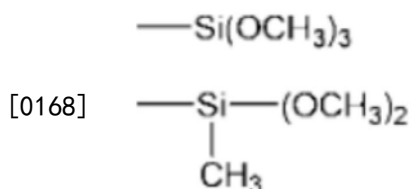
[0163] 在上述式(11)中,X为可彼此不同的水解性基团。作为这样的X,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等碳数1~10的烷氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基等碳数2~10的烷氧基取代烷氧基、乙酰氧基、丙酰氧基等碳数2~10的酰氧基、乙烯氧基、烯丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基等碳数2~10的烯氧基、氯基、溴基、碘基等卤素基等。其中,优选甲氧基、乙氧基、异丙烯氧基、氯基。

[0164] 在上述式(11)中,R为甲基、乙基、丙基、丁基等碳数1~4的烷基或苯基,其中优选甲基、乙基。

[0165] 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。

[0166] 作为上述式(11)中的基团,可列举出下述所示的基团。

[0167] [化21]



[0169] 另外,在由上述 $-(\text{C}_b\text{F}_{2b}\text{O})_m-$ 表示的聚氟氧亚烷基结构中,b在每个单元中独立地为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。

[0170] 作为由上述 $-\text{C}_b\text{F}_{2b}\text{O}-$ 表示的重复单元,例如可列举出由下述式表示的单元等。

[0171] $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、

[0172] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、

[0173] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、

[0174] $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$ 、

[0175] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、

[0176] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、

[0177] $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}-$

[0178] 这些中,特别优选由下述式表示的重复单元。

[0179] $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、

[0180] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$

[0181] 再有,上述聚氟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。

[0182] 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,包含由下述式(1)、(4)或(7)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物。特别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)表示的一种或两种以上的含有氟聚醚基的聚合物。

[0183] [化22]

[0184] $\text{A}^1\text{-Rf-D}$ (1)

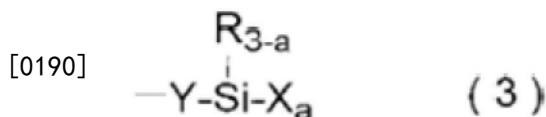
[0185] {式中,Rf为由 $-\text{C}_d\text{F}_{2d}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u-\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ (其中,d在每个单元中独立地为0~5的整数,p、q、r、s、t和u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,也可为分支状。另外,在带有p、q、r、s、t和u的括号内所示的各重复单元可无规地结合)表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团, A^1 是末端为 CF_3- 或 $\text{CF}_2\text{H}-$ 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或D,D独立地为由下述式(2)表示的一价的基团。

[0186] [化23]

[0187] $-\text{Q-Z(W)}_\alpha$ (2)

[0188] [式中,Q为单键或二价的有机基团,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)表示的一价的含有水解性甲硅烷基的基团。

[0189] [化24]



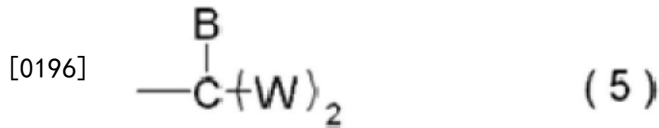
[0191] (式中,R、X、a与上述相同,Y为单键、或可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的二价烷基。))},

[0192] [化25]

[0193] $\text{A}^2\text{-Rf-G}$ (4)

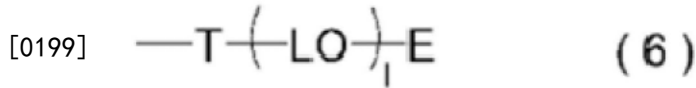
[0194] {式中,Rf与上述相同, A^2 是末端为 CF_3- 或 $\text{CF}_2\text{H}-$ 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或G,G独立地为由下述式(5)表示的一价的基团。

[0195] [化26]



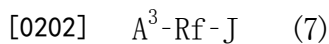
[0197] [式中,W与上述相同,B为氢原子或-OS,S为氢原子、碳数1~10的一价烃基、或由下述式(6)表示的一价的基团。

[0198] [化27]



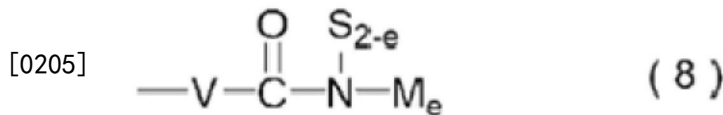
[0200] (式中,T为单键或二价的基团,L独立地为碳数1~4的二价烃基,E为碳数1~6的一价烃基、或W,1为0~20的整数。))}] ,

[0201] [化28]



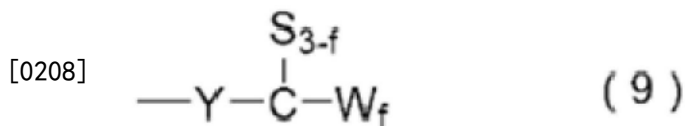
[0203] {式中,Rf与上述相同, A^3 是末端为 $\text{CF}_3\text{-}$ 或 $\text{CF}_2\text{H-}$ 、可包含氧原子的一价的含氟烃基、或J,J独立地为由下述式(8)表示的一价的基团,在J中具有2个以上的W。

[0204] [化29]



[0206] [式中,S与上述相同,V为单键或可具有醚键的碳数2~15的二价烃基,M独立地为由下述式(9)表示的一价的基团,

[0207] [化30]

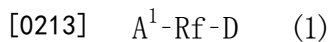


[0209] (式中,Y,S和W与上述相同,f为1~3的整数。)

[0210] e为1或2。}]

[0211] 首先,对于由下述式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物进行说明。

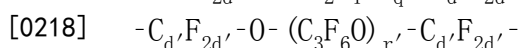
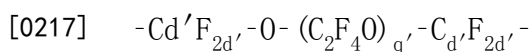
[0212] [化31]



[0214] 上述式(1)中,Rf为由 $\text{-C}_d\text{F}_{2d}\text{-O-}$ (CF_2O)_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 $\text{-C}_d\text{F}_{2d}\text{-}$ 表示的二价的含有聚氟氧亚烷基结构(全氟聚醚结构)的基团,d在每个单元中独立地为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,也可为分支状。再有,在带有p、q、r、s、t和u的括号内所示的各重复单元可无规地结合。

[0215] 作为Rf的二价的含有聚氟氧亚烷基结构的基团,具体地,能够由下述结构表示。

[0216] [化32]



[0219] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(CF_2O)_{p'}(C_2F_4O)_{q'}-C_{d'}F_{2d}'-$

[0220] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(C_2F_4O)_{q'}(C_4F_8O)_{s'}-C_{d'}F_{2d}'-$

[0221] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(CF_2O)_{p'}(C_2F_4O)_{q'}(C_3F_6O)_{r'}-C_{d'}F_{2d}'-$

[0222] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(C_2F_4O)_{q'}(C_4F_8O)_{s'}(C_6F_{12}O)_{u'}-C_{d'}F_{2d}'-$

[0223] $C_{d'}F_{2d'}-O-(CF_2O)_{p'}(C_2F_4O)_{q'}(C_3F_6O)_{r'}(C_5F_{10}O)_{t'}-C_{d'}F_{2d}'-$

[0224] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(CF_2O)_{p'}(C_2F_4O)_{q'}(C_3F_6O)_{r'}(C_4F_8O)_{s'}(C_5F_{10}O)_{t'}(C_6F_{12}O)_{u'}-C_{d'}F_{2d}'-$

[0225] (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, 也可为分支状。另外, 在带有 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 的括号内所示的各重复单元可无规地结合。 d' 在每个单元中独立地为 0~5 的整数。这些各单元可为直链状, 也可为分支状。)

[0226] 上述式 (1): A^1-Rf-D 中, A^1 是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或 D (即, 由后述的式 (2) 表示的 $-Q-Z(W)_\alpha$ 所示的一价的基团), 作为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基, 优选为碳数 1~6 的氟烷基。

[0227] 作为这样的 A^1 的末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基, 例如可列举出下述的基团。

[0228] [化33]

[0229] CF_2H- CF_3- C_2F_5- C_3F_7- C_4F_9-

[0230] CF_2HCF_2- $C_3F_7OCFHCFC_2OCH_2-$ $CF_3OCFHCFC_2OCH_2-$

[0231] $CF_3OC_3F_6OCFHCFC_2OCH_2-$

[0232] 上述式 (1): A^1-Rf-D 中, D 独立地为由下述式 (2) 表示的一价的基团。

[0233] [化34]

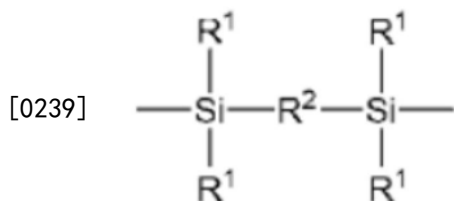
[0234] $-Q-Z(W)_\alpha$ (2)

[0235] 在上述式 (2) 中, Q 为单键或二价的有机基团, 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 种以上的键的碳数 1~15、优选碳数 2~15 的未取代或取代的二价烃基, 更优选为可包含上述键的未取代或氟取代的碳数 1~12、特别优选碳数 2~12 的二价烃基。

[0236] 其中, 作为二价烃基, 可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基 (三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基 (四亚甲基、甲基亚丙基)、六亚甲基、八亚甲基等亚烷基、亚苯基等亚芳基、或这些基团的 2 种以上的组合 (亚烷基-亚芳基等) 等。

[0237] 其中, 作为硅亚烷基键、硅亚芳基键, 能够例示下述所示的键。

[0238] [化35]



[0240] (式中, R^1 为甲基、乙基、丙基、丁基等碳数 1~8、优选碳数 1~4 的烷基、苯基等碳数

6~10的芳基, R^1 可相同也可不同。 R^2 为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)等碳数1~4的亚烷基、亚苯基等碳数6~10的亚芳基。)

[0241] 作为这样的单键以外的Q,例如可列举出下述的基团。再有,在下述的结构中,优选左侧的键合端与Rf结合,右侧的键合端与Z结合。

[0242] [化36]

[0243] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0244] $-\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

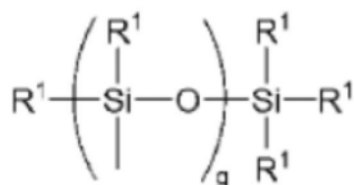
[0245] $-(\text{CH}_2)_t-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0246] (式中,t为2~4的整数。)

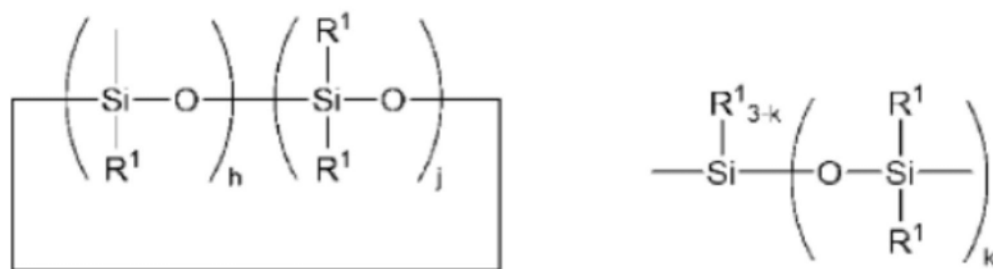
[0247] 在上述式(2): $-\text{Q}-\text{Z}(\text{W})_\alpha$ 中,Z为3~8价的基团,优选为选自具有硅原子、氮原子和硅氧烷键的3~8价的有机聚硅氧烷残基、优选硅原子数3~13个、更优选硅原子数3~5个的直链状、分支状或环状的有机聚硅氧烷残基中的3~8价、优选3或4价的基团。另外,可包含2个硅原子用亚乙基等亚烷基结合的硅亚乙基结构等硅亚烷基结构、即 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$ (上述式中,n为2~6的整数,优选为2~4的整数。)

[0248] 另外,作为具有硅氧烷键的3~8价的直链状、分支状或环状的有机聚硅氧烷残基,能够例示下述所示的基团。

[0249] [化37]

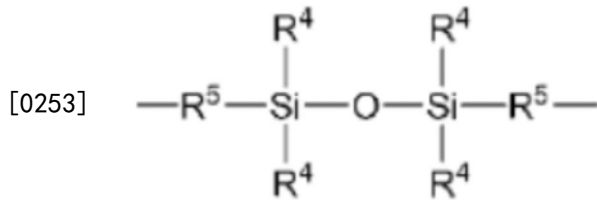


[0250]



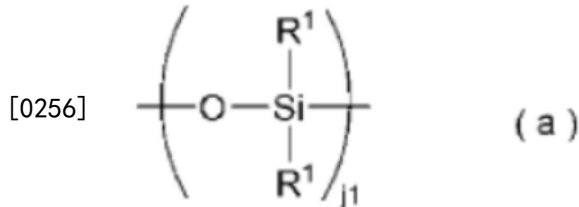
[0251] (式中, R^1 与上述相同。 g 为3~12的整数,优选为3或4, h 为3~8的整数,优选为3或4, j 为0~8的整数,优选为0或1, $h+j$ 为3~13的整数,优选为3~5的整数, k 为2或3。)

[0252] [化38]



[0254] [式中, R⁴独立地为R¹或由下述式 (a) 表示的基团,

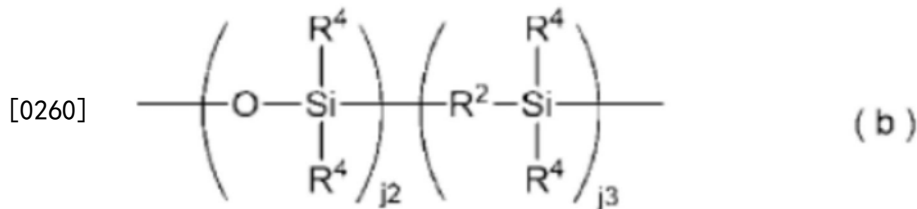
[0255] [化39]



[0257] (式中, R¹与上述相同, j₁为1~6的整数, 优选为1, 左侧的键合端与Si结合。)

[0258] R⁵独立地为单键或由下述式 (b) 表示的基团,

[0259] [化40]

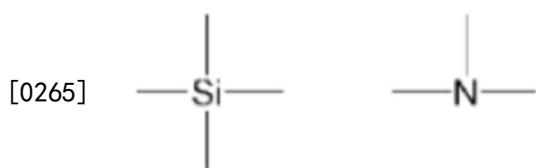


[0261] (式中, R², R⁴与上述相同, j₂为0~6的整数, 优选为0~3的整数, j₃为0~6的整数, 优选为0~2的整数, j₂+j₃为1~6的整数, 在括号内所示的各重复单元可无规地结合。左侧的键合端与Si结合。)

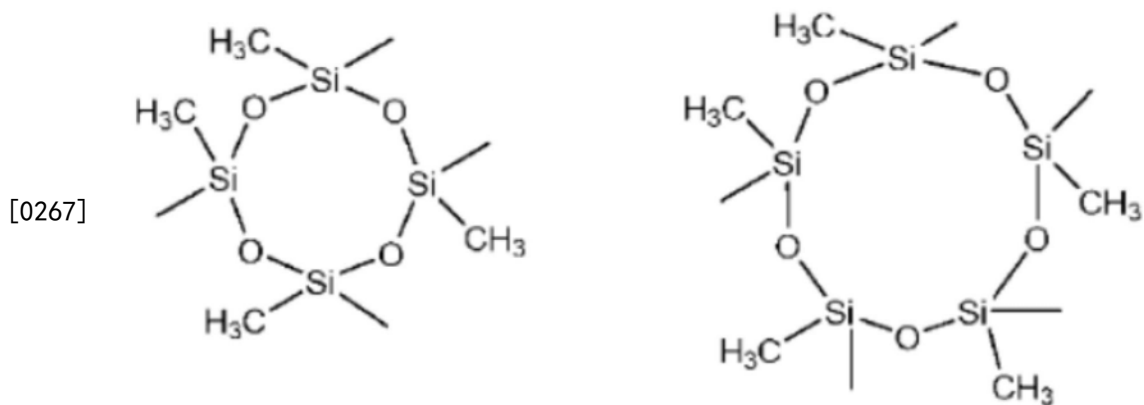
[0262] [R⁴的至少一个为式 (a) 。]

[0263] 作为这样的Z, 可列举出下述所示的基团。

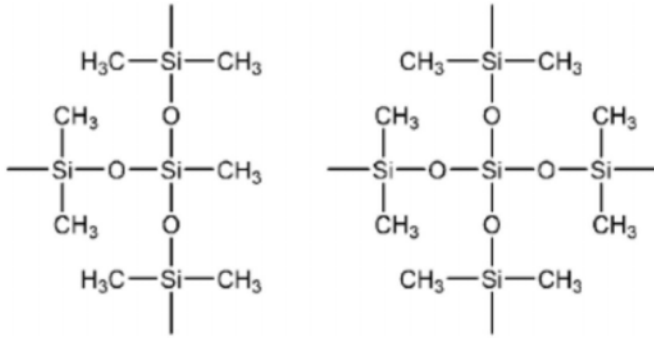
[0264] [化41]



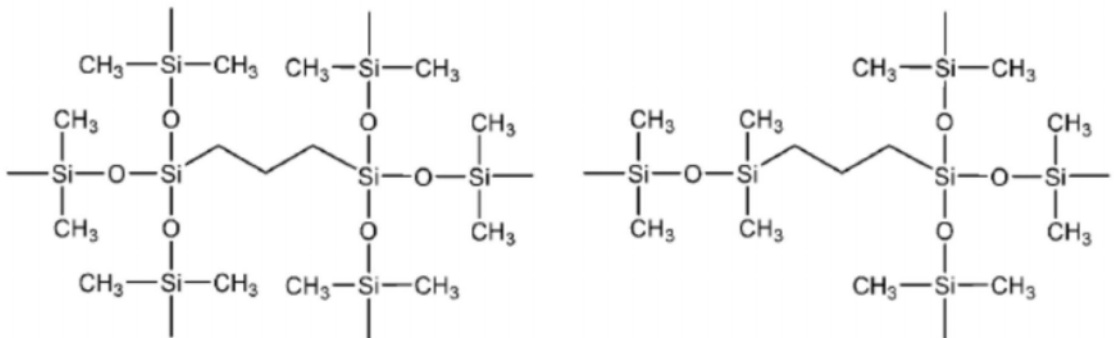
[0266] [化42]



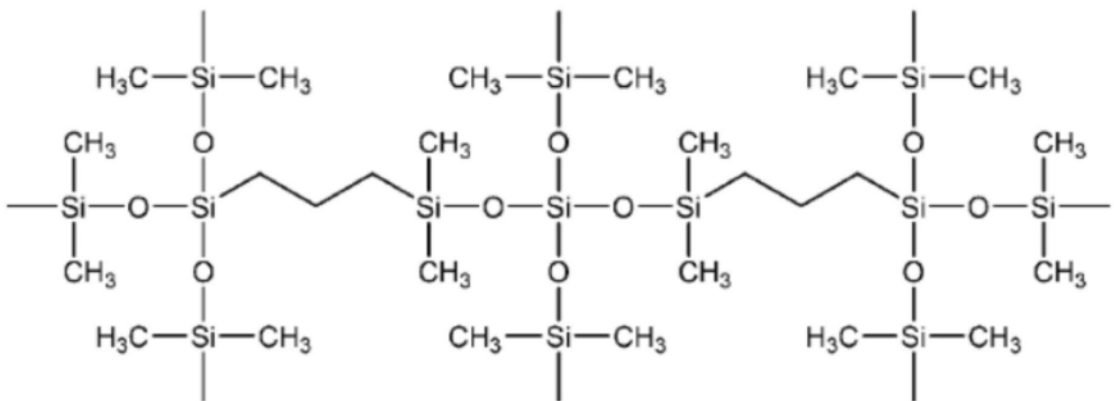
[0268] [化43]



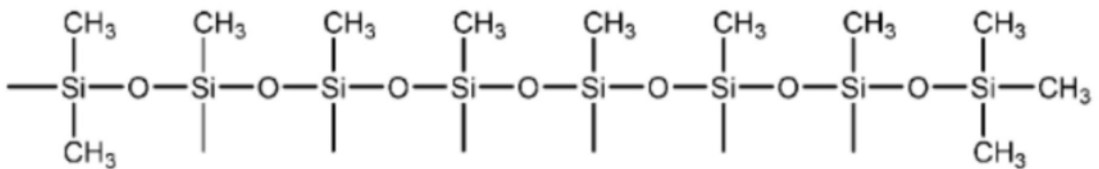
[0269]



[0270] [化44]

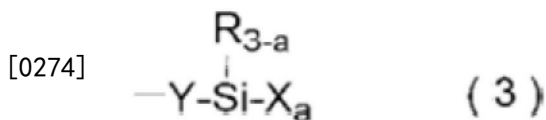


[0271]



[0272] 在上述式(2) $-Q-Z(W)_a$ 中, W独立地为由下述式(3)表示的一价的含有水解性甲硅烷基的基团。

[0273] [化45]



[0275] (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种以上的二价烃基。)

[0276] 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。

[0277] 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种以上的二价烃基,作为可具有选自氟原子、硅原子和硅氧烷键中的1种或2种以上的二价烃基,为选自碳数1~10的亚烷基、包含氟原子的碳数1~10的亚烷基、包含碳数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结合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的二价的有机聚硅氧烷残基的键合端结合有碳数2~10的亚烷基的二价的基团中的基团。

[0278] 作为单键以外的Y,具体地,能够例示下述所示的基团。

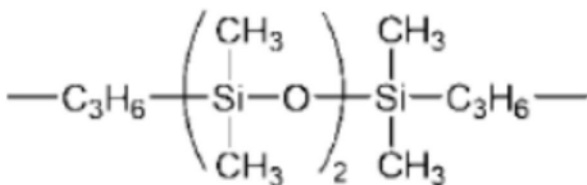
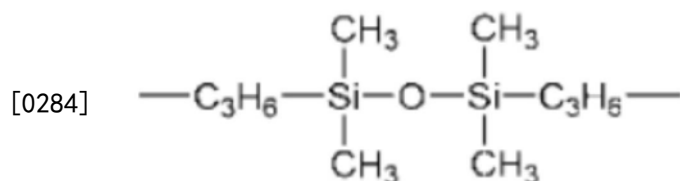
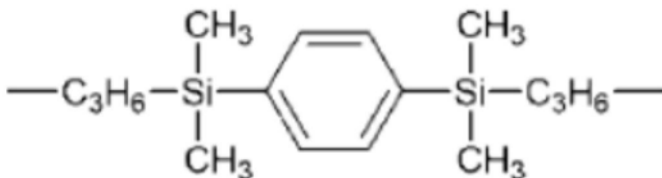
[0279] [化46]

[0280] $-\text{CH}_2-$

[0281] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CF}_2\text{CHF}-$

[0282] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}-$

[0283] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$



[0285] 作为上述式(3)中的基团,可列举出下述所示的基团。

[0286] [化47]

[0287] $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

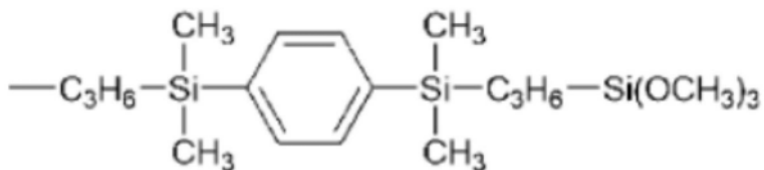
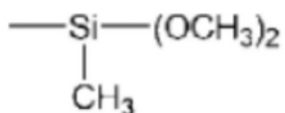
[0288] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0289] $-\text{CF}_2\text{CHF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

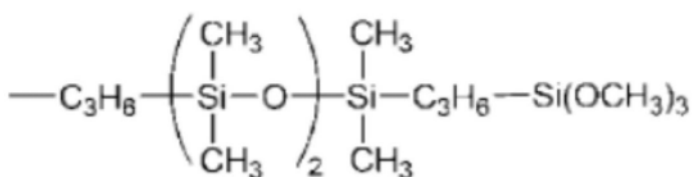
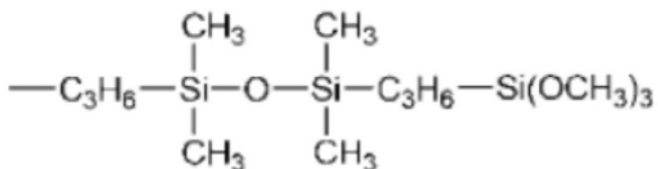
[0290] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0291] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0292] $-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

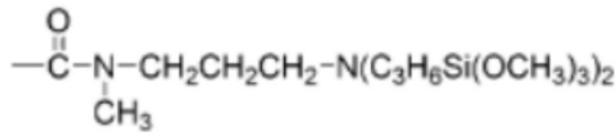
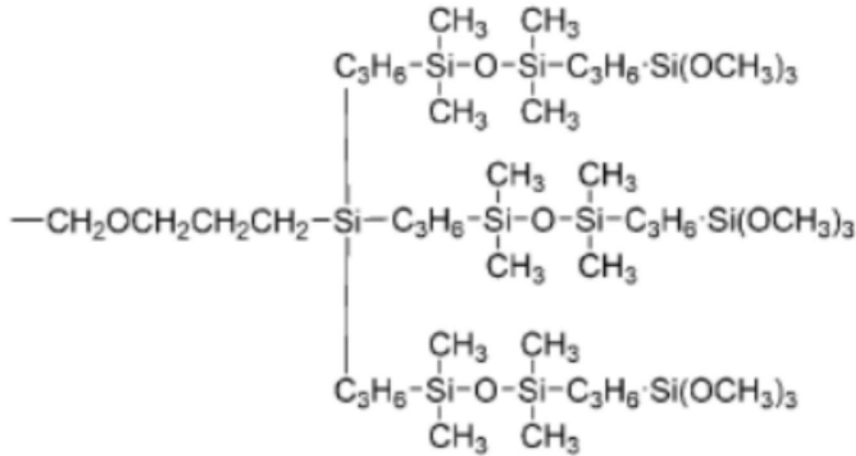


[0293]

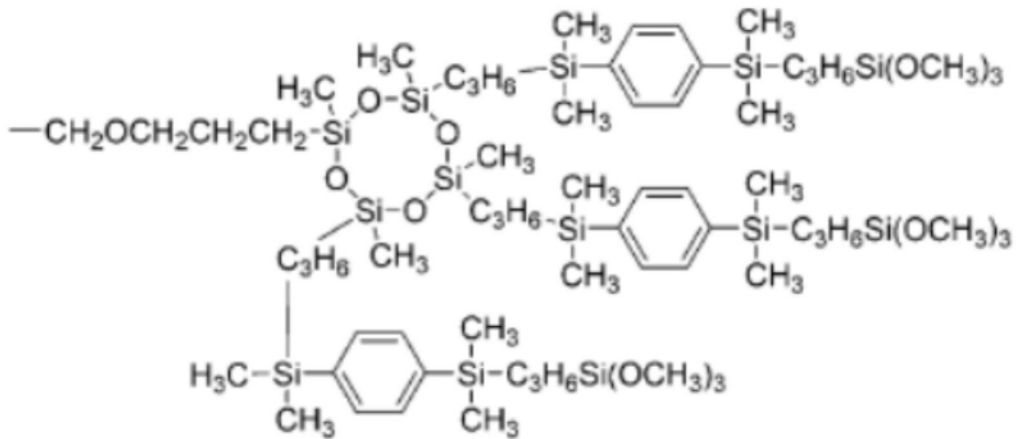
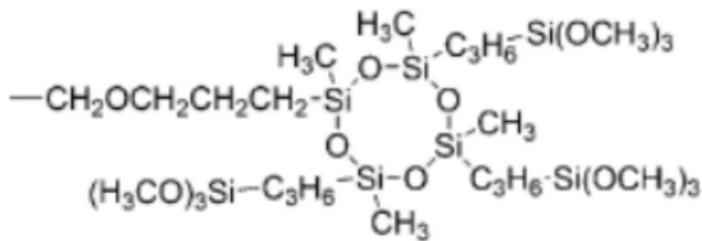
[0294] 在上述式(2) $-\text{Q}-\text{Z}(\text{W})_\alpha$ 中,表示W的数的 α 为2~7的整数,优选为2或3。[0295] 作为上述式(2)中的基团: $-\text{Q}-\text{Z}(\text{W})_\alpha$ (即,式(1)的D),可列举出下述所示的基团。

[0296] [化48]

[0297] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$ [0298] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_3$ [0299] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_3$



[0300]



[0301] 作为由上述式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

[0302] [化49]

[0303] $A^1-\text{Rf}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$

[0304] $A^1-\text{Rf}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_3$

[0305] $A^1-\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_3$

[0313] 作为这样的A²的末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基,例如可列举出下述的基团。

[0314] [化51]

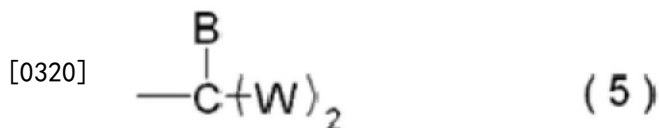
[0315] CF₂H- CF₃- C₂F₅- C₃F₇- C₄F₉-

[0316] CF₂HCF₂- C₃F₇OCFHCF₂OCH₂- CF₃OCFHCF₂OCH₂-

[0317] CF₃OC₃F₆OCFHCF₂OCH₂-

[0318] 在上述式(4):A²-Rf-G中,G独立地为由下述式(5)表示的一价的基团。

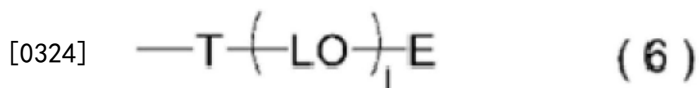
[0319] [化52]



[0321] 在上述式(5)中,W与上述相同,能够例示与上述式(2)的W中例示的基团同样的基团。

[0322] 在上述式(5):-C(B)(W)₂中,B为氢原子或-OS,S为氢原子、碳数1~10的一价烷基、或由下述式(6)表示的一价的基团。

[0323] [化53]



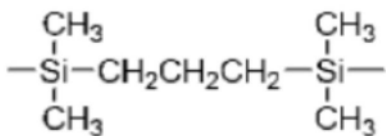
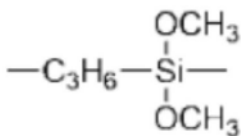
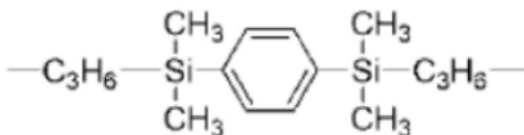
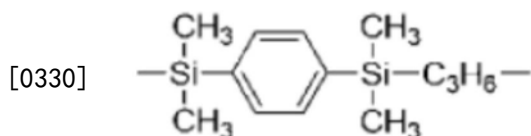
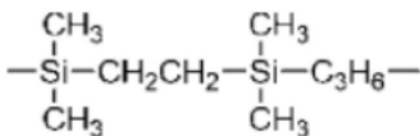
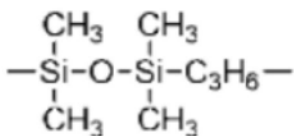
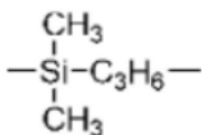
[0325] 其中,作为S的碳数1~10的一价烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基等烷基、乙烯基、烯丙基等烯基、苯基、甲苯基等芳基、苄基、苯基乙基等芳烷基等,优选碳数1~3的烷基、苯基。

[0326] 在上述式(6):-T-(LO)₁-E中,T为单键或二价的基团,优选为单键、或可包含选自硅氧烷键、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种以上的键的碳数2~20的二价烷基、二价的硅氧烷键、硅亚烷基或二有机亚甲硅烷基。

[0327] 其中,作为二价烷基,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)、六亚甲基、八亚甲基等亚烷基、亚苯基等亚芳基、或这些基团的2种以上的组合(亚烷基-亚芳基等)等,优选亚丙基。

[0328] 作为单键以外的T,具体地,能够例示下述所示的基团。再有,在下述的结构中,优选右侧的键合端与L或E结合。

[0329] [化54]



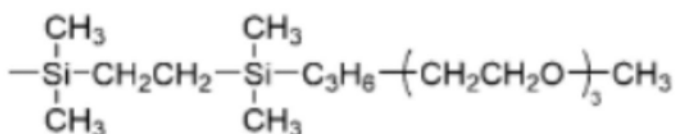
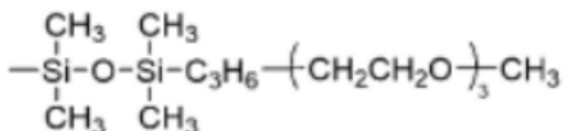
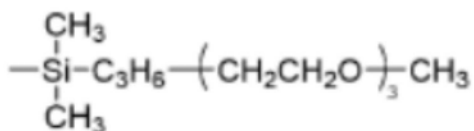
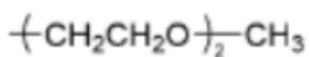
[0331] 在上述式(6)：-T-(L0)₁-E中，L独立地为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基)等亚烷基等碳数1~4的二价烃基，对于每个(L0)单元，碳数可为单一，也可混合。

[0332] 在上述式(6)：-T-(L0)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。再有，在具有(L0)的情况下，1优选为1以上，特别优选为2以上。

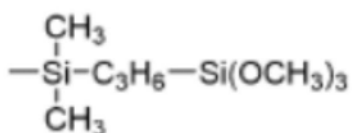
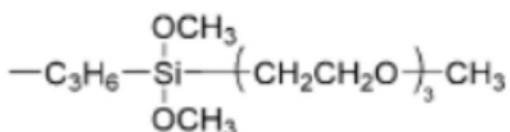
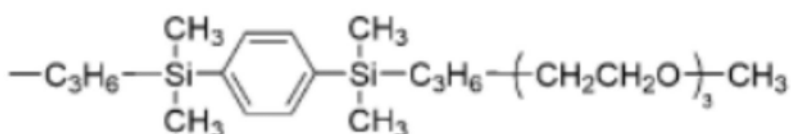
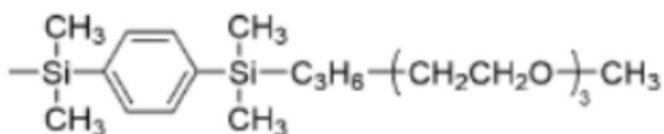
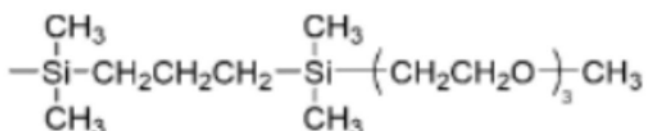
[0333] 在上述式(6)：-T-(L0)₁-E中，E为甲基、乙基、丙基、丁基等碳数1~4的烷基、苯基等碳数1~6的一价烃基、或W，W与上述相同，能够例示与上述式(2)的W中例示的基团同样的基团。

[0334] 作为由上述式(6)：-T-(L0)₁-E表示的一价的基团，可列举出下述所示的基团。

[0335] [化55]

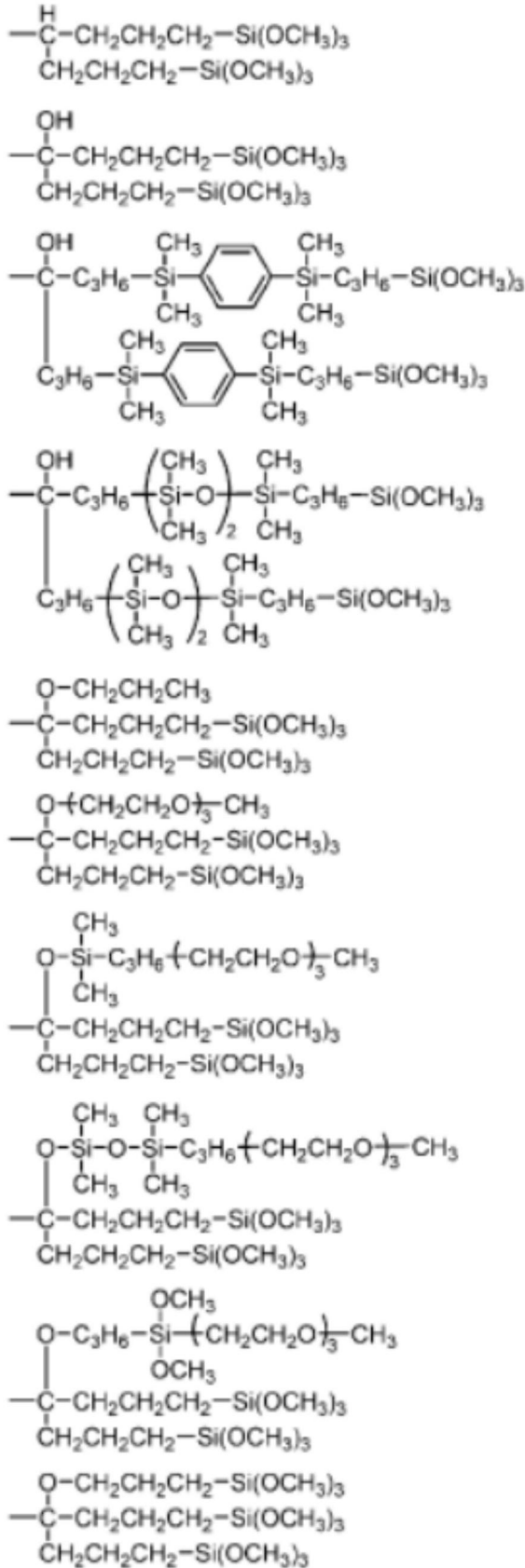


[0336]

[0337] $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0338] 作为由上述式(5) $-\text{C}(\text{B})(\text{W})_2$ 表示的一价的基团(即,式(4)的G),可列举出下述所示的基团。

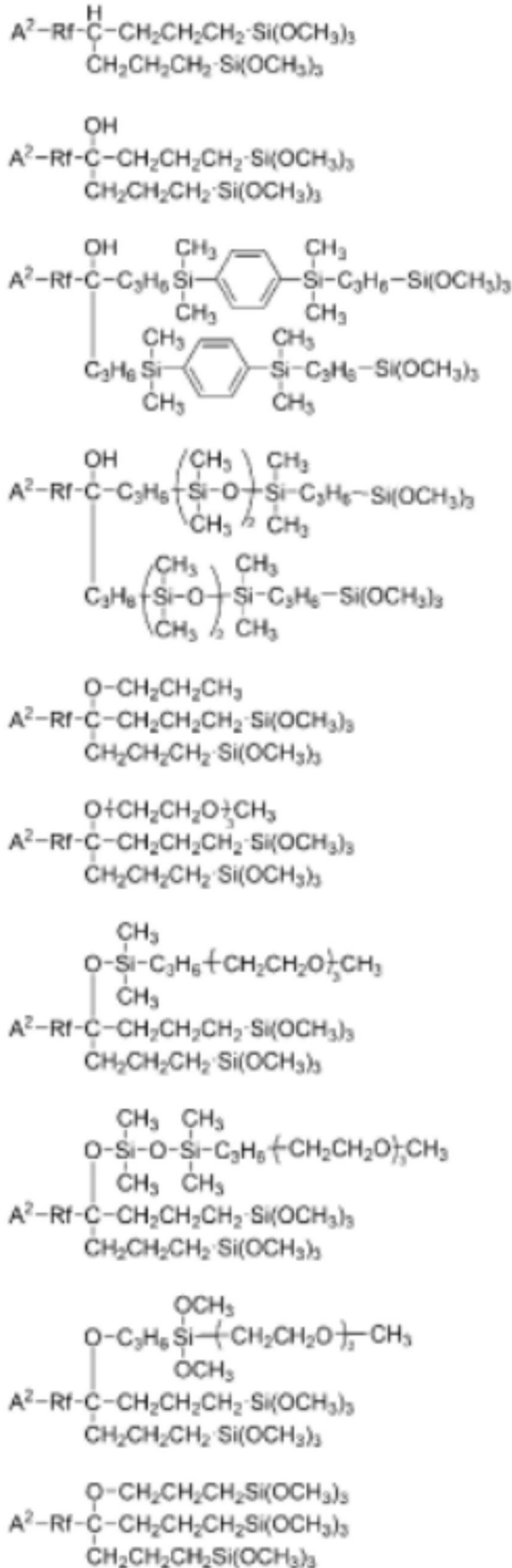
[0339] [化56]



[0340]

[0341] 作为由上述式(4)表示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

[0342] [化57]



[0344] (式中, A²、Rf 与上述相同。)

[0345] 其次, 对于由下述式 (7) 表示的含有氟聚醚基的聚合物进行说明。

[0346] [化58]

[0347] A^3-Rf-J (7)

[0348] 在上述式(7)中,Rf与上述相同,能够例示与上述式(1)的Rf中例示的基团同样的基团。

[0349] 在上述式(7): A^3-Rf-J 中, A^3 是末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基、或J(即,由后述的式(8): $-V-C(=O)N(S)_{2-e}(M)_e$ 表示的一价的基团),作为末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基,优选为碳数1~6的氟烷基。

[0350] 作为这样的 A^3 的末端为 CF_3- 或 CF_2H- 、可包含氧原子的一价的含氟烷基,例如可列举出下述的基团。

[0351] [化59]

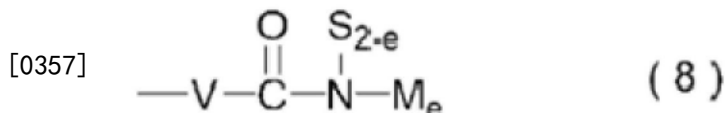
[0352] CF_2H- CF_3- C_2F_5- C_3F_7- C_4F_9-

[0353] CF_2HCF_2- $C_3F_7OCFHCF_2OCH_2-$ $CF_3OCFHCF_2OCH_2-$

[0354] $CF_3OC_3F_6OCFHCF_2OCH_2-$

[0355] 在上述式(7): A^3-Rf-J 中,J独立地为由下述式(8)表示的一价的基团,在J中具有2个以上的上述W(一价的含有水解性甲硅烷基的基团)。

[0356] [化60]



[0358] 在上述式(8)中,S与上述相同,能够例示与上述的S中例示的基团同样的基团。

[0359] 在上述式(8)中,V为单键或可具有醚键的碳数2~15的二价烷基,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($-C(=O)-$)结合。

[0360] [化61]

[0361] $-CH_2OCH_2-$

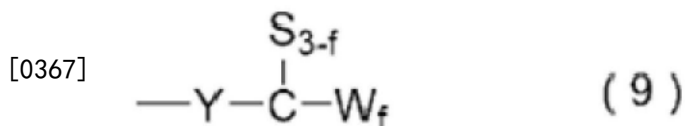
[0362] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0363] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$

[0364] 在上述式(8)中,e为1或2,优选为1。

[0365] 在上述式(8)中,M独立地为由下述式(9)表示的一价的基团。

[0366] [化62]



[0368] 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中例示的基团同样的基团。

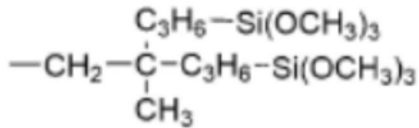
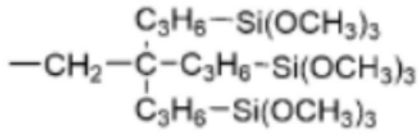
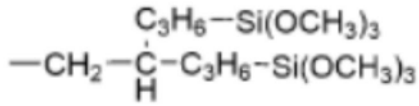
[0369] 在上述式(9)中,f为1~3的整数。

[0370] 作为由上述式(9): $-Y-C(S)_{3-f}(W)_f$ 表示的一价的基团(即,式(8)的M),可列举出下述所示的基团。

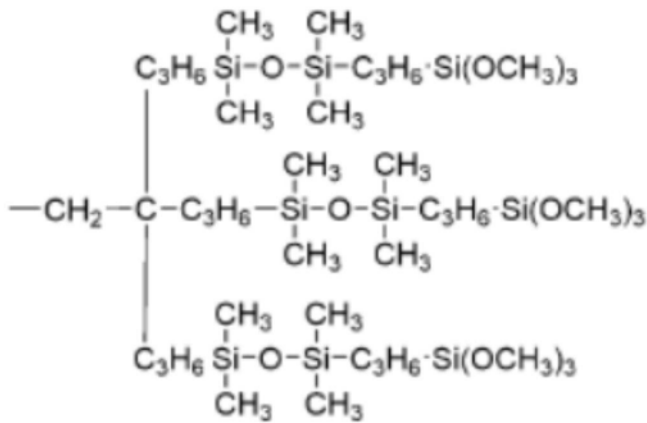
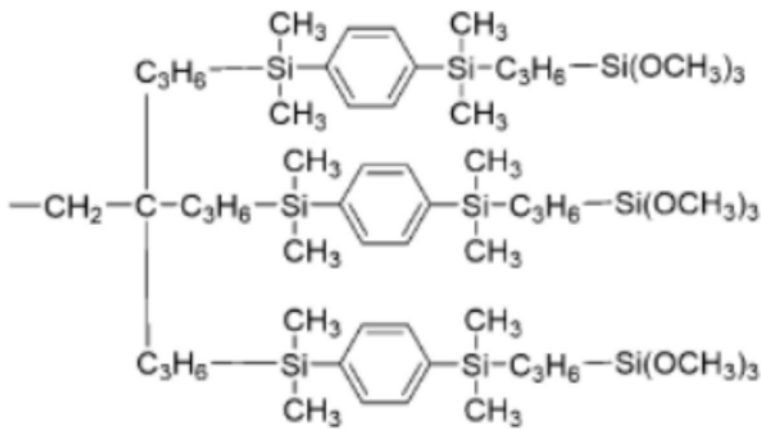
[0371] [化63]

[0372] $-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$

[0373] $-C_7H_{14}-Si(OCH_3)_3$

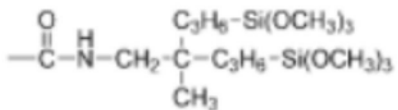
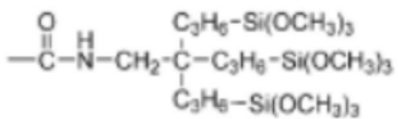
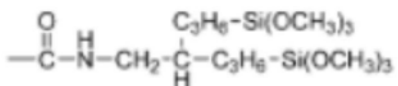


[0374]

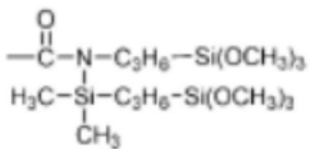
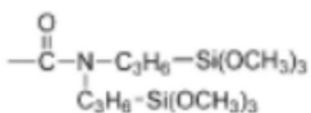
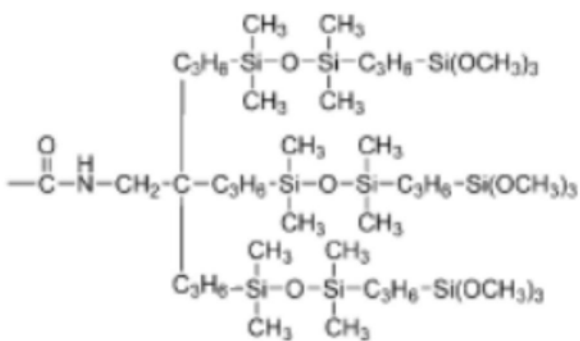
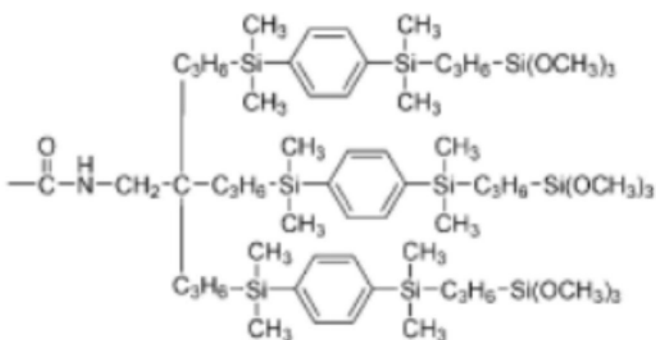


[0375] 作为由上述式(8) $-V-C(=O)N(S)_{2-e}(M)_e$ 表示的一价的基团,可列举出下述所示的基团。

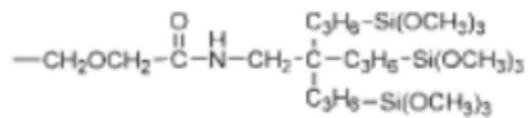
[0376] [化64]



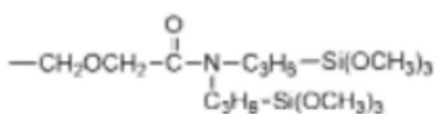
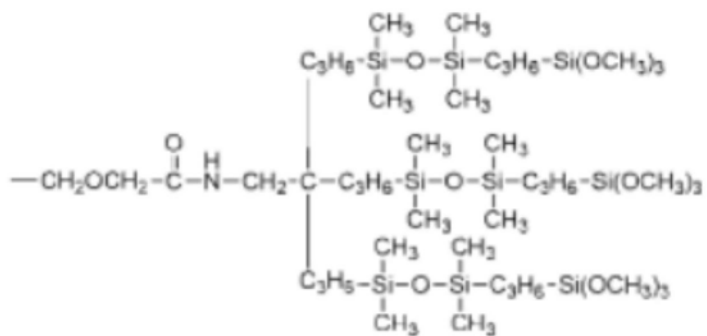
[0377]



[0378] [化65]

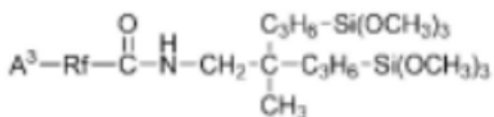
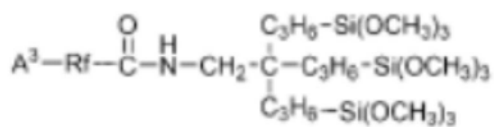
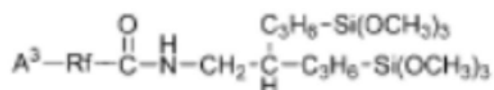


[0379]

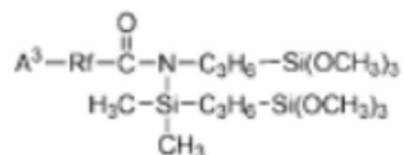
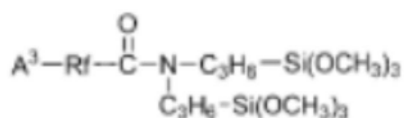
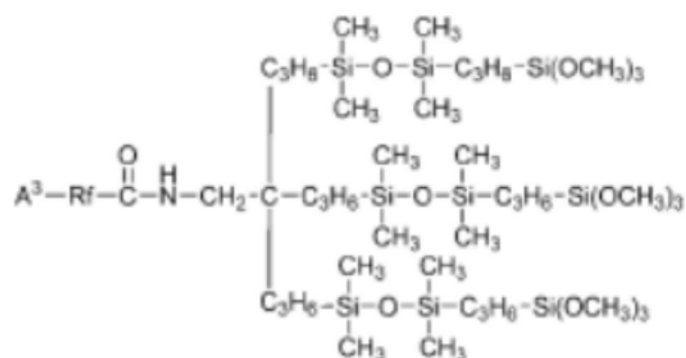
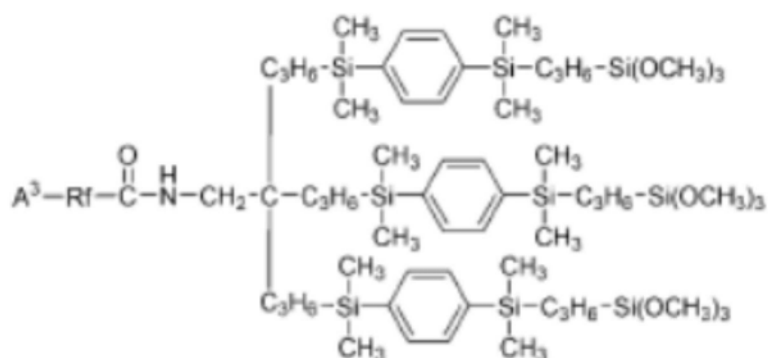


[0380] 作为由上述式(7)表示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

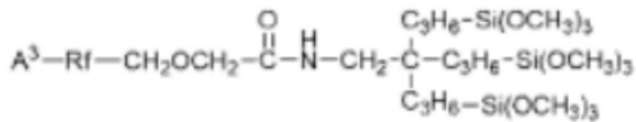
[0381] [化66]



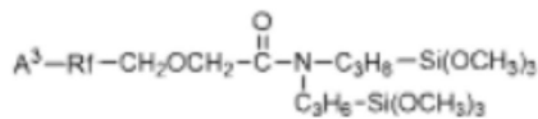
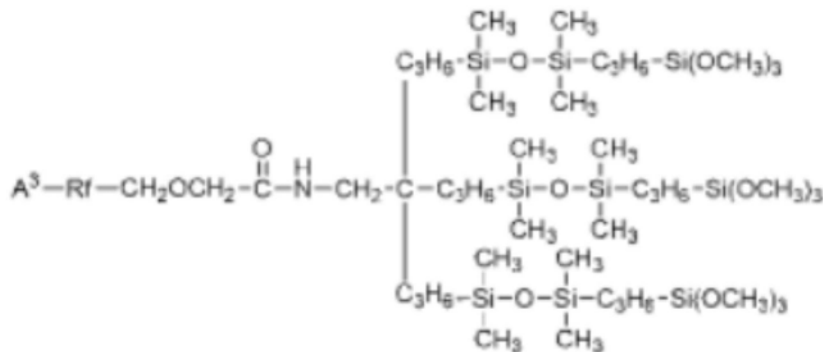
[0382]



[0383] [化67]

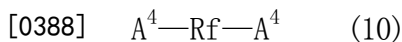


[0384]

[0385] (式中, A³、Rf与上述相同。)

[0386] 在本发明的拒水拒油物品的制造方法中,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)表示的不含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(以下称为不含水解性甲硅烷基的聚合物)的混合物(即,含有氟聚醚基的聚合物组合物)。再有,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。

[0387] [化68]



[0389] [式中,Rf与上述相同,能够例示与上述式(1)的Rf中例示的基团同样的基团。A⁴独立地是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、-OR³、-COOR³或-PO(OR³)₂(R³为氢原子或碳数1~10的一价烷基。)]

[0390] 在上述式(10)中,A⁴独立地是末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基、-OR³、-COOR³或-PO(OR³)₂,作为末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基,能够例示与作为A¹的末端为CF₃-或CF₂H-、可包含氧原子的一价的含氟烷基例示的基团同样的基团。

[0391] 其中,R³为氢原子或碳数1~10的一价烷基,作为一价烷基,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R³,优选氢原子、碳数1~3的烷基、苯基。

[0392] 作为A⁴的-OR³、-COOR³、-PO(OR³)₂,能够例示-OH、-OCH₃、-COOH、-COOCH₃、-PO(OH)₂、-OC₂H₅、-COOC₂H₅。

[0393] 作为由上述式(10)表示的含有氟聚醚基的聚合物,可列举出下述所示的聚合物。

[0394] [化69]

- [0395] $\text{CF}_3\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_3$
- [0396] $\text{CF}_3\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_2\text{-COOH}$
- [0397] $\text{CF}_3\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_2\text{-COOCH}_3$
- [0398] $\text{CF}_3\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_2\text{-PO}(\text{OH})_2$
- [0399] $\text{CF}_3\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_2\text{-OH}$
- [0400] $\text{CF}_3\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_2\text{-OCH}_3$
- [0401] $\text{HOOC-CF}_2\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_2\text{-COOH}$
- [0402] $\text{HO-CF}_2\text{-O-}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_s(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O})_t(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O})_u\text{-CF}_2\text{-OH}$
- [0403] (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,也可为分支状。另外,在带有p”、q”、r”、s”、t”和u”的括号内所示的各重复单元可无规地结合。)

[0404] 在本发明的拒水拒油物品的制造方法中,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)表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)的至少一种、或由上述式(1)、(4)或(7)表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)的至少一种,或者含有包含该单末端型聚合物的至少一种与该两末端型聚合物的至少一种的混合物,或者包含在这些的任一者中还含有不含上述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)。

[0405] 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,就单末端型聚合物和/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而言,在所形成的拒水拒油表面层成为以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的固化物为主成分的范围,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0~30摩尔%,特别优选为0~10摩尔%的比率。

[0406] 在表面处理剂中,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优选为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。再有,该数均分子量能够由 ^{19}F -NMR分析的特性峰强度比率算出。

[0407] 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将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。

[0408] 另外,就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而言,对于合成含有氟聚醚基的聚合物时使用的氟化合物,也能够通过预先使用成为上述的数均分子量的化合物而制备。

[0409] 对于表面处理剂,根据需要可使用水解缩合催化剂,例如有机锡化合物(二甲氧基

二丁基锡、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(醋酸、甲磺酸、氟改性羧酸等)、无机酸(盐酸、硫酸等)。这些中,特别优选醋酸、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。

[0410] 另外,表面处理剂可包含溶剂。溶剂优选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(六氟间二甲苯、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、溶剂油、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、六氟间二甲苯、全氟(2-丁基四氢呋喃)、全氟三丁胺、和乙基全氟丁基醚。

[0411] 上述溶剂可将其2种以上混合,优选为使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的溶剂。再有,在溶剂中溶解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0.02~25质量%、更优选0.05~20质量%的方式使其溶解。

[0412] 就使用了表面处理剂的拒水拒油表面层的形成而言,采用毛刷涂布法、浸涂(浸渍)法、喷涂法等湿式方法。这些中,优选采用喷涂法或浸涂(浸渍)法形成。如果是采用蒸镀处理(物理气相蒸镀(PVD)法、化学气相蒸镀(CVD)法)等干式方法形成的拒水拒油表面层,则不能显现充分的拒水拒油性。

[0413] 优选在拒水拒油表面层的形成后进行固化处理。在毛刷涂布法、浸涂法、喷涂法的情况下,优选在60~150℃、优选60~120℃、95%以下的相对湿度下进行30分钟~24小时、优选30分钟~2小时。

[0414] 拒水拒油表面层的膜厚通常为2~100nm,优选3~20nm。如果拒水拒油表面层的膜厚不到2nm,有时拒水拒油表面层的被覆率降低,拒水拒油性、耐久性降低,如果超过100nm,有时难以固化,拒水拒油性、耐久性降低。拒水拒油表面层的膜厚能够采用上述的XRR、分光椭圆偏仪测定。

[0415] 采用本发明的制造方法得到的拒水拒油物品优选上述拒水拒油表面层的对于水的后退接触角(θ_{WR})为101°以上,优选上述拒水拒油表面层的对于油酸的后退接触角(θ_{OR})为64°以上。

[0416] 另外,优选上述拒水拒油表面层的对于水的前进接触角(θ_{WA})与后退接触角(θ_{WR})之差(Δ_w)为20°以下,优选上述拒水拒油表面层的对于油酸的前进接触角(θ_{OA})与后退接触角(θ_{OR})之差(Δ_o)为20°以下。如果对于水和油酸的前进接触角(θ_{WA} 、 θ_{OA})与后退接触角(θ_{WR} 、 θ_{OR})之差(Δ_w 、 Δ_o)都为20°以下,则滚落性变得良好,容易将液滴除去,因此拒水拒油性变得良好。

[0417] 应予说明,这些前进接触角(θ_{WA} 、 θ_{OA})和后退接触角(θ_{WR} 、 θ_{OR})和它们的差(Δ_w 、 Δ_o)能够在温度:25℃、相对湿度:40%下使用接触角计Drop Master(协和界面科学株式会社)采用扩张/收缩法求出。

[0418] 根据本发明的拒水拒油物品的制造方法,能够改善得到的拒水拒油物品中的水和油的除去性。

[0419] 实施例

[0420] 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。

[0421] [比较例1]

[0422] [基材的碱清洗]

[0423] 将化学增强铝硅酸盐玻璃(Corning公司制、GORILLA、尺寸:100mm×50mm×0.7mm(厚度))浸渍于碱性清洗液(将横浜油脂制SemiClean L.G.L稀释为5质量%的水溶液)中,进行5分钟超声波清洗。然后,浸渍于离子交换水,进行6分钟超声波清洗。采用压缩空气将基材的水分吹飞,使其干燥。

[0424] [基材的等离子体清洗]

[0425] 对于进行了上述的碱清洗的基材表面,采用氧氩混合等离子体处理。以下示出处理条件。

[0426] 处理装置:PDC510(雅马拓科学制)

[0427] 氧气流量:10sccm(Standard Cubic CentiMeters)

[0428] 氩气流量:100sccm

[0429] 处理压力:60Pa

[0430] rf供给功率:250W

[0431] 处理时间:30秒

[0432] [采用二氧化硅纳米粒子的浸涂的氧化硅基层的形成]

[0433] 在浸涂器(DT-0303-S3、SDI制)中设置进行了上述的碱清洗和等离子体清洗的基材,将二氧化硅纳米粒子的水分散液浸渍涂布,形成膜厚4nm的氧化硅基层。以下示出形成条件。

[0434] 二氧化硅纳米粒子平均粒径:2nm

[0435] 二氧化硅纳米粒子浓度:0.1质量%

[0436] 浸渍时间:30秒

[0437] 提升速度:0.5mm/秒

[0438] 干燥条件:150℃、30分钟

[0439] 上述的氧化硅基层的膜厚通过X射线反射率测定得到。即,对于测定的轮廓曲线,进行模拟拟合,求出膜厚。

[0440] 以下示出测定条件。

[0441] 测定装置:SmartLab(RIGAKU制)

[0442] X射线源:旋转对阴极(Cu)、输出45kV,200mA

[0443] 入射光学系:Ge(111)非对称射束压缩结晶

[0444] 受光侧索拉狭缝:5.0°

[0445] 狭缝:入射侧 IS=0.05mm

[0446] 受光侧 RS1=0.1mm、RS2=0.1mm

[0447] 扫描条件:扫描轴 $2\theta/\omega$

[0448] 扫描速度 $0.2^\circ/\text{分钟}$

[0449] 步阶宽度 0.002°

[0450] [采用浸涂的拒水拒油表面层的形成]

[0451] 在浸涂器(DT-0303-S3、SDI制)中设置上述的带有氧化硅基底层的基材,使用下述的浸涂表面处理剂进行浸渍涂布,形成膜厚10nm的拒水拒油表面层。以下示出形成条件。

[0452] 浸渍时间:30秒

[0453] 提升速度:3mm/秒

[0454] 将涂布了上述的浸涂表面处理剂(含有氟聚醚基的聚合物)的基材在 80°C 、相对湿度80%的环境下放置30分钟,使拒水拒油表面层固化并定影,得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的膜厚10nm的拒水拒油表面层的基材。

[0455] 上述的拒水拒油表面层的膜厚采用荧光X射线测定装置((株)RIGAKU制、商品名:荧光X射线计量装置Pr imini),对来自氟元素的荧光X射线强度进行定量,使用校准曲线而算出。

[0456] [浸涂用表面处理剂的制备]

[0457] 将由下述式表示的化合物(A)(数均分子量4000)溶解于氟溶剂(3M公司制NOVEC HFE-7200),以使浓度成为0.1质量%,制成表面处理剂。

[0458] [化70]

[0459] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (A)

[0460] ($p/q=1.0$ 、 $p+q=42$)

[0461] [比较例2]

[0462] [采用喷涂的拒水拒油表面层的形成]

[0463] 在喷涂器(API-40RD、API制)中设置与比较例1同样的带有氧化硅基底层的基材,使用下述的喷涂表面处理剂,进行喷涂,形成膜厚10nm的拒水拒油表面层。

[0464] 将涂布了上述的喷涂表面处理剂(含有氟聚醚基的聚合物)的基材在 80°C 、相对湿度80%的环境下放置30分钟,使拒水拒油表面层固化并定影,得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的膜厚10nm的拒水拒油表面层的基材。

[0465] 上述的拒水拒油表面层的膜厚采用荧光X射线测定装置((株)RIGAKU制、商品名:荧光X射线计量装置Pr imini),对来自氟元素的荧光X射线强度进行定量,使用校准曲线而算出。

[0466] [喷涂用表面处理剂的制备]

[0467] 将上述式的化合物(A)溶解于氟溶剂(3M公司制NOVEC HFE-7200),以使浓度成为0.1质量%,制成表面处理剂。

[0468] [比较例3]

[0469] [采用真空蒸镀的拒水拒油表面层的形成]

[0470] 在电阻加热型真空蒸镀装置(VTR-350M、ULVAC KIKO制)中设置与比较例1同样的带有氧化硅基底层的基材,在电阻加热部中滴入下述的表面处理剂 $5\mu\text{L}$,减压。减压直至容器内压力成为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下后,开始电阻加热。以在与电阻加热部相距约20cm的位置设置的水晶振子膜厚计中的最大蒸发速度成为 $1.0\text{nm}/\text{秒}$ 的方式,调整投入电阻加热的功率。水

晶振子膜厚计中的蒸发速度减少到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基材。

[0471] 将上述的涂布了含有氟聚醚基的聚合物的玻璃基材在80℃、相对湿度80%的环境下放置30分钟,使拒水拒油表面层固化而定影,得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物的膜厚10nm的拒水拒油表面层的玻璃基材。

[0472] 上述的拒水拒油表面层的膜厚采用荧光X射线测定装置((株)RIGAKU制、商品名:荧光X射线计量装置Primini),对来自氟元素的荧光X射线强度进行定量,使用校准曲线而算出。

[0473] [真空蒸镀用表面处理剂的制备]

[0474] 将上述式的化合物(A)溶解于氟溶剂(3M公司制NOVEC HFE-7200),以使浓度成为20质量%,制成表面处理剂。

[0475] [比较例4]

[0476] 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,得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0477] [采用电子束蒸镀的氧化硅基层的形成]

[0478] 在电子束蒸镀装置(ACE-1350、シンクロン制)中设置进行了与比较例1相同的步骤的碱清洗和等离子体清洗的基材,将SiO₂颗粒用于蒸镀源,形成膜厚10nm的氧化硅基层。以下示出形成条件。

[0479] 蒸镀源:SiO₂颗粒(2mm)

[0480] 到达压力(成膜时压力): 1×10^{-3} Pa

[0481] 沉积速率(成膜速率):1nm/秒

[0482] 成膜基板温度:25℃

[0483] 上述的氧化硅基层的膜厚与采用上述二氧化硅纳米粒子的浸涂得到的氧化硅基层的膜厚测定同样地,采用X射线反射率测定得到。

[0484] [比较例5]

[0485] 氧化硅基层采用与比较例4同样的步骤形成,拒水拒油表面层采用与比较例2同样的步骤形成,得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

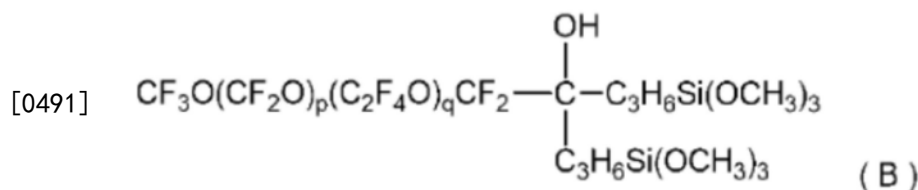
[0486] [比较例6]

[0487] 氧化硅基层采用与比较例4同样的步骤形成,拒水拒油表面层采用与比较例3同样的步骤形成,得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0488] [比较例7]

[0489] 除了使用下述式所示的化合物(B)(数均分子量4000)制备表面处理剂以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0490] [化71]



[0492] (p/q=1.0、p+q=42)

[0493] [比较例8]

[0494] 除了使用上述式所示的化合物 (B) 制备表面处理剂以外,采用与比较例2同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0495] [比较例9]

[0496] 除了使用上述式所示的化合物 (B) 制备表面处理剂以外,采用与比较例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0497] [实施例1]

[0498] 除了使用上述式所示的化合物 (B) 制备表面处理剂以外,采用与比较例4同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0499] [实施例2]

[0500] 除了使用上述式所示的化合物 (B) 制备表面处理剂以外,采用与比较例5同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

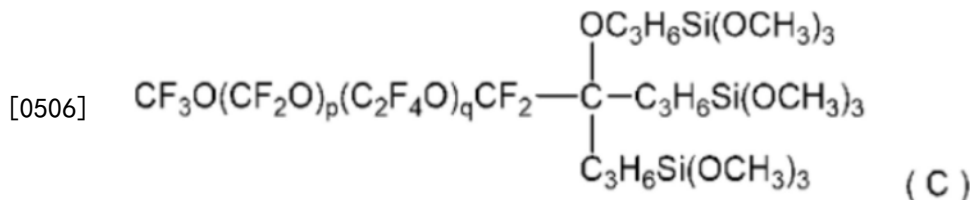
[0501] [比较例10]

[0502] 除了使用上述式所示的化合物 (B) 制备表面处理剂以外,采用与比较例6同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0503] [比较例11]

[0504] 除了使用下述式所示的化合物 (C) (数均分子量4000) 制备表面处理剂以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0505] [化72]



[0507] (p/q=1.0、p+q=42)

[0508] [比较例12]

[0509] 除了使用上述式所示的化合物 (C) 制备表面处理剂以外,采用与比较例2同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0510] [比较例13]

[0511] 除了使用上述式所示的化合物 (C) 制备表面处理剂以外,采用与比较例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0512] [实施例3]

[0513] 除了使用上述式所示的化合物 (C) 制备表面处理剂以外,采用与比较例4同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0514] [实施例4]

[0515] 除了使用上述式所示的化合物 (C) 制备表面处理剂以外,采用与比较例5同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

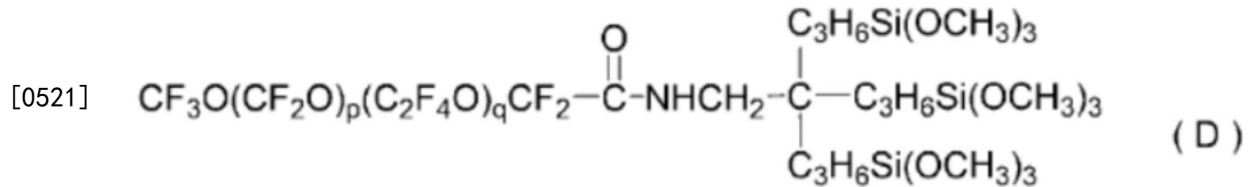
[0516] [比较例14]

[0517] 除了使用上述式所示的化合物 (C) 制备表面处理剂以外,采用与比较例6同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0518] [比较例15]

[0519] 除了使用下述式所示的化合物 (D) (数均分子量4000) 制备表面处理剂以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0520] [化73]



[0522] (p/q=1.0、p+q=42)

[0523] [比较例16]

[0524] 除了使用上述式所示的化合物 (D) 制备表面处理剂以外,采用与比较例2同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0525] [比较例17]

[0526] 除了使用上述式所示的化合物 (D) 制备表面处理剂以外,采用与比较例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0527] [实施例5]

[0528] 除了使用上述式所示的化合物 (D) 制备表面处理剂以外,采用与比较例4同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0529] [实施例6]

[0530] 除了使用上述式所示的化合物 (D) 制备表面处理剂以外,采用与比较例5同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

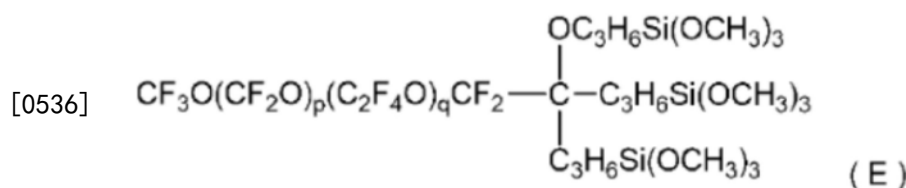
[0531] [比较例18]

[0532] 除了使用上述式所示的化合物 (D) 制备表面处理剂以外,采用与比较例6同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0533] [比较例19]

[0534] 除了使用下述式所示的化合物 (E) (数均分子量6000) 制备表面处理剂以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0535] [化74]



[0537] (p/q=0.94、p+q=63)

[0538] [比较例20]

[0539] 除了使用上述式所示的化合物 (E) 制备表面处理剂以外,采用与比较例2同样的步

骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0540] [比较例21]

[0541] 除了使用上述式所示的化合物 (E) 制备表面处理剂以外,采用与比较例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0542] [实施例7]

[0543] 除了使用上述式所示的化合物 (E) 制备表面处理剂以外,采用与比较例4同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0544] [实施例8]

[0545] 除了使用上述式所示的化合物 (E) 制备表面处理剂以外,采用与比较例5同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

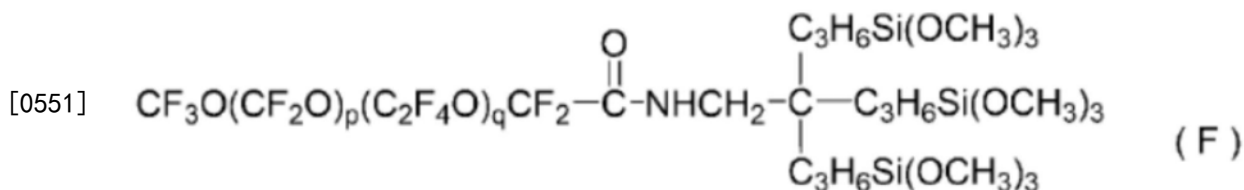
[0546] [比较例22]

[0547] 除了使用上述式所示的化合物 (E) 制备表面处理剂以外,采用与比较例6同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0548] [比较例23]

[0549] 除了使用下述式所示的化合物 (F) (数均分子量6000) 制备表面处理剂以外,采用与比较例1同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0550] [化75]



[0552] (p/q=0.94、p+q=63)

[0553] [比较例24]

[0554] 除了使用上述式所示的化合物 (F) 制备表面处理剂以外,采用与比较例2同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0555] [比较例25]

[0556] 除了使用上述式所示的化合物 (F) 制备表面处理剂以外,采用与比较例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0557] [实施例9]

[0558] 除了使用上述式所示的化合物 (F) 制备表面处理剂以外,采用与比较例4同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0559] [实施例10]

[0560] 除了使用上述式所示的化合物 (F) 制备表面处理剂以外,采用与比较例5同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0561] [比较例26]

[0562] 除了使用上述式所示的化合物 (F) 制备表面处理剂以外,采用与比较例6同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0563] [比较例27]

[0564] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例7同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0565] [比较例28]

[0566] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例8同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0567] [比较例29]

[0568] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例9同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0569] [实施例11]

[0570] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例1同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0571] [实施例12]

[0572] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例2同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0573] [比较例30]

[0574] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例10同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0575] [比较例31]

[0576] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例11同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0577] [比较例32]

[0578] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例12同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0579] [比较例33]

[0580] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例13同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0581] [实施例13]

[0582] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0583] [实施例14]

[0584] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例4同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0585] [比较例34]

[0586] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例14同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0587] [比较例35]

[0588] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例19同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0589] [比较例36]

[0590] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例20同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0591] [比较例37]

[0592] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例21同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0593] [实施例15]

[0594] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例7同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0595] [实施例16]

[0596] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例8同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0597] [比较例38]

[0598] 使基材为镜面研磨的SUS304(尺寸:100mm×50mm×1.0mm(厚度)),采用与比较例1相同的步骤,进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例22同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0599] [实施例17]

[0600] 使用钠钙玻璃(尺寸:100mm×50mm×0.7mm(厚度))作为基材,在该基材形成下述的防反射膜,将最外层用作氧化硅基底层,除此以外,采用与实施例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0601] [采用溅射成膜的防反射膜的形成]

[0602] 在溅射成膜装置(RAS-1100B、シンクロン制)中设置进行了与比较例1相同的步骤的碱清洗和等离子体清洗的基材,使用Si靶、Nb靶,形成以下的膜厚构成的防反射膜。以下

示出形成条件。

[0603] [Si靶]

[0604] RF溅射源功率:8kW

[0605] 氧等离子体源功率:3kW

[0606] 成膜时压力:0.2Pa

[0607] 成膜速率:0.4nm/秒

[0608] 成膜基板温度:25℃

[0609] [Nb靶]

[0610] RF溅射供给功率:5kW

[0611] 氧等离子体源功率:3.5kW

[0612] 成膜时压力:0.2Pa

[0613] 成膜速率:0.4nm/秒

[0614] 成膜基板温度:25℃

[0615] 基材/Nb₂O₅:15nm厚/SiO₂:40nm厚/Nb₂O₅:120nm厚/SiO₂:90nm厚

[0616] 再有,使防反射膜的最外层的SiO₂:90nm厚作为氧化硅基层。

[0617] 上述的防反射膜的膜厚采用截面试样的透射型电子显微镜观察得到。

[0618] [实施例18]

[0619] 除了采用与实施例4同样的步骤形成拒水拒油表面层以外,采用与实施例17同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0620] [比较例39]

[0621] 除了采用与比较例14同样的步骤形成拒水拒油表面层以外,采用与实施例17同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0622] [比较例40]

[0623] 在基材没有形成基层,采用与实施例17同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0624] [比较例41]

[0625] 在基材没有形成基层,采用与实施例18同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0626] [比较例42]

[0627] 在基材没有形成基层,采用与比较例39同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0628] [比较例43]

[0629] 将有机硅硬涂聚碳酸酯(HC/PC)板(100mm×50mm×3mm(厚度))(Sabie制LEXAN MARGARD)用于基材,采用与比较例1相同的步骤进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例11同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0630] [比较例44]

[0631] 将有机硅硬涂聚碳酸酯(HC/PC)板(100mm×50mm×3mm(厚度))(Sabie制LEXAN MARGARD)用于基材,采用与比较例1相同的步骤进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采

用与比较例12同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0632] [比较例45]

[0633] 将有机硅硬涂聚碳酸酯(HC/PC)板(100mm×50mm×3mm(厚度))(Sabie制LEXAN MARGARD)用于基材,采用与比较例1相同的步骤进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例13同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0634] [实施例19]

[0635] 将有机硅硬涂聚碳酸酯(HC/PC)板(100mm×50mm×3mm(厚度))(Sabie制LEXAN MARGARD)用于基材,采用与比较例1相同的步骤进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例3同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0636] [实施例20]

[0637] 将有机硅硬涂聚碳酸酯(HC/PC)板(100mm×50mm×3mm(厚度))(Sabie制LEXAN MARGARD)用于基材,采用与比较例1相同的步骤进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与实施例4同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0638] [比较例46]

[0639] 将有机硅硬涂聚碳酸酯(HC/PC)板(100mm×50mm×3mm(厚度))(Sabie制LEXAN MARGARD)用于基材,采用与比较例1相同的步骤进行碱清洗和等离子体清洗,除此以外,采用与比较例14同样的步骤得到具有采用含有氟聚醚基的聚合物得到的拒水拒油表面层的基材。

[0640] 水接触角的评价

[0641] 对于上述制作的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的基材和具有拒水拒油表面层的基材,使用接触角计Drop Master(协和界面科学株式会社制),测定拒水拒油表面层的对于水的接触角(静态接触角)(液滴:2 μ l、温度:25 $^{\circ}$ C、相对湿度:40%)。将测定结果示于表4、表5、表6。

[0642] 实施例、比较例中,初期的水接触角都获得112 $^{\circ}$ 以上,显示出良好的拒水性。

[0643] 水的动态接触角(前进接触角、后退接触角)的评价

[0644] 对于上述制作的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的基材和具有拒水拒油表面层的基材,使用接触角计Drop Master(协和界面科学株式会社制),采用扩张/收缩法,测定拒水拒油表面层的对于水的前进接触角(θ_{WA})和后退接触角(θ_{WR})(温度:25 $^{\circ}$ C、相对湿度:40%)。将 θ_{WA} 、 θ_{WR} 和它们之差(Δ_w)示于表4、表5、表6。

[0645] 在实施例1~20、比较例2、3、8、10中, Δ_w 显示20 $^{\circ}$ 以下的低值。

[0646] 油的动态接触角(前进接触角、后退接触角)的评价

[0647] 对于上述制作的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的基材和具有拒水拒油表面层的基材,使用接触角计Drop Master(协和界面科学株式会社制),采用扩张/收缩法,测定拒水拒油表面层的对于油酸的前进接触角(θ_{OA})和后退接触角(θ_{OR})(温度:25 $^{\circ}$ C、相对湿度:40%)。将 θ_{OA} 、 θ_{OR} 和它们的差(Δ_o)示于表4、表5、表6。

[0648] 在实施例1~20、比较例1~6、14、34中, Δ_0 显示20°以下的低值。

[0649] 钢丝绒磨损耐久性的评价

[0650] 对于上述制作的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的化学增强铝硅酸盐玻璃基材,使用往复磨损试验机(Type40、新东科学制),在以下的条件下试验。

[0651] 摩擦材料:钢丝绒(#0000、Bonstar)

[0652] 载荷:1kgf

[0653] 往复距离:40mm

[0654] 往复速度:每分钟往复60次

[0655] 总摩擦往复次数:15000次

[0656] 每摩擦往复次数2500次,测定摩擦磨损部分的水接触角。将保持水接触角100°以上的磨损往复次数设为钢丝绒磨损耐久次数,将钢丝绒磨损耐久次数为15000次以上记为◎(优),将10000次以上且不到15000次记为○(良),将5000次以上且不到10000次记为△(可),将不到5000次记为×(不可),示于表4。试验环境条件为25℃、相对湿度40%。

[0657] 实施例1~10、比较例9、10、13、14、17~26显示良好的钢丝绒磨损耐久性。

[0658] 布磨损耐久性的评价

[0659] 对于上述制作的具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的SUS304基材、具有氧化硅基层和拒水拒油表面层的钠钙玻璃基材和具有拒水拒油表面层的钠钙玻璃基材,使用往复磨损试验机(Type40、新东科学制),在以下的条件下试验。

[0660] 摩擦材料:无纺布(BEMCOT M-3II、旭化成制)

[0661] 载荷:1kgf

[0662] 往复距离:40mm

[0663] 往复速度:每分钟往复60次

[0664] 总摩擦往复次数:30000次

[0665] 每摩擦往复次数2500次,测定摩擦磨损部分的水接触角。将保持水接触角100°以上的磨损往复次数设为布磨损耐久次数,将布磨损耐久次数为30000次以上记为◎(优),将20000次以上且不到30000次记为○(良),将10000次以上且不到20000次记为△(可),将不到10000次记为×(不可),示于表5。试验环境条件为25℃、相对湿度40%。

[0666] 实施例11~18、比较例30~42显示出良好的布磨损耐久性。

[0667] [表1]

	基材	基层层			表面层		
		材料	涂布方法	厚度(nm)	材料	涂布方法	厚度(nm)
比较例1	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物A	浸涂	10
比较例2	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物A	喷涂	10
比较例3	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物A	真空蒸镀	10
比较例4	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物A	浸涂	10
比较例5	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物A	喷涂	10
比较例6	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物A	真空蒸镀	10
比较例7	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物B	浸涂	10
比较例8	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物B	喷涂	10
比较例9	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物B	真空蒸镀	10
实施例1	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物B	浸涂	10
实施例2	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物B	喷涂	10
比较例10	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物B	真空蒸镀	10
比较例11	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	浸涂	10
比较例12	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	喷涂	10
比较例13	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	真空蒸镀	10
实施例3	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	浸涂	10
实施例4	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	喷涂	10
比较例14	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	真空蒸镀	10
比较例15	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物D	浸涂	10
比较例16	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物D	喷涂	10
比较例17	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物D	真空蒸镀	10
实施例5	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物D	浸涂	10
实施例6	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物D	喷涂	10
比较例18	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物D	真空蒸镀	10
比较例19	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物E	浸涂	15
比较例20	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物E	喷涂	15
比较例21	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物E	真空蒸镀	15
实施例7	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物E	浸涂	15
实施例8	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物E	喷涂	15
比较例22	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物E	真空蒸镀	15
比较例23	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物F	浸涂	15
比较例24	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物F	喷涂	15
比较例25	化学增强铝硅酸盐玻璃	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物F	真空蒸镀	15
实施例9	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物F	浸涂	15
实施例10	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物F	喷涂	15
比较例26	化学增强铝硅酸盐玻璃	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物F	真空蒸镀	15

[0668]

[0669] [表2]

[0670]

	基材	基底层			表面层		
		材料	涂布方法	厚度(nm)	材料	涂布方法	厚度(nm)
比较例27	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物B	浸涂	10
比较例28	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物B	喷涂	10
比较例29	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物B	真空蒸镀	10
实施例11	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物B	浸涂	10
实施例12	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物B	喷涂	10
比较例30	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物B	真空蒸镀	10
比较例31	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	浸涂	10
比较例32	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	喷涂	10
比较例33	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	真空蒸镀	10
实施例13	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	浸涂	10
实施例14	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	喷涂	10
比较例34	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	真空蒸镀	10
比较例35	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物E	浸涂	15
比较例36	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物E	喷涂	15
比较例37	镜面研磨的SUS304	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物E	真空蒸镀	15
实施例15	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物E	浸涂	15
实施例16	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物E	喷涂	15
比较例38	镜面研磨的SUS304	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物E	真空蒸镀	15
实施例17	钠钙玻璃	Si靶	溅射成膜	90	化合物C	浸涂	10
实施例18	钠钙玻璃	Si靶	溅射成膜	90	化合物C	喷涂	10
比较例39	钠钙玻璃	Si靶	溅射成膜	90	化合物C	真空蒸镀	10
比较例40	钠钙玻璃	无	无	—	化合物C	浸涂	10
比较例41	钠钙玻璃	无	无	—	化合物C	喷涂	10
比较例42	钠钙玻璃	无	无	—	化合物C	真空蒸镀	10

[0671] [表3]

[0672]

	基材	基底层			表面层		
		材料	涂布方法	厚度(nm)	材料	涂布方法	厚度(nm)
比较例43	带有机硅硬涂层PC	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	浸涂	10
比较例44	带有机硅硬涂层PC	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	喷涂	10
比较例45	带有机硅硬涂层PC	二氧化硅纳米粒子	浸涂	4	化合物C	真空蒸镀	10
实施例19	带有机硅硬涂层PC	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	浸涂	10
实施例20	带有机硅硬涂层PC	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	喷涂	10
比较例46	带有机硅硬涂层PC	SiO ₂ 颗粒	电子束蒸镀	10	化合物C	真空蒸镀	10

[0673] [表4]

	水接触角 (°)	水前进接触角 θ_{wa} (°)	水后退接触角 θ_{wr} (°)	Δ_w ($\theta_{wa} - \theta_{wr}$)	油前进接触角 θ_{oa} (°)	油后退接触角 θ_{or} (°)	Δ_o ($\theta_{oa} - \theta_{or}$)	钢丝绒 磨损耐久性
比较例1	114	123	97	26	80	61	19	△
比较例2	112	120	104	16	81	70	11	△
比较例3	115	124	105	19	81	66	15	△
比较例4	114	123	98	25	82	65	17	△
比较例5	114	121	95	26	82	67	15	△
比较例6	114	120	99	21	82	67	15	△
比较例7	114	124	97	27	83	50	33	△
比较例8	114	120	102	18	84	56	28	△
比较例9	114	124	100	24	84	54	30	○
实施例1	119	126	108	18	84	64	20	○
实施例2	119	121	107	14	83	69	14	○
比较例10	119	122	103	19	84	63	21	⊙
比较例11	115	123	96	27	81	55	26	△
比较例12	115	122	99	23	84	61	23	△
比较例13	117	124	91	33	86	50	36	○
实施例3	118	121	104	17	81	70	11	⊙
实施例4	118	121	101	20	83	71	12	⊙
比较例14	116	125	95	30	85	66	19	⊙
比较例15	115	123	95	28	81	54	27	△
比较例16	115	123	97	26	85	59	26	△
比较例17	116	125	94	31	87	51	36	○
实施例5	118	120	105	15	80	71	9	⊙
实施例6	118	122	104	18	82	70	12	⊙
比较例18	117	126	98	28	87	65	22	⊙
比较例19	113	123	97	26	82	53	29	○
比较例20	113	123	99	24	85	62	23	○
比较例21	114	125	93	32	87	52	35	○
实施例7	114	122	103	19	82	70	12	⊙
实施例8	114	121	101	20	83	71	12	⊙
比较例22	116	124	94	30	87	65	22	⊙
比较例23	114	123	98	25	83	54	29	○
比较例24	114	124	100	24	84	63	21	○
比较例25	115	125	94	31	88	54	34	○
实施例9	115	121	104	17	81	71	10	⊙
实施例10	115	122	103	19	84	72	12	⊙
比较例26	117	125	92	33	88	66	22	⊙

[0674]

[0675] [表5]

[0676]

	水接触角 (°)	水前进接触角 θ_{WA} (°)	水后退接触角 θ_{WR} (°)	$\Delta\theta$ ($\theta_{WA} - \theta_{WR}$)	油前进接触角 θ_{OA} (°)	油后退接触角 θ_{OR} (°)	$\Delta\theta$ ($\theta_{OA} - \theta_{OR}$)	布 磨损耐久性
比较例27	115	124	98	26	82	51	31	△
比较例28	115	121	100	21	83	55	28	△
比较例29	115	124	101	23	83	53	30	△
实施例11	119	125	109	16	84	65	19	○
实施例12	119	122	107	15	83	68	15	○
比较例30	119	123	101	22	85	64	21	⊙
比较例31	116	124	97	27	82	56	26	○
比较例32	116	124	100	24	83	62	21	○
比较例33	118	126	92	34	86	52	34	○
实施例13	118	121	106	15	81	72	9	⊙
实施例14	118	122	102	20	81	73	8	⊙
比较例34	117	125	98	27	84	67	17	⊙
比较例35	115	123	97	26	82	53	29	○
比较例36	115	124	99	25	83	61	22	○
比较例37	117	126	97	29	86	55	31	○
实施例15	118	121	106	15	83	74	9	⊙
实施例16	118	122	106	16	84	73	11	⊙
比较例38	116	127	101	26	89	68	21	⊙
实施例17	117	122	103	19	82	71	11	○
实施例18	117	123	103	20	83	71	12	○
比较例39	116	126	96	30	86	65	21	⊙
比较例40	117	126	93	33	83	48	37	⊙
比较例41	117	122	97	25	84	50	34	⊙
比较例42	116	125	97	28	86	49	37	⊙

[0677]

[表6]

[0678]

	水接触角 (°)	水前进接触角 θ_{WA} (°)	水后退接触角 θ_{WR} (°)	$\Delta\theta$ ($\theta_{WA} - \theta_{WR}$)	油前进接触角 θ_{OA} (°)	油后退接触角 θ_{OR} (°)	$\Delta\theta$ ($\theta_{OA} - \theta_{OR}$)
比较例43	116	124	95	29	82	54	28
比较例44	116	123	93	30	83	58	25
比较例45	114	126	90	36	87	49	38
实施例19	115	120	102	18	80	70	10
实施例20	115	121	101	20	82	69	13
比较例46	113	125	95	30	85	62	23