



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118974119 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380031685.3

(22) 申请日 2023.03.16

(30) 优先权数据

2022-057656 2022.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010467 2023.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/189686 JA 2023.10.05

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 小口亮平 原弘之

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C09D 153/00 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

D06M 15/19 (2006.01)

G02B 1/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

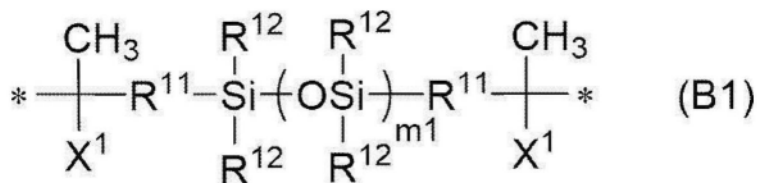
(54) 发明名称

ABA三嵌段聚合物、组合物、表面处理剂、物
品、及物品的制造方法

(57) 摘要

本发明提供ABA三嵌段聚合物及其应用,所
述ABA三嵌段聚合物为具有A嵌段和B嵌段的ABA
三嵌段聚合物,A嵌段为含有源自包含反应性基
团的聚合性单体的结构单元和源自包含疏水性
基团的聚合性单体的结构单元的无规聚合物,B
嵌段在主链中包含2价有机聚硅氧烷残基。

1. 一种ABA三嵌段聚合物,其具有A嵌段和B嵌段,
所述A嵌段为含有源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元和源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的无规聚合物,
所述B嵌段在主链中包含2价有机聚硅氧烷残基。
2. 根据权利要求1所述的ABA三嵌段聚合物,其中,所述疏水性基团为选自碳数12~30的直链状烷基及2价有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少1种基团。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的ABA三嵌段聚合物,其中,所述反应性基团为选自反应性甲硅烷基、异氰酸酯基、磷酸酯基、羧基、碳二亚胺基、噁唑啉基及环氧基组成的组中的至少1种。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,所述反应性基团为反应性甲硅烷基。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,所述B嵌段具有下述式(B1)所示的结构,



式(B1)中, R^{11} 各自独立地为2价的连接基团, R^{12} 各自独立地为烃基, X^1 各自独立地为吸电子基团, m 为1以上的整数,*是指与A嵌段的连接部位。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,所述A嵌段的含量相对于所述B嵌段的含量的质量比率为0.4~9。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,所述A嵌段中,所述源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的含量相对于所述源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元的含量质量比率为5~20。
8. 一种组合物,其包含权利要求1~7中任一项所述的ABA三嵌段聚合物和液体介质。
9. 一种表面处理剂,其包含权利要求1~7中任一项所述的ABA三嵌段聚合物。
10. 根据权利要求9所述的表面处理剂,其还包含液体介质。
11. 一种物品的制造方法,其中,使用权利要求9或10所述的表面处理剂对基材进行表面处理,制造在基材上形成有表面处理层的物品。
12. 一种物品,其包含基材和表面处理层,所述表面处理层配置在所述基材上,且用权利要求9或10所述的表面处理剂进行了表面处理。
13. 根据权利要求12所述的物品,其为光学构件。
14. 根据权利要求12所述的物品,其为显示器或触摸面板。
15. 根据权利要求12所述的物品,其中,基材为布帛或无纺布。

ABA三嵌段聚合物、组合物、表面处理剂、物品、及物品的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及ABA三嵌段聚合物、组合物、表面处理剂、物品、及物品的制造方法。

背景技术

[0002] 近年,为了提高外观、视觉辨识性等性能,要求不易对物品的表面赋予指纹的技术、容易去掉污迹的技术。作为具体的方法,已知有使用表面处理剂对物品的表面进行表面处理的方法。

[0003] 例如,专利文献1中记载了一种固化性组合物,其是将特定的有机硅化合物和/或其部分水解缩合物、理论上能够使其100%水解缩合的量以上的水、含乙烯基的烷氧基硅烷、含乙烯基的聚硅氧烷、具有羟基的甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯、以及使甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯共聚而得的有机硅改性丙烯酸类共聚物配混而成的。专利文献2中记载了一种表面活性剂,其含有嵌段共聚物,所述嵌段共聚物具有;由包含源自具有碳数1~6的全氟烷基的单体的单元的分子链形成的链段、以及由其他分子链形成的链段。专利文献3中记载了一种拒水剂,其包含将由具有碳数8~30的直链状或支链状的烃基的(甲基)丙烯酸酯衍生的重复单元及由具有自由基聚合性基团的有机硅大分子单体衍生的重复单元作为必须成分的含硅聚合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平9-111185号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2007-186671号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2018-95879号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 另一方面,表面处理剂等中所用的组合物从防污性的观点出发要求进一步的改良。

[0011] 本公开是鉴于这样的情况而作出的,本发明的一个实施方式要解决的课题在于,提供一种作为对基材可形成防污性优异的表面处理层的表面处理剂有用的ABA三嵌段聚合物及组合物。

[0012] 本发明的一个实施方式要解决的课题在于,提供对基材可形成防污性优异的表面处理层的表面处理剂。

[0013] 本发明的一个实施方式要解决的课题在于,提供具有防污性优异的表面处理层的物品及物品的制造方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本公开包含以下的方式。

[0016] <1>

[0017] 一种ABA三嵌段聚合物,其具有A嵌段和B嵌段,

[0018] A嵌段为含有源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元和源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的无规聚合物,

[0019] B嵌段在主链中包含2价有机聚硅氧烷残基。

[0020] <2>

[0021] 根据<1>所述的ABA三嵌段聚合物,其中,疏水性基团为选自由碳数12~30的直链状烷基及2价有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少1种基团。

[0022] <3>

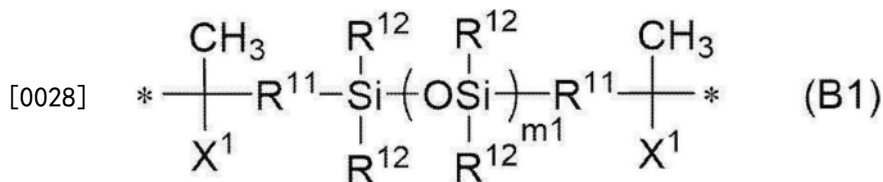
[0023] 根据<1>或<2>所述的ABA三嵌段聚合物,其中,反应性基团为选自由反应性甲硅烷基、异氰酸酯基、磷酸酯基、羧基、碳二亚胺基、噁唑啉基及环氧基组成的组中的至少1种。

[0024] <4>

[0025] 根据<1>~<3>中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,反应性基团为反应性甲硅烷基。

[0026] <5>

[0027] 根据<1>~<4>中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,B嵌段具有下述式(B1)所示的结构。



[0029] 式(B1)中, R^{11} 各自独立地为2价的连接基团, R^{12} 各自独立地为烃基, X^1 各自独立地为吸电子基团, m 为1以上的整数,*是指与A嵌段的连接部位。

[0030] <6>

[0031] 根据<1>~<5>中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,A嵌段的含量相对于B嵌段的含量的质量比率为0.4~9。

[0032] <7>

[0033] 根据<1>~<6>中任一项所述的ABA三嵌段聚合物,其中,A嵌段中,源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的含量相对于源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元的含量质量比率为5~20。

[0034] <8>

[0035] 一种组合物,其包含<1>~<7>中任一项所述的ABA三嵌段聚合物和液体介质。

[0036] <9>

[0037] 一种表面处理剂,其包含<1>~<7>中任一项所述的ABA三嵌段聚合物。

[0038] <10>

[0039] 根据<9>所述的表面处理剂,其还包含液体介质。

[0040] <11>

[0041] 一种物品的制造方法,其中,使用<9>或<10>所述的表面处理剂对基材进行表面处理,制造在基材上形成有表面处理层的物品。

[0042] <12>

[0043] 一种物品,其包含基材和表面处理层,所述表面处理层配置于基材上,且用<9>或<10>所述的表面处理剂进行了表面处理。

[0044] <13>

[0045] 根据<12>所述的物品,其为光学构件。

[0046] <14>

[0047] 根据<12>所述的物品,其为显示器或触摸面板。

[0048] <15>

[0049] 根据<12>所述的物品,其中,基材为布帛或无纺布。

[0050] 发明的效果

[0051] 根据本发明的一个实施方式,可提供作为对基材可形成防污性优异的表面处理层的表面处理剂有用的ABA三嵌段聚合物及组合物。

[0052] 根据本发明的一个实施方式,可提供对基材可形成防污性优异的表面处理层的表面处理剂。

[0053] 根据本发明的一个实施方式,可提供具有防污性优异的表面处理层的物品及物品的制造方法。

具体实施方式

[0054] 本公开中,用“~”表示的数值范围包括记载于“~”前后的数值分别作为最小值及最大值。

[0055] 本公开中阶段性地记载的数值范围中,用一个数值范围记载的上限值或下限值可以置换为其它阶段的记载的数值范围的上限值或下限值。另外,本说明书中记载的数值范围中,其数值范围的上限值或下限值可以置换为实施例中所示的值。

[0056] 本公开中,“表面处理层”是指在基材的表面通过表面处理形成的层。

[0057] 本公开中,“聚合性单体”是指具有聚合性基团的单体。

[0058] 本公开中,“(甲基)丙烯酸酯”为包含丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者的概念。另外,“(甲基)丙烯酰”为包含丙烯酰及甲基丙烯酰这两者的概念。

[0059] [ABA三嵌段聚合物]

[0060] 本公开的ABA三嵌段聚合物为具有A嵌段和B嵌段的ABA三嵌段聚合物,A嵌段为含有源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元和源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的无规聚合物,B嵌段在主链中包含2价有机聚硅氧烷残基。

[0061] 将本公开的ABA三嵌段聚合物用作表面处理剂的情况下,能够形成防污性优异的表面处理层。该理由尚不确定,推测如下。

[0062] 本公开的ABA三嵌段聚合物中,A嵌段含有源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元,因此侧链为疏水性的嵌段。另外,B嵌段的主链中所包含的2价有机聚硅氧烷残基也为疏水性。认为聚合物整体为疏水性,可获得侧链的疏水性与主链的疏水性的功能兼顾,因此可得到防污性优异的表面处理层。另外,认为由于A嵌段含有源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元,因此反应性基团与基材表面进行反应,有助于与基材的密合性的提高。

[0063] 专利文献1及专利文献3中记载的聚合物为无规聚合物,并没有关于ABA三嵌段聚

合物的记载。专利文献2中记载的聚合物为嵌段聚合物,但不含有源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元。另外,专利文献2中并未着眼于防污性。

[0064] 以下,详细地对本公开的ABA三嵌段聚合物(以下,也简称为“嵌段聚合物”)进行说明。

[0065] 本公开的嵌段聚合物为具有A嵌段和B嵌段的ABA三嵌段聚合物。本公开的嵌段聚合物中,A嵌段键合于B嵌段的两末端。即,本公开的嵌段聚合物中,A嵌段及B嵌段以A嵌段-B嵌段-A嵌段的顺序连接。

[0066] <A嵌段>

[0067] A嵌段为含有源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元和源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的无规聚合物。

[0068] (源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元)

[0069] A嵌段中所包含的源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元可以仅为1种,也可以为2种以上。源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元中,反应性基团的数量可以仅为1个,也可以为2个以上。

[0070] 包含反应性基团的聚合性单体中所包含的聚合性基团可以为阳离子聚合性基团,也可以为自由基聚合性基团。从固化性优异的方面出发,聚合性基团优选为自由基聚合性基团。另外,从固化性优异的方面出发,自由基聚合性基团优选为烯属不饱和基团,更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0071] 源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元中,从基材与表面处理层的密合性优异的方面出发,反应性基团优选为能与羟基共价键合的官能团。

[0072] 其中,从形成防污性优异的表面处理层的观点出发,反应性基团更优选为选自由反应性甲硅烷基、异氰酸酯基、磷酸酯基、羧基、碳二亚胺基、噁唑啉基及环氧基组成的组中的至少1种,进一步优选为反应性甲硅烷基。

[0073] 反应性甲硅烷基是指在硅原子(Si原子)上键合有反应性基团的基团。作为反应性基团,优选水解性基团或羟基。

[0074] 水解性基团为通过水解反应而成为羟基的基团。即,Si-L所示的具有水解性的甲硅烷基通过水解反应而成为Si-OH所示的硅烷醇基。硅烷醇基进而在硅烷醇基间进行反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基能够与源自存在于基材表面的氧化物的硅烷醇基进行脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。作为水解性基团,例如,可举出烷氧基、芳基氧基、卤素原子、酰基、酰氧基、及异氰酸酯基(-NCO)。作为烷氧基,优选碳数1~4的烷氧基。其中,芳基氧基的芳基包含杂芳基。卤素原子优选为氯原子。酰基优选为碳数1~6的酰基。酰氧基优选为碳数1~6的酰氧基。

[0075] 从容易制作均匀的膜、耐久性优异的观点出发,反应性甲硅烷基优选烷氧基甲硅烷基。其中,烷氧基甲硅烷基优选二烷氧基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基,更优选三烷氧基甲硅烷基。

[0076] 作为反应性甲硅烷基,优选下述式A所示的基团。

[0077] $-\text{Si}(\text{R}^1)_n\text{L}_{3-n}\cdots(\text{A})$

[0078] R^1 各自独立地为烷基,L各自独立地为水解性基团或羟基,n为0~2的整数。

[0079] 1分子中存在多个反应性甲硅烷基的情况下,多个反应性甲硅烷基可以相同,也可

以彼此不同。从原料的获得容易性及化合物的制造容易性的观点,多个反应性甲硅烷基优选为相同。

[0080] R^1 各自独立地为烃基,优选饱和烃基。 R^1 的碳数优选1~6,更优选1~3、进一步优选1~2。

[0081] 作为水解性基团,优选上述的基团。

[0082] 其中,从化合物的制造容易性的观点出发,L优选为碳数1~4的烷氧基或卤素原子。从涂布时的排气少、化合物的保存稳定性更优异的方面出发,L优选为碳数1~4的烷氧基、更优选乙氧基或甲氧基。

[0083] n 为0~2的整数,优选0或1,更优选0。通过存在多个L,从而表面处理层对基材的密合性变得更牢固。

[0084] n 为1以下的情况下,1分子中存在的多个L可以相同,也可以彼此不同。从原料的获得容易性及化合物的制造容易性的观点出发,多个L优选为相同。 n 为2的情况下,1分子中存在的多个 R^1 可以相同,也可以彼此不同。从原料的获得容易性及化合物的制造容易性的观点出发,多个 R^1 优选为相同。

[0085] 作为具有反应性甲硅烷基的聚合性单体,例如可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、4-甲基丙烯酰氧基丁基三甲氧基硅烷、4-甲基丙烯酰氧基丁基三乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、4-丙烯酰氧基丁基三甲氧基硅烷、及4-丙烯酰氧基丁基三乙氧基硅烷。

[0086] 其中,从固化性优异的方面出发,具有反应性甲硅烷基的聚合性单体优选为3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、或3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,更优选为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0087] 作为具有异氰酸酯基的聚合性单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、(甲基)丙烯酸3-异氰酸根合丙酯、(甲基)丙烯酸4-异氰酸根合丁酯、及异氰酸2-(2-甲基丙烯酰氧基乙基氧基)乙酯。

[0088] 上述具有异氰酸酯基的聚合性单体可以用封端剂进行封端。作为封端剂,例如,可举出3,5-二甲基吡唑等吡唑;2-丁酮肟等肟; ϵ -己内酰胺等内酰胺。

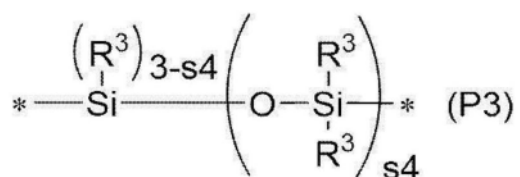
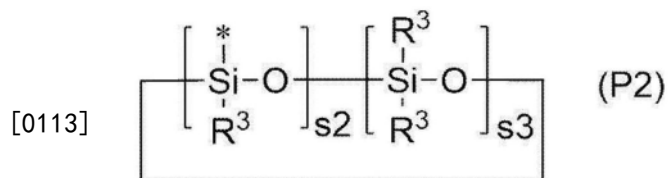
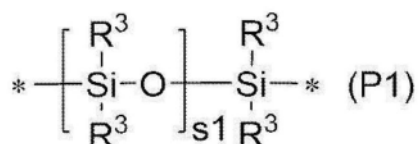
[0089] 作为具有磷酸酯基的聚合性单体,例如,可举出2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯。

[0090] 作为具有羧基的聚合性单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸、衣康酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、及2-(甲基)丙烯酰氧基六氢苯二甲酸。

[0091] 上述具有羧基的聚合性单体可以为酐。作为酐,例如,可举出(甲基)丙烯酸的酐及衣康酸酐。

[0092] 作为具有碳二亚胺基的聚合性单体,例如,可举出1-乙基-3-丙基(甲基)丙烯酰基碳二亚胺。

- [0093] 作为具有噁唑啉基的聚合性单体,例如,可举出2-乙烯基-噁唑啉。
- [0094] 作为具有环氧基的聚合性单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。
- [0095] 相对于A嵌段的总量,源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元的含量优选为1~20质量%、更优选为3~15质量%。
- [0096] (源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元)
- [0097] A嵌段中所含的源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元可以仅为1种,也可以为2种以上。
- [0098] 包含疏水性基团的聚合性单体中所包含的聚合性基团可以仅为1个,也可以为2个以上。
- [0099] 包含疏水性基团的聚合性单体中所包含的聚合性基团可以为阳离子聚合性基团,也可以为自由基聚合性基团。从固化性优异的方面出发,聚合性基团优选为自由基聚合性基团。另外,从固化性优异的方面出发,自由基聚合性基团优选为烯属不饱和基团、更优选为(甲基)丙烯酰基。
- [0100] 本公开中,疏水性基团是指不能与水进行氢键键合的基团。
- [0101] 包含疏水性基团的聚合性单体中所包含的疏水性基团可以仅为1个,也可以为2个以上。
- [0102] 源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元中,作为疏水性基团,例如,可举出选自由烃基及有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少1种基团。
- [0103] 烃基可以为1价的烃基,也可以为2价的烃基。
- [0104] 1价的烃基可以为脂肪族烃基(烷基),可以为脂环式烃基,可以为芳香族烃基,也可以为它们的组合。烷基可以为直链状烷基,也可以为支链状烷基。
- [0105] 作为烷基,例如,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、癸基、月桂基、十四烷基、十六烷基、硬脂基、二十烷基、及山嵛基。
- [0106] 作为脂环式烃基,例如,可举出环戊基、环己基、环庚基、环辛基、十氢化萘基、金刚烷基、及降冰片基。
- [0107] 作为芳香族烃基,例如,可举出苯基、萘基、蒽基、联苯基、及菲基。
- [0108] 作为烷基与芳香族烃基的组合,例如,可举出对甲基苯基、对叔丁基苯基、对金刚烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、2,6-二乙基苯基、及2-甲基-6-乙基苯基、苜基、苯乙基、苯基丙基、三苯甲基、萘基甲基、及萘基乙基。
- [0109] 作为烷基与脂环式烃基的组合,例如,可举出甲基环己基、二甲基环己基、甲基降冰片基、及异冰片基。
- [0110] 另外,2价的烃基可以为2价的脂肪族烃基(亚烷基),可以为2价的脂环式烃基,可以为2价的芳香族烃基,也可以为它们的组合。亚烷基可以为直链状亚烷基,也可以为支链状亚烷基。
- [0111] 作为2价的烃基,可举出从上述1价的烃基中去掉1个氢原子而成的基团。
- [0112] 作为有机聚硅氧烷残基,例如,可举出下述式P1~P3所示的基团。式P1~P3可以单独包含1种,也可以组合包含2种以上。



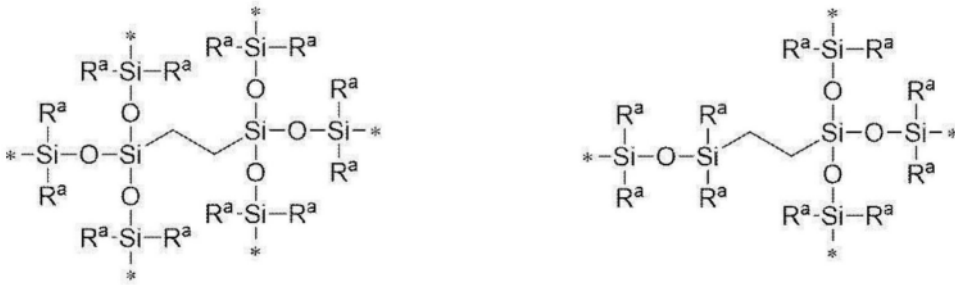
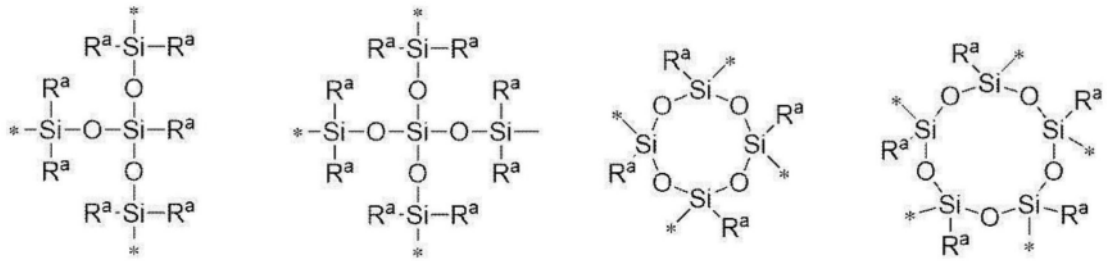
[0114] 式P1~P3中, R³各自独立地为烃基。

[0115] 式P1中, s1为1以上的整数。

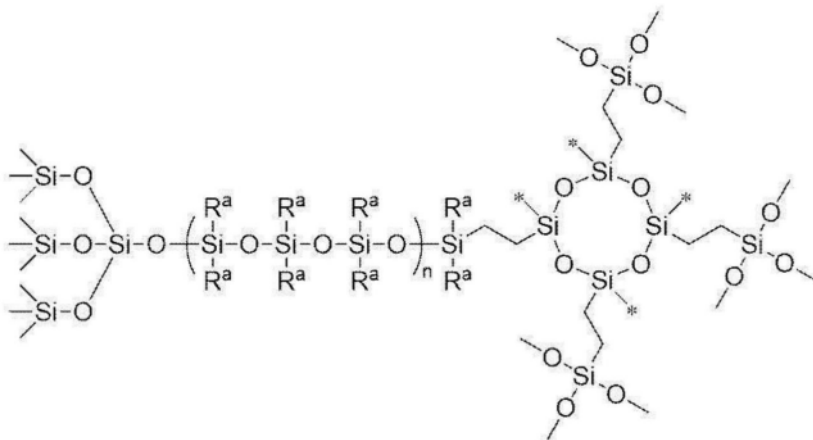
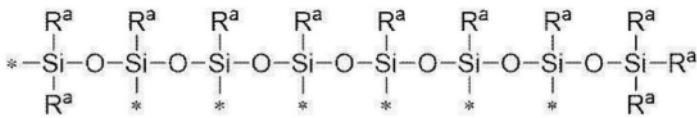
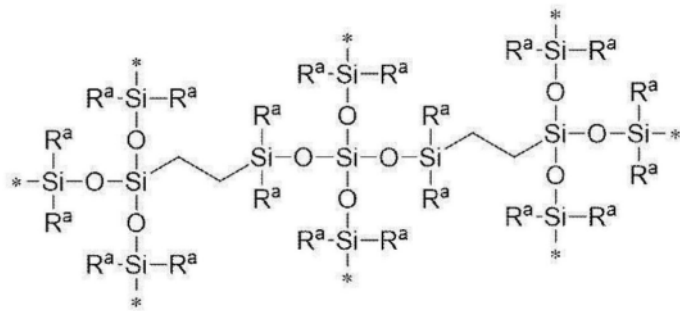
[0116] 式P2中, s2及s3各自独立地为1以上的整数。

[0117] 式P3中, s4为1~3的整数。

[0118] 另外, 作为有机聚硅氧烷残基, 可举出以下所示的基团。R^a各自独立地为烃基。*表示连接部位。



[0119]



[0120] 作为R³或R^a所示的烃基,例如,可举出脂肪族烃基及芳香族烃基。其中,烃基优选脂肪族烃基、更优选烷基。烷基可以为直链状烷基、支链状烷基、及环状烷基中任意者,优选直

链状烷基,更优选甲基、乙基、正丙基、或正丁基,进一步优选甲基。

[0121] s1为1以上的整数,优选为5~250、更优选为10~200。

[0122] s2为1以上的整数,优选为2~5、更优选为2~3。

[0123] s3为1以上的整数,优选为5~250、更优选为10~200。

[0124] s4为1~3的整数,优选为1~2。

[0125] 作为包含疏水性基团的聚合性单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十四烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯)、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸硬脂酯)、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、及(甲基)丙烯酸二十二烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸山嵛酯)等(甲基)丙烯酸酯类;

[0126] 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等乙烯基醚类;

[0127] 特戊酸乙烯基酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等乙烯基类;

[0128] 乙烯、丙烯、异戊二烯、丁烯、1,4-丁二烯、1,3-丁二烯、戊烯、1-己烯、环己基-1-戊烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、2-甲基戊烯、2,2-二甲基戊烯、2-甲氧基丙烯等烯烃类;

[0129] 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、己基苯乙烯、辛基苯乙烯、壬基苯乙烯等苯乙烯类;

[0130] 氯乙烯基、偏氯乙烯、及

[0131] 单末端或两末端具有(甲基)丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷。

[0132] 从形成防污性优异的表面处理层的观点出发,源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元中,疏水性基团优选为选自由碳数12~30的直链状烷基、及2价有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少1种基团。

[0133] 源自具有碳数12~30的直链状烷基的聚合性单体的结构单元中,从形成防污性优异的表面处理层的观点出发,直链状烷基的碳数更优选为14~28、进一步优选为16~26。

[0134] 作为具有碳数12~30的直链状烷基的聚合性单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸十二烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十四烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯)、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸硬脂酯)、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、及(甲基)丙烯酸二十二烷基酯(别名:(甲基)丙烯酸山嵛酯)。

[0135] 源自具有有机聚硅氧烷残基的聚合性单体的结构单元中,从形成防污性优异的表面处理层的观点出发,有机聚硅氧烷残基优选为2价有机聚硅氧烷残基,更优选为上述式P1所示的基团。

[0136] 作为具有2价有机聚硅氧烷残基的聚合性单体,例如,可举出单末端具有甲基丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷(制品名“X-22-174BX”、信越化学工业株式会社制、重复单元数29.1)、两末端具有甲基丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷(制品名“Silaplane FM-7711”、

“Silaplane FM-7721”、“Silaplane FM-7725、JNC株式会社制)。

[0137] 相对于A嵌段的总量,源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的含量优选为80~99质量%、更优选为85~97质量%。

[0138] 从形成防污性优异的表面处理层的观点出发,A嵌段中,源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的含量相对于源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元的含量质量比率优选为5~20、更优选为7~18。

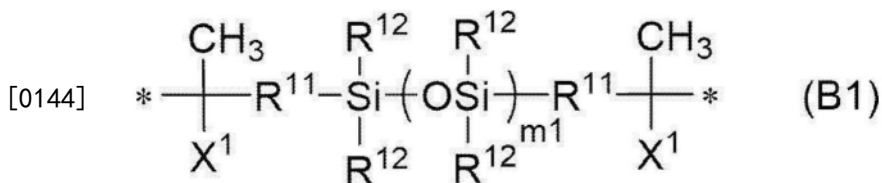
[0139] <B嵌段>

[0140] B嵌段在主链中包含2价有机聚硅氧烷残基。

[0141] 本公开中,主链表示成为聚合物分子结构中的最长的枝干的链。

[0142] 作为2价有机聚硅氧烷残基,可举出与上述A嵌段中可包含的2价有机聚硅氧烷残基同样的例子。其中,2价有机聚硅氧烷残基优选为上述式P1所示的基团。

[0143] 从制造容易性的观点出发,B嵌段优选由下述式(B1)表示。



[0145] 式(B1)中, R^{11} 各自独立地为2价的连接基团, R^{12} 各自独立地为烃基, X^1 各自独立地为吸电子基团, m 为1以上的整数,*是指与A嵌段的连接部位。

[0146] 式(B1)中,作为 R^{11} ,例如,可举出 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (其中,丙基与Si键合)。 R^{12} 的优选的方式与上述式P1中的 R^3 的优选的方式同样。

[0147] 作为 X^1 ,例如,可举出氰基、脞基、酰胺基、咪唑啉基、酯基、及乙酰氧基。其中, X^1 优选为氰基。

[0148] m 优选为20~500、更优选为80~250。

[0149] 在本公开的聚合物中,相对于本公开的聚合物的总量,A嵌段的含量优选为30~90质量%、更优选为40~85质量%。此处所说的A嵌段的含量是指与B嵌段键合的2个A嵌段的合计含量。

[0150] 在本公开的聚合物中,相对于本公开的聚合物的总量,B嵌段的含量优选为10~70质量%、更优选为15~60质量%。

[0151] 在本公开的聚合物中,从形成防污性优异的表面处理层的观点出发,A嵌段的含量相对于B嵌段的含量的质量比率优选为0.4~9、更优选为0.6~6。此处所说的A嵌段的含量是指与B嵌段键合的2个A嵌段的合计含量。

[0152] 本公开的聚合物例如可以通过使用可形成B嵌段的聚合引发剂和含有包含反应性基团的聚合性单体及不含反应性基团的聚合性单体的A嵌段形成用单体溶液进行聚合反应来制造。

[0153] [组合物]

[0154] 本公开的组合物只要包含本公开的聚合物即可,也可以包含除本公开的聚合物以外的成分。

[0155] 本公开的组合物优选还包含液体介质。包含液体介质的情况下,本公开的组合物可以为液体、可以为溶液、也可以为分散液。

[0156] 相对于本公开的组合物总量,本公开的组合物中所含的本公开的聚合物的含量优选0.01~60质量%、更优选0.1~40质量%、进一步优选1~20质量%。

[0157] 作为液体介质,例如,可举出水及有机溶剂。其中,液体介质优选有机溶剂。

[0158] 液体介质为水的情况下,本公开的聚合物优选利用表面活性剂进行了分散的状态。作为表面活性剂,优选不含氟原子的表面活性剂。具体而言,作为表面活性剂,优选不含氟原子的、阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、或两性表面活性剂。

[0159] 作为有机溶剂,可举出仅由氢原子及碳原子形成的化合物、以及仅由氢原子、碳原子及氧原子形成的化合物,具体而言,可举出烃系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂、二醇系有机溶剂、及醇系有机溶剂。

[0160] 作为烃系有机溶剂的具体例,可举出己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、及二甲苯。

[0161] 作为酮系有机溶剂的具体例,可举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、及环己酮。

[0162] 作为醚系有机溶剂的具体例,可举出二乙基醚、四氢呋喃。

[0163] 作为酯系有机溶剂的具体例,可举出乙酸乙酯、乙酸丁酯。

[0164] 作为二醇系有机溶剂的具体例,可举出乙二醇、乙二醇二甲基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚戊烷、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、三丙二醇。

[0165] 作为醇系有机溶剂的具体例,可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、正丁醇、二丙酮醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇。

[0166] 另外,作为有机溶剂,例如,可举出卤素系有机溶剂、含氮化合物、及含硫化合物。

[0167] 作为卤素系有机溶剂的具体例,可举出二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、及二氯乙烷。

[0168] 作为含氮化合物的具体例,可举出硝基苯、乙腈、苯甲腈、二甲基甲酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺、及3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺。

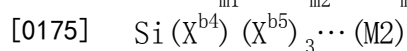
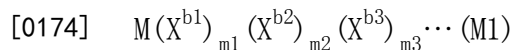
[0169] 作为含硫化合物的具体例,可举出二硫化碳及二甲基亚砷。

[0170] 相对于本公开的组合物总量,液体介质的含量优选40~99.99质量%、更优选60~99.9质量%、进一步优选80~99质量%。

[0171] 本公开的组合物除了可以包含上述成分以外,还可以在不损害本公开效果的范围内包含其他成分。

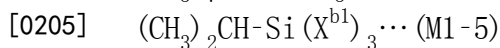
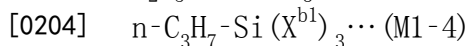
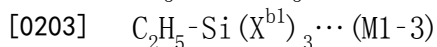
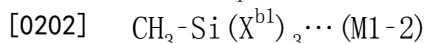
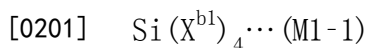
[0172] 作为其他成分,例如,可举出促进反应性甲硅烷基的水解和缩合反应的酸催化剂、碱性催化剂、非氟系聚合物、交联剂、渗透剂、消泡剂、造膜助剂、防虫剂、防霉剂、防腐剂、阻燃剂、抗静电剂、防皱剂、柔顺剂、pH调节剂等公知的添加剂。

[0173] 另外,作为其他成分,也可举出具有水解性基团的金属化合物(以下,也将具有水解性基团的金属化合物记为“特定金属化合物”)。若本公开的组合物包含特定金属化合物,则能进一步提高表面处理层的滑动性及防污性。作为特定金属化合物,可举出下述式(M1)~(M3)。



- [0176] $(X^{b6})_3Si - (Y^{b1}) - Si(X^{b7})_3 \cdots (M3)$
- [0177] 式(M1)中,
- [0178] M表示3价或4价的金属原子。
- [0179] X^{b1} 各自独立地表示水解性基团。
- [0180] X^{b2} 各自独立地表示含硅氧烷骨架的基团。
- [0181] X^{b3} 各自独立地表示含烃链的基团。
- [0182] $m1$ 为2~4的整数,
- [0183] $m2$ 及 $m3$ 各自独立地为0~2的整数,
- [0184] M为3价的金属原子的情况下, $m1+m2+m3$ 为3,M为4价的金属原子的情况下, $m1+m2+m3$ 为4。
- [0185] 式(M2)中,
- [0186] X^{b4} 表示水解性硅烷低聚物残基。
- [0187] X^{b5} 各自独立地表示水解性基团或碳数1~4的烷基。
- [0188] 式(M3)中,
- [0189] X^{b6} 及 X^{b7} 各自独立地表示水解性基团或羟基。
- [0190] Y^{b1} 表示2价有机基团。
- [0191] 式(M1)中,M所示的金属中也包含Si、Ge等半金属。作为M,优选3价金属及4价金属,更优选Al、Fe、In、Hf、Si、Ti、Sn、及Zr,进一步优选Al、Si、Ti、及Zr,特别优选Si。
- [0192] 式(M1)中,作为 X^{b1} 所示的水解性基团,可举出与上述反应性甲硅烷基中的 $[-Si(R^1)_nL_{3-n}]$ 中的L所示的水解性基团同样的例子。
- [0193] X^{b2} 所示的含硅氧烷骨架的基团具有硅氧烷单元(-Si-O-),可以为直链状,也可以为支链状。作为硅氧烷单元,优选二烷基甲硅烷基氧基,可举出二甲基甲硅烷基氧基、二乙基甲硅烷基氧基等。含硅氧烷骨架的基团中的硅氧烷单元的重复数为1以上,优选1~5、更优选1~4、进一步优选1~3。
- [0194] 含硅氧烷骨架的基团可以在硅氧烷骨架的一部分中包含2价的烃基。具体而言,硅氧烷骨架的一部分氧原子可以被2价的烃基替换。作为前述2价的烃基,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等亚烷基。
- [0195] 含硅氧烷骨架的基团的末端的硅原子上可以键合有水解性基团、烃基(优选烷基)等。
- [0196] 含硅氧烷骨架的基团的元素数优选100以下、更优选50以下、进一步优选30以下。前述元素数优选10以上。
- [0197] 作为含硅氧烷骨架的基团,优选 $-(O-Si(CH_3)_2)_nCH_3$ 所示的基团,此处, n 为1~5的整数,*表示与邻接原子的键合部位。
- [0198] X^{b3} 所示的含烃链的基团可以为仅由烃链形成的基团,也可以为在烃链的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子的基团。烃链可以为直链,也可以为支链,优选直链。烃链可以为饱和烃链,也可以为不饱和烃链,优选饱和烃链。含烃链的基团的碳数优选1~3、更优选1~2、进一步优选1。作为含烃链的基团,优选烷基,更优选甲基、乙基、或丙基。
- [0199] $m1$ 优选为3或4。
- [0200] 作为式(M1)所示的化合物,优选M为Si的下述式(M1-1)~(M1-5)所示的化合物,更

优选式 (M1-1) 所示的化合物。作为式 (M1-1) 所示的化合物, 优选四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、三乙氧基甲基硅烷。



[0206] 式 (M2) 中, X^{b4} 所示的水解性硅烷低聚物残基中所包含的硅原子的数量优选3以上、更优选5以上、进一步优选7以上。前述硅原子的数量优选15以下、更优选13以下、进一步优选10以下。

[0207] 水解性硅烷低聚物残基可以具有键合于硅原子的烷氧基。作为前述烷氧基, 可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等, 优选甲氧基及乙氧基。水解性硅烷低聚物残基可以具有1种或2种以上所述烷氧基, 优选具有1种所述烷氧基。

[0208] 作为水解性硅烷低聚物残基, 可举出 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{OSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_4\text{O}^*$ 等。此处, *表示与邻接原子的键合部位。

[0209] 式 (M2) 中, 作为 X^{b5} 所示的水解性基团, 可举出与上述反应性甲硅烷基中的 $[-\text{Si}(\text{R}^1)_n\text{L}_{3-n}]$ 中的 L 所示的水解性基团同样的例子、氰基、氢原子、烯丙基, 优选烷氧基或异氰酸酯基。作为烷氧基, 优选碳数1~4的烷氧基。

[0210] 作为 X^{b5} , 优选水解性基团。

[0211] 作为式 (M2) 所示的化合物, 可举出 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{-Si}-(\text{OSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 等。

[0212] 式 (M3) 所示的化合物为在2价有机基团的两末端具有反应性甲硅烷基的化合物, 即双硅烷。

[0213] 式 (M3) 中, 作为 X^{b6} 及 X^{b7} 所示的水解性基团, 可举出烷氧基、酰氧基、酮肟基、烯基氧基、氨基、氨氧基、酰胺基、异氰酸酯基、卤素原子, 优选烷氧基、异氰酸酯基。作为烷氧基, 优选碳数1~4的烷氧基, 更优选甲氧基、乙氧基。

[0214] 式 (M3) 中, X^{b6} 及 X^{b7} 可以为彼此相同的基团, 也可以为彼此不同的基团。从获得容易性的方面出发, X^{b6} 及 X^{b7} 优选为彼此相同的基团。

[0215] 式 (M3) 中, Y^{b1} 为将两末端的反应性甲硅烷基连接的2价有机基团。2价有机基团的 Y^{b1} 的碳数优选1~8、更优选1~3。

[0216] 作为 Y^{b1} , 可举出亚烷基、亚苯基、在碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基。例如, 可举出 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 。

[0217] 作为式 (M3) 所示的化合物, 可举出 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{OCN})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

[0218] 相对于本公开的组合物总量, 本公开的组合物中可包含的其他成分的含量优选10质量%以下、更优选1质量%以下。本公开的组合物包含特定金属化合物的情况下, 相对于本公开的组合物总量, 特定金属化合物的含量优选0.001~10质量%、更优选0.01~5

质量%、进一步优选0.03~1质量%。

[0219] 相对于本公开的组合物的总量,本公开的组合物的固体成分浓度优选0.01~60质量%、更优选0.1~40质量%、进一步优选1~20质量%。本公开的组合物的固体成分浓度为根据加热前的组合物的质量和利用120°C的对流式干燥机加热4小时后的质量算出的值。

[0220] 本公开的组合物由于包含液体介质,因此作为涂布用途有用,能够用作涂布液。

[0221] [表面处理剂]

[0222] 一个方式中,本公开的表面处理剂包含本公开的聚合物。

[0223] 本公开的表面处理剂可以包含本公开的聚合物和液体介质。表面处理剂中所包含的液体介质的优选的方式与本公开的组合物中所含的液体介质的优选的方式同样。

[0224] 通过使用包含本公开的聚合物的表面处理剂,能够形成防污性优异的表面处理层。

[0225] [物品]

[0226] 一个方式中,本公开的物品包含基材和表面处理层,所述表面处理层配置于基材上,且用上述表面处理剂进行了表面处理。

[0227] 表面处理层可以在基材的表面的一部分上形成,可以在基材的表面整体上形成。表面处理层可以在基材的表面以膜状铺展,也可以以点状分散存在。

[0228] 在表面处理层中,以反应性甲硅烷基的一部分或全部进行了水解、并且进行了硅烷醇基的脱水缩合反应的状态包含本公开的聚合物。

[0229] 表面处理层的厚度优选1~100nm、更优选1~50nm。表面处理层的厚度为1nm以上时,容易充分获得基于表面处理的效果。表面处理层的厚度为100nm以下时,利用效率高。对于表面处理层的厚度,可以使用薄膜解析用X射线衍射计(制品名“ATX-G”、RIGAKU公司制),通过X射线反射率法得到反射X射线的干涉图案,根据干涉图案的振动周期来算出。另外,表面处理层的厚度也可以通过透射型电子显微镜等的观察来算出。

[0230] 基材的种类没有特别限定,例如,可举出要求赋予拒水性的基材。作为基材,例如,可举出有时接触其他物品(例如,触笔(stylus))或人的手指而使用的基材;在操作时有时用人的手指拿着的基材;及有时预先置于其他物品(例如,载置台)上的基材。

[0231] 作为基材的材料,可举出金属、树脂、玻璃、蓝宝石、陶瓷、石、纤维、布帛、无纺布、纸、木、天然皮革、人工皮革、及它们的复合材料。玻璃可以进行了化学强化。

[0232] 作为基材,可举出建材、装饰建材、室内装饰用品、运输设备(例如,汽车)、广告牌/公告牌、饮用器/餐具、水槽、观赏用器具(例如,框、箱)、实验器具、家具、纤维制品、包装容器;艺术、运动、游戏等中使用的玻璃或树脂;手机(例如,智能手机)、便携信息终端、游戏机、遥控器等设备中的外装部分(不包括显示部)中使用的玻璃或树脂。基材的形状可以为片状、板状、薄膜状。基材组织结构可以密实或为多孔质。

[0233] 作为基材,触摸面板用基材、显示器用基材、眼镜镜片、医疗用罩衣(gown)等防护服用基材、用于防尘、防污的过滤器用基材是适合的,触摸面板用基材、医疗用罩衣等防护服用基材、用于防尘、防污的过滤器用基材尤其适合。作为触摸面板用基材的材料,优选玻璃或透明树脂。作为医疗用罩衣等防护服用基材,优选无纺布,作为该材料,优选聚丙烯。作为用于防尘、防污的过滤器用基材,优选无纺布,作为该材料,优选玻璃、聚烯烃(聚丙烯、聚乙烯等)、聚氯乙烯、尼龙、聚酯、或聚苯乙烯。

[0234] 基材可以是一个表面或两面实施了电晕放电处理、等离子体处理、等离子体接枝聚合处理等表面处理的基材。实施了表面处理的基材与表面处理层的密合性更优异、表面处理层的耐磨耗性进一步提高。因此,优选对基材的与表面处理层接触侧的表面实施表面处理。另外,实施了表面处理的基材在设置后述的基底层的情况下,与基底层的密合性更优异、表面处理层的耐磨耗性进一步提高。因此,在设置基底层的情况下,优选对基材的与基底层接触侧的表面实施表面处理。

[0235] 表面处理层可以直接设置在基材的表面上,也可以在基材与表面处理层之间设置基底层。从进一步提高表面处理层的拒水性及耐磨耗性的观点出发,本公开的物品优选包含:基材、配置于基材上的基底层、配置于基底层上的由本公开的表面处理剂进行了表面处理的表面处理层。

[0236] 基底层优选包含氧化物的层,所述氧化物含有硅和选自周期表的第1族元素、第2族元素、第4族元素、第5族元素、第13族元素及第15族元素组成的组中的至少1种特定元素。

[0237] 周期表的第1族元素(以下,也称为“第1族元素”)是指锂、钠、钾、铷及铯。作为第1族元素,从能够在基底层上没有缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的方面、或进一步抑制样品间的基底层的组成的偏差的观点出发,优选锂、钠、钾,更优选钠、钾。基底层中可以包含2种以上第1族元素。

[0238] 周期表的第2族元素(以下,也称为“第2族元素”)是指铍、镁、钙、锶及钡。作为第2族元素,从能够在基底层上没有缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的方面、或进一步抑制样品间的基底层的组成的偏差的观点出发,优选镁、钙、钡,更优选镁、钙。基底层中可以包含2种以上第2族元素。

[0239] 周期表的第4族元素(以下,也称为“第4族元素”)是指钛、锆、及钨。作为第4族元素,从能够在基底层上没有缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的观点、或进一步抑制样品间的基底层的组成的偏差的观点出发,优选钛、锆,更优选钛。基底层中可以包含2种以上第4族元素。

[0240] 周期表的第5族元素(以下,也称为“第5族元素”)是指钒、铌及钽。作为第5族元素,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,特别优选钒。基底层中可以包含2种以上第5族元素。

[0241] 周期表的第13族元素(以下,也称为“第13族元素”)是指硼、铝、镓及铟。作为第13族元素,从能够在基底层上没有缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的方面、或进一步抑制样品间的基底层的组成的偏差的观点出发,优选硼、铝、镓,更优选硼、铝。基底层中可以包含2种以上第13族元素。

[0242] 周期表的第15族元素(以下,也称为“第15族元素”)是指氮、磷、砷、锑及铋。作为第15族元素,从能够在基底层上没有缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的观点、或进一步抑制样品间的基底层的组成的偏差的观点出发,优选磷、锑、铋,更优选磷、铋。基底层中可以包含2种以上第15族元素。

[0243] 作为基底层中所包含的特定元素,第1族元素、第2族元素、第13族元素由于拒水拒油层的耐磨耗性更优异,因此优选,更优选第1族元素、第2族元素,进一步优选第1族元素。

[0244] 作为特定元素,可以仅包含1种元素,也可以包含2种以上的元素。

[0245] 基底层中所包含的氧化物可以为上述元素(硅及特定元素)单独的氧化物的混合物(例如,硅氧化物与特定元素的氧化物的混合物),可以为包含2种以上的上述元素的复合氧化物,也可以为上述元素单独的氧化物与复合氧化物的混合物。

[0246] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的特定元素的合计摩尔浓度相对于基底层中的硅的摩尔浓度的比(特定元素/硅)优选为0.02~2.90、更优选为0.10~2.00、进一步优选为0.20~1.80。

[0247] 基底层中的各元素的摩尔浓度(摩尔%)例如可以通过基于使用了离子溅射的X射线光电子能谱法(XPS)的深度方向分析来进行测定。

[0248] 基底层可以为单层,也可以为多层。基底层可以在表面具有凹凸。

[0249] 基底层的厚度优选1~100nm、更优选1~50nm、进一步优选2~20nm。基底层的厚度为上述下限值以上时,基于基底层的表面处理层的密合性进一步提高,从而表面处理层的耐磨耗性更优异。基底层的厚度为上述上限值以下时,基底层自身的耐磨耗性优异。

[0250] 基底层的厚度通过基于透射电子显微镜(TEM)的基底层的截面观察来测定。

[0251] 基底层例如可以通过使用了蒸镀材料的蒸镀法、或湿涂法来形成。

[0252] 蒸镀法中使用的蒸镀材料优选含有包含硅及特定元素的氧化物。

[0253] 作为蒸镀材料的形态的具体例,可举出粉体、熔融体、烧结体、造粒体、破碎体,从处理性的观点出发,优选熔融体、烧结体、造粒体。

[0254] 此处,熔融体是指使蒸镀材料的粉体在高温下熔融后进行冷却固化而得到的固体成分。烧结体是指将蒸镀材料的粉体进行烧成而得到的固体成分,根据需要,也可以代替蒸镀材料的粉体,而对粉体进行压制成形而使用成形体。造粒体是指将蒸镀材料的粉体和液体介质(例如,水、有机溶剂)混炼而得到颗粒后,使颗粒干燥而得到的固体成分。

[0255] 蒸镀材料例如可以通过以下的方法来制造。

[0256] • 将硅氧化物的粉体和特定元素的氧化物的粉体混合而得到蒸镀材料的粉体的方法。

[0257] • 对上述蒸镀材料的粉体及水进行混炼而得到颗粒后,使颗粒干燥而得到蒸镀材料的造粒体的方法。

[0258] • 使混合有包含硅的粉体(例如,由硅氧化物形成的粉体、硅砂、硅胶)、包含特定元素的粉体(例如,特定元素的氧化物的粉体、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、氢氧化物)和水的混合物干燥后,将干燥后的混合物或对其进行压制成形而成的成形体进行烧成,得到烧结体的方法。

[0259] • 使包含硅的粉体(例如,由硅氧化物形成的粉体、硅砂、硅胶)和包含特定元素的粉体(例如,特定元素的氧化物的粉体、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、氢氧化物)在高温下熔融后,将熔融物冷却固化,得到熔融体的方法。

[0260] 作为使用蒸镀材料的蒸镀法的具体例,可举出真空蒸镀法。真空蒸镀法为使蒸镀材料在真空槽内蒸发并使其附着于基材的表面的方法。

[0261] 作为蒸镀时的温度(例如,使用真空蒸镀装置时为配置蒸镀材料的舟皿的温度),优选100~3,000°C、更优选500~3,000°C。

[0262] 作为蒸镀时的压力(例如,使用真空蒸镀装置时为配置蒸镀材料的槽内的压力),优选1Pa以下、更优选0.1Pa以下。

[0263] 使用蒸镀材料形成基底层的情况下,可以使用1种蒸镀材料,也可以使用包含不同元素的2种以上的蒸镀材料。

[0264] 作为蒸镀材料的蒸发方法的具体例,可举出在高熔点金属制电阻加热用舟皿上使蒸镀材料熔融并蒸发的电阻加热法;对蒸镀材料照射电子束,将蒸镀材料直接加热而使表面熔融并蒸发的电子枪法。作为蒸镀材料的蒸发方法,从因能够局部加热从而高熔点物质也能够蒸发的方面、因未照射电子束的部位为低温从而没有与容器的反应或杂质混入的担心的观点出发,优选电子枪法。

[0265] 作为蒸镀材料的蒸发方法,可以使用多个舟皿,也可以将全部蒸镀材料放入单独的舟皿中来使用。蒸镀方法可以为共蒸镀,也可以为交替蒸镀等。具体而言,可举出:将二氧化硅和特定元素源在同一舟皿中混合使用的例子、将二氧化硅和特定元素源放入各自分开的舟皿进行共蒸镀的例子、同样地放入各自分开的舟皿进行交替蒸镀的例子。蒸镀的条件、顺序等根据基底层的构成而适宜选择。

[0266] 在湿涂法中,优选通过使用了含有包含硅的化合物、包含特定元素的化合物和液体介质的涂布液的湿涂法,在基材上形成基底层。

[0267] 作为硅化合物的具体例,可举出硅氧化物、硅酸、硅酸的部分缩合物、烷氧基硅烷、烷氧基硅烷的部分水解缩合物。

[0268] 作为包含特定元素的化合物的具体例,可举出特定元素的氧化物、特定元素的醇盐、特定元素的碳酸盐、特定元素的硫酸盐、特定元素的硝酸盐、特定元素的草酸盐、特定元素的氢氧化物。

[0269] 作为液体介质,可举出与上述本公开的组合物中所含的液体介质同样的例子。

[0270] 液体介质的含量相对于基底层的形成中使用的涂布液的总量优选0.01~20质量%、更优选0.1~10质量%。

[0271] 作为用于形成基底层的湿涂法的具体例,可举出旋转涂布法、揩涂法、喷雾涂布法、挤涂法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、Langmuir-Blodgett法、凹版涂布法。

[0272] 优选湿涂涂布液后使涂膜干燥。作为涂膜的干燥温度,优选20~200°C、更优选80~160°C。

[0273] 本公开的物品可以为光学构件、医疗用罩衣等防护服、半导体制造装置等中使用的防尘或防污用的过滤器,优选为光学构件。作为光学构件,例如可举出:车载导航系统、手机、智能手机、数码相机、数码摄像机、PDA、便携式音频播放器、车辆音响、游戏设备、眼镜镜片、照相机镜头、透镜滤光片、太阳镜、胃镜等医疗用设备、复印机、PC、显示器(例如,液晶显示器、有机EL显示器、等离子体显示器、触摸面板显示器)、触摸面板、保护薄膜、及防反射薄膜。特别优选物品为显示器或触摸面板。

[0274] [物品的制造方法]

[0275] 本公开的物品的方法例如为使用本公开的表面处理剂对基材进行表面处理,制造在基材上形成有表面处理层的物品的方法。作为表面处理,可举出湿涂法。本公开的聚合物的分子量小的情况下也可举出干涂法。

[0276] 作为干涂法,可举出真空蒸镀、CVD、溅射等方法。作为干涂法,从抑制化合物分解的方面、及装置的简便性的观点出发,优选真空蒸镀法。在真空蒸镀时可以使用在铁、钢等

金属多孔体上浸渗有本公开的化合物的粒料状物质。也可以使用包含本公开的化合物及液体介质的组合物浸渗于铁、钢等金属多孔体,使液体介质干燥从而浸渗有本公开的化合物的粒料状物质。

[0277] 作为湿涂法,例如,可举出旋转涂布法、揩涂法、喷雾涂布法、挤涂法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、Langmuir-Blodgett法、凹版涂布法。

[0278] 为了提高表面处理层的防污性,根据需要,可以进行用于促进本公开的聚合物与基材的的操作。作为该操作,可举出加热、加湿、光照射等。

[0279] 例如,在具有水分的大气中对形成有表面处理层的基材进行加热,能够促进水解性基团的水解反应、基材的表面的羟基等与硅烷醇基的反应、基于硅烷醇基的缩合反应的硅氧烷键的生成等反应。

[0280] 表面处理,表面处理层中的未与其他化合物或基材化学键合的化合物根据需要可以去除。作为去除的方法,例如,可举出对表面处理层溢流(日文:かけ流す)溶剂的方法、用浸渗有溶剂的布擦拭的方法等。

[0281] 实施例

[0282] 以下,用实施例更详细地对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0283] <A嵌段用聚合性单体>

[0284] 以下示出用于形成A嵌段的聚合性单体。

[0285] -包含反应性基团的聚合性单体-(表1及表2中记为“含反应性基团单体”)

[0286] • 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(制品名“KBM-503”、信越化学工业株式会社制)

[0287] • 甲基丙烯酸2-异氰酸酯乙酯的3,5-二甲基吡唑加成体(制品名“Karencz MOI-BP”、昭和电工株式会社制)

[0288] -包含疏水性基团的聚合性单体(表1及表2中记为“含疏水性基团单体”)-

[0289] • StA:丙烯酸硬脂酯(东京化成工业株式会社制)

[0290] • BeA:丙烯酸山嵴酯(东京化成工业株式会社制)

[0291] • 单末端含甲基丙烯酰基聚二甲基硅氧烷(制品名“X-22-174BX”、信越化学工业株式会社制、重复单元数29.1)

[0292] <B嵌段用聚合引发剂>

[0293] 以下示出用于形成B嵌段的聚合引发剂。

[0294] • 主链中包含二甲基聚硅氧烷残基的聚合引发剂(制品名“VPS-1001N”、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、有机硅单元分子量:约10,000)

[0295] [例1]

[0296] 在500mL的三口烧瓶中加入作为聚合溶剂的1-甲氧基-2-丙醇119g、二丙酮醇21g、作为A嵌段用聚合性单体的StA45g、3g的KBM-503、12g作为B嵌段用聚合引发剂的VPS-1001N。

[0297] 将得到的混合物在80℃、氮气气氛下搅拌16小时,得到包含ABA三嵌段聚合物的溶液。收量为200g,固体成分浓度为30质量%。用GPC进行了分析,结果收率为100%。在ABA三嵌段聚合物中,A嵌段为包含源自StA的结构单元和源自KBM-503的结构单元的无规聚合物,B嵌段在主链中包含二甲基聚硅氧烷残基。

[0298] [例2~16]

[0299] 例2~16中,将A嵌段用聚合性单体及B嵌段用聚合引发剂的种类、以及含量变更为表1及表2中所记载那样,除此以外,通过与例1同样的方法,得到包含ABA三嵌段聚合物的溶液。需要说明的是,例10~14中,作为其他聚合引发剂,使用偶氮异丁腈(AIBN)。

[0300] 将例1~14中得到的溶液分别以ABA三嵌段聚合物的浓度成为1质量%的方式用1-甲氧基-2-丙醇进行稀释,得到表面处理剂。例1~3、7~14中,使用表面处理剂,通过旋转涂布法对玻璃基板进行表面处理,在25°C下放置15分钟后,在120°C下加热1小时。由此,得到在玻璃基板的表面具有表面处理层的物品。例4~6中,作为处理基材,使用棉(棉布帛)来代替玻璃基板,除此以外,通过与例1同样的方法,得到在棉(棉布帛)的表面具有表面处理层的物品。例15中,作为处理基材,使用聚丙烯(PP)无纺布(基重:63g/m²)来代替棉(棉布帛),除此以外,通过与例4同样的方法,得到在聚丙烯(PP)无纺布的表面具有表面处理层的物品。例16中,作为处理基材,使用玻璃纤维无纺布来代替棉(棉布帛),除此以外,通过与例4同样的方法,得到在玻璃纤维无纺布的表面具有表面处理层的物品。

[0301] 表1中,A嵌段用聚合性单体及B嵌段用聚合引发剂的数值为质量基准的含量。另外,“-”表示不含该成分。

[0302] 对得到的物品进行污迹擦拭性的评价。评价方法如下。

[0303] <污迹擦拭性>

[0304] 向物品上滴加25°C的咖啡1mL,覆盖保鲜膜(制品名“Saran Wrap(注册商标)”、旭化成株式会社制),载置1kg的重物,放置10分钟。10分钟后,去除重物 and 保鲜膜,用擦拭纸(制品名“Kim Towel(注册商标)”、NIPPON PAPER CRECIA CO.,LTD.制)对滴加了咖啡的部分擦拭3次。擦拭后,通过目视观察物品上的咖啡的残存程度。基于咖啡的残存程度,评价污迹擦拭性。评价基准如下。

[0305] AA:咖啡未残存。

[0306] A:咖啡的一部分残存。

[0307] B:咖啡的一部分被去除,但大多残存并在物品的表面铺展。

[0308] C:咖啡基本未被去除。

[0309] 将评价结果示于表1及表2。

[0310] 例1~9、15及16为实施例,例10~14为比较例。

[0311] [表1]

[0312]

			例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
A嵌段	含疏水性基团单体	StA	75	--	--	75	--	--	50	--	--
		BeA	--	75	--	--	75	--	--	50	--
		X-22-174BX	--	--	75	--	--	75	--	--	50
	含反应性基团单体	KBM-503	5	5	5	--	--	--	5	5	5
		MOI-BP	--	--	--	5	5	5	--	--	--
B嵌段		VPS-1001N	20	20	20	20	20	20	45	45	45
处理基材			玻璃	玻璃	玻璃	棉	棉	棉	玻璃	玻璃	玻璃
污迹擦拭性			AA	AA	A	A	A	A	AA	AA	A

[0313] [表2]

[0314]

			例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
A嵌段	含疏水性基团单体	StA	74	--	--	49	--	75	75
		BeA	--	74	--	--	49	--	--
		X-22-174BX	20	20	94	45	45	--	--
	含反应性基团单体	KBM-503	5	5	5	5	5	--	--
		MOI-BP	--	--	--	--	--	5	5
B嵌段		VPS-1001N	--	--	--	--	--	20	20
其他聚合引发剂		AIBN	1	1	1	1	1	--	--
处理基材			玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	PP 无纺布	玻璃 纤维
污迹擦拭性			B	B	C	B	B	A	A

[0315] 如表1所示,例1~9、15及16中,A嵌段为含有源自包含反应性基团的聚合性单体的结构单元和源自包含疏水性基团的聚合性单体的结构单元的无规聚合物,B嵌段在主链中包含2价有机聚硅氧烷残基,因此能够形成防污性优异的表面处理层。

[0316] 另一方面,如表2所示,例10~14中,主链中没有包含2价有机聚硅氧烷残基的B嵌段,因此表面处理层的防污性差。

[0317] 产业上的可利用性

[0318] 本公开的ABA三嵌段聚合物作为表面处理剂有用。表面处理剂例如可以应用于触摸面板显示器等显示装置、光学元件、半导体元件、建筑材料、汽车部件、纳米压印技术等中的基材使用。另外,表面处理剂可以针对电车、汽车、船舶、航空机等运输设备中的主体、窗

玻璃(前挡风玻璃、侧窗玻璃、后挡风玻璃)、镜子、保险杠等。进而,表面处理剂可以应用于建筑物外壁、帐篷、太阳能发电模块、隔音板、混凝土等室外物品;渔网、捕虫网、水槽。另外,表面处理剂可以用于厨房、浴室、洗脸池、镜子、洗手间周边部件;枝形吊灯、瓷砖等陶磁器;人工大理石、空调等各种室内设备。另外,表面处理剂也可以应用于工厂内的治具、内壁、配管等的防污处理。另外,表面处理剂可以应用于护目镜、眼睛、头盔、弹球、纤维、布帛、无纺布、衣类、防护服、过滤器、包、伞、游戏道具、足球。另外,表面处理剂也可以用作食品用包装材料、化妆品用包装材料、壶的内部等各种包装材料的防附着剂。另外,表面处理剂可以用于车载导航系统、手机、智能手机、数码相机、数码摄像机、PDA、便携式音频播放器、车辆音响、游戏设备、眼镜镜片、照相机镜头、透镜滤光片、太阳镜、胃镜等医疗用设备、复印机、PC、显示器(例如,液晶显示器、有机EL显示器、等离子体显示器、触摸面板显示器)、触摸面板、保护薄膜、及防反射薄膜等光学构件。

[0319] 需要说明的是,2022年3月30日申请的日本专利申请2022-057656号的公开其全体通过参照被并入本说明书中。另外,本说明书中记载的全部文献、专利申请及技术标准与具体且分别记载了通过参照而并入各个文献、专利申请及技术标准的情况同程度地通过参照而并入本说明书中。