



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104024176 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201280055822.9

(73)专利权人 法国圣戈班玻璃厂

(22)申请日 2012.11.14

地址 法国库伯瓦

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 C.图马泽 M.梅尔赫 A.于尼阿尔  
R.兰特

申请公布号 CN 104024176 A

(43)申请公布日 2014.09.03

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(30)优先权数据

代理人 黄念 林森

1160419 2011.11.16 FR

(51)Int.Cl.

C03C 17/42(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.14

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 1946646 A, 2007.04.11,

PCT/FR2012/052621 2012.11.14

WO 2010/079299 A1, 2010.07.15,

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 刘鹏

W02013/072622 FR 2013.05.23

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

疏水窗玻璃

(57)摘要

本发明涉及用于制备疏水窗玻璃的方法，其包括下列连续步骤：(a)通过在由无机玻璃制成的基材的至少一部分表面上的化学气相沉积(CVD)，在600°C至680°C的温度下，通过使所述表面与包含乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、硅烷(SiH<sub>4</sub>)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的反应性气体流接触，在所述基材的表面上形成富含碳的氧碳化硅(SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)层，其中在步骤(a)期间的乙烯/硅烷(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>)体积比小于或等于3.3，(b)于在步骤(a)中沉积的氧碳化硅层上形成SiO<sub>2</sub>层，或(b')形成贫含碳的氧碳化硅层，该层具有低于0.2的平均C/Si比率，(c)在580°C至700°C的温度下使在步骤(b)或(b')结束时获得的基材退火和/或成型，(d)通过等离子体处理或酸或碱的化学处理使在步骤(b)中形成的二氧化硅层或在步骤(b')中形成的氧碳化硅层活化，和(e)通过共价键合接枝氟化疏水试剂。本发明还涉及通过这种方法可获得的疏水窗玻璃，优选是风挡。

1. 用于制备疏水窗玻璃的方法, 其包括下列连续步骤:

(a) 通过在由无机玻璃制成的基材的至少一部分表面上的化学气相沉积CVD, 在600℃至680℃的温度下, 通过使所述表面与包含乙烯C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、硅烷SiH<sub>4</sub>和二氧化碳CO<sub>2</sub>的反应性气体流接触, 在所述基材的表面上形成富含碳的氧碳化硅Si<sub>10x</sub>C<sub>y</sub>层, 其中在步骤(a)期间的乙烯/硅烷C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>体积比小于或等于3.3, 其中二氧化碳CO<sub>2</sub>与硅烷SiH<sub>4</sub>的比率为1至50,

(b) 在步骤(a)中沉积的氧碳化硅层上形成SiO<sub>2</sub>层, 或

(b') 在步骤(a)中沉积的Si<sub>10x</sub>C<sub>y</sub>层上形成贫含碳的氧碳化硅层, 该层具有低于0.2的平均C/Si比率,

(c) 在580℃至700℃的温度下使在步骤(b)或(b')结束时获得的基材退火和/或成型,

(d) 通过等离子体处理或通过酸或碱的化学处理使二氧化硅层或氧碳化硅层活化, 和

(e) 通过共价键合将氟化疏水试剂接枝到该二氧化硅或Si<sub>10x</sub>C<sub>y</sub>层的表面上。

2. 根据权利要求1的方法, 特征在于步骤(a)在炉内部在锡浴上的漂浮玻璃上或在从该炉排出之后立即地进行实施。

3. 根据权利要求1的方法, 特征在于在步骤(b)的SiO<sub>2</sub>层通过使用四乙氧基硅烷TEOS作为前体的化学气相沉积CVD、等离子体增强的化学气相沉积PECVD、磁控管溅射或这最后两种技术的组合来形成。

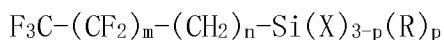
4. 根据权利要求1的方法, 特征在于步骤(b')是CVD步骤, 其包括在600℃至680℃的温度下使在步骤(a)中形成的氧碳化硅层与包含乙烯C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、硅烷SiH<sub>4</sub>和二氧化碳CO<sub>2</sub>的反应性气体流接触, 其中在步骤(b')期间的乙烯/硅烷C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>体积比(b')高于3.4。

5. 根据权利要求4的方法, 特征在于步骤(a)和(b')在漂浮炉内部进行实施, 其中将包含乙烯C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、硅烷SiH<sub>4</sub>和二氧化碳CO<sub>2</sub>的反应性气体的混合物经由两个分开的喷嘴引入炉中, 该用于引入步骤(a)的混合物的喷嘴位于该用于引入步骤(b')的混合物的喷嘴的上游。

6. 根据权利要求1的方法, 特征在于步骤(a)的条件使得沉积的Si<sub>10x</sub>C<sub>y</sub>层具有10至200nm的厚度。

7. 根据权利要求1的方法, 特征在于在步骤(b)中沉积的二氧化硅层, 或在步骤(b')中沉积的氧碳化硅层具有3至100nm的厚度。

8. 根据权利要求1的方法, 特征在于在步骤(d)接枝的氟化疏水试剂选自下式的氟代烷基硅烷:



其中:

m=0-15,

n=1-5,

p=0、1或2,

R是C<sub>1-8</sub>烷基或氢原子,

X是可水解基团。

9. 根据权利要求1的方法, 特征在于疏水试剂以酸性水-醇溶液形式进行施用。

10. 根据前述权利要求任一项的方法获得的疏水窗玻璃。

11. 根据权利要求10的疏水窗玻璃, 特征在于它是风挡。

## 疏水窗玻璃

[0001] 本发明涉及用于制备疏水窗玻璃的方法和通过这种方法获得的疏水窗玻璃,特别地风挡。

[0002] 在市场上存在许多由具有疏水表面的无机玻璃制成产品,该疏水表面通过共价接枝通常具有硅氧烷链或全氟烷基链的疏水试剂获得。

[0003] 这些具有疏水性的玻璃制品用作为例如用于窗户、淋浴隔间的窗玻璃,或汽车窗玻璃。

[0004] 然而,大多数产品在一定时间段(其可以为数月至数年)之后逐步损失它们的疏水性。疏水性的这种损失对于窗玻璃,如风挡是特别快速的,其经受大的化学和物理应力,如用风挡刮水器的擦拭、温度的变化、大气污染、日光等等。

[0005] 国际申请W02010/125964公开了由无机玻璃基材和基于有机金属化合物的粘结下层组成的疏水窗玻璃,该有机金属化合物可以包含0.3%至50%的碳、氮、氯和/或氟原子。下层具有能够与氟化醚类型的疏水试剂的甲硅烷基官能团反应的官能团。

[0006] 以本申请人公司名义的国际申请W02010/079299公开了用于在玻璃基材上制备疏水涂层的方法,其包括形成基于氧碳化硅的下层。确定用于耐久性的参数是粘结下层的粗糙度,其必须至少等于4nm(RMS粗糙度)。

[0007] Central Glass Co.公司目前以商标名Aquasplash®提供具有由氟代硅烷和硅氧烷的混合物组成的表面层的疏水风挡。然而,本申请人公司已经发现这种窗玻璃的耐久性低于3年。

[0008] 因此,至今不存在允许提供在至少3年期间保留令人满意的疏水性的风挡的技术方案。

[0009] 在其目的是改善风挡的疏水性和延长该疏水性甚至超过三年的研究工作的背景中,本申请人公司已令人惊奇地发现,由氧碳化硅制成的粘结层(其随后用于共价接枝疏水试剂)的化学组成,特别地这种层的碳富集度对接枝的疏水涂层的寿命具有显著的并且意料之外的影响。

[0010] 本申请人公司已经特别地观察到,当在薄 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 层中的碳/硅(C/Si)比率在所述层的显著深度中高于0.4时,与未实现这种C/Si比率或以过局部化方式实现这种比率(即在它们的仅仅小部分深度上)的层相比较,去离子水滴的接触角的损失极大地降低。

[0011] 而且,本申请人公司已经发现,在用于氧碳化硅层的化学气相沉积(CVD)的方法中不通过提高而是令人惊讶地通过降低乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )流量(与硅烷( $\text{SiH}_4$ )流量比较),在 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 层的显著深度上获得高比例的碳。

[0012] 这些发现的整体已经形成在与本应用同一天提交的分开的专利申请的主题。

[0013] 然而,如此获得的携带富含碳的粘结下层的疏水窗玻璃具有高的划痕灵敏度,这代表棘手的缺点,特别地在暴露于相当高磨损的窗玻璃,如,例如风挡的情况下更如此。

[0014] 在其目的为更多优化疏水窗玻璃的研究工作的背景中,本申请人公司已经发现,通过在第一富含碳的氧碳化硅下层上沉积第二 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 下层(其是更贫含碳或不含碳的,即二氧化硅层)可以显著地提高疏水窗玻璃的抗划痕性,而这不显著地降低该接枝的疏水涂层

的寿命。

[0015] 鉴于先验结果,疏水涂层的这种长寿命的保持实际上是绝不能被预见到的,该先验结果已经显示它取决于该粘结层的化学组成,特别地碳含量。本领域的技术人员因此有各种原因相信,通过在富含碳的SiOC层和疏水试剂之间插入薄层,他将降低疏水涂层的长寿命。

[0016] 本发明的主题因此是用于制备疏水窗玻璃的方法,其包括下列连续步骤:

[0017] (a)通过在由无机玻璃制成的基材的至少一部分表面上的化学气相沉积(CVD),在600°C至680°C,优选610°C至660°C的温度下,使所述表面与包含乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、硅烷(SiH<sub>4</sub>)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的反应性气体流接触,在所述基材的表面上形成富含碳的氧碳化硅(SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)层,其中在步骤(a)期间的乙烯/硅烷(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>)体积比小于或等于3.3,

[0018] (b)于在步骤(a)中沉积的氧碳化硅层上形成SiO<sub>2</sub>层,或

[0019] (b')于在步骤(a)中沉积的SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>层上形成贫含碳的氧碳化硅层,该层具有低于0.2,优选低于0.1的平均C/Si比率,

[0020] (c)在580°C至700°C,优选在600°C至680°C的温度下使在步骤(b)或(b')结束时获得的基材退火和/或成型,

[0021] (d)通过等离子体处理或通过酸或碱的化学处理使二氧化硅层或氧碳化硅层活化,和

[0022] (e)通过共价键合将氟化疏水试剂接枝到二氧化硅或SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>层的表面上。

[0023] 本发明的另外的主题是通过这种方法可获得的疏水窗玻璃。

[0024] 根据本发明的方法因此以两种变型的形式存在,第一种包括连续步骤(a)、(b)、(c)、(d)和(e)和第二种包括连续步骤(a)、(b')、(c)、(d)和(e)。

[0025] 实际上,第一种变型仅仅是第二种变型的极限情况。这是因为二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)可以被认为是贫含碳的氧碳化硅(SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)层,其中碳浓度是零(y=0)。

[0026] 根据本发明的方法的第一步骤(步骤(a))优选在炉内部在锡浴上的漂浮玻璃上或在从该炉排出之后立即地进行实施。特别有利的实施方式在于在该炉内部通过CVD实施该沉积,在那里相对容易产生对于该反应混合物和该沉积的层的化学组成的满意控制来说是必要的封闭(*confinée*)气氛。

[0027] 将反应性气体的混合物经由喷嘴引入炉中,喷嘴的宽度优选覆盖该在该炉中行进的玻璃带的宽度的至少90%。反应性气体(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>)通常与惰性载气或稀释气如氮气(N<sub>2</sub>)进行混合。

[0028] 通过CVD沉积薄的氧碳化硅层是已知的并且本领域的技术人员将知道根据玻璃的行进速率、炉的温度和他希望获得的层的厚度来调节该反应性气体的流速。

[0029] 在本发明中,步骤(a)的实验条件(带的行进速率、反应性气体的流速等等)优选进行调节以使得沉积的SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>层的厚度为10至200nm,特别地20至100nm,特别优选40至70nm。

[0030] 上面对于步骤(a)所指出的温度是在紧临沉积喷嘴(反应性气体的混合物经由该喷嘴而到达)的附近(低于20cm)处的锡浴的温度。

[0031] 氧化性气体(CO<sub>2</sub>)与硅烷(SiH<sub>4</sub>)的比率通常为1至50,优选1.5至10,特别地2至6。

[0032] 如上面所解释,本申请人公司已经发现,相当令人惊讶地,对于步骤(a)通过使用相对低(即小于或等于3.3)的乙烯/硅烷(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>)体积比获得富含碳的氧碳化硅层。这种

比率优选为1至3.3,特别地1.5至3.3。

[0033] 这是因为,对于较高的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>体积比,特别地高于3.4的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>体积比,氧碳化硅下层的碳含量在接枝疏水试剂之后不再足以引起持久的疏水性质。在C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>体积比和获得的SiOC层的碳含量之间的关系的揭示以及对接枝的疏水层的耐久性的影响已经形成在与本专利申请同一天提交的分开专利申请的主题。

[0034] 已存在许多用于在玻璃基材的表面上沉积薄二氧化硅层的方法。举例来说,可以提到使用四乙氧基硅烷(TEOS)作为前体的化学气相沉积(CVD)、等离子体增强的化学气相沉积(PECVD)、磁场增强的真空阴极溅射(磁控管溅射)或这最后两种技术的组合(PECVD-磁控管)。

[0035] 对于步骤(b'),可以利用本申请人公司的发现:通过使用高C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>体积比的CVD沉积SiOC层产生相对贫含碳的层。因此,步骤(b')优选包括在600℃至680℃,优选610℃至660℃的温度下使在步骤(a)中形成的氧碳化硅层与包含乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、硅烷(SiH<sub>4</sub>)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的反应性气体流接触,其中在步骤(b')期间的乙烯/硅烷(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>)体积比(b')高于3.4,优选3.5至6,特别地3.7至5.5。

[0036] 在根据本发明的方法的这种变型的有利实施方式(因为它是非常简单的)中,步骤(a)和(b')在漂浮炉内部进行实施。将包含乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、硅烷(SiH<sub>4</sub>)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的反应性气体的两种混合物经由两个分开的喷嘴引入炉中,该用于引入步骤(a)的混合物的喷嘴位于该用于引入步骤(b')的混合物的喷嘴的上游(相对于玻璃带的行进方向)。

[0037] 在步骤(b)中沉积的二氧化硅层,或在步骤(b')中沉积的氧碳化硅层,优选具有3至100nm,特别地5至50nm的厚度。

[0038] 在步骤(a)、(b)和(b')中形成的层是具有1.45至1.9的折光指数的致密非多孔层。

[0039] 在沉积二氧化硅层(步骤(b))或贫含碳的氧碳化硅层(步骤(b'))之后,冷却用两个薄层覆盖的基材,通常直到环境温度,然后使它经受退火和/或成型步骤,例如弯曲。

[0040] 在退火步骤(c)结束时获得的产品当然还不具有疏水性质。为了使它是疏水的,需要借助于等离子体处理或碱性或酸性水解来活化该表面-以便使得在粘结层的表面可得到大量SiOH基团-然后在短时间段内,优选不超过几分钟,施用能够与活化的硅烷醇官能团反应的疏水试剂。

[0041] 活化可以在真空下或在大气压下的装置中,例如在平行板电容RF反应器(*réacteur RF capacitif à plaques parallèles*)中,进行实施。等离子体处理仅仅非常轻微地,实际上甚至完全不改变该表面的物理形态,表面特别地保持它的粗糙度。使用的气体通常选自N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和这些气体的混合物。对于用等离子体的活化步骤,通过使用在环境温度下经由使氮气流鼓泡到去离子水中获得的N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的混合物,本申请人公司已经获得优良的结果。该水/氮气混合物包含最高3%体积的水。使操作压力调节至75至300mTORR的值,反应器的功率调节至150至5000W的值和活化步骤的持续时间通常为1分钟至大约15分钟,典型地5至10分钟。

[0042] 当活化通过液体途径进行实施时,使层的表面与pH>10的强碱溶液或具有pH<4的强酸溶液接触至少数秒,甚至几分钟。

[0043] 该活化步骤优选紧邻地在共价接枝疏水试剂的步骤(e)之前进行实施。这是因为通过活化产生的硅烷醇官能团可以彼此或与该大气的组分反应,然后再次变得对于疏水试

剂的固定是不可用的。

[0044] 在本发明方法的一种优选实施方式中,在活化步骤(步骤(d))结束后的低于30分钟,优选低于15分钟,特别地低于5分钟内来实施步骤(e)。

[0045] 疏水步骤原则上可以通过任何已知技术,如浸没、喷射、离心、大气压或真空等离子沉积,或使用抹布(使用经浸湿的抹布施用疏水试剂的溶液)进行实施。

[0046] 在本发明中,原则上,可以使用能够与该氧碳化硅层的硅烷醇基形成共价键的任何疏水试剂。这种试剂是已知的并且特别地在EP0492417,EP0492545,EP0672779和WO2007/012779中进行描述。此外,这些文件描述了这些疏水反应剂的不同施用方法。

[0047] 在本发明中使用的疏水试剂优选地选自下式的氟代烷基硅烷:

[0048]  $F_3C-(CF_2)_m-(CH_2)_n-Si(X)_{3-p}(R)_p$

[0049] 其中:

[0050]  $m=0-15$ ,优选5-9,

[0051]  $n=1-5$ ,优选n=2,

[0052]  $p=0,1$ 或 $2$ ,优选 $0$ 或 $1$ ,特别地 $0$ ,

[0053] R是C<sub>1-8</sub>烷基或氢原子,

[0054] X是可水解基团,优选卤素原子或C<sub>1-4</sub>烷氧基。

[0055] 还可以设想使用下式的化合物:

[0056]  $F_3C-(CF_2-CF(CF_3)-O)_m-(CH_2-CH_2)_n-Si(X)_{3-p}(R)_p$

[0057] 或下式的化合物:

[0058]  $F_3C-(CF_2-CF_2-CF_2-O)_m-(CH_2-CH_2)_n-Si(X)_{3-p}(R)_p$

[0059] 其中 $m=2-30$ , $n=1-3$ ,优选 $n=1$ ,和 $p$ 、 $X$ 和 $R$ 具有如上所指出的含义。

[0060] 疏水反应剂优选以即时制备的酸性水/醇溶液,例如通常包含低于15%的酸化水(例如盐酸)的在乙醇或异丙醇中的溶液的形式进行施用。

[0061] 这种疏水化溶液优选具有1至5%重量的疏水试剂浓度。它借助于用所述溶液浸湿的抹布被施用于经活化的半成品。这种使疏水试剂与活化表面接触操作的持续时间优选为5至60分钟,优选10至30分钟。过量疏水试剂随后可以通过用醇冲洗被除去。

[0062] 本发明的疏水窗玻璃优选是机动车辆的窗玻璃,特别地风挡。

[0063] 然而,它的持久的疏水性质还可以在其它使用领域,例如在航空(飞机风挡)、建筑业(玻璃窗或门)、家具(镜子、储存架、用于家用电器设备的架子、淋浴隔间元件、隔板)、街道附属设施(公共汽车站)、显示屏(电视、计算机、触敏荧光屏)等等领域中是有利的。

[0064] 以下实施例举例说明本发明然而不限制该唯一通过权利要求所定义的范围。

## 实施例

[0065] 两种根据本发明的疏水窗玻璃通过下列方法进行制备:

[0066] a) 在650°C的温度(在该喷嘴的紧临附近处的锡浴的温度),通过CVD(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、SiH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、稀释剂N<sub>2</sub>)使用具有3.3m宽度的喷嘴在由透亮浮法玻璃制成的基材上沉积富含碳的氧碳化硅层;带宽度是3.6m,它的厚度是2.8mm和它的行进速率是16.7m/min;反应性气体的流速为如下:在稀释剂N<sub>2</sub>中的SiH<sub>4</sub>(20.2nL/min)、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(35nL/min)和CO<sub>2</sub>(30nL/min);C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>体积比=1.73;

- [0067] b)通过磁控管溅射沉积具有5nm或15nm厚度的二氧化硅层；  
 [0068] c)在640°C的温度下退火8分钟，  
 [0069] d)通过H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>等离子体进行活化，和  
 [0070] e)通过使用抹布施用在异丙醇和酸化水的混合物(0.3NHC1)(90/10)中包含2%的CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)的溶液来接枝该疏水试剂。  
 [0071] 此外，对比疏水窗玻璃通过包含步骤(a)、(c)、(d)和(f)，但不包括沉积二氧化硅层(步骤(b))的方法进行制备。  
 [0072] 最终产品的疏水性通过使用Krüss自动张力计测量去离子水滴的接触角( $\theta_{\text{初始}}$ )进行评价。接触角越高，最终产品是更疏水的。  
 [0073] 所有的样品随后经受加速老化，在其期间样品经受人工降雨，干燥，照射和使用刮水片擦拭的周期。加速老化的总持续时间是32000分钟。  
 [0074] 在这种加速老化结束时，再次测量接触角( $\theta_{\text{最终}}$ )，对于所有样品接触角都降低了。接触角的损失等于 $\theta_{\text{初始}} - \theta_{\text{最终}}$ 。  
 [0075] 而且，表1介绍了抗划痕性测试(*Erichsen Scratch Test*)的结果，该测试在于向被强迫旋转运动的样品施用恒定力(经由标准化尖端)。记录对应于肉眼可见的划痕出现的用牛顿(N)表示的力(F)。

[0076] 表1

[0077]

实施例	SiH <sub>4</sub> (nL/min)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (nL/min)	CO <sub>2</sub> (nL/min)	SiO <sub>2</sub> 层厚度	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub>	$\theta_{\text{初始}}$	$\theta_{\text{初始}} - \theta_{\text{最终}}$	F(N)
1(对比)	20.02	35	30	—	1.73	116	14°	0.5
2(发明)	20.02	35	30	5nm	1.73	117	11°	>2
3(发明)	20.02	35	30	15nm	1.73	119	13°	>2

[0078] 这些结果显示薄SiO<sub>2</sub>层的存在允许显著地改善疏水窗玻璃的抗划痕性，而这不导致该窗玻璃的疏水性的耐久性的退化。实际上，接触角的损失对于该三个实施例是基本上相同的。