

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 9/00

B32B 3/30 C03C 17/25

C03C 17/42 C01B 33/12

C09D201/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815498.3

[43] 公开日 2004年10月20日

[11] 公开号 CN 1538909A

[22] 申请日 2002.11.8 [21] 申请号 02815498.3

[30] 优先权

[32] 2001.11.8 [33] JP [31] 343639/2001

[32] 2001.12.18 [33] JP [31] 384104/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/011637 2002.11.8

[87] 国际公布 WO2003/039855 日 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.6

[71] 申请人 日本板硝子株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 寺西丰幸

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

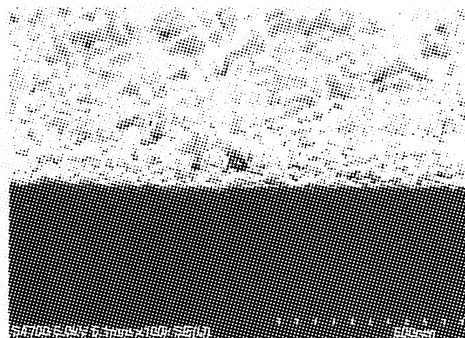
代理人 朱丹

权利要求书2页 说明书21页 附图2页

[54] 发明名称 皮膜覆盖物品、以及使用它的功能性皮膜覆盖物品

[57] 摘要

本发明提供覆盖有以硅氧化物为主成分的皮膜的皮膜覆盖物品，该皮膜上形成有作为超疏水性或超亲水性的基础的微小凹凸。该皮膜中包含微小突起和柱状突起，所述柱状突起是由该微小突起在膜的厚度方向上局部成长而形成、或者构成微小突起的微粒被局部层压多个而形成。



ISSN 1008-4274

1. 一种皮膜覆盖物品, 其特征在于, 包含基材、和形成在所述基材的表面上以硅氧化物为主成分的皮膜, 所述皮膜包含微小突起、和所述微小突起在所述皮膜的厚度方向上局部成长而形成的或者构成所述微小突起的微粒被局部地层压多个而形成的柱状突起。
5
2. 如权利要求1所述的皮膜覆盖物品, 其中所述柱状突起的直径设定为 D_c , 高度设定为 H 时, 关系式 $2D_c \leq H$ 成立。
3. 如权利要求2所述的皮膜覆盖物品, 其中所述 D_c 为 $10\text{nm} \sim 200\text{nm}$, 所述
10 H 为 50nm 以上。
4. 如权利要求3所述的皮膜覆盖物品, 其中所述微小突起的直径 D_p 为 $5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。
5. 如权利要求1所述的皮膜覆盖物品, 其中所述皮膜的表面粗糙度以算术平均粗糙度(Ra)计为 10nm 以上, 而且所述皮膜的浊度值在 1% 以下。
- 15 6. 如权利要求1所述的皮膜覆盖物品, 其中在所述皮膜的表面滴下 1mg 水滴后所测定到的水的接触角为 5 度以下。
7. 一种功能性皮膜覆盖物品, 其特征在于, 在权利要求1所述的皮膜覆盖物品中的皮膜上形成作为疏水性皮膜或防污性皮膜的功能性皮膜而成。
- 20 8. 如权利要求7所述的功能性皮膜覆盖物品, 其中所述疏水性皮膜是含有氟代烷基的有机皮膜。
9. 如权利要求7所述的功能性皮膜覆盖物品, 其中所述防污性皮膜是含有聚烯化氧基的有机皮膜。
10. 如权利要求7所述的功能性皮膜覆盖物品, 其中所述功能性皮膜是
25 疏水性皮膜, 且在该皮膜的表面上滴下 2mg 水滴后所测定的水的接触角为 150 度以上。
11. 一种皮膜覆盖物品的制造方法, 是包含基材和形成在所述基材的表面的以硅氧化物为主成分的皮膜的皮膜覆盖物品的制造方法, 其特征在于, 包含: 在所述基材的表面涂布含有含硅原料的溶液的工序; 和在
30 足以在所述表面形成含有由所述含硅原料提供的硅的微小突起的同时

在所述表面形成柱状突起的时间内,维持用所述溶液润湿所述基板的状态的工序;所述柱状突起是通过所述微小突起在所述皮膜的厚度方向上局部异常成长、或者构成所述微小突起的微粒在所述表面被局部层压多个而形成的。

- 5 12. 如权利要求11所述的皮膜覆盖物品的制造方法,其中所述含硅原料是含有氯代甲硅烷基的化合物。
13. 如权利要求11所述的皮膜覆盖物品的制造方法,其中所述溶液中含有硅酮油。
14. 如权利要求11所述的皮膜覆盖物品的制造方法,其中将用所述溶液
10 润湿所述基板的状态保持1秒以上。
15. 如权利要求11所述的皮膜覆盖物品的制造方法,其中在温度为10~40℃、相对湿度为15~60%的气氛中,在所述基板上涂布所述溶液,并保持用所述溶液润湿所述基板的状态。
16. 一种功能性皮膜覆盖物品的制造方法,其特征在于,实施权利要求
15 11所述的皮膜覆盖物品的制造方法之后,将所述皮膜作为底膜,在所述底膜上实施涂布用于形成作为疏水性皮膜或防污性皮膜的功能性皮膜的溶液的工序。
17. 如权利要求16所述的功能性皮膜覆盖物品的制造方法,其中涂布用于形成所述功能性皮膜的溶液时,涂布该溶液的器具不直接接触所述
20 底膜。
18. 如权利要求16所述的功能性皮膜覆盖物品的制造方法,其中在所述基板被为了形成所述底膜而涂布的溶液所润湿的状态下,涂布用于形成所述功能性皮膜的溶液。
19. 一种皮膜形成用涂布溶液,其特征在于,含有以硅酮油为主成分的
25 溶剂和已溶解于所述溶剂的含有氯代甲硅烷基的化合物。
20. 如权利要求19所述的皮膜形成用涂布溶液,其中所述溶剂的含水率为0.03质量%以下。
21. 如权利要求19所述的皮膜形成用涂布溶液,其中含有氯代甲硅烷基的化合物的浓度为0.01~10质量%。

皮膜覆盖物品、以及使用它的功能性皮膜覆盖物品

5

技术领域

本发明涉及覆盖有以硅氧化物为主成分并且具有微小凹凸的皮膜的皮膜覆盖物品、其制造方法、以及用于其中的涂布溶液。本发明特别适用于通过溶胶凝胶法形成的以硅氧化物为主成分的皮膜。

10 本发明还涉及功能性皮膜覆盖物品及其制造方法。特别是涉及使用以形成了凹凸的硅氧化物为主成分的底膜而得到的疏水性皮膜覆盖物品、或防污性皮膜覆盖物品。

背景技术

15 为了使玻璃板及其它基材的表面具有疏水性或亲水性，优选在其表面形成凹凸。

通常固体表面的润湿性受表面粗糙度的影响。即，固体表面呈亲水性时，粗糙表面的亲水性更高，而固体表面呈疏水性时，粗糙表面的疏水性也更高。当表面具有不规则碎片（fractal）构造时这种现象更为显著，根据
20 该结果可认为，根据不同的材质，不规则碎片表面有可能成为所谓超疏水或超亲水表面。

另外，水的接触角超过 150 度时的疏水性的状态通常称为超疏水状态。而很难测定水的接触角时的亲水性状态称为超亲水状态。

例如，(1) 在特开平 6-25449 号中提出了通过等离子体处理在塑料薄膜
25 的表面形成微小的突起之后使之经化学方法吸附氟化合物的方法。

(2) 在特开平 11-286784 号中提出了通过将含有金属烷氧化物缩聚物、金属氧化物微粒、以及具有氟代烷基的硅烷化合物的处理液涂布在玻璃表面并干燥而在其表面上形成微细的凹凸构造的方法。

(3) 特开 2000-144116 号中提出了通过将含有三烷氧基硅烷缩聚物的
30 涂布液涂布在基板上之后进行热处理而在表面上形成凹凸的疏水膜。

(4)在特开 2001-17907 中提出的方法中,将含有铝化合物的溶液涂布在基体上形成皮膜,然后在温水中浸渍,由此在表面上形成微细的凹凸。

(5)在特开 2001-207123 中提出的方法中,将金属烷氧化物和在溶剂中与金属烷氧化物分相并且在从室温到 700°C 的温度下具有分解、燃烧、升华特性的物质添加到溶剂中形成溶液,并把该溶液涂布在基材上之后进行热处理,由此形成平均孔径为 100nm~2 μ m 的微小多孔层。

可是,在上述(1),(2)及(5)中提出的方法中,膜的膜厚或/和凹凸较大。因此,会发生透射光的散射,导致浊度(haze)值(率)的上升,因此皮膜的透明性低。

另外,在(3)及(5)中公开的技术中,将涂布液涂布在基材上之后,必须在高温下进行热处理,因此这种基材只限于高耐热性的材料。而且在这种方法中热处理必不可少。

在(1)中提出的方法中,由于是通过等离子体处理形成凹凸,因此必须有用于该处理的处理装置。

在(4)中提出的方法中,由于是通过温水浸渍形成凹凸,因此必须有温水供给装置。

还有,在(2),(3),(4)及(5)中公开的技术中,先通过浸渍涂布法等形成湿的涂膜后再进行干燥,因此在玻璃的端部及膜面容易产生斑点,皮膜的外观质量会变差。

再有,在(1),(2),(3),(4)及(5)中公开的技术中,由于皮膜表面的凹凸形状成为不规则的碎片构造,因此皮膜的耐磨性会变差。

例如在呈疏水性的基材中,在表面上形成凹凸时其表面的粗糙度越大水的接触角也越大。当该接触角超过 150 度时,就会表现出水滴很难停留在该表面的超疏水性。一般认为,若要获得这种超疏水性,则需要具有在表面凹凸和水滴之间可以保持较多空气的形状。

然而,如果表面上存在数百 nm 以上的大的凹凸,则会发生光散射,如果是透明基材,则存在因浊度而影响透明性的问题。

另外,在以往的超疏水性表面中,表面的突起形成为复杂的不规则碎片形状。因此,也存在由于摩擦等而容易失去疏水性的问题。

发明内容

本发明的目的在于提供覆盖有以硅氧化物为主成分的皮膜的皮膜覆盖物品，该皮膜中作为超疏水性及超亲水性的基础的微小凹凸形成有现有技术中没有出现过的凹凸。本发明还提供该皮膜覆盖物品的制造方法、以及用于该制造方法的涂布溶液。

本发明还提供本质上不需要烧成工序的制造以硅氧化物为主成分的皮膜覆盖物品的方法。

另外，本发明还提供采用同时具有微小凹凸和透明性且以硅氧化物为主成分的底膜的功能性皮膜覆盖物品。进而，本发明还提供在不损害具有微小凹凸的以硅氧化物为主成分的底膜功能的条件下，在该底膜上涂布功能性皮膜为其特征的功能性皮膜覆盖物品的制造方法。

本发明的皮膜覆盖物品的特征在于，包含基材和形成在该基材表面的以硅氧化物为主成分的皮膜，该皮膜包含微小突起、和所述微小突起在所述皮膜的厚度方向上局部地成长而形成的或者由构成所述微小突起的多个微粒局部层压而形成的柱状突起。

微小突起局部成长时，达到微小突起的平均高度的2倍以上，最好是3倍以上的高度为宜。这里，「局部的」具体是指占皮膜的表面面积的50%以下的比例。该面积比例的更理想值如下所述，可以用相反的2个特性的兼备（所定值以上的表面粗糙度和所定值以下的浊度值的兼备）来表现。另外，「主成分」是指占50重量%以上的成分。

本发明的皮膜覆盖物品的制造方法，是包含基材和在该基材的表面形成的以硅氧化物为主成分的皮膜的皮膜覆盖物品的制造方法，其特征在于包括在所述基材的表面涂布含有含硅原料的溶液的工序；和在足以于所述表面形成含有由所述含硅原料提供的硅的微小突起的同时在所述表面形成柱状突起的期间内，用所述溶液使所述基板保持湿润的状态的工序，所述柱状突起是通过所述微小突起在所述皮膜的厚度方向上局部地异常成长，或者构成所述微小突起的微粒在所述表面局部地多个层压而形成的。

另一方面，本发明提供功能性皮膜覆盖物品及其制造方法。本发明的功能性皮膜覆盖物品的特征在于，在所述皮膜覆盖物品的皮膜表面上形成有如疏水性皮膜或防污性皮膜等功能性皮膜。本发明的功能性皮膜覆盖物

品的制造方法的特征在于, 实施所述制造方法, 进而实施将皮膜覆盖物品中的皮膜作为底膜, 并在该底膜的表面涂布用于形成如疏水性皮膜或防污性皮膜等功能性皮膜的溶液的工序。

另外, 本发明还提供成膜用的涂布溶液。本发明的成膜用涂布溶液的特征在于, 包含以硅酮油为主成分的溶剂和溶解于该溶剂中的含氯代甲基硅烷基化合物。

附图说明

图 1 是表示用扫描型电子显微镜 (SEM) 所观察到的由实施例 1-1 得到的以硅氧化物为主成分的皮膜状态的图。

图 2 是表示用扫描型电子显微镜 (SEM) 所观察到的由实施例 1-9 得到的以硅氧化物为主成分的皮膜状态的图。

图 3A~图 3D 分别为说明微小突起的形成机理的模式图。

具体实施方式

本发明的皮膜覆盖物品中的皮膜具有微细的凹凸, 该凹凸基本上由微小突起物 (粒子状突起物) 和从基板表面测定到的高度高于该粒子状突起物的柱状突起物构成。

柱状突起物是形成为一体的突起物, 即是微粒在皮膜的厚度方向上异常成长而形成的突起物。柱状突起物也可以由微粒重叠而构成。微粒的层压数以及形态没有特别限定, 优选为 2 个以上的微粒在膜的厚度方向上层压形成的突起从四周突出来的柱状突起物, 更具体而言, 最好是, 周围被基本上相当于 1 个微粒高度的微小突起包围的由 3 个以上微粒在皮膜厚度方向上的连结而构成的柱状突起物。

如果将柱状突起物的直径设定为 D_c , 高度设定为 H , 那么 $2D_c \leq H$, 理想的是 $3D_c \leq H$ 成立。这里的 D_c 及 H 可以使用由 SEM 测定的值。 D_c 以 10nm~200nm 为宜。理想的 H 的范围是根据 D_c 的值而定, 通常为 50nm 以上。

本发明的皮膜中, 作为柱状突起物, 可以是一体化的突起物和由微粒层压形成的突起物的混合物。

该皮膜中, 在柱状突起物的周围存在有微小突起物 (粒子状突起物)。

微小突起的直径 D_p 优选为 5nm~200nm。

皮膜的表面粗糙度可用算术平均粗糙度 (Ra) 表示, 至少为 10nm, 并且皮膜的浊度值优选在 1% 以下。根据本发明的皮膜所具有的柱状突起物分散在粒子状突起物中的特征, 在保持低的浊度值即保持高的透明度的同时, 5 能够实现一定程度的表面粗糙度。

由本发明皮膜的特征可以获得的另一特性是亲水性。根据本发明, 可以把在皮膜的表面滴下 1mg 的水后所测定到的水的接触角控制在 5 度以下。

进一步层压在该皮膜上的功能性皮膜是疏水性皮膜或防污性皮膜。其中, 10 疏水性和防污性可以利用同样的皮膜, 例如含有氟的皮膜来实现 (本说明书中所说的疏水性皮膜可以具有防污性, 反之也可以)。

疏水性皮膜的一个例子是, 含有氟代烷基的有机皮膜。防污性皮膜的一个例子是, 含有聚烯化氧基的有机皮膜。

根据本发明, 将功能性皮膜作为疏水性皮膜, 并在该皮膜的表面上滴 15 下 2mg 的水滴后测定水的接触角时, 可以将水的接触角控制在 150 度以上。

具有微细凹凸的皮膜的制造方法中, 作为含硅原料可以使用含有氯代甲硅烷基的化合物。含有氯代甲硅烷基的化合物在溶液中的浓度最好为 0.01~10 质量%。作为含有氯代甲硅烷基的化合物, 可以使用如四氯硅烷。

该溶液的溶剂最好是非水系溶剂, 例如含有硅酮油的非水系溶剂, 更 20 具体而言, 可以使用以硅酮油为主成分的溶剂。作为硅酮油没有特别限定, 例如可以用二甲基硅酮油。非水系溶剂, 例如以硅酮油为主成分的非水系溶剂中的含水率最好限制在 0.03 质量% 以下。

含有含硅原料的涂布溶液被涂布在基材表面, 并使基材表面在所定时间内保持湿润状态, 必要时再从表面除去, 其结果可以实现包含柱状突起的 25 凹凸形状。使基材表面保持湿润的状态也依赖于其它条件, 优选维持 1 秒以上, 更优选 5 秒以上, 特别优选 10 秒以上, 尤其优选 1 分以上。

在此期间, 在基材表面上会形成粒子状的核, 且该核成长为柱状突起物。或者, 在溶液中生成的多个粒子以相互层压的状态附着在基板上, 构成柱状突起物的至少一部分。

30 溶液的涂布也可以在室温进行。理想的涂布工序环境例如为, 温度

10~40℃,相对湿度(RH)15~60%。温度以及RH对皮膜的凹凸的状态会产生大的影响,因此至少应该把它们作为控制对象。

对功能性皮膜的形成没有特别限制,可以适用以往使用的方法,但是用于形成该功能性皮膜的溶液最好是在没有机械接触的条件下涂布在被用作底材的所述皮膜上。在这里,「机械接触」是指涂布溶液的器具和膜之间的直接接触。

另外,也可以在基材表面涂布用于形成被用作底材的皮膜的涂布溶液之后在基材表面被涂布溶液润湿的状态下,涂布用于形成功能性皮膜的溶液。用于形成功能性皮膜的溶液可以根据目标皮膜而使用含有含氟代烷基化合物的溶液、含有含聚烯化氧基化合物的溶液。

本发明中,在以硅氧化物如二氧化硅为主成分的皮膜的表面,形成有微小的粒子状突起物。进而,通过构成该粒子状突起物的微粒的重叠成长、或者从底材表面一体成长而形成柱状突起物。通过形成如上所述的不同形状的突起物,在增大表面粗糙度的同时,形成了可以在柱状突起物和粒子状突起物之间、以及柱状突起物和柱状突起物之间保持空气的构造。

对该皮膜表面施加外力时,柱状突起物即使被破坏,粒子状突起物不易受到损伤。因此,与以往的超疏水物品相比,即使丧失了超疏水性还能维持疏水性,在这个意义上讲本发明具有优良的耐久性(耐磨性)。

柱状突起物分为从皮膜表面成长为一体而形成的突起物、和粒子相互重叠而形成的突起物。它们的区别源于成膜条件。例如含有氯代甲硅烷基化合物的浓度高时,容易形成粒子重叠的形状。可是,无论是哪种形状,超疏水性及超亲水性、耐久性都没有明显差别。

如果将粒子状突起物的直径 D_p 设定为平均20nm~100nm,柱状突起物的直径 D_c 设定为平均20nm~100nm,那么容易保持低浊度值。因此,也容易兼具作为超疏水性或超亲水性的基础的微小凹凸构造和皮膜的透明性。

由于没有对柱状突起物的成长加以控制(自由成长),因此突起物中不仅有垂直形成在基板上的,也有部分垂直成长后中途又弯曲成长的,或从一开始就倾斜成长的,但这些形状不会有不良影响。

以往的技术中经常使用的方法是,在形成平滑的表面后,通过等离子体处理或热水处理、高温烧成等在表面上形成凹凸的方法,但是这些方法

中,不仅设备的成本高,对形成凹凸的基材也有限制。例如,对于被安装在汽车上的玻璃板,实质上这些方法都不可能适用。

另一方面,如果采用本发明的方法,则只要在基材表面涂布涂布溶液后,强制地或自然地干燥该溶液即可,因此对基材及其状态没有选择性。

5 用算术平均粗糙度(Ra)表示皮膜的表面粗糙度时,至少为10nm,并且皮膜的浊度值优选在1.0%以下,更理想的是0.5%以下。

表面粗糙度越大,越能提高疏水性能或亲水性能。另一方面,用以往的技术形成的凹凸表面中随着表面粗糙度的增大,皮膜的浊度值也会变大,因此很难同时获得疏水性能或亲水性能和透明性。

10 由于以硅氧化物为主成分的皮膜是亲水性的,因此本发明的皮膜具有与微小的凹凸构造相应的超亲水性。

该皮膜的主成分是硅氧化物,另外也可以含有其它成分,如钛氧化物、铝氧化物、锆氧化物。

下面,用将含氯代甲硅烷基化合物溶于以硅酮为主成分的溶剂中形成溶液后将该溶液涂布在基材表面的例子来说明以硅氧化物为主成分的皮膜的制造方法。(参照图3)

该溶液中,含氯代甲硅烷基化合物以保持氯基的状态溶解在溶剂中。

在基材1表面涂布该溶液2时,在其涂布过程中,含氯代甲硅烷基化合物与基材表面的亲水基(-OH基)相结合。进而,含氯代甲硅烷基化合物通过过与空气中的水及基材表面的吸附水的水解反应和缩聚反应,结合在基材表面上。由此在基材表面上稀疏地形成粒子状的核3(图3A)。

如果一直保持用涂布溶液润湿基材表面的状态,则含氯代甲硅烷基化合物会因空气中的水分而进行水解,从而促进缩聚反应,生成硅氧化物的低聚物。当低聚物成长到难溶于溶剂的大小时,开始从溶剂中析出,析出的低聚物4堆积在玻璃表面上,成长为突起。(图3B)

25 另外,形成在该基材表面的核3的表面上一旦形成硅烷醇(Si-OH基),则含氯代甲硅烷基化合物5就与它结合。析出前的低聚物6也与凹凸表面的Si-Cl基及Si-OH基结合,因此从基板一侧也有突起的成长。(图3C)

30 经过图3B,图3C所示的析出工序,在基板1的表面形成粒子状突起物8,同时也形成柱状突起物7(图3D)。

由于突起的成长容易发生在基材表面的突出来的位置上,因此可以认为突起集中在刚涂布后所形成的核上,且由该核成长为柱状突起物。

从底材表面成长的形成为一体的形状、或者由粒子重叠而形成的形状的区别被认为是受析出的低聚物的堆积量和溶解的原料直接析出在基材表面的量之间的比率、及刚涂布后所形成的核的密度等的影响。

如上所述,低聚物的形成以及原料和基材之间的反应、低聚物在溶剂中的溶解度等对皮膜的形成都有很大的影响。

含硅原料是可以形成含有硅氧化物的低聚物的物质,它与基材的反应性高,只要是能溶于溶剂的材料就可以使用,没有特别限定,其中,含氯代甲硅烷基化合物因其中的氯基和水及基材表面的亲水基(-OH基)表现出非常强的反应性,因此可以优选使用。

作为溶剂优选不抑制原料(溶质)的反应性并且所形成的低聚物难以溶解的物质。例如因含氯代甲硅烷基化合物可以与水发生反应,所以水系溶剂不太理想。作为能使反应性高的氯基保持原样的溶剂,可以举出非水系溶剂,其中优选使用以硅酮油为主成分的溶剂。

例如,作为以硅酮油为主成分的溶剂以外的非水系溶剂,在异链烷烃系烃中溶解了含氯代甲硅烷基化合物,然后把它涂布在基材表面上。结果虽然所得到的皮膜上多少形成了凹凸,却没有形成柱状突起物。因此,该皮膜没有表现出超亲水性。这可能是由于不同非水系溶剂的吸水性不同而导致的。

下面讨论了含硅原料的反应性的影响。在例如温度=20℃、相对湿度(RH)=10%的低湿环境下实施了将含氯代甲硅烷基化合物溶于以硅酮油为主成分的溶剂中形成涂布溶液后把该涂布溶液涂布在基材表面上的工序。

其结果,虽然形成了粒子状突起物,却没有形成柱状突起物。可以推定这是因为含氯代甲硅烷基化合物的反应是受空气中的水分的作用而得到促进,在该水分量少的低湿环境下其反应很难进行,结果没有成长为柱状突起物。

相反,如果在例如温度=30℃,相对湿度(RH)=70%的高湿环境下将该涂布溶液涂布在基材表面上,那么反应会进行得过快,会形成使皮膜泛白的大突起物。

另外,预先使以硅酮油为主成分的溶剂吸收水后,将溶解了含氯代甲硅烷基化合物的溶液涂布在基材表面上。其结果,得到的皮膜中虽然形成了粒子状突起物,却没有形成柱状突起物。

这时所测定的溶剂的含水率为 0.035 质量%,因此本发明中,以硅酮油为主成分的溶剂中的含水率优选为 0.03 质量%以下。可以推定这是因为,由于溶剂中的水分的存在,含氯代甲硅烷基化合物发生水解并进行缩聚反应,从而使溶液中的低聚物化得到促进而带来的结果。

即可推测为,在主成分为硅酮油的溶剂的含水率少的状态下溶解含氯代甲硅烷基化合物,并将该溶液涂布在基材表面上时,在涂布过程中以及基材表面被溶液保持湿润的期间内,该溶液会通过适度地吸收空气中的水分,适度地进行低聚物化,又同时形成粒子状和柱状的突起物。

为了在基材表面上形成粒子状和柱状突起物,通常将溶液涂布在基材表面后,需要用溶液使基材表面保持至少 1 秒钟的湿润状态,更理想的是保持湿润 1 分钟以上。

如果保持湿润的时间较短,则含氯代甲硅烷基化合物不能被充分吸附在基板表面上,因而不能得到具有作为超疏水性及超亲水性的基础的微小凹凸构造的皮膜。

另外,为了补充自然吸附并层压在基材表面的含氯代甲硅烷基化合物,更为理想的是,在基材表面涂布一次溶液使之润湿的基础上,重复涂布相同溶液。把溶液分 2 次以上供给时,可以在最初的溶液完全干燥前供给下次的溶液以使基板被溶液润湿的时间合计在所定时间以上,例如 1 秒钟以上。

该含氯代甲硅烷基化合物的浓度也根据涂布方法而有所不同,优选为 0.01~10 质量%,更优选为 0.1~3 质量%。

如果含氯代甲硅烷基化合物的浓度过高,则皮膜会变厚,成为白色粉状,因此不太理想。另一方面,如果含氯代甲硅烷基化合物的浓度过低,则不能成为具有充分厚度的皮膜。因此,不能形成作为超疏水性及超亲水性的基础的微小凹凸构造,因而不太理想。

作为涂布方法,涂布溶液必须在基材表面保持均匀的湿润,进而在涂布后,最好是在基材表面无机械接触的条件下保持涂布溶液润湿基材表面

的状态。

作为具体方法可以列举出如：流涂法、浸涂法、幕式涂法、旋涂法、喷涂法、棒涂法、浸渍吸附法等。为了以高效率进行涂布，优选流涂法和喷涂法。

- 5 含氯代甲硅烷基化合物是指分子内至少有 1 个氯代甲硅烷基 ($-\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ ，这里 n 为 1, 2 或 3, X 为 H、或者是碳数为 1~10 的烷基、烷氧基、或酰氧基) 的化合物。

其中，优选至少具有 2 个氯的化合物，即优选硅烷 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (n 为 1~5 的整数) 中的至少 2 个 H 被 Cl 取代，其它 H 根据需要被所述烷基、烷氧基或

10 酰氧基取代的氯代硅烷及其部分水解物以及其缩聚物。

例如可以列举出：四氯硅烷 (SiCl_4)、三氯硅烷 (SiHCl_3)、三氯单甲基硅烷 (SiCH_3Cl)、二氯硅烷 (SiH_2Cl_2) 以及 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ (n 为 1~10 的整数) 等。它们可以单独使用或者多个组合起来使用，最理想的含氯代甲硅烷基化合物是四氯硅烷。

- 15 以硅酮油为主成分的溶剂优选由链状或者/以及环状的二甲基硅酮油形成。例如可以列举出：六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷等。而且它们可以单独使用或者多个组合起来使用。

涂布工序的环境是，优选温度为 10~40℃，相对湿度 (RH) 为 15~60%，更优选温度为 15~25℃、相对湿度 (RH) 为 20~40%。如果温度及湿度过低，不能形成上述的柱状突起物。

20

另一方面，如果湿度过高，突起物的尺寸会变大，有损所形成的皮膜的透明性。另外如果温度过高，涂布于基材表面的溶液会很快地干燥，很难维持用溶液润湿基材表面的状态。

- 25 作为基材没有特别限定，不过优选使用基材的表面有亲水基的材料。具体可列举出：玻璃、陶瓷、树脂或金属等。

当这些基材表面的亲水基少时、可以预先用含氧的等离子体或电晕气氛处理该表面使之亲水化。或者，也可以在含氧气氛中，对基材表面照射 200~300nm 附近波长的紫外线，实施亲水性化处理，之后再涂布溶液。

- 30 下面，说明作为功能性皮膜而形成疏水性皮膜的情况。作为可适用的

疏水液,只要是含有可与基材表面结合的疏水材料的物质即可,没有特别限定。还有,通常以将疏水材料溶于溶剂而成的溶液的状态使用为宜。

作为体现疏水功能的疏水基,可以列举出氟代烷基或烷基。作为疏水材料优选为含有如上所述的氟代烷基或烷基并且与预先形成在基材表面的含氯代甲硅烷基化合物相配的含有可以水解的基团的硅烷化合物。作为
5 可以水解的基团,可以列举出:烷氧基、酰氧基、氯基等。作为这些含有可以水解的基团的硅烷化合物也可以使用部分水解的水解物及经缩聚所形成的缩聚物。其中更为优选的是含有疏水性能高的氟代烷基的硅烷化合物。

10 含有氟代烷基的化合物是含有氟代烷基并且含有烷氧基、酰氧基或氯基的硅烷化合物,例如可以列举出: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 等。

它们可以单独或者多个组合起来使用,特别是反应性和疏水性高的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 最为理想。

15 对于溶解疏水材料的溶剂没有特别限定,但是由于之前形成在基材表面的含氯代甲硅烷基化合物是溶解于以硅酮油为主成分的溶剂后进行涂布的,因此,之后涂布的疏水剂也优选使用同类的非水系溶剂。

作为该非水系溶剂可以列举出:链烷烃类烃或氟系溶剂、以硅酮油为主成分的溶剂等,其中优选的是,与溶解之前形成在基材表面的含氯代甲
20 硅烷基化合物的溶剂相同的主成分为硅酮油的溶剂。

作为涂布疏水液的方法必须采用不破坏之前形成的凹凸膜表面形状的方法,具体而言,与之前形成的含氯代甲硅烷基化合物相同,优选吸附方法。

25 为了吸附疏水液,在涂布疏水液后,疏水液必须使基材表面保持湿润至少0.1秒钟。

与之前形成凹凸膜的含氯代甲硅烷基化合物不同,疏水材料只要结合一层就可以,因此用疏水液保持湿润的时间可以比将含氯代甲硅烷基化合物在基材表面自然吸附并层压的时间短。

30 可是如果少于0.1秒,不能充分地吸附疏水材料,因此不能体现足够的疏水性。

作为功能性皮膜的涂布方法,为了不破坏之前形成的底膜的微小凹凸,在涂布功能性皮膜形成溶液时,应避免对底膜的机械接触。具体方法可以列举出:流涂法、浸涂法、幕式涂法、旋涂法、喷涂法、棒涂法、浸渍吸附法等。为了以高效率进行涂布,优选流涂法和喷涂法。

- 5 作为功能性皮膜,也可以形成防污性皮膜。作为该防污性皮膜,优选为含有聚烯化氧基的有机皮膜。

另外,本发明中以硅氧化物为主成分的皮膜由于其低折射率和表面凹凸效果,也具有低反射性特征。如果使用该皮膜,可以使从皮膜一侧测定到的反射率比皮膜形成前低。

10 实施例

以下使用的「二氧化硅」不是以严格的 SiO_2 的状态存在的物质,只是表示硅氧化物。

(实施例 1:以二氧化硅为主成分的皮膜的形成)

实施例 1-1

- 15 将 0.5g 四氯硅烷(SiCl_4 : 信越硅制)一边搅拌一边添加到 99.5g 十甲基环五硅氧烷中(KF-995: 信越硅制),得到形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液。玻璃基板使用由浮标观测法(float 法)得到的碱石灰玻璃板。

- 在相对湿度为 30%的室温下,用流涂法将该形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液涂布在洗净的玻璃基板的表面上,用该溶液保持玻璃基板表面的湿润状态,静置 1 分钟。进而在其上面再一次用流涂法涂布相同溶液,用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件静置 1 分钟。之后,用乙醇完全洗去玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。
- 20

- 使用扫描型电子显微镜(SEM,“S-4700 型”,日立制作所制),在加速电压:5kV、发射电流:10 μA 、倾斜角度:10 度、观察倍率:10 万倍的条件下观察了如上所述得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面形状。从图 1 的结果可知,二氧化硅膜表面上形成有微粒状突起物和柱状突起物。
- 25

- 从图 1 可以知道,柱状突起物具有微粒在皮膜的皮膜厚方向上异常成长的形状,具体成长到由微粒形成的微小突起平均高度的 2 倍以上,进而 3 倍以上。柱状突起物形成在全区域的一半以下的面积上,剩余部分上存在
- 30

微小突起物。还可以看到从基板测量的高度 H 为其平均直径 D_c 的 3 倍以上的柱状突起物。 H 、 D_c 及微小突起的直径 D_p 位于上述的理想范围内。 D_p 、 D_c 的平均值均在 20nm~100nm 的范围内。

另外,作为具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面粗糙度,使用原子间力显微镜(AFM,“SPI3700”,精工电子(株)制),并用循环接触方法(cyclic contact mode)测定了算术平均粗糙度 R_a 。该 R_a 值越大,表明皮膜表面的凹凸越大。

还有,用水的接触角评价了具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的亲水性能。使用接触角仪(“CA-DT”,协和界面科学(株)制),将 1mg 质量的水滴滴在玻璃板上,测定了静态接触角。该接触角的值越小,表明亲水性越优良。

再有,用浊度值评价了具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的透明性。浊度值用直读浊度计算机(“HGM-2DM”,力试验机(株)制)测定。该浊度值越小,表明皮膜的透明性越高。

如上所述,在根据本发明的以二氧化硅为主成分的皮膜的形成方法中,只需自然干燥,不需要特别的烧成工序。

(实施例 1-2)

将与实施例 1-1 相同地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,在相对湿度为 30%的室温下,用流涂法涂布在洗净的玻璃基板表面上,用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件静置 1 分钟。之后,用乙醇完全洗掉玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-3)

将与实施例 1-1 相同地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,在相对湿度为 30%的室温下,用流涂法涂布在洗净的玻璃基板表面上,用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件静置 10 秒钟。之后,用乙醇完全洗掉玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-4)

将与实施例 1-1 相同地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,

在相对湿度为 30%的室温下,用流涂法涂布在洗净的玻璃基板表面上,用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件下静置 0.5 秒种。进而在其上面再一次用流涂法涂布相同溶液,用该溶液使玻璃基板保持表面湿润状态的条件下静置 0.5 秒种。之后,用乙醇完全洗掉玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-5)

将 0.2g 四氯硅烷(SiCl_4 : 信越硅制)一边搅拌一边添加到 99.8g 十甲基环五硅氧烷中(KF-995: 信越硅制),得到形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液。

在相对湿度为 30%的室温下,用流涂法将该形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液涂布在洗净的玻璃基板的表面上,并用该溶液使玻璃基板保持表面湿润状态的条件下静置 1 分钟。进而在其上面再一次用流涂法涂布相同溶液,用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件下静置 1 分钟。之后,用乙醇完全洗去玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-6)

将 1.0g 四氯硅烷(SiCl_4 : 信越硅制)一边搅拌一边添加到 99.0g 十甲基环五硅氧烷中(KF-995: 信越硅制),得到形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液。

在相对湿度为 30%的室温下,用流涂法将形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液涂布在洗净的玻璃基板表面上,用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件下静置 1 分钟。之后,用乙醇完全洗掉玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-7)

除了将实施例 1-1 中的十甲基环五硅氧烷变为八甲基三硅氧烷(KF-96L-1CS: 信越硅制)以外,与实施例 1-1 同样地得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-8)

将与实施例 1-1 相同地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液，在相对湿度为 30%的室温下，用喷涂法涂布在洗净的玻璃基板表面上，用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件下静置 1 分钟。之后，用乙醇完全洗掉玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液，经自然干燥
5 得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-9)

将 2.0g 四氯硅烷(SiCl_4 : 信越硅制)一边搅拌一边添加到 98.0g 十甲基环五硅氧烷中(KF-995: 信越硅制)，得到形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液。

10 在相对湿度为 30%的室温下，用流涂法将该形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液涂布在洗净的玻璃基板的表面上，并用该溶液使玻璃基板保持表面湿润状态的条件下静置 5 分钟。进而在其上面再一次用流涂法涂布相同溶液，用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件下静置 5 分钟。之后，用乙醇完全洗去玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液，
15 经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

在与实施例 1-1 同样的条件下，用扫描型电子显微镜观察了由上得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面形状(参照图 2)。从图 2 的结果可以知道，实施例 1-9 中的柱状突起物是粒子重叠而形成的。柱状突起物中也包含微粒局部地重叠 3 段以上且 2 段以上微粒从周围的微粒作为突起突出的突起物。
20

这里的柱状突起物形成在全区域的一半以下的面积上，剩余部分中存在微小突起物。还可以看到从基板测量的高度 H 为其平均直径 D_c 的 3 倍以上的柱状突起物。 H 、 D_c 及微小突起的直径 D_p 在上述的理想范围内。 D_p 、 D_c 的平均值都在 20nm~100nm 的范围内。

25 (实施例 1-10)

除了将与实施例 1-1 同样地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液涂布在洗净的玻璃基板的表面时的环境改为相对湿度 20%以外，与实施例 1-1 同样地得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

(实施例 1-11)

30 除了将与实施例 1-1 同样地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶

液涂布在洗净的玻璃基板的表面时的环境改为相对湿度 20%以外, 与实施例 1-1 同样地得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。

表 1

样品	表面粗糙度 (Ra)	接触角 (度)	浊度值 (%)
实施例 1-1	17nm	≤5	0.3
实施例 1-2	15nm	≤5	0.2
实施例 1-3	13nm	≤5	0.2
实施例 1-4	14nm	≤5	0.3
实施例 1-5	13nm	≤5	0.1
实施例 1-6	22nm	≤5	0.4
实施例 1-7	16nm	≤5	0.2
实施例 1-8	21nm	≤5	0.4
实施例 1-9	24nm	≤5	0.3
实施例 1-10	15nm	≤5	0.1
实施例 1-11	27nm	≤5	0.7

5 用扫描型电子显微镜观察了由实施例 1-1~实施例 1-11 得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面形状, 其结果可以证实在所有皮膜上均形成有微粒状突起物和柱状突起物。

另外, 用原子间力显微镜测定了由实施例 1-1~实施例 1-11 得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面粗糙度, 可以证实在所有皮膜上的 Ra 均为 13nm 以上。该结果可以说明皮膜的表面粗糙度较大。

再有, 观察了由实施例 1-1~实施例 1-11 得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的水润湿性。其结果证实了在所有皮膜上水滴都能很好地润湿并铺展。另外用水的接触角评价了凹凸二氧化硅膜的亲水性。接触角达到了不能正确测定的程度, 约 5 度以下。

15 另外, 用直读浊度计算机测定了由实施例 1-1~实施例 1-11 得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的透明性, 其结果可以证实所有皮膜的浊度值均在 1.0%以下, 透明性较高。进而证实没有皮膜面的斑点以及玻璃边缘部的液体滞留等外观上的缺点, 是非常干净的皮膜。而且透过色调和反

射色调都是中性的,外观上也没有问题。

还有,本发明中以二氧化硅为主成分的皮膜覆盖玻璃板与没有形成以二氧化硅为主成分的皮膜的玻璃基板相比,膜面反射率下降了约 1.6%。这被认为是,折射率比折射率为 1.52 的碱石灰玻璃基板更低的以二氧化硅

5 为主成分的皮膜、和皮膜表面凹凸的效果所产生的结果。

(实施例 2:疏水处理)

作为本发明的实施例 2,对由本发明所得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板进一步实施了疏水处理。

作为可适用于该实施例 2 中的疏水液,只要是含有可与基材表面结合的疏水材料的物质就可以,没有特别限定。而且通常以将疏水材料溶于溶剂所形成的溶液的状态使用为宜。另外,优选和之前形成在基材表面的含氯代甲硅烷基化合物相配的含有可以水解的甲硅烷基的化合物。其中含有疏水性能高的氟代烷基的硅烷化合物更为理想。

10

所述含有氟代烷基的硅烷化合物是含有氟代烷基并且含有烷氧基、酰氧基或氯基的硅烷化合物,例如可以列举出: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 等。

15

它们可以单独或者多个组合起来使用,特别是反应性和疏水性高的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 最为理想。

作为溶解疏水材料的溶剂,只要是疏水材料能溶于其中就可以,没有特别限定,但是由于之前形成在基材表面上的含氯代甲硅烷基化合物是溶解于含有硅酮油系的溶剂之后被涂布的,因此,之后涂布的疏水剂也以优选使用同类的非水系溶剂。

20

作为该非水系溶剂可以列举出:链烷烃类烃及氟隆系溶剂、以硅酮油为主成分的溶剂,其中优选使用与溶解在此之前形成在基材表面上的含氯代甲硅烷基化合物的溶剂相同的硅酮油作为主成分的溶剂。

25

作为涂布所述疏水液的方法,必须是不破坏之前形成的凹凸二氧化硅膜的表面形状的方法,具体而言,优选使用与之前形成的含氯代甲硅烷基化合物相同的吸附方法。

为了吸附疏水液,在涂布疏水液后,疏水液必须使基材表面保持湿润至少 0.1 秒钟。

30

与之前形成凹凸二氧化硅膜的含氯代甲硅烷基化合物不同, 疏水材料只要结合一层就可以, 因此用疏水液保持湿润的时间可以比含氯代甲硅烷基化合物在基材表面自然吸附并层压的时间短。

可是如果低于 0.1 秒, 疏水材料不能被充分地吸附, 因此无法表现足够的疏水性。

作为如上所述的可吸附方法可以列举出: 流涂法、浸涂法、幕式涂法、旋涂法、喷涂法、棒涂法、浸渍吸附法等。为了以高效率进行涂布, 其中优选流涂法和喷涂法。

(实施例 2-1~2-11)

10 首先将 2g 十七氟癸基三氯硅烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 一边搅拌一边添加到 98g 十甲基环五硅氧烷中, 得到疏水处理剂。

在相对湿度为 30% 的室温下, 用流涂法将该疏水处理剂涂布在上述实施例 1-1~1-11 的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面上, 在用疏水处理剂使玻璃基板表面保持湿润状态的环境下静置 1 分钟。之后, 用乙醇将表面的疏水处理剂完全洗去, 经自然干燥, 分别得到实施例 2-1~2-11 的疏水处理玻璃板。

首先用水的接触角评价了所得到的疏水处理玻璃板的疏水性能。使用接触角仪 (“CA-DT”, 协和界面科学(株)制), 将 2mg 质量的水滴滴在玻璃板表面上, 测定了静态接触角。该接触角的值越小, 表明静态疏水性越优良。

接着, 用浊度值评价了所得到的疏水处理玻璃板的皮膜的透明性。浊度值用直读浊度计算机 (“HGM-2DM”, 入力试验机(株)制)测定。该浊度值越小, 表明皮膜的透明性越高。

再有, 评价了所得到的疏水处理玻璃板的皮膜的耐磨性。耐磨性试验中, 在往复磨耗试验机(新东科学(株)制)上装上干布, 并在负荷为 $125\text{g}/\text{cm}^2$ 的条件下, 使疏水处理玻璃来回滑动 10 次, 之后, 在与试验前的测定条件相同的条件下测定疏水处理玻璃的水的接触角。

如表 2 所示, 由实施例 2-1~2-11 所得到的疏水处理玻璃板显示 150 度以上的初期接触角, 可以证实具有超疏水性。

30 另外, 耐磨性试验后的接触角分别在 100 度以上, 虽然不显示超疏水

性,但显示出足够的通常的疏水性,说明具有优良的耐擦伤性。

再有浊度值由与实施例 1-1~1-11 所得到的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板相比几乎没有变化,所有皮膜的浊度值均在 1.0%以下,说明透明性高。

5 (表 2)

样品	初期接触角(度)	耐磨试验后 接触角(度)	浊度值 (%)
实施例 2-1	157	110	0.3
实施例 2-2	155	105	0.3
实施例 2-3	154	105	0.2
实施例 2-4	156	112	0.4
实施例 2-5	153	103	0.2
实施例 2-6	156	113	0.4
实施例 2-7	155	108	0.2
实施例 2-8	156	111	0.5
实施例 2-9	157	112	0.3
实施例 2-10	157	105	0.2
实施例 2-11	158	115	0.7
比较例 1	120	113	0.2
比较例 2	123	101	3.8
比较例 3	91	76	0.2
比较例 4	114	105	0.1

(比较例 1)

10 将与实施例 1-1 同样地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液,在相对湿度为 30%的室温下,用流涂法涂布在洗净的玻璃基板的表面上,用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的情况下静置 0.5 秒种。之后,用乙醇将玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液完全洗去,经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。在该具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板上与实施例 2-1~2-11 同样地实施疏水处理,得到疏水处理

玻璃板。

与实施例 2-1~2-11 同样地评价了所得到的疏水处理玻璃板, 其结果, 初期接触角为 120 度, 说明疏水性能比实施例 2 差。

(比较例 2)

- 5 将 4.0g 四氯硅烷(SiCl_4 : 信越硅制) 一边搅拌一边添加到 96.0g 十甲基环五硅氧烷 (KF-995: 信越硅制) 中, 得到形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液。

10 在相对湿度为 30%的室温下, 用流涂法将该形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液涂布在洗净的玻璃基板的表面上, 并在用该溶液使玻璃基板表面保持湿润状态的条件下静置 5 分钟。之后, 用乙醇将玻璃基板表面的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液完全洗去, 经自然干燥得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。在该具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面上与实施例 2-1~2-11 同样地实施疏水处理, 得到疏水处理玻璃板。

15 与实施例 2-1~2-11 同样地评价了所得到的疏水处理玻璃板, 其结果, 初期接触角为 123 度, 说明疏水性能比实施例 2 差。而且, 可以观察到皮膜中有部分白色粉状物。浊度值为 3.8%, 透明性差。

(比较例 3)

20 除了将实施例 1-1 中的十甲基环五硅氧烷改成异链烷烃类烃(アイソゾール 300: 日本石油化学(株) 制) 以外, 与实施例 1-1 同样地得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。在该具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板的表面上与实施例 2-1~2-11 同样地实施疏水处理, 得到疏水处理玻璃板。

与实施例 2-1~2-11 同样地评价了所得到的疏水处理玻璃板, 其结果, 初期接触角为 91 度, 说明疏水性能比实施例 2 差。

(比较例 4)

25 除了将与实施例 1-1 同样地调制的形成凹凸的二氧化硅膜的覆盖用溶液涂布在洗净的玻璃基板的表面时的环境改为相对湿度 30%以外, 与实施例 1-1 同样地得到具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板。在该具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板表面上与实施例 2-1~2-11 同样地实施疏水处理, 得到疏水处理玻璃板。

30 与实施例 2-1~2-11 同样地评价了所得到的疏水处理玻璃板, 其结果,

初期接触角为 114 度,说明疏水性能比实施例 2 差。

(实施例 3:防污处理)

(实施例 3)

除了用 [甲氧基(聚氧化乙稀基)丙基]三甲氧基硅烷(チッソ(株)制,含
5 量 90%,分子量 460~590,氧化乙稀单位数 6~9)代替疏水处理的应用例中
所使用的十七氟代癸基三氯硅烷以外,与实施例 2-1 同样地得到具有防污
性能的亲水性膜。

观察了所得到的具有防污性能的亲水性膜中水的润湿性。其结果证实
了水滴能很好地润湿并铺展。另外用水的接触角评价了亲水性。接触角小
10 到不能正确测定的程度,约 5 度以下。可以推定这是因为防污膜自身的接
触角也低,与之前形成的凹凸二氧化硅膜的凹凸效果协同作用,表现出了
优良的亲水性。

接着评价了该具有防污性能的亲水性膜的防污性能。在该具有防污性
能的亲水性膜上滴下数滴市售的橄榄油,在室温下放置 30 分钟后,用乙醇
15 清洗,结果橄榄油被完全去除,证实具有防污性能。

(比较例 5)

对实施例 1-1 的具有凹凸的二氧化硅膜覆盖玻璃板,与实施例 3 相同
地进行了防污性能评价。其结果,部分残留有橄榄油,可以证实防污性能比
实施例 3 差。

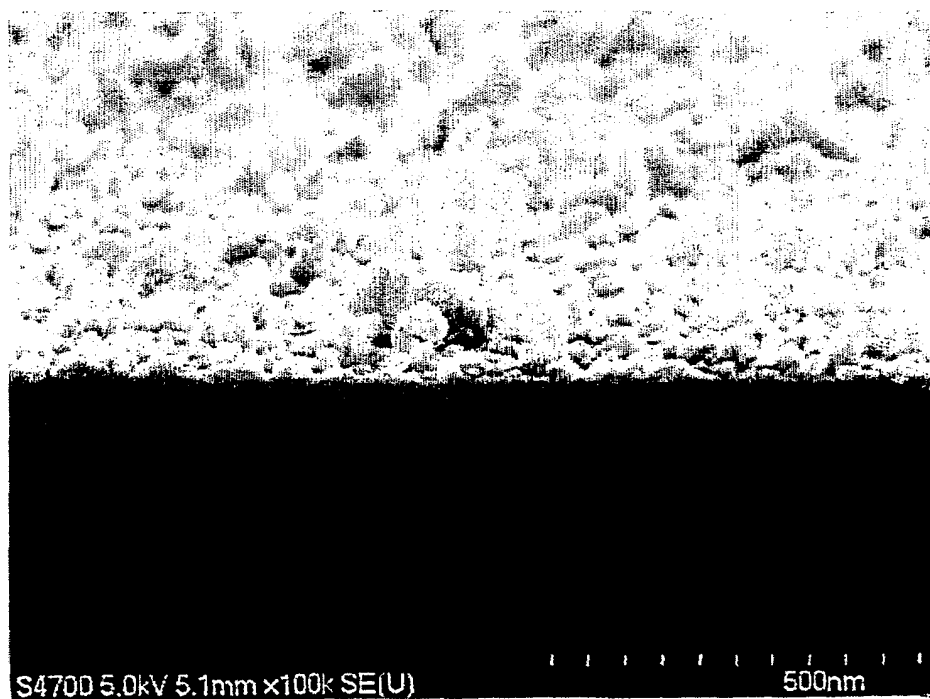


图 1

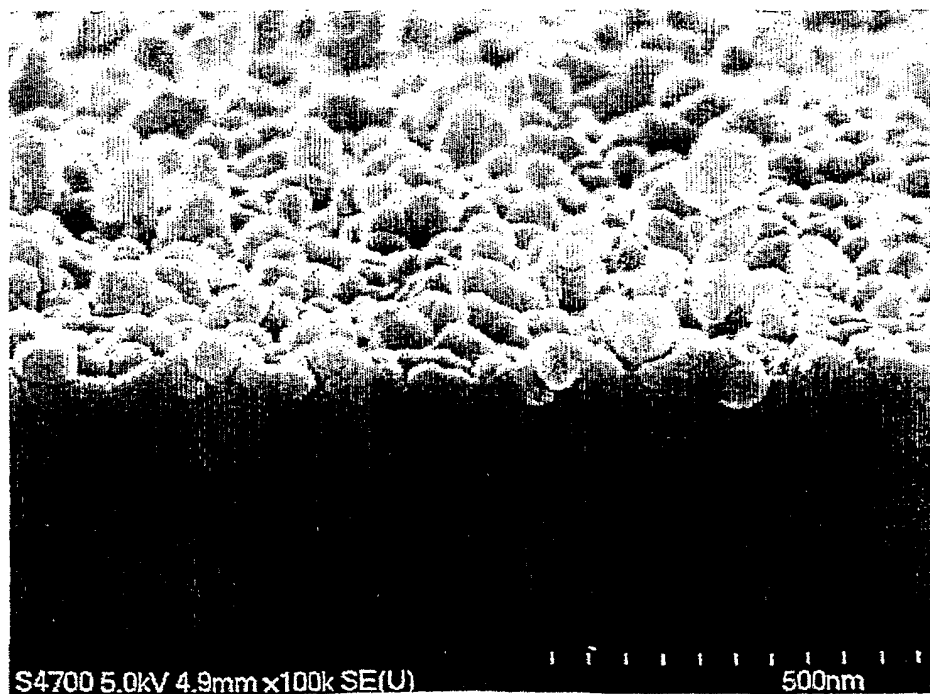


图 2

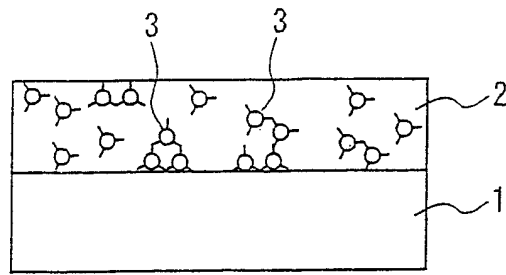


图 3A

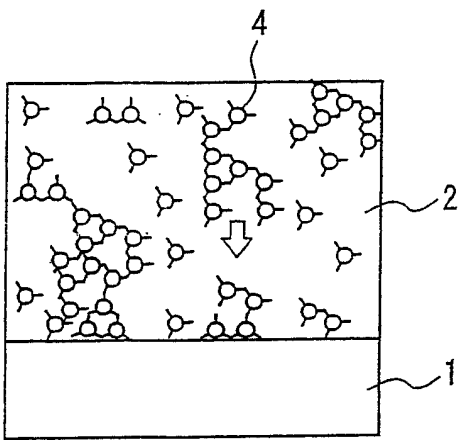


图 3B

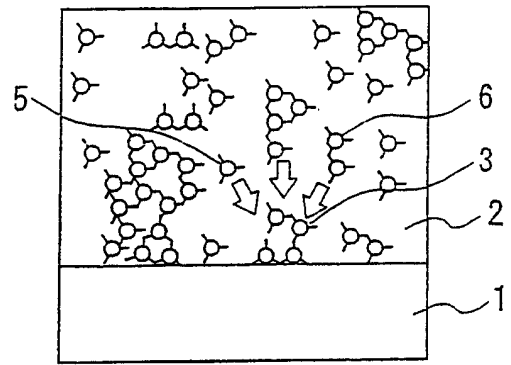


图 3C

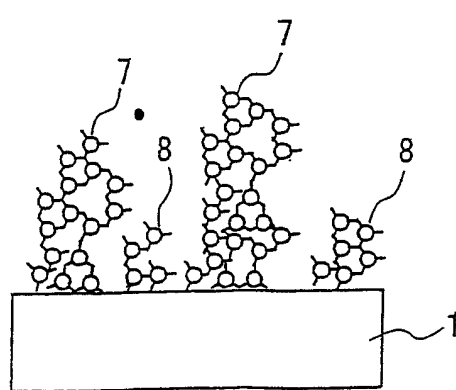


图 3D