

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3929321号
(P3929321)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)

(24) 登録日 平成19年3月16日(2007.3.16)

(51) Int. Cl. F I
CO3C 17/30 (2006.01) CO3C 17/30 B
CO9D 183/04 (2006.01) CO9D 183/04
CO9K 3/18 (2006.01) CO9K 3/18 104

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-37626 (P2002-37626)	(73) 特許権者	000002200
(22) 出願日	平成14年2月15日(2002.2.15)		セントラル硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2003-238204 (P2003-238204A)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(43) 公開日	平成15年8月27日(2003.8.27)	(74) 代理人	100123401
審査請求日	平成16年9月3日(2004.9.3)		弁理士 花田 吉秋
		(72) 発明者	赤松 佳則
			三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内
		(72) 発明者	公文 創一
			三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内
		(72) 発明者	濱口 滋生
			三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内

最終頁に続く

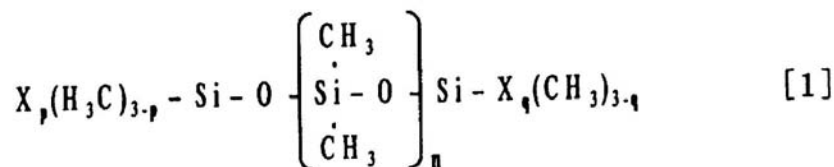
(54) 【発明の名称】 高滑水性被膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

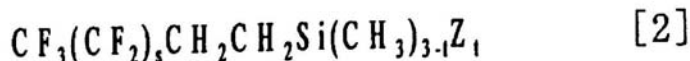
シリカマトリックス中に、一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンと一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランとの混合物が滑水成分として分散されており、一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンのアルコキシ基の数が3個以上であることを特徴とする高滑水性被膜。

【化1】



ここで、Xは-O Rまたは-R' Si (OR)_r (CH₃)_{3-r} (Rは1価のアルキル基、R'は2価のアルキレン基、rは1~3の整数)で表されるアルコキシ基またはアルコキシ基含有基、p、qは1~3の整数、nは2000以下の整数を示す。

【化2】



ここで、sは0～11の整数、tは1～3の整数、Zは加水分解性基を示す。

【請求項2】

前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンの平均重合度nが5～1000であることを特徴とする請求項1記載の高滑水性被膜。

【請求項3】

前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンは、マトリックスとしてのシリカに対して1～200重量%の範囲で存在してなることを特徴とする請求項1又は2記載の高滑水性被膜。

【請求項4】

前記一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランは、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンに対して10～2000モル%の範囲で存在してなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の高滑水性被膜。

【請求項5】

シリカマトリックス中に、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンと前記一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランが結合してなる成分が分散していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の高滑水性被膜。

【請求項6】

下記の工程により行うことを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに高滑水性被膜の製造方法。

(1) アルコキシシランを加水分解および重縮合させることによってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程、

(2) 前記一般式[1]式で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンと前記一般式[2]式で表されるフルオロアルキルシランと上記(1)で調製したシリカゾルを混合して塗布液を調製する工程、

(3) 基材表面に前記塗布液を塗布したのち熱処理を行う工程。

【請求項7】

前記熱処理は、600以下の温度で行うことを特徴とする請求項6記載の高滑水性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に建築用窓ガラス、車両用窓ガラス、鏡、その他産業用ガラス等に用いることが可能な、極めて優れた滑水性(水滴滑落性)を示す高滑水性被膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

水滴滑落性を改善する試みとしては、シリコーン系ワックス、オルガノポリシロキサン、界面活性剤などを含む組成物について提案されており、例えば、特公昭50-15473号公報では、アルキルポリシロキサンおよび酸よりなる組成物、特開平5-301742号公報では、アミノ変性シリコーンオイルと界面活性剤とを含有する組成物が開示されており、30°傾斜において約15μl程度の水滴量で滑落するものが得られている。また、特開平11-181412号公報では、-(CH₂)₃(CF₂)₇CH₃等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位、および-(CH₂)₃SiCl₃等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位を必須とする含フッ素シリコーン化合物および/または該化合物の部分加水分解物生成物、を含むこ

10

20

30

40

50

とを特徴とする表面処理剤が開示されており、50 μl の水滴が約 10° の傾斜で滑落するものが得られている。また、特開 2000-144056 号公報では、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコン化合物と、酸と水とを溶剤に溶解後、混合攪拌によって得られた混合液を、基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材が開示されており、50 μl の水滴が約 1° の傾斜で滑落するものが得られている。なお、これらの表面処理剤は、滑水成分を基材上に直接処理して滑水層を形成させており、本願発明のように、滑水成分とマトリックス成分をハイブリッド化した透明被膜を基材上に形成させるというものではない。

10

【0003】

滑水成分とマトリックス成分からなる透明被膜を基材上に形成させる方法としては、特開平 8-12375 号公報にフルオロアルキル基含有シラン化合物と、ジメチルシリコンおよび/またはその誘導体の混合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより形成された、フルオロアルキル基およびメチル基が塗膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性物品が開示されている。また、特開 2000-26758 号公報には、滑水性被膜を形成可能な被覆組成物として、水酸基含有ビニルポリマー、エポキシ末端シロキサンポリマー、スルホン酸化合物およびブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤成分および特定のジアルキルスルホコハク酸塩及びアルキレンオキシドシランから選ばれる界面活性剤を含有する滑水性被膜を形成可能な被覆組成物により、水滴量 10 μl での転落角が 5° 以下と非常に優れた性能を示すことが開示されている。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記特開平 8-12375 号公報記載の撥水性物品は、水滴滑落性が 50 μl の水滴が約 16° の傾斜で滑落するレベルであり、自動車用ウィンドウとして良好な雨滴除去を目的とする場合には、十分とは言い難いレベルである。また、前記特開 2000-26758 号公報記載の撥水性物品は、透明性が低く、塗料としての用途に限られている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、アルコキシ基が結合したケイ素原子とジメチルシロキサン鎖末端のケイ素原子が酸素またはメチレン基を介して結合したジメチルシリコン組成物を滑水成分として用いると、マトリックス中の滑水成分の保持性が向上し、さらに、該マトリックス中に耐久性に優れたフルオロアルキルシランを導入すれば、高耐久性の高滑水性被膜が形成できることを見出した。

30

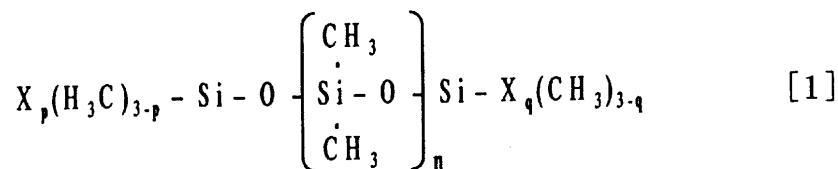
【0006】

すなわち、本発明の高滑水性被膜は、シリカマトリックス中に、一般式 [1] で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンと一般式 [2] で表されるフルオロアルキルシランとの混合物が滑水成分として分散されてなることを特徴とする。

40

【0007】

【化 3】



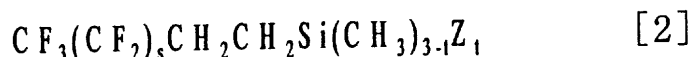
【0008】

50

ここで、Xは-O Rまたは-R' S i (O R)_r (C H₃)_{3-r} (Rは1価のアルキル基、R'は2価のアルキレン基、rは1~3の整数)で表されるアルコキシ基またはアルコキシ基含有基、p、qは1~3の整数、nは2000以下の整数を示す。

【0009】

【化4】



【0010】

ここで、sは0~11の整数、tは1~3の整数、Zは加水分解性基を示す。

また、本発明の高滑水性被膜は、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンのアルコキシ基の数が3個以上であることを特徴とする。

【0011】

さらに、本発明の高滑水性被膜は、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンの平均重合度nが5~1000であることを特徴とする。

【0012】

またさらに、本発明の高滑水性被膜は、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンは、マトリックスとしてのシリカに対して1~200重量%の範囲で存在してなることを特徴とする。

【0013】

さらにまた、本発明の高滑水性被膜は、前記一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランは、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンに対して10~2000モル%の範囲で存在してなることを特徴とする。

【0014】

さらに、本発明の高滑水性被膜は、シリカマトリックス中に、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンと前記一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランが結合してなる成分が分散していることを特徴とする。

【0015】

また、本発明の高滑水性被膜の製造方法は、下記の工程により行うことを特徴とする。

(1) アルコキシシランを加水分解および重縮合させることによってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程、

(2) 前記一般式[1]式で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンと前記一般式[2]式で表されるフルオロアルキルシランと上記(1)で調製したシリカゾルを混合して塗布液を調製する工程、

(3) 基材表面に前記塗布液を塗布したのち熱処理を行う工程。

【0016】

さらに、本発明の高滑水性被膜の製造方法は、前記熱処理は、600以下の温度で行うことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の高滑水性被膜は、シリカマトリックス中に、一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンと一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランとの混合物が滑水成分として分散されてなることを特徴とする。

【0018】

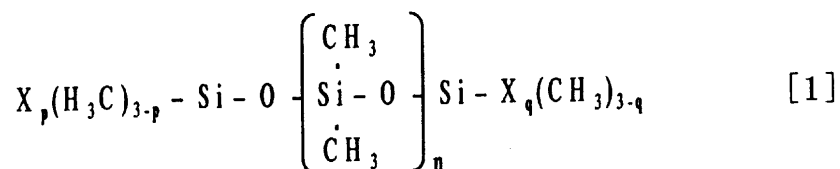
【化5】

10

20

30

40

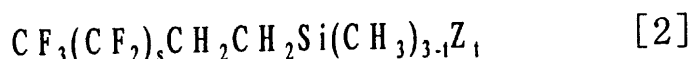


【0019】

ここで、Xは -OR または -R'Si(OR)_r(CH₃)_{3-r} (Rは1価のアルキル基、R'は2価のアルキレン基、rは1~3の整数) で表されるアルコキシ基またはアルコキシ基含有基、p、qは1~3の整数、nは2000以下の整数を示す。

【0020】

【化6】



【0021】

ここで、sは0~11の整数、tは1~3の整数、Zは加水分解性基を示す。

高滑水性被膜の膜構成成分であるマトリックスとしてのシリカは、例えば、アルコキシシランの加水分解および重縮合反応を進めることにより形成されるシリカゾルを調製したものをを用いることができ、該シリカゾルの調製は、例えば、アルコキシシラン(例えば、テトラエトキシシラン[Si(OC₂H₅)₄])と溶媒を所定量混合、攪拌(例えば、約30分程度)し溶液Aを得る。なお、溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコールや、それらの混合溶媒が望ましいが、その他にもエーテル類やケトン類を用いることができる。一方、酸性水溶液と前記溶媒を混合、攪拌(例えば、約30分程度)して溶液Bを得る。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、長時間(例えば、約15時間程度)室温で攪拌してアルコキシシランの加水分解および重縮合反応を進めシリカゾルを得る。以上のようにアルコキシシランの加水分解は、前記アルコキシシランを出発原料として、少量の水と塩酸、硝酸、酢酸などの酸触媒を添加し行うことができ、その加水分解物を室温または加熱しながら攪拌することにより重縮合させ、シリカゾルを得ることができる。なお、シリカゾルの調製法としては、上記の方法に限定されるものではないが、上記のようなアルコキシシランを溶媒で希釈したものに、溶媒で希釈した酸性水溶液を徐々に混合する方法は、急激な反応を避けることができ、より均質な反応が得られるので、好ましい。

【0022】

なお、アルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、またはジアルコキシシラン類等を用いることができる。なお上記アルコキシシランの中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシランが好ましい。

【0023】

次に、前記一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンのRは炭素数1~6の1価のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のものをを用いることができる。なお、これらの中でもメチル基またはエチル基が好ましい。また、R'は炭素数2~4の2価のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基等の

10

20

30

40

50

ものを用いることができるが中でもエチレン基が好ましい。

なお、前記の一般式 [1] で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンの平均重合度 n は 2000 以下であり、特に 5 ~ 1000 の範囲が好ましい。2000 以上であるとシリカゾルとの相溶性が低下して、透明な被膜の形成が困難となる。

【 0024 】

また、前記一般式 [1] で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンは、シリカマトリックスや一般式 [2] で表されるフルオロアルキルシランと結合できるアルコキシ基を各末端に少なくとも 1 個以上持っているものを用いることができる。なお、該アルコキシ末端ジメチルシリコーンが持つアルコキシ基の数は 3 個以上が好ましく、2 個以下であると、シリカゾルとの相溶性が低下して成膜性が低下したり、シリカ膜中のシリコーンの保持量が減少して高滑水性被膜の耐久性が低下する。

10

【 0025 】

さらに、前記一般式 [1] で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコーンは、塗布液中において、シリカに対して 1 ~ 200 重量% の範囲で存在させることが好ましい。1 重量% 以下であると、シリカ膜中のシリコーンの存在量が少なくなり高滑水性被膜の滑水性が低下する。また、200 重量% 以上であると、シリカゾルとの相溶性が低下して透明な被膜の形成が困難となる。

【 0026 】

次に、前記一般式 [2] で表されるフルオロアルキルシランとしては、例えば $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、等をはじめ、フルオロアルキルエトキシシラン類、フルオロアルキルプロポキシシラン類、フルオロアルキルイソシアネートシラン類なども用いることができる。また、前記一般式 [2] の Z で表される加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、または、クロロ基やイソシアネート基等のものを用いることができる。

20

30

40

【 0027 】

また、前記一般式 [2] で表されるフルオロアルキルシランは、塗布液中においてアルコキシ末端ジメチルシリコーンに対して 10 ~ 2000 モル% の範囲で存在させることが好ましい。10 モル% 以下であると、シリカ膜中のフルオロアルキルシランの存在量が少なく高滑水性被膜の耐久性が低下する。また、2000 モル% 以上であると、シリカゾルとの相溶性が低下して透明な被膜の形成が困難となる。

【 0028 】

次に、本発明の高滑水性被膜の製造方法について説明する。

【 0029 】

本発明の高滑水性被膜は下記の工程により製造することができる。

50

(1) アルコキシシランを加水分解および重縮合させることによってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程、

(2) 前記一般式[1]式で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンと前記一般式[2]式で表されるフルオロアルキルシランと上記(1)で調製したシリカゾルを混合して塗布液を調製する工程、

(3) 基材表面に前記塗布液を塗布したのち熱処理を行う工程。

すなわち、高滑水性被膜用の塗布液は、一般式[1]で表されるアルコキシ末端ジメチルシリコンと一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランを前記シリカゾルに添加、混合することにより得ることができる。

【0030】

上記で用いる溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素系溶媒やそれらの混合物を用いることが好ましい。

【0031】

次に、上記で得られた塗布液を基材表面に塗布する。

塗布方法としては、手塗り、ノズルフローコート法、ディッピング法、スプレー法、リバースコート法、フレキソ法、印刷法、フローコート法あるいはスピコート法、ならびにそれらの併用等既知の被覆手段など各種被覆法が適宜採用し得る。また、簡易なタイプのスプレー式撥水処理剤などとしても使用することができる。

【0032】

次に、基材表面に塗布した塗布液を熱処理し基材表面に被膜を固着させる。

熱処理は、風乾により自然乾燥させてもよいし、乾燥後または乾燥と同時に室温を越え600以下の温度で熱処理を行うことも出来る。なお、600を越えると滑水成分が熱分解して滑水性が著しく低下するので好ましくない。

【0033】

基材としては、ガラス、プラスチック等特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基板の場合には、建築用窓ガラスや自動車用窓ガラス等に通常使用されているフロートガラスあるいはロ-ルアウト法で製造されたガラス等無機質の透明性がある板ガラスが好ましく、無色または着色、ならびにその種類あるいは色調、他の機能性膜との組み合わせ、ガラスの形状等に特に限定されるものではなく、さらに曲げ板ガラスとしてはもちろん各種強化ガラスや強度アップガラス、平板や単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合わせガラスとしても使用できる。また、被膜はガラス基板の両面に成膜しても構わない。

【0034】

なお、滑水液が塗布される基材表面は、金属酸化物よりなる下地層が設けられていてもよい。例えば、ガラス基板の場合には、下地層は、ケイ素酸化物等の金属酸化物を主成分とする酸化物薄膜が好ましく、その上に前記塗布液を塗布して高滑水性被膜を被覆することにより、高耐久性を有する高滑水性ガラスを得ることが出来る。

【0035】

以上に述べたように、本発明の高滑水性被膜は、シリカマトリックスと結合することができるアルコキシ基が結合したケイ素原子とジメチルシロキサン鎖末端のケイ素原子が酸素またはメチレン基を介して結合したアルコキシ末端ジメチルシリコンを使用しているため、シリカマトリックス中の該成分の保持性が向上し、耐久性を向上させることができる。さらに、該被膜中に耐久性に優れたフルオロアルキル基を導入することによって、耐久性を向上させることができる。

【0036】

なお、本発明における滑水性とは、後述の実施例の評価方法で述べるような方法、すなわち、サンプル表面上に50 μ lの純水を滴下した後、該サンプルを徐々に傾けていき、水

10

20

30

40

50

滴が動き始める時点の傾斜角度を測定することで評価した。なお、該傾斜角度を転落角(°)とし、転落角は協和界面科学製CA-A型を用いて大気中(約25%)で測定した。なお、本発明の高滑水性とは、転落角が10°以下のものをいう。

【0037】

【実施例】

以下に本発明の実施例について説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、高滑水性被膜の評価方法を以下に示す。

【0038】

〔高滑水性被膜の評価〕

高滑水性被膜の評価方法を以下に記す。

10

(1) 接触角

高滑水性被膜を有するサンプル表面に、純水約2μlを置いたときの水滴とサンプル表面とのなす角を接触角計で測定した。なお、接触角計には協和界面科学製CA-X型を用い、大気中(約25%)で測定した。

(2) 転落角

サンプルを水平に保持した状態で、サンプル表面上に50μlの純水を滴下した後、サンプルを徐々に傾けていき、水滴が動き始める時点の傾斜角度を転落角(°)とした。なお、転落角は協和界面科学製CA-A型を用いて大気中(約25%)で測定した。なお、転落角が10°以下を合格とした。

(3) 耐酸性試験

20

サンプル表面上に1mlの25%硫酸水溶液を滴下し、約25%で24h放置した。次いで、水道水で表面を洗浄し、風乾させた後、接触角および転落角を評価した。

(4) セリア研磨試験

10wt%のガラス用研磨剤ミレークE(三井金属鉱業製)を水道水に分散させた懸濁液を染み込ませた綿布で、サンプル表面を約1.5kg/cm²の強さで研磨した。研磨範囲の70%が親水化するまでの研磨回数(往復)を評価した。

【0039】

実施例1

(1) フルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコーンの混合溶液の調製
フルオロアルキルシラン(CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂SiCl₃、C8FAS Cと略す)とアルコキシ末端ジメチルシリコーンの混合溶液は、フルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコーンを混合することによって得た。図1に、フルオロアルキルシラン(C8FAS C)とアルコキシ末端ジメチルシリコーンの混合溶液の調製手順と各成分の混合割合(重量比)を示す。

30

まず、酢酸エチルで10wt%に希釈した平均重合度nが150のアルコキシ末端ジメチルシリコーン[(CH₃O)₃SiO[Si(CH₃)₂O]₁₅₀Si(OCH₃)₃]溶液; 3.70gと酢酸エチル; 20.00gおよび0.1mol/lの硝酸水溶液; 0.02gを混合し、約5時間室温で攪拌後、モレキュラーシーブ(ユニオン昭和製、4AXH-5 8×12); 4.00gを添加した後、室温で約20h静置して反応溶液中の水分を除去した溶液Aを得た。次いで、溶液A; 22.20gとヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン[CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂SiCl₃; C8FAS C、信越化学工業製、HFTCS]; 0.04gを混合し、室温で約24h攪拌することによってフルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコーンからなる混合溶液Xを得た。

40

【0040】

(2) シリカゾルの調製

シリカゾルは、テトラエトキシシラン[Si(OC₂H₅)₄; TEOS]の加水分解および重縮合反応を進めることにより調製した。図2に、シリカゾルの調製手順と各成分の混合割合(重量比)を示す。

まず、TEOS; 312.5gとエキネンF1(90重量%のエタノールと10重量%のイソプロピルアルコールからなる低級アルコールの混合物); 450.0gを混合し、約

50

30分間攪拌し溶液Bを得た。また、 0.1 mol/l の硝酸水溶液； 7.5 g 、 H_2O ； 210.0 g およびエキネンF1； 20.0 g を混合し、約30分間攪拌し溶液Cを得た。次いで、溶液Bと溶液Cを混合後、約15時間室温で攪拌することによってシリカゾルYを得た。

【0041】

(3) 塗布液の調製

塗布液は、上記フルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコンからなる混合溶液Xと上記シリカゾルYを混合することによって得た。図3に塗布液の調製手順と各薬液の混合割合(重量比)を示す。

先ず、上記フルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコンからなる混合溶液X； 2.5 g とメチルエチルケトン； 7.00 g とイソプロピルアルコール； 7.00 g を混合し、約5分間攪拌した。次いで、上記シリカゾルY； 0.78 g を添加し、約15時間室温で攪拌した。次いで、メチルエチルケトン； 26.5 g とイソプロピルアルコール； 26.5 g を添加し、30分間攪拌した。以上の方法により、シリカ濃度が 0.1 重量%、シリカに対するアルコキシ末端ジメチルシリコンの重量比(以降、「シリコン濃度」と記載する)が 37.5 重量%、アルコキシ末端ジメチルシリコンに対するフルオロアルキルシランのモル比(以降、「FAS濃度」と記載する)が 250 モル%の塗布液を得た。

【0042】

(4) ガラス基板の洗浄

$300\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (板厚)サイズのフロートガラスの表面を研磨液を用いて研磨し、ガラス洗浄機(当所製作品)にて水洗および乾燥した。なお、ここで用いた研磨液は、約1%のガラス用研磨剤ミレークE(三井金属鉱業製)を水に混合した懸濁液を用いた。

【0043】

(5) 高滑水性被膜の被覆

上記(3)で調製した塗布液をスピンコート法により上記(4)で準備したガラス基板上に塗布した。先ず、スピンコーター上に塗膜用ガラス基板である上記ガラス基板を設置し、回転速度が 100 rpm の速度で回転させながら約 $25 \sim 30\text{ ml}$ の塗布液を滴下し、30秒間回転速度を維持して塗膜の乾燥を行い、良好な成膜性の透明ゲル膜を得た。次いで、 280°C で10分間熱処理を行い、室温まで冷却させた後、流水中、ネル(綿300番)で水洗後、風乾して高滑水性被膜付きガラスサンプルを得た。

【0044】

上記[滑水性被膜の評価]に記載した要領により得られた高滑水性被膜付きガラスサンプルの初期性能および耐久性を評価した結果、初期接触角は 104° 、初期転落角は 8° と良好な水滴転落性を示し、耐酸性試験後の接触角は 99° と高い撥水性を維持していた。さらに、セリア研磨試験においても、70%を親水化させるのに35往復を要し、良好な耐久性を示した。

なお、実施例および比較例で作製したサンプルの作製条件を表1に、また初期性能、耐久性試験結果を表2に示す。

【0045】

【表1】

10

20

30

40

	シリコン の平均 重合度	末端の アルコキシ基 の数	フルオロ アルキル シラン	シリカ 濃度 (重量%)	シリコン 濃度 (重量%)	FAS 濃度 (モル%)
実施例 1	1 5 0	6	C8FASC	0.1	37.5	250
実施例 2	2 0 0	6	C8FASC	0.1	50.0	200
実施例 3	2 5 0	6	C8FASC	0.1	50.0	200
実施例 4	3 0 0	6	C8FASC	0.1	50.0	200
実施例 5	1 0 0	6	C8FASC	0.1	25.0	150
実施例 6	5 0	6	C8FASC	0.1	25.0	150
比較例 1	1 5 0	6	なし	0.1	37.5	0
比較例 2	1 5 0	6	C8FASC	0	—	250
比較例 3	なし		C8FASC	0.1	0	—
比較例 4	2 5 0 0	4	C8FASC	0.1	37.5	250

10

20

【0046】

【表2】

	膜外観	初期性能		耐酸性	セリ研摩試験
		接触角 (°)	転落角 (°)	試験後の 接触角(°)	70%親水化ま での研摩回数
実施例 1	無色透明	104	8	99	35
実施例 2	無色透明	103	8	93	35
実施例 3	無色透明	106	8	89	35
実施例 4	無色透明	105	7	88	35
実施例 5	無色透明	105	8	97	35
実施例 6	無色透明	105	9	93	40
比較例 1	無色透明	105	7	76	10
比較例 2	無色透明	113	19	35	< 5
比較例 3	無色透明	88	13	70	10
比較例 4	白濁	評価せず		評価せず	評価せず

30

40

【0047】

実施例 2

50

平均重合度 n が 200 のアルコキシ末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{200}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕を用い、シリコーン濃度を 50 重量%、FAS 濃度を 200 モル%とした以外はすべて実施例 1 と同じとした。

結果、初期接触角は 103° 、初期転落角は 8° と良好な水滴転落性を示し、耐酸性試験後の接触角は 93° と高い撥水性を維持していた。さらに、セリア研磨試験においても、70%を親水化させるのに 35 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0048】

実施例 3

平均重合度 n が 250 のアルコキシ末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{250}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕を用いた以外はすべて実施例 2 と同じとした。結果、初期接触角は 106° 、初期転落角は 8° と良好な水滴転落性を示し、耐酸性試験後の接触角は 89° と高い撥水性を維持していた。さらに、セリア研磨試験においても、70%を親水化させるのに 35 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0049】

実施例 4

平均重合度 n が 300 のアルコキシ末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{300}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 〕を用いた以外はすべて実施例 2 と同じとした。

結果、初期接触角は 105° 、初期転落角は 7° と良好な水滴転落性を示し、耐酸性試験後の接触角は 88° と高い撥水性を維持していた。さらに、セリア研磨試験においても、70%を親水化させるのに 35 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0050】

実施例 5

平均重合度 n が 100 のアルコキシ末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{100}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕を用い、シリコーン濃度を 25 重量%、FAS 濃度を 150 モル%とした以外はすべて実施例 1 と同じとした。

結果、初期接触角は 105° 、初期転落角は 8° と良好な水滴転落性を示し、耐酸性試験後の接触角は 97° と高い撥水性を維持していた。さらに、セリア研磨試験においても、70%を親水化させるのに 35 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0051】

実施例 6

平均重合度 n が 50 のアルコキシ末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕を用いた以外はすべて実施例 5 と同じとした。

結果、初期接触角は 105° 、初期転落角は 9° と良好な水滴転落性を示し、耐酸性試験後の接触角は 93° と高い撥水性を維持していた。さらに、セリア研磨試験においても、70%を親水化させるのに 40 往復要し、良好な耐久性を示した。

【0052】

比較例 1

上記「実施例 1 (1) フルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコーンの混合溶液の調製」の図 1 において、C8FASC の添加量を 0 g とした以外は全て実施例 1 と同じとした。すなわち、塗布液中にフルオロアルキルシランが含まれていないことを示す。

結果、初期接触角は 105° 、初期転落角は 7° と高い水滴転落性を示したが、耐酸性試験後の接触角は 76° と耐久性は悪かった。さらに、セリア研磨試験においても、10 往復の研磨で 70%が親水化し、耐久性は悪かった。

【0053】

比較例 2

上記「実施例 1 (1) フルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコーンの混合溶液の調製」で得た混合溶液 X ; 4.0 ml をガラス基板上に滴下し、綿布 (商品名 ; ベンコット) でガラス全面に十分引き伸ばした後、5 分程度風乾した。その後、マッフル

10

20

30

40

50

炉で80、10分間の熱処理を行い、白濁して残った余剰な滑水剤をIPAで拭き上げて透明なサンプルを得た。すなわち、本比較例では、シリカマトリックスのない被膜を製作した。

結果、初期接触角は105°と高い撥水性を示したが、初期転落角は19°と悪く、耐酸性試験後の接触角も35°と耐久性も悪かった。さらに、セリア研磨試験においても、5往復以下の研磨で70%が親水化した。

【0054】

比較例3

上記「実施例1(1)フルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコーンの混合溶液の調製」の図1において、アルコキシ末端ジメチルシリコーンの添加量を0gとした以外は全て実施例1と同じとした。すなわち、塗布液中にアルコキシ末端ジメチルシリコーンが含まれていないことを示す。

10

結果、初期接触角は88°、初期転落角は13°と悪く、耐酸性試験後の接触角も70°と耐久性も悪かった。さらに、セリア研磨試験においても、10往復の研磨で70%が親水化した。

【0055】

比較例4

平均重合度nが2500のアルコキシ末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{2500}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 〕を用いた以外はすべて実施例1と同じとした。

20

結果、透明な被膜は得られなかった。

【0056】

【発明の効果】

本発明の高滑水性被膜は、高い撥水耐久性と優れた滑水性を兼ね備えているので、例えば、車両用の窓ガラス等に用いた場合には、雨天時に前方、側方、後方の視界確保が容易となりドライビングの安全性が向上し、さらにこの効果が長期間にわたり維持できる等の著効を奏する。

【図面の簡単な説明】

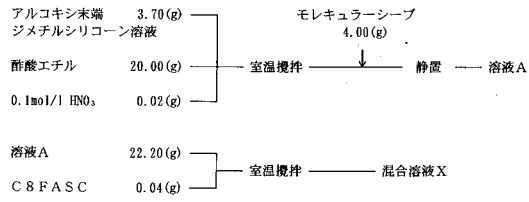
【図1】実施例1におけるフルオロアルキルシランとアルコキシ末端ジメチルシリコーンの混合溶液Xの調製手順を示す図である。

30

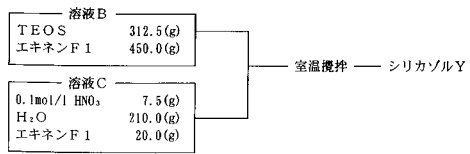
【図2】実施例1におけるシリカゾルYの調製手順を示す図である。

【図3】実施例1における塗布液の調製手順を示す図である。

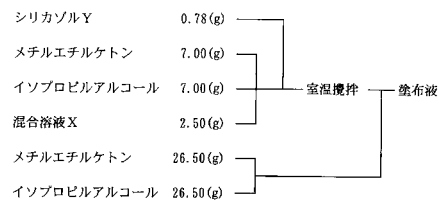
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 荒井 宏明
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内

審査官 松浦 新司

(56)参考文献 特開平11-171594(JP,A)
特開平08-012375(JP,A)
特開2000-144056(JP,A)
特開昭55-009652(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 17/30
C09D183/00~183/16
C09K 3/18