

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7545251号
(P7545251)

(45)発行日 令和6年9月4日(2024.9.4)

(24)登録日 令和6年8月27日(2024.8.27)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C 17/23 (2006.01)

C 0 3 C 17/23

B 3 2 B 17/10 (2006.01)

B 3 2 B 17/10

B 3 2 B 27/18 (2006.01)

B 3 2 B 27/18

Z

C 0 9 K 3/18 (2006.01)

C 0 9 K 3/18

1 0 1

請求項の数 20 (全16頁)

(21)出願番号	特願2020-120945(P2020-120945)	(73)特許権者	000004008
(22)出願日	令和2年7月14日(2020.7.14)		日本板硝子株式会社
(65)公開番号	特開2022-18013(P2022-18013A)		東京都港区三田三丁目5番27号
(43)公開日	令和4年1月26日(2022.1.26)	(74)代理人	110004314
審査請求日	令和5年2月9日(2023.2.9)		弁理士法人青藍国際特許事務所
		(74)代理人	100107641
			弁理士 鎌田 耕一
		(72)発明者	パトリシア・エレナ・マクニール
			東京都港区三田三丁目5番27号 日本
			板硝子株式会社内
		(72)発明者	渡邊 瑤子
			東京都港区三田三丁目5番27号 日本
			板硝子株式会社内
		審査官	有田 恭子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水膜付きガラス物品及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜は、単層膜又は複層膜であって、前記複層膜である場合は最上層としてセリウム酸化物を含む層を備え、
前記撥水膜の表面上の水の接触角が75°以上であり、
前記ガラス物品を760℃及び4分間の熱処理に曝した後の前記接触角が75°以上であり、
前記撥水膜の表面の算術平均粗さRaが1～50nmの範囲にあり、
前記撥水膜の表面の十点平均粗さRzJISが20～500nmの範囲にある、

撥水膜付きガラス物品。
ただし、前記撥水膜は、セリウム酸化物と有機弗素化合物との有機無機ハイブリッド膜を除き、Raは日本産業規格(JIS)B0601:2013に規定された算術平均粗さであり、RzJISはJIS B0601:2001に規定された十点平均粗さである。

【請求項2】

ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜は、単層膜又は複層膜であって、前記複層膜である場合は最上層としてセリウム酸化物を含む層を備え、

前記撥水膜の表面上の水の接触角が 75° 以上であり、
前記ガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝した後の前記接触角が 75° 以上であり、
可視光透過率が $80\sim 95\%$ の範囲にあり、
ヘイズ率が 5% 以下であり、
前記撥水膜が形成された側から前記ガラス物品に入射する可視光についての可視光反射率が $2\sim 20\%$ の範囲にある、

撥水膜付きガラス物品。

ただし、前記撥水膜は、セリウム酸化物と有機弗素化合物との有機無機ハイブリッド膜を除く。

【請求項3】

ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜は、単層膜又は複層膜であって、前記複層膜である場合は最上層としてセリウム酸化物を含む層を備え、
前記撥水膜の表面上の水の接触角が 75° 以上であり、
前記ガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝した後の前記接触角が 75° 以上であり、
前記セリウム酸化物が CeO_2 と Ce_2O_3 とをともに含む、

撥水膜付きガラス物品。

ただし、前記撥水膜は、セリウム酸化物と有機弗素化合物との有機無機ハイブリッド膜を除く。

【請求項4】

ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜の表面上の水の接触角が 75° 以上であり、
前記ガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝した後の前記接触角が 75° 以上であり、
前記撥水膜の気孔率が $20\sim 85\%$ の範囲にあり、
前記撥水膜の表面の算術平均粗さ R_a が $1\sim 50\text{nm}$ の範囲にあり、
前記撥水膜の表面の十点平均粗さ R_z JISが $20\sim 500\text{nm}$ の範囲にある、

撥水膜付きガラス物品。

ただし、 R_a は日本産業規格(JIS) B0601:2013に規定された算術平均粗さであり、 R_z JISはJIS B0601:2001に規定された十点平均粗さである。

【請求項5】

ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜の表面上の水の接触角が 75° 以上であり、
前記ガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝した後の前記接触角が 75° 以上であり、
前記撥水膜の気孔率が $20\sim 85\%$ の範囲にあり、
可視光透過率が $80\sim 95\%$ の範囲にあり、
ヘイズ率が 5% 以下であり、
前記撥水膜が形成された側から前記ガラス物品に入射する可視光についての可視光反射率が $2\sim 20\%$ の範囲にある、

撥水膜付きガラス物品。

【請求項6】

ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜の表面上の水の接触角が 75° 以上であり、

前記ガラス物品を 760°C 及び 4 分間の熱処理に曝した後の前記接触角が 75° 以上であり、

前記撥水膜の気孔率が $20\sim 85\%$ の範囲にあり、
前記セリウム酸化物が CeO_2 と Ce_2O_3 とをともに含む、
撥水膜付きガラス物品。

【請求項 7】

前記撥水膜の表面の算術平均粗さ R_a が $1\sim 50\text{nm}$ の範囲にあり、
前記撥水膜の表面の十点平均粗さ R_z JIS が $20\sim 500\text{nm}$ の範囲にある、
請求項 2、3、5 又は 6 に記載の撥水膜付きガラス物品。
ただし、 R_a は日本産業規格 (JIS) B0601:2013 に規定された算術平均粗さであり、 R_z JIS は JIS B0601:2001 に規定された十点平均粗さである。

10

【請求項 8】

可視光透過率が $80\sim 95\%$ の範囲にあり、
ヘイズ率が 5% 以下であり、
前記撥水膜が形成された側から前記ガラス物品に入射する可視光についての可視光反射率が $2\sim 20\%$ の範囲にある、
請求項 1、3、4 又は 6 に記載の撥水膜付きガラス物品。

【請求項 9】

前記撥水膜の厚さが $10\sim 200\text{nm}$ の範囲にある、
請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の撥水膜付きガラス物品。

20

【請求項 10】

ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜の表面上の水の接触角が 75° 以上であり、
前記ガラス物品を 760°C 及び 4 分間の熱処理に曝した後の前記接触角が 75° 以上であり、
前記撥水膜が有機基をさらに含み、
前記有機基がエポキシ基を含み、
前記セリウム酸化物が CeO_2 と Ce_2O_3 とをともに含む、
撥水膜付きガラス物品。

30

【請求項 11】

前記セリウム酸化物が CeO_2 を含む、
請求項 1、2、4 又は 5 に記載の撥水膜付きガラス物品。

【請求項 12】

前記セリウム酸化物が CeO_2 と Ce_2O_3 とをともに含む、
請求項 1、2、4 又は 5 に記載の撥水膜付きガラス物品。

【請求項 13】

前記撥水膜は、前記セリウム酸化物が露出した表面を有する、
請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の撥水膜付きガラス物品。

【請求項 14】

前記撥水膜は、実質的に平坦な表面と、前記表面上の複数のセリウム酸化物微粒子とを有する、
請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の撥水膜付きガラス物品。

40

【請求項 15】

前記ガラス基材は、加熱曲げ処理及び風冷強化処理からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの処理を受けたガラス板である、
請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の撥水膜付きガラス物品。

【請求項 16】

ガラス基材上に、セリウム酸化物を固形分として含有するコーティング液を塗布して前記ガラス基材上に塗膜を形成する工程と、

50

前記塗膜を乾燥させて撥水膜を形成する工程と、を具備し、
前記セリウム酸化物が CeO_2 を含み、
前記コーティング液を調製する工程をさらに具備し、
当該コーティング液を調製する工程が、
3 価のセリウムを含むセリウム化合物を加水分解することを含む、
撥水膜付きガラス物品の製造方法。

【請求項 17】

前記セリウム化合物は、ハロゲン化セリウム及び硝酸セリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、

請求項 16 に記載の撥水膜付きガラス物品の製造方法。

10

【請求項 18】

前記セリウム化合物を水溶性エポキシドの存在下で加水分解する、

請求項 16 又は 17 に記載の撥水膜付きガラス物品の製造方法。

【請求項 19】

調製した前記コーティング液及び湿潤状態にある前記塗膜から選ばれる少なくとも 1 つを温度 $5 \sim 80^\circ\text{C}$ 及び $0.5 \sim 48$ 時間保持する、

請求項 16 ～ 18 のいずれか 1 項に記載の撥水膜付きガラス物品の製造方法。

【請求項 20】

前記塗膜を乾燥させる前に、

低級アルコール及びケトンを用いて前記塗膜を洗浄する工程をさらに含む、

請求項 16 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の撥水膜付きガラス物品の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水膜付きガラス物品とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ガラス基材その他の基材の表面には撥水膜が形成されることがある。撥水膜は一般に、撥水性の有機物、具体的にはフッ素含有化合物又はシリコン系化合物を含む撥水剤を塗布して成膜される。撥水膜の一部を無機化合物により構成することも提案されている。例えば、特許文献 1 には、基材と撥水膜とを備え、撥水膜が、基材側から、金属酸化物粒子層及びオーバーコート層をこの順に有する撥水性物品が開示されている。金属酸化物粒子層は、その表面に微小凹凸を有し、それによってオーバーコート層により付与される撥水性の耐摩耗性等を向上させる。金属酸化物粒子を構成する酸化物は、実施例では SiO_2 のみであるが、 CeO_2 その他の酸化物も例示的に列挙されている。実施例で使用されているオーバーコート層は、加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物である。

30

【0003】

有機物に頼ることなく撥水性を付与する技術についても、検討が進められている。例えば、特許文献 2 には、酸化物セラミックスを有機物濃度及び水分濃度が低い雰囲気中で 1600°C 及び 5 時間焼成することにより、酸化物セラミックスを焼結し、撥水性を付与する技術が開示されている。酸化物セラミックスを構成する酸化物としては、 CeO_2 等の希土類の酸化物、アルミニウム酸化物、チタニウム酸化物が例示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2015-116731 号公報

【文献】特開 2015-140277 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

ガラス基材には加熱を伴う処理が施されることがあり、この加熱は、処理の内容によっては数百度の高温に及ぶことがある。有機物により付与された撥水性は、この程度の高温では完全に消失する。一方、特許文献2による撥水性は、高温でも安定して発現することが期待できる。しかし、特許文献2による技術は、耐熱性が高い基材である酸化セラムックス自体に撥水性を付与するものであって、高温での焼結を必須とする。このため、ガラス基材に適用することは困難である。ガラス基材は、特許文献2が開示する1600℃及び5時間の条件で加熱すると、通常、少なくとも基材としての形状を維持し得ない程度に軟化し、場合によっては完全に溶融する。

【0006】

以上に鑑み、本発明は、熱処理に供しても消失することがない撥水性が付与されたガラス基材を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、
ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備えた、撥水膜付きガラス物品であって、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、
前記撥水膜の表面上の水の接触角が75°以上であり、
前記ガラス物品を760℃及び4分間の熱処理に曝した後の前記接触角が75°以上である、

撥水膜付きガラス物品、を提供する。

20

【0008】

また、本発明は、別の側面から、
ガラス基材上に、セリウム酸化物を固形分として含有するコーティング液を塗布して前記ガラス基材上に塗膜を形成する工程と、
前記塗膜を乾燥させて撥水膜を形成する工程と、を具備し、
前記セリウム酸化物がCeO₂を含む、
撥水膜付きガラス物品の製造方法、を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、熱処理に供しても消失することがない撥水性が付与されたガラス基材が提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1で作製した撥水膜付きガラス物品を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果を示す図である。

【図2】実施例2で作製した撥水膜付きガラス物品をSEMで観察した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の本発明の実施形態についての説明は、本発明を特定の形態に制限する趣旨ではない。本明細書において、「主成分」は、質量基準で、含有率が50%以上、特に60%以上の成分を意味する。「実質的に含まない」は、質量基準で、含有率が1%未満、さらに0.1%未満であることを意味する。「実質的に平坦」は、SEMで観察したときに当該表面上の微粒子及微粒子状の凸部を除いて高さ又は深さ500nm以上の凹凸が確認されないことを意味する。「常温」は、5～35℃、特に10～30℃の範囲の温度を意味する用語として使用する。

40

【0012】

本実施形態により提供される撥水膜付きガラス物品は、
ガラス基材と、前記ガラス基材上の撥水膜とを備え、
前記撥水膜は、セリウム酸化物を含み、

50

前記撥水膜の表面上の水の接触角が 75° 以上であり、
前記ガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝した後の前記接触角が 75° 以上である。

【0013】

本実施形態により提供される撥水膜付きガラス物品の製造方法は、
ガラス基材上に、セリウム酸化物を固形分として含有するコーティング液を塗布して前記ガラス基材上に塗膜を形成することと、
前記塗膜を乾燥させて撥水膜を形成することと、を具備し、
前記セリウム酸化物が CeO_2 を含む。

【0014】

セリウム酸化物は、アルミニウム酸化物、シリコン酸化物等と異なり、撥水性の材料として機能し得る。本発明者の検討によると、セリウム酸化物による撥水性は、水の接触角により表示して 75° 以上、 80° 以上、さらには 85° 以上にまで到達し得る。この程度の接触角は、これまでは有機物である撥水剤を用いた表面処理により実現されてきた。有機物である撥水剤は、通常、 300°C 程度までに加熱する過程で分解するが、セリウム酸化物はより高温に加熱しても安定して存在する。

【0015】

本実施形態では、撥水膜付きガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝した後の水の接触角が 75° 以上、 80° 以上、さらには 85° 以上であり得る。ただし、本実施形態において、撥水膜の表面上の水の接触角は、熱処理直後には一時的に低下することがあるため、熱処理から期間を置いて測定されるものであってもよい。接触角の回復には数十日間を要することがある。したがって、上記接触角は、例えば、ガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝し、さらに、常温の大気中で40日間保管した後に測定されたものであってもよい。

【0016】

以下では、本実施形態の撥水膜付きガラス物品を構成するガラス基材及び撥水膜を説明し、引き続き本実施形態により達成され得る特性についても説明し、最後に本実施形態の製造方法について説明する。

【0017】

(ガラス基材)

ガラス基材を構成するガラスの種類に特に制限はない。ガラス基材は、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等と呼ばれている各種のガラスにより構成されていてもよい。ガラス基材は SiO_2 を主成分としていてもよい。ガラス基材のサイズ及び形状にも特段の制限はない。ガラス基材は、ガラス板、ガラス容器、ガラス蓋、ガラス管、ガラスバルブ、ガラスレンズ、ガラス繊維、ガラスフィラーその他の成形体であってもよい。ガラス容器は、例えばガラスバイアル、ガラスアンプル、ガラス瓶であるが、トレイ、シャーレ等と呼ばれるその他の形状を有していてもよい。ガラス蓋は、蓋として機能する限り、その形状に制限はなく、例えば調理器具の蓋として使用可能な形状を有していてもよい。ガラス繊維は、長繊維であっても短繊維であってもよい。ガラスフィラーは、例えばフレーク状の形状を有していてもよい。

【0018】

ガラス板は、平板状であってもよいが、曲げ加工処理により付与された曲げ形状を有していてもよい。ガラス板の厚みは、特に制限されないが、例えば $0.5 \sim 12 \text{ mm}$ の範囲内である。ガラス板は、建築物、車両等の窓ガラスとしての使用に適するように処理されていてもよい。ガラス板には、例えば強化処理が施されていてもよい。強化処理としては、加熱後に急冷して表面に圧縮応力層を生じさせる風冷強化と、アルカリ金属イオンのイオン交換により表面に圧縮応力層を生じさせる化学強化とが知られている。ガラス板は、合わせ加工及び／又は複層加工により別のガラス板と一体化されていてもよい。ガラス板の表面には、撥水性以外の特性の付与又は制御のために、被膜が形成されていてもよい。被膜としては、導電膜、反射抑制膜、着色膜等を例示できる。着色膜は、例えば、ガラス

10

20

30

40

50

板の周縁に黒色系の枠を付与するためのセラミックコーティングである。

【0019】

ガラス板の上述の処理には、ガラス板の加熱を伴うものが多い。例えば、ガラス板の曲げ加工処理は、ガラス板を加熱して軟化させる工程を含む。強化処理に加え、合わせ加工処理や複層加工処理も、ガラス板の間に挟持される樹脂膜、又はガラスの間の空間を封止するために使用される封止材の種類に応じ、ガラス板は高温に加熱されることがある。これらの加熱を経ると、有機物により撥水性を発現させる撥水膜は、その撥水性が大きく低下する。このため、撥水膜の形成は、ガラス板の加熱を伴う処理の後に実施する必要がある。このような工程上の制限は、量産の効率化を阻害することがある。例えば、曲面にコーティング液を均一に塗布することは、平板の表面上における塗布と比較すると、その難易度は格段に高い。切断されて個々に曲面を有するように加工される前の平坦な帯状ガラスに塗布液を塗布する工程は、格段に効率よく実施できる。

10

【0020】

加熱を伴う処理による撥水性低下の問題は、ガラス板に限らず、ガラス基材全般において生じる。これに対し、本実施形態によれば、有機物に頼ることなく撥水性が発現しているため、加熱に伴う撥水性の低下は抑制され得る。したがって、本実施形態による方法では、撥水膜を形成した後に、撥水膜が形成されたガラス基材を加熱してガラス基材の各種の処理を実施することができる。各種の処理は、ガラス板について例示すると、加熱を伴う曲げ加工処理（加熱曲げ処理）、風冷強化処理、化学強化処理、合わせ加工処理、複層加工処理、及び被膜形成処理からなる群より選ばれる少なくとも1つ、特に加熱曲げ処理及び／又は風冷強化処理である。すなわち、本実施形態では、ガラス基材が、加熱曲げ処理及び風冷強化処理からなる群より選ばれる少なくとも1つの処理を受けたガラス板であってもよい。以上の熱処理に適用される温度は、通常は、高くても760℃程度以下である。

20

【0021】

従来は、ガラス板を所定の形状に切断してから加熱曲げ処理及び／又は風冷強化処理を実施し、その後に撥水膜を形成するためのコーティング液をガラス板の主面に塗布していた。このため、コーティング液の一部がガラス板の端面に付着し、端面の少なくとも一部にも撥水膜が形成されていた。これに対し、本実施形態によれば、平板状のガラス板の主面にコーティング液を塗布して撥水膜を形成し、その後にガラス板に対して加熱曲げ処理及び風冷強化処理からなる群より選ばれる少なくとも1つの処理を実施できる。この形態により提供されるガラス板は、その少なくとも一方の主面上に撥水膜を備え、ガラス板の端面には撥水膜を有さないものとなり得る。コーティング液が溜まりやすい端面には局部的に厚い撥水膜が形成されることがある。したがってこれを回避できることは、製品の美観の確保等の点で利点がある。こうした品質の向上だけでなく、切断前の大面積のガラス板に連続的にコーティング処理を施すことができるため、最終製品のコストダウンに寄与する。

30

【0022】

（撥水膜）

撥水膜はセリウム酸化物を含む。撥水膜はセリウム酸化物を主成分としていてもよい。撥水膜は、セリウム酸化物が露出した表面を有していてもよい。セリウム酸化物は、 CeO_2 、すなわち4価のセリウムの酸化物を含むことが好ましい。 CeO_2 は、 Ce_2O_3 、すなわち3価のセリウムの酸化物よりも撥水性を高める観点からは望ましい成分である。ただし、撥水膜には、セリウム酸化物として Ce_2O_3 が含まれていてもよい。例えば、セリウム酸化物の供給源として3価のセリウムを含む化合物を用い、その一部を4価のセリウムに酸化した場合は、 CeO_2 と共に、残部の3価のセリウムが Ce_2O_3 として撥水膜に含まれる。

40

【0023】

ガラス等の基材上の撥水膜は、下地を提供する金属酸化物層と、有機化合物のオーバーコート層との複層構成を有することが通常であった（特許文献1参照）。オーバーコート

50

層は、金属酸化物層と強く結合させるために、加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物により構成されることが多い。加水分解性有機ケイ素化合物は、撥水性の向上に適した有機化合物、典型的にはフルオロアルキル基含有化合物である。これに対し、本実施形態では、撥水膜が、加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物を実質的に含まなくてもよい。また、撥水膜は、フルオロアルキル基含有化合物を実質的に含まなくてもよい。

【0024】

撥水膜は、単層膜であっても、複数層により構成された複層膜であってもよいが、単層膜が量産コストを削減する上では有利である。本実施形態の撥水膜は、単層膜であっても撥水性を維持できる。複層膜である場合、撥水膜は、複層膜の最上層として、セリウム酸化物を含む層を備えることが望ましい。

10

【0025】

本実施形態の撥水膜は、 75° 以上、さらに 80° 以上、 85° 以上、場合によっては 90° 以上の水の接触角を提供することができる。水の接触角の上限は、特に制限されないが、例えば 110° 未満、さらに 100° 未満である。水の接触角は、4mlの純水を撥水膜の表面に滴下することにより測定できる。

【0026】

本実施形態の撥水膜は、高温、例えば 500°C 、さらには 760°C にまで加熱しても、その撥水性を完全に消失しない。本実施形態の撥水膜は、例えば、ガラス物品を 760°C 及び4分間の熱処理に曝した後にも、 75° 以上、さらに 80° 以上、 85° 以上、場合によっては 90° 以上の水の接触角を提供し得る。

20

【0027】

理由の詳細は不明であるが、本実施形態の撥水膜の撥水性は、高温で加熱された後に一時的に低下することがある。また、成膜の直後には測定値が安定せず低い値を示すことがある。しかし、これらの場合も、大気に曝して常温で保管しておくだけで、水の接触角は徐々に上昇し、さらに安定して、上述した程度の接触角を示すようになる。本発明者の検討によると、回復及び安定に要する期間は、概ね30～40日程度である。したがって、高温で熱処理した後の接触角の測定は、所定期間、常温の大気中で保管した後に測定することが望ましい。

【0028】

撥水膜は、有機成分を含んでいてもよい。有機成分は、有機化合物であっても、膜を構成する酸化物等と結合した有機基であってもよい。撥水膜における有機成分の含有率は、特に制限されないが、質量基準で0.01%以上、さらに0.1%以上であってよく、10%以下、さらに1%以下であってよい。高温の熱処理に曝されていない撥水膜は、相対的に高い含有率の有機成分を含み得る。ただし、撥水膜は、有機成分を実質的に含まなくてもよい。

30

【0029】

撥水膜に含まれる有機基は、エポキシ基を含んでいてもよい。エポキシ基は、後述する撥水膜の製造例における使用に適した好ましい官能基である。後述するように、エポキシ基は他の成分、具体的には酸、と反応して消費されていくが、過剰に添加されたエポキシ基は撥水膜に残存し得る。撥水膜に残存しているエポキシ基は、特に熱処理の際に架橋剤として機能し、膜の構造に影響を及ぼし得る。

40

【0030】

撥水膜は、セリウム酸化物以外の無機化合物を含んでいてもよい。セリウム酸化物以外の酸化物としては、シリコン酸化物、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物、チタン酸化物、ルテニウム酸化物、セリウムを除く希土類の酸化物を例示できる。無機化合物は、酸化物以外、例えば窒化物、炭化物等であっても構わない。

【0031】

撥水膜の膜厚は、例えば5～1000nmである。撥水膜の膜厚は、10nm以上であってもよく、500nm以下、さらに200nm以下であってもよい。

50

【0032】

撥水膜は、緻密な構造を有していてもよいが、内部に孔を有していてもよい。撥水膜の気孔率は、例えば、20%以上、25%以上、30%以上、場合によっては40%以上であってもよく、85%以下、70%以下、60%以下、場合によっては50%以下であってもよい。適切な気孔率を有する撥水膜は、優れた光学特性を有し得る。具体的には、気孔率の制御によって、撥水膜によって生じ得る干渉色の排除、可視光透過率及び反射率の改善等が可能になる。

【0033】

撥水膜の表面には、以下の指標により表わされる微小凹凸が形成されていてもよい。算術平均粗さRaは、1nm以上、2nm以上、さらに3nm以上、場合によっては10nm以上であってもよく、50nm以下、40nm以下、さらに30nm以下、場合によっては25nm以下であってもよい。十点平均粗さRzJISは、20nm以上、さらに50nm以上、100nm以上、さらに200nm以上であってもよく、500nm以下、400nm以下、さらに300nm以下であってもよい。ここで、Raは日本産業規格(JIS)B0601:2013に規定された算術平均粗さであり、RzJISはJIS B0601:2001に規定された十点平均粗さである。適切な微小凹凸を有する撥水膜は、例えば、微小凹凸が付着する水滴の表面張力に作用するため、さらに向上した撥水性を有し得る。

【0034】

撥水膜は、その表面上に複数の微粒子を有していてもよい。微粒子は、セリウム酸化物微粒子であってもよい。言い換えると、撥水膜に含まれるセリウム酸化物は、その一部が微粒子として膜の表面に露出した微粒子として含まれていてもよい。撥水膜の表面は実質的に平坦であってもよい。上述したとおり、実質的に平坦か否かは、微粒子を除いた表面の平坦性に基づいて、すなわち微粒子により付与された凹凸を除いて判断する。セリウム酸化物微粒子の粒径は、100nm~1.5μm、さらに250nm~1μmの範囲であってもよい。微粒子の粒径は、SEM観察により測定することができる。撥水膜の表面において、上記粒径を有する微粒子は、膜表面5μm四方において1~100個、さらに2~20個の範囲の密度で存在してもよい。微粒子の存在は、微小凹凸の発達を通じて、撥水性の向上に寄与し得る。

【0035】

撥水膜に含まれる酸化セリウム微粒子の結晶子サイズは、特に制限されないが、例えば1~100nm、さらに2~20nmの範囲であってもよい。

【0036】

(特性)

本実施形態のガラス物品が提供し得る撥水性は上述したとおりである。これに加え、本実施形態のガラス物品は、例えば以下の光学特性を有し得る。可視光透過率は、70%以上、80%以上、さらに85%以上であってもよい。可視光透過率の上限は、特に制限されないが、例えば95%である。可視光反射率は、20%以下、15%以下、10%以下、さらに8%以下であってもよい。可視光反射率の下限は、特に制限されないが、例えば2%である。ここで、可視光反射率は、撥水膜が形成された面についての可視光反射率、言い換えると、ガラス物品の外部から撥水膜を通してガラス基材に到達する可視光の反射率である。ヘイズ率は、例えば20%以下であるが、好ましくは10%以下、さらに5%以下、特に4%以下である。

【0037】

可視光透過率、可視光反射率、ヘイズ率の好ましい範囲は、以下のとおりである。カッコ内はさらに好ましい範囲である。

可視光透過率：80~95% (85~95%)、

ヘイズ率：5%以下 (4%以下)、

撥水膜が形成されたガラス基材の面についての可視光反射率：2~20% (2~8%)

【0038】

(製造方法)

次に、本実施形態のガラス物品の製造方法を説明する。ただし、本実施形態のガラス物品は、以下の製造方法以外の方法によって製造されたものであってもよい。

【0039】

本実施形態の製造方法は、ガラス基材上に、セリウム酸化物を固形分として含有するコーティング液を塗布してガラス基材上に塗膜を形成する工程と、塗膜を乾燥させる工程とを具備し、セリウム酸化物が CeO_2 を含んでいる。なお、固形分としての「セリウム酸化物」は、撥水膜にセリウム酸化物を供給できる成分である限り、完全な酸化物として存在している必要はなく、脱水縮合後にセリウム酸化物を供給し得るセリウム酸水酸化物及びセリウム水酸化物も包含する。

【0040】

この製造方法は、コーティング液を調製する工程をさらに具備していてもよい。コーティング液は、極性溶媒、特に炭素数5以下の低級アルコールを溶媒として含んでいてもよい。低級アルコールは、メタノール及び／又はエタノールであってもよい。コーティング液を調製する工程は、3価のセリウムを含むセリウム化合物を加水分解することを含んでいてもよい。加水分解可能なセリウム化合物は、極性溶媒に溶解する化合物であることが好ましく、具体的には水溶性セリウム化合物から選択するとよい。セリウム化合物は、例えば、ハロゲン化セリウム及び硝酸セリウムからなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。ハロゲン化セリウムは、例えば塩化セリウム(III)、臭化セリウム(III)である。硝酸セリウム(III)を含め、ここに例示したように、好ましいセリウム化合物は、3価のセリウムの化合物である。ただしこれに限らず、セリウム化合物は、4価のセリウム

【0041】

一般的なゾルゲル法では、金属化合物の加水分解を促進するために、コーティング液には酸又はアルカリが添加される。本実施形態の製造方法においても、酸又はアルカリを添加してもよい。ただし、より好ましい添加剤は、酸スカベンジャーとして機能する有機化合物、具体的にはエポキシ基含有有機化合物、特に水溶性エポキシドである。水溶性エポキシドは、20℃の水への溶解度が1g/100ml以上のエポキシ基含有化合物である。水溶性エポキシドは、単官能エポキシドでも多官能エポキシドであってもよい。単官能の水溶性エポキシドは、例えば、プロピレンオキシド(1,2-エポキシプロパン)、1,2-エポキシブタン等のエポキシ基含有アルカンに加え、ラウリルアルコールEO付加物グリシジルエーテル、フェノールEO付加物グリシジルエーテル等であってもよい。多官能の水溶性エポキシドは、例えば、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルである。

【0042】

上述したように、本実施形態の製造方法では、好ましくは、水溶性エポキシドの存在下でセリウム化合物が加水分解される。セリウム化合物を水溶性エポキシドの存在下で加水分解すると、セリウム化合物の加水分解により生じる酸が消費され、加水分解反応が促進される。また、水溶性エポキシドを過剰に添加したコーティング液では、3価のセリウムから4価のセリウムが生じやすくなる。この現象は、pHが高い領域では4価のセリウムの安定性が向上することによると考えられる。

【0043】

調製されたコーティング液はガラス基材上に塗布される。コーティング液の塗布は、例えば、スピンコーティング、バーコーティング、スプレーコーティング、ノズルフローコーティング、ロールコーティング等の公知の手法により実施できる。

【0044】

本実施形態の製造方法は、塗膜に洗浄及び乾燥から選択される少なくとも1つの処理を施す工程をさらに含んでいてもよい。塗布されたままの湿潤状態にある塗膜には、コーティング液に含まれていた有機化合物、例えば水溶性エポキシド及びその開環反応生成物がセリウム酸化物と共に含まれている。湿潤状態にある塗膜中の有機化合物の少なくとも一部は、洗浄及び／又は乾燥である処理、特に洗浄によって塗膜から除去される。洗浄に使

10

20

30

40

50

用する溶剤は、有機溶剤、特に炭素数 5 以下の極性有機溶剤が適している。好ましい洗浄の一例は、低級アルコールとケトンとを順次用いて実施される。ここで、低級アルコールは、上述したとおり、炭素数 5 以下のアルコールである。好ましいケトンは、炭素数が 7 以下、5 以下、さらに 3 以下のケトンである。有機化合物の除去により、乾燥後の撥水膜中には気孔が形成され、その表面には微小凹凸が形成され得る。気孔率と微小凹凸の大きさは、有機化合物の添加量その他により制御できる。上記に例示した製造方法は、所望の気孔率及び微小凹凸を有する撥水膜の形成に特に適している。

【0045】

上述した 3 価のセリウムと 4 価のセリウムへの酸化には時間を要する場合がある。したがって、本実施形態の製造方法は、コーティング液及び湿潤状態にある塗膜から選ばれる少なくとも 1 つを所定時間だけ保持する工程をさらに含んでもよい。この工程は、例えば、調製したコーティング液及び湿潤状態にある塗膜から選ばれる少なくとも 1 つを温度 5 ~ 80 °C 及び 0.5 ~ 48 時間保持することによって実施できる。この工程によって、コーティング液又は塗膜は、いわば「エージング」が進行し、4 価のセリウムの比率が高くなる。エージングする対象としては、コーティング液が好ましい。例えば、コーティング液は、4 価のセリウムへの転換が進むにつれて、4 価のセリウムに起因する発色が観察されるようになる。3 価のセリウムのみが含まれているコーティング液は、その他に着色の要因となる材料が含まれていなければ無色である。コーティング液は、4 価のセリウムが生成するにつれて、典型的には、まず茶色系に、その後さらに黄色系に着色され得る。保持している間に、十分な量の 4 価のセリウムを生成させるためには、コーティング液の pH は低くなり過ぎないように維持することが望ましい。pH の制御のためには、例えば、酸スカベンジャーとして作用する水溶性エポキシドの添加量を適切に調整するとよい。

【0046】

4 価のセリウムの生成の過程は、紫外域から可視域にかけての吸収スペクトルによりモニタリングすることが可能である。例えばコーティング液の紫外域の吸収端は、4 価のセリウムが生成するにつれて長波長域へと移動する。この吸収端が、例えば、350 nm 以上、特に 360 nm 以上の領域に存在するまでエージングを継続すると、撥水膜の生成に十分な量の 4 価のセリウムが生成する。

【0047】

なお、好ましい水溶性エポキシドの添加量は、その種類等によって相違する。水溶性エポキシドがプロピレンオキシドの場合、セリウム化合物に含まれるセリウム (III) とプロピレンオキシドとの混合比は、モル比により表示して、1 : 10 ~ 1 : 90、1 : 15 ~ 1 : 80、さらに 1 : 20 ~ 1 : 70、特に 1 : 25 ~ 1 : 50 の範囲とするとよい。

【0048】

セリウム化合物の加水分解後に、水溶性エポキシド等のエポキシ基含有有機化合物をさらに供給してもよい。エポキシ基含有有機化合物は、膜の洗浄を兼ねて膜に供給してもよい。加水分解後のエポキシ基含有有機化合物の供給は、成膜後の水の接触角の早期安定化に寄与し得る。また、熱処理後の水の接触角の向上にも寄与し得る。

【0049】

本実施形態の製造方法は、ガラス基材上に撥水膜を形成した後に、ガラス基材に加熱を伴う処理を実施する工程をさらに具備していてもよい。加熱を伴う処理は、上述した例からなる群より選ばれる少なくとも 1 つであり、特に加熱曲げ処理及び／又は風冷強化処理である。もっとも、本実施形態のガラス基材は、このような処理を受けることなく使用に供することも可能である。

【0050】

(その他の製造方法)

本実施形態の撥水膜付きガラス物品は、上記で例示したセリウム化合物の加水分解を伴う方法により製造されるものに限定されない。本実施形態の撥水膜付きガラス物品は、例えば、スパッタリング法に代表される減圧成膜法を用いて製造することも可能である。

【0051】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例も本発明を特定の形態に制限する趣旨で提示するものではない。

【0052】

まず、特性の測定方法を説明する。

（気孔率）

エリプソメーター（溝尻光学社製、DVA-FL型）を用い、反射光のスペクトル分析を行って、膜の光学パラメータを求めた。それに際し、撥水性膜付きガラス板の積層構造をガラス板（屈折率1.52）／撥水膜（屈折率2.2；気孔率0の場合）と設定し、撥水膜の屈折率と膜厚とをフィッティングにより算出し、気孔率を算出した。

【0053】

（光学特性）

可視光透過率及び可視光反射率は分光光度計（日立社製、330型）で測定した可視紫外吸収スペクトルから求め、ヘイズ率はヘイズメータ（スガ試験機社製、HZ-V3型）を用いて測定した。

【0054】

（水の接触角）

水の接触角は、接触角測定機（共和界面科学社製、DMS-401型）を用い、4mgの精製水を撥水膜の表面に滴下して測定した。ただし、水の接触角は、撥水膜の成膜後、常温の大気中に20日間放置した後に実施した。熱処理後の水の接触角は、熱処理後に撥水膜付きガラス板を常温の大気中で40日間放置した時点で実施した。

【0055】

（膜の表面形状）

原子間力顕微鏡（旧エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、SPA-400型）を用い、視野5μm角について表面高さプロファイルを取得し、このプロファイルに基づき、JIS B0601：2013の算術平均粗さRa、JIS B0601：2001の十点平均粗さRzJISを算出した。

【0056】

（熱処理）

撥水膜付きガラス板を、760℃に設定した電気炉内で4分加熱し、炉から取り出してセラミックウールで包んで熱割れしない冷却速度で室温まで冷却した。熱処理後にも、水の接触角等を測定した。

【0057】

（実施例1）

塩化セリウム(III)七水和物（シグマアルドリッチ社製、99.9%）0.168gを2mLの無水メタノール（シグマアルドリッチ社製）に溶解し、無色透明な塩化セリウム(III)溶液を得た。この溶液中には、塩化セリウム(III)が9.6質量%含まれている。次に、塩化セリウム(III)溶液1.75gと、プロピレンオキシド（TEC社製、≥99.0%）0.859gを混合し、原液を得た。この原液において、Ceとプロピレンオキシドのモル比は1：33.0である。原液2.609gをエタノール（関東化学社製、99.5%）2.37gで希釈し、コーティング液を得た。このコーティング液において、CeCl₃の濃度は0.075mmol/Lである。次に、コーティング液を室温で一晩攪拌し続けてエージングした。エージング中において、コーティング液は、無色透明から白濁、茶色を経て薄黄色を呈した。エージング途中のコーティング液の可視紫外吸収スペクトルの評価から、3価のセリウムイオンの少なくとも一部が4価に酸化されたことが確認された。

【0058】

高透過ガラス（日本板硝子社製、オプティホワイト（登録商標）3mm厚）を10cm角に切断し、洗浄及び乾燥させ、ガラス基板を準備した。エージング済みのコーティング液をガラス基板に塗布した。塗布はスピンコータ（ミカサ株式会社製、1H-360S型）を用い、基板回転数1000rpm、塗布後の回転保持時間10秒で行った。コーティ

10

20

30

40

50

ング液を塗布して得た湿潤膜をイソプロピルアルコールで洗浄し、さらにアセトンで洗浄した。洗浄後の湿潤膜を60℃に設定した電気乾燥機に保持し、撥水膜付きガラス板を得た。

【0059】

(実施例2)

アセトンによる洗浄に代えて、シクロヘキセンオキシド(富士フィルム社製、95%)の38%エタノール溶液による洗浄を実施したことを除いては、実施例1と同様に、撥水膜付きガラス板を得た。

【0060】

(実施例3)

実施例1の原液におけるCeとプロピレンオキシドのモル比を1:65.7としたことを除いては、実施例1と同様に、撥水膜付きガラス板を得た。

【0061】

(実施例4)

実施例1で用いたガラス基板の表面に、CeO₂ターゲットを用いたマグネトロンスパッタリングにより、CeO₂膜を成膜し、撥水膜付きガラス板を得た。

【0062】

(比較例1)

実施例1の原液におけるCeとプロピレンオキシドのモル比を1:6.7としたことを除いては、実施例1と同様に、撥水膜付きガラス板を得た。

【0063】

(比較例2)

実施例1の原液におけるCeとプロピレンオキシドのモル比を1:0としたことを除いては、すなわちプロピレンオキシドを添加しないことを除いては、実施例1と同様に、撥水膜付きガラス板を得た。

【0064】

(比較例3)

実施例1で用いたガラス基板をそのまま用いた。すなわち比較例3は撥水膜のないガラス板そのものである。なお、本比較例における水の接触角は、ガラス板の洗浄後に常温の大気中に20日間放置した後、及び前述の熱処理後に常温の大気中で40日間放置した時点で実施した。

【0065】

【表1】

	Ce:Epoxy (モル比)	膜厚 (nm)	気孔 率 (%)	接触 角 (°)	Ra (nm)	Rzjis (nm)	可視光 透過率 (%)	可視光 反射率 (%)	ヘイズ 率 (%)
実施例1	1:33	109.9	42	98.2	20.8	253.4	89.73	6.4	3.14
実施例1 熱処理後	1:33	61.4	42	85.7	5.4	135.5	86.77	9.7	2.42
実施例2	1:33		42	82.9					
実施例2 熱処理後	1:33		42	95.1	25.7	285.0			
実施例3	1:65.7			80.5					
実施例4	1:0		0	84.2	1.9	25.5		19.1	0.22
実施例4 熱処理後	1:0		0	75.4	1.8	25.0		18.7	0.25
比較例1	1:6.7			50.2				6.3	7.91
比較例2	1:0			50.2				6.3	7.91
比較例3	0	0	—	15	—				
比較例3 熱処理後	0	0	—	20	—				

【0066】

実施例4からはピンク色の干渉色が観察されたが、その他の実施例からは撥水膜による

干渉色は観察されなかった。実施例 1 では、成膜直後の水の接触角は 75° を下回っていたが、徐々に上昇した。これに対し、実施例 2 では、成膜直後から 75° 以上の接触角が測定された。また、各実施例において、成膜及び熱処理から 100 日経過後にも水の接触角を測定したところ、いずれの場合も測定値は 75° 以上で安定していた。なお、100 日目までの保管も常温の大気中で実施した。

【0067】

実施例 2 及び 3 においても、実施例 1 と同様、エージング中にコーティング液の吸収スペクトルの吸収端は長波長側に移動した。一方、比較例 1 及び 2 では、エージング中に、吸収端の長波長側への変化は観察されなかった。

【0068】

実施例 1 及び 2 について、熱処理後に、SEM を用いて撥水膜の表面を観察した。結果を図 1 及び 2 に示す。撥水膜の表面は、実質的に平坦であったが、その表面に存在する酸化セリウム微粒子により微小凹凸が付与されていた。実施例 2（図 2）の膜表面には、相対的に多くの酸化セリウム微粒子が存在していることが確認できる。

【0069】

X 線回折法を用いて熱処理後の酸化セリウムの結晶子サイズを測定したところ、実施例 1 について 4.85 nm 、実施例 2 について 2.10 nm であった。実施例 2 では、追加されたエポキシ基含有有機化合物（シクロヘキセンオキシド）により、結晶子の成長が阻害されたと考えられる。

10

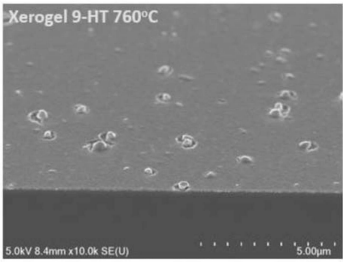
20

30

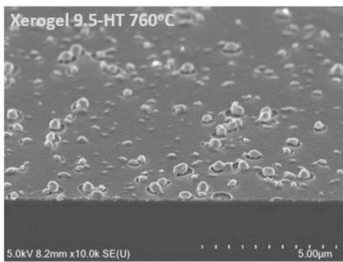
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2013-543833 (JP, A)
特表2007-532462 (JP, A)
特表2014-500163 (JP, A)
特開2019-123872 (JP, A)
特開2015-116731 (JP, A)
国際公開第2011/090035 (WO, A1)
特開2008-119924 (JP, A)
国際公開第2010/007956 (WO, A1)
特開2019-151538 (JP, A)
特開2016-183099 (JP, A)
特開平08-104543 (JP, A)
特開平01-301517 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C03C 15/00-23/00
B32B 1/00-43/00
C09D 1/00-10/00
C09K 3/18