202313864

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202313864 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111121670 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 06 月 10 日

(51)Int. Cl.： *C09D5/16 (2006.01)* *C09D129/14 (2006.01)*
C09D183/12 (2006.01) *C09D7/63 (2018.01)*
C03C17/32 (2006.01) *C09K3/18 (2006.01)*
G02B1/18 (2015.01) *G02B27/00 (2006.01)*

(30)優先權：2021/06/11 日本 2021-098342

(71)申請人：日商日本板硝子股份有限公司 (日本) NIPPON SHEET GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：大家和晃 OYA, KAZUAKI (JP) ；林清美 HAYASHI, KIYOMI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 25 頁

(54)名稱

附防霧膜之玻璃物品及防霧膜形成用塗布液

(57)摘要

本發明提供一種附防霧膜之玻璃物品，其具備玻璃基材、及其表面上之防霧膜，防霧膜包含選自由矽烷偶合劑及源自矽烷偶合劑之交聯結構所組成之群中之至少 1 種、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數 2 ～ 8 之二醇。

無

指定代表圖：

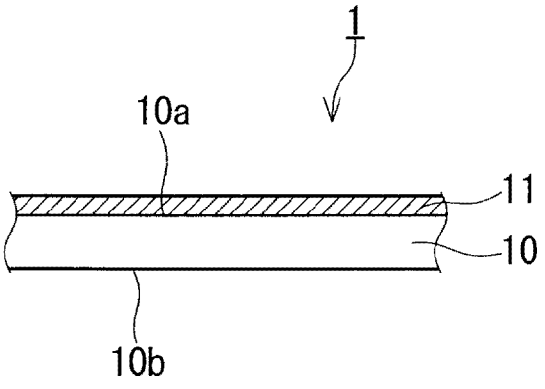


圖1

符號簡單說明：

1:附防霧膜之玻璃物品

10:玻璃基材

10a:主面

10b:主面

11:防霧膜

【發明摘要】

【中文發明名稱】　附防霧膜之玻璃物品及防霧膜形成用塗布液

【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明提供一種附防霧膜之玻璃物品，其具備玻璃基材、及其表面上之防霧膜，防霧膜包含選自由矽烷偶合劑及源自矽烷偶合劑之交聯結構所組成之群中之至少1種、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。

【英文】

無

【指定代表圖】　圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:附防霧膜之玻璃物品

10:玻璃基材

10a:主面

10b:主面

11:防霧膜

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　附防霧膜之玻璃物品及防霧膜形成用塗布液

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種附防霧膜之玻璃物品及防霧膜形成用塗布液。

【先前技術】

【0002】　要求玻璃基材具有各種特性。作為玻璃基材所要求之特性，例如有防霧性。為了獲得具有防霧性之玻璃基材，研究一種在玻璃基材之表面形成防霧膜之技術。

【0003】　例如，於專利文獻1中記載有一種配置有適於防止水蒸氣在光路空間內凝結之吸水性材料之擋風玻璃。關於該擋風玻璃，例如記載了配置於玻璃之吸水性膜在高濕度域之吸水特性優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】　專利文獻1：國際公開第2018/110465號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】　根據使用玻璃基材之場所、環境等條件，玻璃基材所要求之防霧性大有不同。因此，本發明之目的在於：提供一種新穎之附防霧膜之玻璃物品。

[解決問題之技術手段]

【0006】　以下，於本說明書中，省略QR碼為註冊商標之記載。

【0007】 本發明提供一種附防霧膜之玻璃物品，

其具備玻璃基材、及上述玻璃基材之表面上之防霧膜，且

於下述試驗中，可讀取具有40 mm見方尺寸之QR碼之資訊，該試驗為：將上述附防霧膜之玻璃物品浸漬於25℃之水中24小時，自上述水中取出，並將上述防霧膜暴露在距離上述防霧膜鉛直方向下方60 mm處配置之90℃～100℃之水所產生的水蒸氣中30秒，使用攝影機，自與形成有上述防霧膜之側相反之側讀取QR碼之資訊，該QR碼之資訊係配置在距離上述防霧膜上述方向下方110 mm處，並且，判定能否進行讀取。

此處，上述QR碼係依據日本工業標準（JIS）X 0510：2018，按照21×21模組之符號尺寸及H等級之錯誤訂正規格，將作為上述資訊之字串「Rank：B」進行編碼所得之二維碼。

【0008】 另一態樣中，本發明提供一種附防霧膜之玻璃物品，

其具備玻璃基材、及上述玻璃基材之表面上之防霧膜，

上述防霧膜包含吸水性聚合物，

當實施下述試驗時，於暴露在下述水蒸氣中之上述防霧膜之上述表面形成有透明之連續膜，該試驗為：將上述附防霧膜之玻璃物品浸漬於25℃之水中24小時，自上述水中取出，並將上述防霧膜暴露在距離上述防霧膜鉛直方向下方60 mm處配置之90℃～100℃之水所產生之水蒸氣中30秒。

【0009】 又，另一態樣中，本發明提供一種附防霧膜之玻璃物品，

其具備玻璃基材、及上述玻璃基材之表面上之防霧膜，

上述防霧膜包含選自由矽烷偶合劑及源自矽烷偶合劑之交聯結構所組成之群中之至少1種、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。

【0010】 進而，另一態樣中，本發明提供一種防霧膜形成用塗布液，

其包含矽烷偶合劑、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。

[發明之效果]

【0011】 根據本發明，提供一種新穎之附防霧膜之玻璃物品。

【圖式簡單說明】

【0012】

[圖1]係表示本實施方式之附防霧膜之玻璃物品之一例的剖視圖。

[圖2]係表示本實施方式之附防霧膜之玻璃物品之另一例的剖視圖。

[圖3A]係用於說明高溫水蒸氣評價之概要之示意圖。

[圖3B]係用於說明高溫水蒸氣評價之概要之另一示意圖。

[圖4A]係高溫水蒸氣評價中所使用之QR碼之一例（尺寸10 mm×10 mm，紀錄資訊「Rank：SSS」）。

[圖4B]係高溫水蒸氣評價中所使用之QR碼之一例（尺寸15 mm×15 mm，紀錄資訊「Rank：SS」）。

[圖4C]係高溫水蒸氣評價中所使用之QR碼之一例（尺寸20 mm×20 mm，紀錄資訊「Rank：S」）。

[圖4D]係高溫水蒸氣評價中所使用之QR碼之一例（尺寸30 mm×30 mm，紀錄資訊「Rank：A」）。

[圖4E]係高溫水蒸氣評價中所使用之QR碼之一例（尺寸40 mm×40 mm，紀錄資訊「Rank：B」）。

【實施方式】

【0013】 以下，適當地參照圖式，並同時說明本發明之實施方式，但本發明並不限於以下實施方式。於本說明書中，「主成分」意指含有率最高之成分。又，關於板狀物品，「主面」意指隔著被稱為厚度之特定間隔而相互面向相反側

之2個面。

【0014】 如專利文獻1所揭示，大多數情況下，於防霧膜中摻合有吸水性聚合物。隨著吸水性聚合物之含量變多，可期待膜之防霧性提高。另一方面，隨著吸水性聚合物之含量變多，膜之耐磨性通常降低。因此，如專利文獻1所揭示，大多數情況下，於防霧膜中添加有補償耐磨性降低之無機成分，典型而言為膠體二氧化矽（silica）等二氧化矽成分。相對於此，儘管未要求防霧膜具有較高水準之耐磨性，但亦存在要求防霧膜具有其他特性之情形。例如，存在以下情形：即便於防霧膜長時間暴露在嚴峻之環境中之情形時，亦要求防霧膜可維持防霧性。本實施方式之附防霧膜之玻璃物品係基於上述觀點考慮進一步研究所得者，例如，防霧膜即便暴露在嚴峻之環境中，亦能夠以較高水準發揮使光穿透而不散射之功能。

【0015】 圖1係表示本實施方式之附防霧膜之玻璃物品之剖視圖。附防霧膜之玻璃物品1具備板狀之玻璃基材10即玻璃基板、及形成於玻璃基材10之表面之防霧膜11。防霧膜11形成於玻璃基材10之表面之至少一部分，例如形成於玻璃基材10之主面。防霧膜11可形成於板狀之玻璃基材10之兩個主面10a、10b，亦可如圖1所示，僅形成於一個主面10a。

【0016】 [玻璃基材]

關於玻璃基材10，其形狀及材料並無特別限制。玻璃基材10例如為玻璃板。

【0017】 構成玻璃板之玻璃組成物可為被稱為鈉鈣玻璃、鋁矽酸玻璃、硼矽酸玻璃、無鹼玻璃，進而，可為被稱為C玻璃、E玻璃等之多成分玻璃，並無特別限制。多成分玻璃包含SiO_2作為主成分，進而包含除SiO_2以外之成分例如選自由B_2O_3、Al_2O_3、MgO、CaO、Li_2O、Na_2O、及K_2O所組成之群中之至少1種氧化物。其中，玻璃板亦可由二氧化矽玻璃構成。

【0018】 玻璃板可為浮法玻璃。浮法玻璃係藉由所謂浮製玻璃法進行成

形。關於浮法玻璃，由於在浮槽內，一個主面與熔融錫相接而成形，故而錫擴散至該主面。因此，浮法玻璃具有錫擴散至被稱為底面之一個主面之表面層，該表面層不存在於被稱為頂面之另一個主面。就另一觀點而言，於浮法玻璃中，一個主面中之錫濃度高於另一個主面中之錫濃度。其中，玻璃板亦可藉由除浮製玻璃法以外之製法而成形，例如溢流下拉法。

【0019】 於將浮法玻璃設為玻璃基材之情形時，防霧膜較為理想為形成於浮法玻璃之底面。因此，於圖1中，於玻璃基材10為浮法玻璃之情形時，主面10a可為頂面，但較佳為底面。由於底面之羥基多於頂面之羥基，故而底面適合作為供形成耐水性優異之防霧膜之面。

【0020】 玻璃板之厚度例如為0.5～7.0 mm，亦可為0.5～5.0 mm。於應重視耐衝擊性之情形時，作為非強化玻璃之玻璃板之厚度較佳為3.5 mm以上。其中，於強化玻璃之情形時，若厚度為1.8 mm以上，則玻璃板可具有充分之耐衝擊性。強化玻璃可為風冷強化玻璃，亦可為化學強化玻璃。

【0021】 如圖1所示，玻璃基材10可為其主面為平面之平板狀。但玻璃基材之主面亦可為曲面。例如，玻璃基材可為對平板狀之玻璃基板進行彎曲加工所得者。玻璃基材亦可為不經由平板狀之玻璃基板而直接由熔融之材料成形之具有曲面之成形體。將此種成形體之例示於圖2。

【0022】 圖2所示之玻璃基材20之主面均為曲面，一個主面20a為凹面，另一個主面20b為凸面。於作為凹面之主面20a之表面形成有防霧膜21。亦可於為凸面之主面20b之表面形成有防霧膜。

【0023】 亦可於玻璃基材之主面形成基底膜。於該情形時，於玻璃基材之表面與防霧膜之間介置基底膜。基底膜並無特別限定，例如可為防止鹼金屬自玻璃溶出之阻隔膜。阻隔膜例如可由二氧化矽膜構成。

【0024】 於僅於玻璃基材之一個主面形成防霧膜之情形時，亦可於另一個

主面形成除防霧膜以外之膜。作為此種膜，可例示：抗反射膜、撥水膜、親水膜、著色膜等。

【0025】 [防霧膜]

防霧膜11及21之膜厚為0.1～10 μm，較佳為0.5～5.0 μm，尤佳為0.8～2.0 μm，但並不限定於特定值。

【0026】 防霧膜11及21例如包含矽烷偶合劑及/或源自矽烷偶合劑之交聯結構、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。以下，對各成分進行說明。

【0027】 （吸水性聚合物）

作為吸水性聚合物，可例示：選自由胺酯（urethane）樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、及聚乙烯醇樹脂所組成之群中之至少1種。作為胺酯樹脂，可例舉：由聚異氰酸酯及多元醇所構成之聚酸酯樹脂。作為多元醇，可例舉：丙烯酸多元醇及聚氧伸烷基系多元醇。作為環氧系樹脂，可例舉：環氧丙醚系環氧樹脂、環氧丙酯系環氧樹脂、環氧丙胺系環氧樹脂、環式脂肪族環氧樹脂。較佳之環氧樹脂為環式脂肪族環氧樹脂。以下，對作為較佳之吸水性聚合物之聚乙烯縮醛樹脂（以下，簡稱為「聚乙烯縮醛」）進行說明。

【0028】 聚乙烯縮醛可藉由使聚乙烯醇與醛發生縮合反應進行縮醛化而獲得。聚乙烯醇之縮醛化可使用以下等公知方法實施：於酸觸媒之存在下使用水介質之沉澱法、使用醇等溶劑之溶解法。縮醛化亦可與聚乙酸乙烯酯之皂化並行實施。縮醛化度較佳為2～40莫耳%，進而較佳為3～30莫耳%，尤佳為5～20莫耳%，視情形為5～15莫耳%。縮醛化度例如可基於^{13}C核磁共振譜法進行測定。縮醛化度處於上述範圍之聚乙烯縮醛適於形成吸水性及耐水性良好之防霧膜。

【0029】 聚乙烯醇之平均聚合度較佳為200～4500，進而較佳為500～4500。儘管較高之平均聚合度有利於形成吸水性及耐水性良好之防霧膜，但若平

均聚合度過高，則存在溶液之黏度變得過高，而阻礙膜之形成之情形。聚乙烯醇之皂化度較佳為75～99.8莫耳%。

【0030】 作為與聚乙烯醇發生縮合反應之醛，可例舉：甲醛、乙醛、丁醛、己基甲醛、辛基甲醛、癸基甲醛等脂肪族醛。又，可例舉：苯甲醛；2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、其他烷基取代苯甲醛；氯苯甲醛、其他鹵素原子取代苯甲醛；氫原子被羥基、烷氧基、胺基、氰基等除烷基以外之官能基取代而成之取代苯甲醛；萘醛、蒽醛等縮合芳香環醛等芳香族醛。就低縮醛化度，且形成耐水性優異之吸水性膜之方面而言，疏水性較強之芳香族醛較為有利。就大量殘留羥基，並同時形成吸水性較高之膜之方面而言，芳香族醛之使用亦較為有利。聚乙烯縮醛較佳為包含源自芳香族醛之縮醛結構，尤其是源自苯甲醛之縮醛結構。

【0031】 防霧膜中之吸水性聚合物之含有率例如為45～95質量%，較佳為55～85質量%，進而較佳為65～80質量%。吸水性聚合物可為防霧膜之主成分。

【0032】 （聚醚改質矽氧烷）

聚醚改質矽氧烷係具有聚醚鏈之化合物，上述化合物係以選自鍵結於矽氧烷之主鏈之末端之分子鏈、及作為矽氧烷之主鏈之側鏈所鍵結之分子鏈之至少1種形式具有聚醚鏈。矽氧烷係具有矽氧烷鍵（Si-O-Si）作為骨架之化合物。聚醚鏈之構成單元並無特別限定，例如為環氧乙烷、環氧丙烷。聚醚鏈可僅包含1種作為構成單元，亦可包含2種以上作為構成單元。

【0033】 聚醚改質矽氧烷可為聚醚改質聚矽氧。聚矽氧係將矽氧烷鍵（Si-O-Si）作為骨架之聚合物。聚醚改質聚矽氧之例為BYK-Chemie公司製造之BYK-345、BYK-347、BYK-349、及邁圖公司製造之TSF-4440。

【0034】 防霧膜中之聚醚改質矽氧烷之含有率例如為2～30質量%，較佳為5～25質量%，進而較佳為8～20質量%。

【0035】 （二醇）

碳數2～8之二醇，換言之具有2～8個碳原子之二醇例如可包含選自由乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、戊二醇、及己二醇所組成之群中之至少1種。二醇可為碳數2～6之二醇。作為較佳之二醇，可例示：選自由丁二醇、丙二醇、及二丙二醇所組成之群中之至少1種。防霧膜中作為尤佳之二醇，亦可包含丙二醇及/或二丙二醇。

【0036】 防霧膜中之碳數2～8之二醇之含有率例如為0.01～30質量%，較佳為0.05～20質量%，進而較佳為0.1～10質量%。

【0037】 （矽烷偶合劑及源自其之交聯結構）

作為矽烷偶合劑，可例示以下式（I）所表示之具有水解性基之矽化合物。式（I）所表示之具有水解性基之矽化合物可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0038】 $R\text{-}L\text{-}SiY_{3-n}X_n$ （I）

【0039】 於式（I）中，n表示1～3之整數。

【0040】 X為水解性基或鹵素原子。作為水解性基，例如可例舉：選自烷氧基、乙醯氧基、烯氧基及胺基之至少1種。作為較佳之烷氧基，可例示：碳數1～4之烷氧基（甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基）。作為較佳之鹵素原子，可例示氯。

【0041】 Y為碳數1～3之烷基。較佳之烷基為甲基及乙基。

【0042】 L為烴基。烴基較佳為伸烷基。烴基之碳數例如為1～10，較佳為1～6，更佳為1～3。烴基之較佳之例為亞甲基、伸乙基、正伸丙基、異伸丙基、伸乙烯基、及伸丙烯基。

【0043】 R為取代基、或可具有取代基之烴基。該烴基之碳數例如為4～12，但亦可為3以下，並無特別限制。取代基可為反應性官能基。反應性官能基例如為選自由環氧基、胺基、巰基、異氰酸基、丙烯醯基、及甲基丙烯醯基所組

成之群中之至少1種，較佳為選自由環氧基及胺基所組成之群中之至少1種。環氧基可作為環氧丙醚基之一部分而被包含。有時將具有環氧基之矽烷偶合劑記載為「環氧矽烷」。胺基可為一級胺基、二級胺基、三級胺基之任一種，較佳為一級胺基及二級胺基。有時將具有胺基之矽烷偶合劑記載為「胺基矽烷」。

【0044】 式（I）中之X為烷氧基之化合物被稱為矽烷氧化物（silicon alkoxide）。於式（I）中，較佳為n為2或3。即，矽烷偶合劑較佳為式（I）中R-L-SiY_1X_2所表示之具有反應性官能基之2官能矽烷氧化物或式（I）中R-L-SiX_3所表示之具有反應性官能基之3官能矽烷氧化物。

【0045】 具有反應性官能基之2官能矽烷氧化物之較佳之具體例為環氧丙氧基烷基烷基二烷氧基矽烷及胺基烷基烷基二烷氧基矽烷。環氧丙氧基烷基烷基二烷氧基矽烷之例為3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷及3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷。胺基烷基烷基二烷氧基矽烷之例為N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷及N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基乙基二乙氧基矽烷。

【0046】 具有反應性官能基之3官能矽烷氧化物之較佳之具體例為環氧丙氧基烷基三烷氧基矽烷及胺基烷基三烷氧基矽烷。環氧丙氧基烷基三烷氧基矽烷之例為2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷（GPTMS）、及3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷。胺基烷基三烷氧基矽烷之例為3-胺基丙基三甲氧基矽烷（APTMS）、3-胺基丙基三乙氧基矽烷（APTES）、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、3-(N-苯基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷之鹽酸鹽、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、及N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷。

【0047】 於本實施方式中，作為矽烷偶合劑，可僅使用選自由具有反應性官能基之2官能矽烷氧化物及具有反應性官能基之3官能矽烷氧化物所組成之群中之至少1種，亦可使用複數種。作為矽烷偶合劑，可較佳使用具有反應性官能

基之3官能矽烷氧化物。作為具有反應性官能基之3官能矽烷氧化物，可僅使用選自由環氧丙氧基烷基三烷氧基矽烷及胺基烷基三烷氧基矽烷所組成之群中之至少1種，亦可使用複數種。作為具有反應性官能基之3官能矽烷氧化物，可較佳使用：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷（GPTMS）及3-胺基丙基三乙氧基矽烷（APTES）。

【0048】 關於矽烷偶合劑，於防霧膜中，至少其一部分與其他成分反應，形成交聯結構。作為其他成分，可例舉：吸水性聚合物等有機成分、基材表面之羥基。

【0049】 尤佳之矽烷偶合劑之組合係含環氧基之矽烷偶合劑（環氧矽烷）與含胺基之矽烷偶合劑（胺基矽烷）之併用。關於環氧矽烷及胺基矽烷，以質量比計，例如能夠以1：3～3：1，特別是1：2～2：1之範圍添加環氧矽烷及胺基矽烷。

【0050】 防霧膜中之矽烷偶合劑之含有率例如為2～35質量%，較佳為5～30質量%，進而較佳為8～25質量%。

【0051】 （其他成分）

防霧膜除了包含上述成分以外，還可適當包含紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、調平劑（表面調整劑）、光穩定劑等。但該等成分較理想為以防霧膜之20質量%以下，進而10質量%以下，特別是5質量%以下之範圍添加。於防霧膜中，可包含膠體二氧化矽及其他二氧化矽微粒子，亦可不含膠體二氧化矽及其他二氧化矽微粒子。防霧膜中之二氧化矽微粒子之含有率例如可為10～60質量%，但亦可被限制在未達5質量%，進而未達3質量%，特別是未達1質量%。包含二氧化矽微粒子之氧化物微粒子之含有率亦可為上述二氧化矽微粒子之程度。防霧膜可包含以二氧化矽微粒子為代表之氧化物微粒子，亦可不含以二氧化矽微粒子為代表之氧化物微粒子。但於防霧膜不含二氧化矽微粒子之情形時，防霧膜亦可包

含聚醚改質矽氧烷、矽烷偶合劑等中所包含之矽氧烷成分。

【0052】 [附防霧膜之玻璃物品之特性]

本實施方式之防霧膜即便於對防霧膜而言較為嚴峻之環境，例如與水接觸之狀態放置長時間後，亦能夠以較高水準發揮使穿透光穿透而不散射之功能。為了發揮該功能，防霧膜較理想為具有透明性及吸水性、以及耐水性，進而具有親水性。耐水性並不充分之防霧膜存在當與水分長時間接觸時其成分溶出之情形。又，關於防霧膜，當自身之吸水達到飽和狀態時，若防霧膜之親水性足以將剩餘之水在其表面保持為連續膜，則可使穿透光穿透而不過度散射。

【0053】 （透明性/穿透光之非擴散性）

本實施方式之附防霧膜之玻璃物品可使穿透光穿透而不過度散射。具體而言，附防霧膜之玻璃物品例如可具有5%以下，進而3%以下，特別是1%以下，視情形0.4%以下之霧度率（haze rate）。霧度率規定於JIS K 7136：2018。

【0054】 （耐水性/親水性）

根據本實施方式之附防霧膜之玻璃物品，可兼具耐水性及親水性。該等特性可藉由在實施例之欄中描述詳情的被稱為高溫水蒸氣評價之方法進行評價。於該方法中，於將防霧膜朝向鉛直方向下方之狀態向防霧膜供給高溫且過量之水蒸氣。當與該水蒸氣接觸時，於親水性且耐水性優異之防霧膜之表面，在直接暴露在水蒸氣中之部分形成有水之透明連續膜。是否為「透明之連續膜」可藉由以下方式進行判斷，即，確保有作為膜之連續性而並非水滴，且目測確認該膜未變白濁。膜之白濁可能因耐水性不足所導致之膜變白、或防霧性不足所導致之膜表面之冷凝而產生。於親水性不足之膜之表面中，水以水滴之形式分散並附著，並未保持為連續膜。耐水性不足之膜亦有時因與高溫水蒸氣接觸而可觀察到膜變白，發生膜之成分之溶出或膜之缺損。一般而言，表面之親水性可藉由水之接觸角來進行評價。然而，於該評價法中，由於僅有極少量之水滴被滴下至膜，故而

無法充分再現嚴峻之環境。再者，透明之連續膜可被覆暴露在水蒸氣中之防霧膜之表面之80%以上，進而可被覆90%以上。

【0055】 為了更詳細或更進一步性地評價膜，可實施使用QR碼之資訊讀取評價。該評價法之詳情亦於以下之實施例之欄中進行描述。於該評價法中，本實施方式之附防霧膜之玻璃物品即便於室溫之水中浸漬24小時後，亦可能發揮良好之親水性至以下程度，即，較佳為能夠讀取具有30 mm見方尺寸之QR碼「A」，更佳為能夠讀取具有20 mm見方尺寸之QR碼「S」，進而較佳為能夠讀取具有15 mm見方尺寸之QR碼「SS」，尤佳為能夠讀取具有10 mm見方尺寸之QR碼「SSS」。

【0056】 本實施方式之防霧膜形成用塗布液包含矽烷偶合劑、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。各成分例如可使用上述化合物。防霧膜形成用塗布液中之各成分之含有率能夠以防霧膜中之各成分之含有率成為上述範圍之方式進行適當調節。又，防霧膜形成用塗布液中亦可包含其他成分。其他成分之例為水及醇。

【0057】 [防霧膜之成膜]

防霧膜可藉由以下方式成膜，即，將用於形成防霧膜之塗布液（防霧膜形成用塗布液）塗布於玻璃基材之表面，對藉由塗布液形成有塗膜之玻璃基材進行加熱。塗布液之製備中所使用之溶劑、塗布液之塗布方法可使用先前公知之材料及方法。塗布方法之例為旋轉塗布法、輥塗法、噴塗法、浸塗法、淋塗法、網版印刷法、及毛刷塗裝法。塗膜亦可於加熱之前適當乾燥。

【0058】 形成有塗膜之玻璃基材之加熱溫度並無特別限定，例如為100～180℃，加熱時間例如為5.0分鐘～1.0小時。

[實施例]

【0059】 以下，藉由實施例，進一步詳細地說明本發明。首先，對由各實施例或比較例所獲得之附防霧膜之玻璃物品之評價方法進行說明。

【0060】 （水浸漬試驗）

將附防霧膜之玻璃物品浸漬於保持室溫（約25℃）之純水之塑膠製容器中，於該狀態保持24小時。其後，取出附防霧膜之玻璃物品，靠在支架進行乾燥。對於乾燥後之樣品，實施以下之外觀評價及高溫水蒸氣評價。

【0061】 ・外觀評價

用肉眼評價膜面之狀態是否屬於下述任一種。

G：與試驗前相比並無變化。

F：觀察到若干變白。

NG：觀察到變白。

Y：觀察到膜之溶出。

【0062】 ・使用高溫水蒸氣之防霧性評價（高溫水蒸氣評價）

如圖3A所示，於內部保持有沸騰之水70之不鏽鋼製保溫杯80之上方，以形成有防霧膜11之面朝向保溫杯80側之方式水平保持附防霧膜之玻璃物品1。在供給水蒸氣之期間，將水70之溫度維持在90～100℃。防霧膜11與水面之間之距離D_1為60 mm。再者，保溫杯80之內部空間係開口部之直徑為64 mm之圓柱狀，水70之體積約為130 cc。將附防霧膜之玻璃物品1於保溫杯80上保持30秒，向防霧膜11供給高溫之水蒸氣。其後，如圖3B所示，撤去保溫杯80，取代其而配置印刷有特定QR碼90之襯紙95。防霧膜11與襯紙95之間之距離D_2為110 mm。於該狀態，介隔附防霧膜之玻璃物品1，自其上方藉由攝影機100攝影QR碼90，確認能否讀取QR碼90所具有之資訊。玻璃基材10與攝影機100之透鏡101之間之距離D_3為80 mm。自撤去保溫杯80，即停止供給高溫水蒸氣起至攝影QR碼為止，在30秒以內實施。

【0063】 作為QR碼，使用圖4A至圖4E所示之5種，特定出能夠讀取資訊之最小QR碼，將該QR碼作為評價結果。所使用之QR碼之大小及其所具有之資訊

如下所示。例如，於能夠讀取QR碼SSS之情形時，顯示字元資訊「Rank：SSS」。

QR碼「SSS」：10 mm×10 mm，資訊「Rank：SSS」（圖4A）

QR碼「SS」：15 mm×15 mm，資訊「Rank：SS」（圖4B）

QR碼「S」：20 mm×20 mm，資訊「Rank：S」（圖4C）

QR碼「A」：30 mm×30 mm，資訊「Rank：A」（圖4D）

QR碼「B」：40 mm×40 mm，資訊「Rank：B」（圖4E）

【0064】 將所有QR碼均無法讀取之情形評價為「X」，將因與高溫水蒸氣接觸而使膜溶出或剝離之情形評價為「Y」。

【0065】 圖4A所記載之QR碼「SSS」係依據JIS X 0510：2018，按照25×25模組之符號尺寸及H等級之錯誤訂正規格，將作為資訊之上述字串進行編碼。圖4B～4E所記載之QR碼「SS」～QR碼「B」係依據JIS X 0510：2018，按照21×21模組之符號尺寸及H等級之錯誤訂正規格，將作為資訊之上述各字串進行編碼。再者，各字串由半形字元（1位元組碼）構成而並非由全形字元構成。

【0066】 攝影機使用索尼公司製造之智慧型手機「Xperia XZ2」（型號名稱：SO-03K，OS：Android（註冊商標）（ver.10））。QR碼之讀取使用LINE（註冊商標）應用軟體（ver.11.7.2）之QR碼讀取功能。

【0067】 （實施例1）

（塗布液之製備）

將含聚乙烯縮醛樹脂之溶液（積水化學工業公司製造之「S-LEC KX-5」，固形物成分8質量%，縮醛化度9莫耳%，包含源自苯甲醛之縮醛結構）48.2質量%、聚醚改質矽氧烷（BYK-Chemie公司製造之「BYK-345」）0.5質量%、3-胺基丙基三乙氧基矽烷（APTES，Shin-Etsu Silicone公司製造之「KBE-903」）1.0質量%、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷（GPTMS，Shin-Etsu Silicone公司製造之「KBM-403」）0.7質量%、丙二醇20.0質量%、純化水18.5質量%、醇溶劑（大伸化學公司

製造之「Neo ethanol P-7」）11.0質量%、鹽酸0.1質量%、調平劑（Shin-Etsu Silicone公司製造之「KP-341」）0.01質量%投入至玻璃製容器中進行攪拌，製備塗布液。

【0068】　（防霧膜之形成）

藉由旋轉塗布法（1500 rpm、10秒）將塗布液塗布於藉由鹼洗淨而預先洗淨過之浮法玻璃（尺寸：50 mm×50 mm，厚度：1.1 mm）之底面，而形成塗膜。繼而，於100℃、30分鐘之條件對形成有塗膜之浮法玻璃進行加熱，獲得附防霧膜之玻璃物品。

【0069】　（實施例2～8）

於塗布液之製備中，使用表1所記載之原料及量，除此之外，以與實施例1相同之方式獲得附防霧膜之玻璃物品。再者，於實施例2中，以環氧矽烷之減量分增加醇溶劑。於實施例3中，以聚醚改質矽氧烷之增量分減少醇溶劑。BYK-347、349、3455為BYK-Chemie公司製造之聚醚改質聚矽氧，TSF-4440為邁圖高新材料公司製造之聚醚改質聚矽氧。

【0070】　（比較例1～10）

於塗布液之製備中，使用表2所記載之原料及量，除此之外，以與實施例1相同之方式獲得附防霧膜之玻璃物品。再者，比較例10中所使用之「A-80」（Rapisol A-80）為日油公司製造之製品名。又，於比較例1～6中，以未添加之成分之量增加醇溶劑。

【0071】　將水浸漬試驗之結果示於表1及2。

【0072】 [表1]

實施例	吸水性聚合物	聚醚改質矽氧烷		二醇		矽烷偶合劑		水浸漬試驗	
						環氧矽烷	胺基矽烷	外觀	高溫水蒸氣
1	48.2	BYK-345	0.5	PG	20.0	0.7	1.0	G	SSS
2	48.2	BYK-345	0.5	PG	20.0	-	1.0	G	S
3	48.2	BYK-345	1.1	PG	20.0	0.7	1.0	G	SSS
4	48.2	BYK-347	0.5	PG	20.0	0.7	1.0	G	SS
5	48.2	BYK-349	0.5	PG	20.0	0.7	1.0	G	SSS
6	48.2	TSF-4440	0.5	PG	20.0	0.7	1.0	G	S
7	48.2	BYK-3455	0.5	DPG	20.0	0.7	1.0	G	SSS
8	48.2	BYK-3455	0.5	BG	20.0	0.7	1.0	G	SSS

・PG：丙二醇、DPG：二丙二醇、BG：1,3-丁二醇（1,3-butylene glycol）
・數字為質量%

【0073】 [表2]

比較例	吸水性聚合物	聚醚改質矽氧烷		二醇		矽烷偶合劑		水浸漬試驗	
						環氧矽烷	胺基矽烷	外觀	高溫水蒸氣
1	48.2	-	-	-	-	0.7	-	G	X
2	48.2	-	-	PG	20.0	0.7	-	G	X
3	48.2	-	-	-	-	0.7	1.0	G	X
4	48.2	BYK-345	0.5	-	-	0.7	-	G	X
5	48.2	-	-	PG	20.0	0.7	1.0	G	X
6	48.2	BYK-345	0.5	-	-	0.7	1.0	G	X
7	48.2	BYK-345	0.5	（PGME）	20.0	0.7	1.0	Y	Y
8	48.2	BYK-345	0.5	（MeOBtOH）	20.0	0.7	1.0	Y	Y
9	48.2	BYK-345	0.5	（MeOMeBtOH）	20.0	0.7	1.0	Y	Y
10	48.2	（A-80）	0.5	PG	20.0	0.7	1.0	G	X

・PG：丙二醇、PGME：聚乙二醇單甲醚、
MeOBtOH：甲氧基丁醇、
MeOMeBtOH：3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、
A-80（Rapisol A-80）：二(2-乙基已基)磺基琥珀酸鈉
・數字為質量%

【0074】 各實施例之附防霧膜之玻璃物品之水浸漬試驗後之高溫水蒸氣評價為「SSS」～「S」。各實施例之玻璃物品之防霧膜均在停止供給高溫之水蒸氣之時點，在其表面形成有均勻厚度之水之連續膜，且均未觀察到膜自身變白及由冷凝所導致之霧，確保了附防霧膜之玻璃物品之透明性。再者，於各實施例中，獲得評價「SSS」之透明之連續膜被覆「暴露在水蒸氣中之防霧膜之表面之90%以上」，更具體而言，被覆上述表面之實質上全部。相對於此，於比較例7～9中，

在水浸漬試驗後，防霧膜溶出。於比較例1～6及10中，在停止供給高溫之水蒸氣之時點，為以下狀態，即，觀察到由冷凝所導致之霧，或較大之水滴分散並附著於防霧膜之表面。因此，於該等比較例中，就連最大之QR碼亦無法讀取。

【0075】 進而，為了確認二醇對防霧膜造成之影響，對實施例1、7及8實施以下評價。將結果示於表3。

【0076】 [表3]

實施例	二醇	初始狀態		反覆防霧試驗		醇磨耗試驗	
		外觀	霧度率（%）	外觀	高溫水蒸氣	外觀	高溫水蒸氣
1	PG	G	0.03	G	SSS	G	SSS
7	DPG	G	0.11	G	SSS	G	SSS
8	BG	G	0.07	G	SSS	G	SSS

・PG：丙二醇、DPG：二丙二醇、BG：1,3-丁二醇（1,3-butylene glycol）

【0077】 （初始狀態）

於形成有防霧膜之初始狀態，以與上述相同之方式實施外觀評價，進而測定霧度率。

【0078】 （反覆防霧試驗）

於形成有防霧膜之初始狀態，以與高溫水蒸氣評價相同之方式將高溫之水蒸氣供給至防霧膜。其後，取出附防霧膜之玻璃物品，靠在支架進行乾燥。對於乾燥後之樣品，再次將高溫之水蒸氣供給至防霧膜進行乾燥，反覆進行上述操作，將高溫之水蒸氣供給至防霧膜10次。其後，以與上述相同之方式實施外觀評價及高溫水蒸氣評價。再者，於高溫水蒸氣評價中，QR碼之攝影係省略第11次水蒸氣之供給（第10次之水蒸氣供給結束後立即）進行實施。

【0079】 （醇磨耗試驗）

將以乙醇作為主成分之醇溶劑（雙葉化學藥品公司製造之「Fineeter A-10」）0.5 cc滴下至切割成25 mm寬度之不織布碎布（旭化成公司製造之「Bemcot M-3II」），使之滲入後，與附防霧膜之玻璃物品一起設置於往返磨耗試驗。於對碎布施加有400 g負載之狀態，以長度30 mm往返20次。其後，以與上述相同之方式

實施外觀評價及高溫水蒸氣評價。

[產業上之可利用性]

【0080】 本發明之附防霧膜之玻璃物品可用於：車輛及建築物之窗玻璃；建築物之立面用玻璃；住宅、住宅設備、車輛及攜帶用之鏡；透鏡、濾光器等光學構件；圖像顯示裝置之覆蓋玻璃；車輛之頭燈；電子看板等附觸控面板之液晶顯示器；VR（虛擬實境）護目鏡等所使用之頭戴式顯示器等。

【符號說明】

【0081】

1:附防霧膜之玻璃物品

2:附防霧膜之玻璃物品

10:玻璃基材

10a:主面

10b:主面

11:防霧膜

20:玻璃基材

20a:主面

20b:主面

21:防霧膜

70:水

80:保溫杯

90:QR碼

95:襯紙

100:攝影機

101:透鏡

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種附防霧膜之玻璃物品，其具備玻璃基材、及上述玻璃基材之表面上之防霧膜，

於下述試驗中，可讀取具有40 mm見方尺寸之QR碼之資訊，該試驗為：將上述附防霧膜之玻璃物品浸漬於25℃之水中24小時，自上述水中取出，並將上述防霧膜暴露在距離上述防霧膜鉛直方向下方60 mm處配置之90℃～100℃之水所產生的水蒸氣中30秒，使用攝影機，自與形成有上述防霧膜之側相反之側讀取QR碼之資訊，該QR碼之資訊係配置在距離上述防霧膜上述方向下方110 mm處，並且，判定能否進行讀取；

此處，上述QR碼係依據日本工業標準（JIS）X 0510：2018，按照21×21模組之符號尺寸及H等級之錯誤訂正規格，將作為上述資訊之字串「Rank：B」進行編碼所得之二維碼。

【請求項2】一種附防霧膜之玻璃物品，其具備玻璃基材、及上述玻璃基材之表面上之防霧膜，

上述防霧膜包含吸水性聚合物，

當實施下述試驗時，於暴露在下述水蒸氣中之上述防霧膜之上述表面形成有透明之連續膜，該試驗為：將上述附防霧膜之玻璃物品浸漬於25℃之水中24小時，自上述水中取出，並將上述防霧膜暴露在距離上述防霧膜鉛直方向下方60 mm處配置之90℃～100℃之水所產生之水蒸氣中30秒。

【請求項3】如請求項1或2之附防霧膜之玻璃物品，其中，上述防霧膜包含選自由矽烷偶合劑及源自矽烷偶合劑之交聯結構所組成之群中之至少1種、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。

【請求項4】一種附防霧膜之玻璃物品，其具備玻璃基材、及上述玻璃基材之表面上之防霧膜，

上述防霧膜包含選自由矽烷偶合劑及源自矽烷偶合劑之交聯結構所組成之群中之至少1種、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。

【請求項5】如請求項3或4之附防霧膜之玻璃物品，其中，上述二醇包含選自由乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、戊二醇、及己二醇所組成之群中之至少1種。

【請求項6】如請求項5之附防霧膜之玻璃物品，其中，上述二醇包含選自由丁二醇、丙二醇、及二丙二醇所組成之群中之至少1種。

【請求項7】如請求項3至6中任一項之附防霧膜之玻璃物品，其中，上述吸水性聚合物包含聚乙烯縮醛樹脂。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之附防霧膜之玻璃物品，其中，上述玻璃基材為浮法玻璃，上述防霧膜形成於上述浮法玻璃之底面。

【請求項9】一種防霧膜形成用塗布液，其包含矽烷偶合劑、吸水性聚合物、聚醚改質矽氧烷、及碳數2～8之二醇。

(發明圖式)

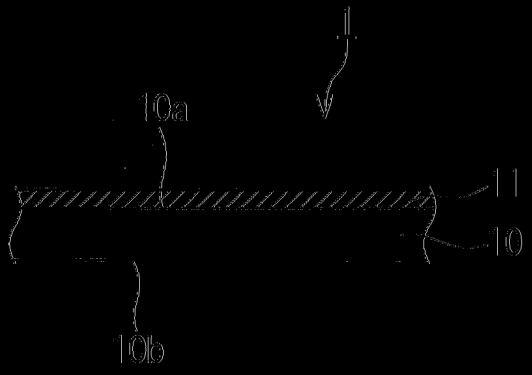


圖1

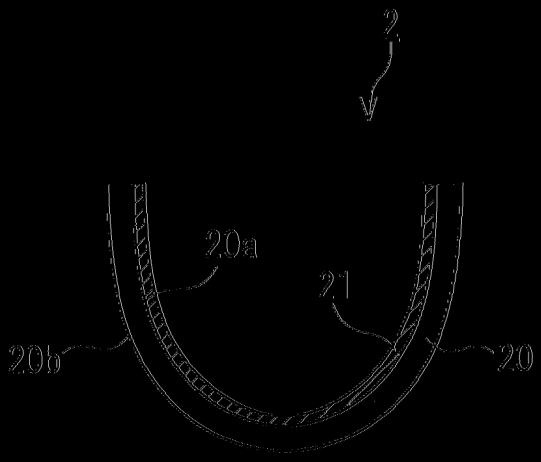


圖2

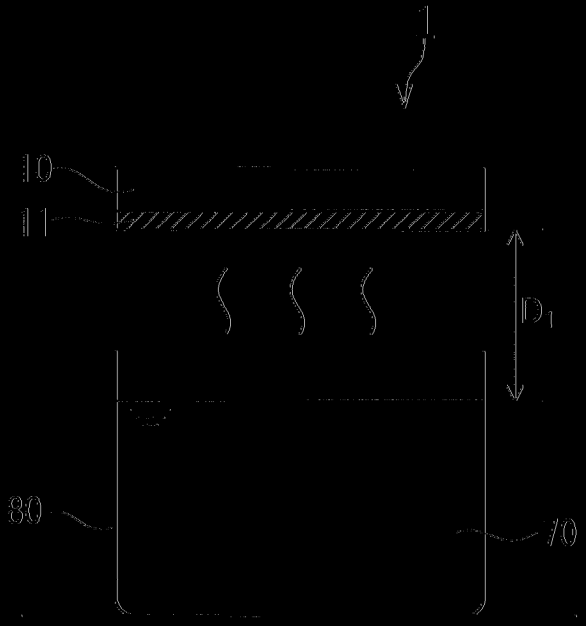


圖3A

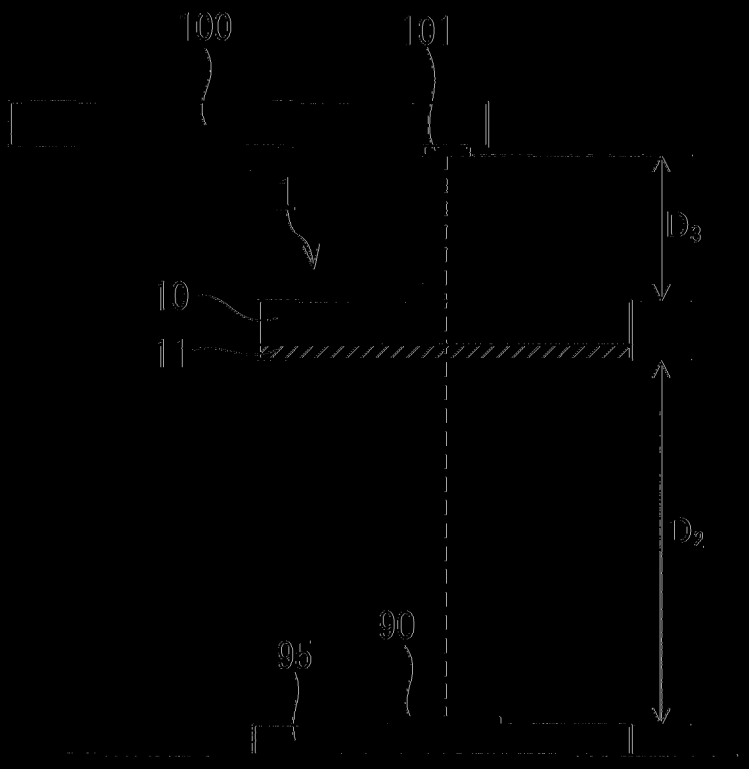


圖3B

圖4A

圖4B

圖4C

