

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6670397号
(P6670397)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年3月3日(2020.3.3)

(51) Int.Cl.

F I

C03C 17/28 (2006.01)
C03C 17/32 (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01)
B60S 1/02 (2006.01)

C O 3 C 17/28 A
 C O 3 C 17/32 C
 C O 3 C 27/12 Z
 B 6 0 S 1/02 A

請求項の数 31 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2018-556646 (P2018-556646)
 (86) (22) 出願日 平成29年12月8日(2017.12.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/044244
 (87) 国際公開番号 W02018/110465
 (87) 国際公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)
 審査請求日 平成31年1月23日(2019.1.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-240340 (P2016-240340)
 (32) 優先日 平成28年12月12日(2016.12.12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004008
 日本板硝子株式会社
 東京都港区三田三丁目5番27号
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (72) 発明者 近藤 史佳
 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 大冢 和晃
 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 神谷 和孝
 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板
 硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウインドシールド、ウインドシールド用ガラス製品及び防曇部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

車外の情報を取得するために車内へと入射する光を受ける情報取得装置の配置に適したウインドシールドであって、

ガラス板と、

前記ガラス板に対する前記情報取得装置の固定と、前記車内を前記光が通過する光路を含む光路空間と前記車内の乗車空間との間との遮光と、から選ばれる少なくとも一つの機能を担うための固定及び/又は遮光用部材と、を備え、

前記ガラス板と前記固定及び/又は遮光用部材とから選ばれる少なくとも一つの前記光路空間に接する表面に、吸水性膜が配置され、

前記吸水性膜は、撥水基と、金属酸化物成分と、吸水性樹脂と、を含み、

前記撥水基は、撥水基含有加水分解性シリコン化合物に由来し、

前記撥水基は、炭素数3～30の鎖状又は環状のアルキル基、及び水素原子の少なくとも一部をフッ素原子により置換した炭素数1～30の鎖状又は環状のアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルキル基であり、

前記金属酸化物成分は、シリコン酸化物を含み、

前記吸水性膜の膜単位面積当たりの飽和吸水量 W_s が 1 g/m^2 以上であり、

相対湿度が横軸に示され、吸着した水蒸気量が縦軸に示され、前記飽和吸水量の値が原点よりも前記縦軸の上方に位置する直交座標系において、前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線が、前記相対湿度20～90%の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件

A 1 と、

前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線において、相対湿度を 70 % から 95 % に上昇させたときの前記吸水性膜の吸水量の増加を A b H としたときに、前記吸水量の増加 A b H が前記飽和吸水量 W s の 35 % よりも大きい、との条件 B 1、とから選ばれる少なくとも一つを満たす、

ウインドシールド。

ただし、前記飽和吸水量、前記吸着等温線、及び前記吸水量の測定温度は 10 とする。

【請求項 2】

前記撥水基は、鎖状アルキル基である、請求項 1 に記載のウインドシールド。

10

【請求項 3】

前記撥水基は、直鎖アルキル基である、請求項 2 に記載のウインドシールド。

【請求項 4】

前記撥水基は、炭素数が 1 ~ 8 の鎖状アルキル基である、請求項 2 に記載のウインドシールド。

【請求項 5】

前記撥水基は、炭素数が 4 ~ 16 の鎖状アルキル基である、請求項 2 に記載のウインドシールド。

【請求項 6】

前記撥水基は、炭素数が 4 ~ 8 の鎖状アルキル基である、請求項 4 または 5 に記載のウインドシールド。

20

【請求項 7】

前記撥水基は、n - ヘキシル基である、請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 8】

前記吸水性膜が、少なくとも前記条件 A 1 を満たす、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 9】

前記吸水性膜が、

前記直交座標系において、前記吸水性膜の水蒸気の脱着等温線が、相対湿度 20 ~ 90 % の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件 A 2 をさらに満たす、請求項 8 に記載のウインドシールド。

30

【請求項 10】

前記吸水性膜が、少なくとも前記条件 B 1 を満たす、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 11】

前記吸水性膜が、

前記吸水性膜の水蒸気の脱着等温線において、相対湿度を 95 % から 70 % に低下させたときの前記吸水性膜の吸水量の減少を D e H としたときに、前記吸水量の減少 D e H が前記飽和吸水量 W s の 30 % よりも大きい、との条件 B 2 をさらに満たす、請求項 10 に記載のウインドシールド。

40

【請求項 12】

前記吸水性膜が、

前記直交座標系において、前記吸着等温線における相対湿度 85 % のときの前記吸水性膜の吸水量 A₈₅ に相当する、前記吸水性膜の水蒸気の脱着等温線上の吸水量 D A₈₅ が相対湿度 75 % 以上に位置する、との条件 C をさらに満たす、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 13】

前記吸水性膜と前記光路空間に接する前記表面との間に、前記吸水性膜を担持する第 1 表面を有する基材と、前記基材の前記第 1 表面と反対側の第 2 表面に接する粘着剤層とが

50

介在している、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 1 4】

前記吸水性膜が、少なくとも、前記固定及び／又は遮光用部材の前記光路空間に接する前記表面に配置されている、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 1 5】

前記吸水性膜が、少なくとも、前記ガラス板の前記光路空間に接する前記表面に配置されている、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 1 6】

前記吸水性膜が、前記ガラス板の前記光路空間に接する前記表面上に直接形成されている、請求項 1 5 に記載のウインドシールド。

10

【請求項 1 7】

前記吸水性膜の表面に 4 m g の水滴を滴下して測定した水の接触角が 7 0 度以上である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド。

【請求項 1 8】

ガラス板と、前記ガラス板の表面に配置された吸水性膜を備えたウインドシールド用ガラス製品であって、

前記吸水性膜は、撥水基と、金属酸化物成分と、吸水性樹脂とを含み、

前記撥水基は、撥水基含有加水分解性シリコン化合物に由来し、

前記撥水基は、炭素数 3 ~ 3 0 の鎖状又は環状のアルキル基、及び水素原子の少なくとも一部をフッ素原子により置換した炭素数 1 ~ 3 0 の鎖状又は環状のアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルキル基であり、

20

前記金属酸化物成分は、シリコン酸化物を含み、

前記吸水性膜の膜単位面積当たりの飽和吸水量 W_s が $1 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上であり、

相対湿度が横軸に示され、吸着した水蒸気量が縦軸に示され、前記飽和吸水量の値が原点よりも前記縦軸の上方に位置する直交座標系において、前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線が、前記相対湿度 2 0 ~ 9 0 % の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件 A 1 と、

前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線において、相対湿度を 7 0 % から 9 5 % に上昇させたときの前記吸水性膜の吸水量の増加を ΔW としたときに、前記吸水量の増加 ΔW が前記飽和吸水量 W_s の 3 5 % よりも大きい、との条件 B 1、とから選ばれる少なくとも一つを満たす、

30

ウインドシールド用ガラス製品、

ただし、前記飽和吸水量、前記吸着等温線、及び前記吸水量の測定温度は 1 0 とする。

【請求項 1 9】

前記撥水基は、鎖状アルキル基である、請求項 1 8 に記載のウインドシールド用ガラス製品。

【請求項 2 0】

前記撥水基は、直鎖アルキル基である、請求項 1 9 に記載のウインドシールド用ガラス製品。

40

【請求項 2 1】

前記撥水基は、炭素数が 1 ~ 8 の鎖状アルキル基である、請求項 1 9 に記載のウインドシールド用ガラス製品。

【請求項 2 2】

前記撥水基は、炭素数が 4 ~ 1 6 の鎖状アルキル基である、請求項 1 9 に記載のウインドシールド用ガラス製品。

【請求項 2 3】

前記撥水基は、炭素数が 4 ~ 8 の鎖状アルキル基である、請求項 2 1 または 2 2 に記載のウインドシールド用ガラス製品。

【請求項 2 4】

50

前記撥水基は、 n -ヘキシル基である、請求項 20 ~ 23 のいずれか 1 項に記載のウインドシールド用ガラス製品。

【請求項 25】

基材と、前記基材の第 1 表面に担持された吸水性膜と、前記第 1 表面の反対側の前記基材の第 2 表面に形成された粘着剤層と、を備えた防曇部材とであって、

前記吸水性膜は、撥水基と、金属酸化物成分と、吸水性樹脂とを含み、

前記撥水基は、撥水基含有加水分解性シリコン化合物に由来し、

前記撥水基は、炭素数 3 ~ 30 の鎖状又は環状のアルキル基、及び水素原子の少なくとも一部をフッ素原子により置換した炭素数 1 ~ 30 の鎖状又は環状のアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルキル基であり、

前記金属酸化物成分は、シリコン酸化物を含み、

前記吸水性膜の膜単位面積当たりの飽和吸水量 W_s が 1 g/m^2 以上であり、

相対湿度が横軸に示され、吸着した水蒸気量が縦軸に示され、前記飽和吸水量の値が原点よりも前記縦軸の上方に位置する直交座標系において、前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線が、前記相対湿度 20 ~ 90 % の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件 A1 と、

前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線において、相対湿度を 70 % から 95 % に上昇させたときの前記吸水性膜の吸水量の増加を ΔW としたときに、前記吸水量の増加 ΔW が前記飽和吸水量 W_s の 35 % よりも大きい、との条件 B1、とから選ばれる少なくとも一つを満たす、

防曇部材。

ただし、前記飽和吸水量、前記吸着等温線、及び前記吸水量の測定温度は 10 °C とする。

【請求項 26】

前記撥水基は、鎖状アルキル基である、請求項 25 に記載の防曇部材。

【請求項 27】

前記撥水基は、直鎖アルキル基である、請求項 26 に記載の防曇部材。

【請求項 28】

前記撥水基は、炭素数が 1 ~ 8 の鎖状アルキル基である、請求項 26 に記載の防曇部材。

【請求項 29】

前記撥水基は、炭素数が 4 ~ 16 の鎖状アルキル基である、請求項 26 に記載の防曇部材。

【請求項 30】

前記撥水基は、炭素数が 4 ~ 8 の鎖状アルキル基である、請求項 28 または 29 に記載の防曇部材。

【請求項 31】

前記撥水基は、 n -ヘキシル基である、請求項 27 ~ 30 のいずれか 1 項に記載の防曇部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、車両の車内へと入射する光を受けて車外の情報を取得する情報取得装置と共に使用することに適したウインドシールドとこれに適したガラス製品に関する。また、本発明は、吸水性膜を備えた防曇部材に関する。

【背景技術】

【0002】

前方車両との距離等を感知し、異常接近時には自動的にブレーキを作動させる車両衝突回避システムが普及しつつある。このシステムは、前方車両との距離、歩行者の存在等の情報を、カメラ、赤外線レーザを用いるレーダ等の情報取得装置を用いて取得している。

レインセンサ、ライトセンサ、光ビーコンの車載装置等、受光によって車外の情報を取得する情報取得装置も使用されている。また、自動運転システムにおいては、情報取得装置がさらに多くの情報を車外から取得する役割を担っている。通常、カメラ等の情報取得装置は、ウインドシールドを構成するガラス板の車内側表面に近接して配置され、装置の種類によっては光を前方に向けて照射しながら、ガラス板を透過して入射する車外からの光を受光し、情報を取得する。

【 0 0 0 3 】

情報取得装置の配置に適したウインドシールドも各種提案されている。例えば特許文献 1 には、ウインドシールドを構成するガラス板として、シェードバンド着色域内に透光域を設けた合わせガラスが開示されている。特許文献 2 には、車外からの視界を遮るためにガラス板に形成される不透視膜（マスク層）に開口を設け、この開口内を透過する光により情報取得装置が車外の情報を取得する態様が開示されている。

10

【 0 0 0 4 】

情報取得装置により取得される情報の精度は、ウインドシールドを構成するガラス板の曇りに伴う光の直進性の低下により損なわれることがある。ガラス板を透過して情報取得装置へと入射する光が辿る光路を含む車両内の空間（以下「光路空間」と呼ぶ）は、情報取得装置の固定や遮光のための部材により、運転者を含む乗員のために確保されている車両内の空間（以下「乗車空間」と呼ぶ）と隔てられている。情報の精度を低下させるガラス板の曇りは、光路空間内の水蒸気がガラス板の車内側表面に凝結することにより発生する。

20

【 0 0 0 5 】

特許文献 3 には、光路空間内に乾燥剤を配置することが開示されている。特許文献 3 には、乾燥剤として、シリカゲル、活性炭等が例示されている。また、特許文献 3 のウインドシールドの光路空間に接す表面には、親水性シラン等の親水性コーティングが形成されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 9 6 3 3 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 6 - 8 8 4 9 3 号公報

【 特許文献 3 】 特表 2 0 1 3 - 5 0 0 9 0 0 号公報

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

特許文献 3 に開示されているシリカゲル等の乾燥剤は、粒状体であることから容器に入れて配置する必要があり、狭い光路空間内に固定するには適していない。また、これらの乾燥剤は、汎用の吸水性材料であるが、その名称のとおり、乾燥、すなわち相対湿度を低中湿度域に制御することを主たる目的とするものである。これに対し、上述したガラス板の曇りは、光路空間がより高湿度の状態にあるときに生じていると考えられる。シリカゲル等の汎用の乾燥剤が光路空間内における水蒸気の凝結を防止することに適しているかについては検討の余地がある。

40

【 0 0 0 8 】

以上の事情に鑑み、本発明は、光路空間内における水蒸気の凝結の防止に適した吸水性材料を配置したウインドシールドを提供することを目的とする。本発明の目的は、その好ましい一形態においては、光路空間に面するガラス板の曇りを防止し、情報取得装置により取得される情報の精度を高く維持することに適したウインドシールドを提供することにある。本発明は、本発明によるウインドシールドを構成することに適したガラス製品を提供することをその別の目的とする。本発明は、閉鎖性が高く狭い空間内で水蒸気の凝結を防止することに適した防曇部材の提供をさらに別の目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

50

【 0 0 0 9 】

本発明は、

車外の情報を取得するために車内へと入射する光を受ける情報取得装置の配置に適したウインドシールドであって、

ガラス板と、

前記ガラス板に対する前記情報取得装置の固定と、前記車内を前記光が通過する光路を含む光路空間と前記車内の乗車空間との間との遮光と、から選ばれる少なくとも一つの機能を担うための固定及び／又は遮光用部材と、を備え、

前記ガラス板と前記固定及び／又は遮光用部材とから選ばれる少なくとも一つの前記光路空間に接する表面に、吸水性膜が配置され、

10

前記吸水性膜の膜単位面積当たりの飽和吸水量 W_s が 1 g / m^2 以上であり、

相対湿度が横軸に示され、吸着した水蒸気量が縦軸に示され、前記飽和吸水量の値が原点よりも前記縦軸の上方に位置する直交座標系において、前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線が、前記相対湿度 $20 \sim 90\%$ の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件A 1と、

前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線において、相対湿度を 70% から 95% に上昇させたときの前記吸水性膜の吸水量の増加を $A_b H$ としたときに、前記吸水量の増加 $A_b H$ が前記飽和吸水量 W_s の 35% よりも大きい、との条件B 1、とから選ばれる少なくとも一つを満たす、

ウインドシールド、を提供する。

20

【 0 0 1 0 】

本発明は、

ガラス板と、前記ガラス板の表面に配置された吸水性膜を備えたウインドシールド用ガラス製品であって、

前記吸水性膜の膜単位面積当たりの飽和吸水量 W_s が 1 g / m^2 以上であり、

相対湿度が横軸に示され、吸着した水蒸気量が縦軸に示され、前記飽和吸水量の値が原点よりも前記縦軸の上方に位置する直交座標系において、前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線が、前記相対湿度 $20 \sim 90\%$ の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件A 1と、

前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線において、相対湿度を 70% から 95% に上昇させたときの前記吸水性膜の吸水量の増加を $A_b H$ としたときに、前記吸水量の増加 $A_b H$ が前記飽和吸水量 W_s の 35% よりも大きい、との条件B 1、とから選ばれる少なくとも一つを満たす、

30

ウインドシールド用ガラス製品、を提供する。

【 0 0 1 1 】

本発明は、

基材と、前記基材の第1表面に担持された吸水性膜と、前記第1表面の反対側の前記基材の第2表面に形成された粘着剤層と、を備えた防曇部材とであって、

前記吸水性膜の膜単位面積当たりの飽和吸水量 W_s が 1 g / m^2 以上であり、

相対湿度が横軸に示され、吸着した水蒸気量が縦軸に示され、前記飽和吸水量の値が原点よりも前記縦軸の上方に位置する直交座標系において、前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線が、前記相対湿度 $20 \sim 90\%$ の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件A 1と、

40

前記吸水性膜の水蒸気の吸着等温線において、相対湿度を 70% から 95% に上昇させたときの前記吸水性膜の吸水量の増加を $A_b H$ としたときに、前記吸水量の増加 $A_b H$ が前記飽和吸水量 W_s の 35% よりも大きい、との条件B 1、とから選ばれる少なくとも一つを満たす、

防曇部材、を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

50

本発明によれば、光路空間内における水蒸気の凝結の防止に適した吸水性材料が配置されたウインドシールドが提供される。本発明によるウインドシールド及びウインドシールド用ガラス製品は、情報取得装置により取得される情報の精度の低下を防止することに適している。また、本発明による防曇部材は、閉鎖性が高く狭い空間内で水蒸気の凝結を防止すること適している。

【0013】

閉鎖性が高く狭い光路空間内で水蒸気の凝結を防ぐためには、飽和吸水量はそれほど多くなくても高湿度域における吸水特性に優れた吸水性材料が適している。言い換えると、低中湿度域における相対湿度の変動よりも高湿度域における相対湿度の変動に対して、より敏感に吸水量が変動することが望ましい。膜状でありながらも飽和吸水量 W_s が上記程度に大きく、かつ条件A1及び/又はB1を満たす吸水性材料を用いれば、光路空間内の水蒸気の凝結を有効に防止できる。なお、条件A1及びB1における相対湿度の上限値として、100%ではなく90%又は95%を採用しているのは、これらの条件が、中低湿度域から、曇りは生じないが相対湿度が高い高湿度域に至るまでの吸水特性に着目しているためである。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係るウインドシールドの一実施形態を示す部分断面図である。

【図2】図1に示したウインドシールドの平面図である。

【図3】本発明に係るウインドシールドの別の実施形態を示す部分断面図である。

【図4】本発明に係るウインドシールドのまた別の実施形態を示す部分断面図である。

【図5】本発明に係るウインドシールドのさらに別の実施形態を示す部分断面図である。

【図6】本発明に係る防曇部材の一実施形態を配置した状態を示す断面図である。

【図7】本発明に係る防曇部材の別の実施形態を示す断面図である。

【図8】本発明に係る防曇部材のまた別の実施形態を示す断面図である。

【図9】吸水性膜がガラス板又はカバーの表面に形成された状態を示す断面図である。

【図10】吸水性膜の水蒸気の吸脱着等温線の例を示す図である。

【図11】水の接触角が高い吸水性膜の表面に存在する水滴の状態を示す図である。

【図12】水の接触角が低い吸水性膜の表面に存在する水滴の状態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

まず、本明細書で使用するいくつかの用語の意味を説明する。「光路空間」及び「乗車空間」については既に述べたとおりである。「飽和吸水量」は、相対湿度100%において吸着平衡状態にある吸水性膜に吸着している水蒸気の量である。飽和吸水量は、相対湿度0%における吸着平衡状態である「完全乾燥状態」から相対湿度100%における吸着平衡状態である「吸水飽和状態」に至るまでに吸水性膜が吸着する水蒸気の量を意味する。吸着等温線上における所定の相対湿度の吸水性膜の「吸水量」は、完全乾燥状態からその相対湿度における吸着平衡状態に至るまでに吸水性膜が吸着する水蒸気の量である。脱着等温線上における所定の相対湿度の吸水性膜の「吸水量」は、吸水飽和状態からその相対湿度における吸着平衡状態に至ったときに吸水性膜が吸着している水蒸気の量である。本明細書において、吸水量は、吸水性膜の単位面積当たりの値により表示される。

【0016】

飽和吸水量は、吸脱着等温線上の相対湿度100%に対応する吸水量である。ただし、飽和吸水量は、高湿度域、例えば相対湿度85~95%における吸水量を外挿して求めてもよい。また、「飽和吸水量」が所定の下限值以上(例えば 1 g/m^2 以上)であるか否かは、相対湿度100%に近い相対湿度、例えば相対湿度95%における吸水量が当該下限値以上であることをもって確認することが可能である。

【0017】

また、吸脱着等温線の測定も含め、吸水性膜の吸水特性、例えば所定の相対湿度での吸水量、を測定する温度はいずれも10℃とする。

【0018】

なお、吸着等温線の横軸は、通常は、平衡圧力（ P ）を飽和蒸気圧（ P_0 ）で除した相対圧（ P/P_0 ）により表示される。しかし、本明細書では、直感的に相対圧を理解しやすいように、 P/P_0 を％表示したときの値、すなわち「相対湿度」により水蒸気の飽和の程度を示す。

【0019】

上記「吸水量」等は、最も一般的である定容量法により測定することとする。定容量法による水蒸気の吸着等温線の測定は、市販の機器、例えばマイクロトラックベル社の蒸気吸着量測定装置「BELSORP-18PLUS HT」を用いて実施することができる。水蒸気の脱着等温線の測定も同様である。

10

【0020】

本明細書において、「撥水基」は、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～30の炭化水素基、典型的には鎖状又は環状のアルキル基を意味する。「金属酸化物成分」は、互いに結合した金属原子及び酸素原子のみからなる成分と共に、金属原子と酸素原子とが直接結合した部分を包含する趣旨である。したがって、例えば、式 $R-M-O$ （ R ：撥水基、 M ：金属原子）により示される成分における MO で示される部分は、金属酸化物成分を構成する。また、「金属酸化物成分」、「金属原子」、「金属化合物」等における「金属」は、慣用に従い、ホウ素（ B ）及びシリコン（ Si ）を含む意味で使用する。

【0021】

次に、本発明の好ましい実施形態を説明する。

20

【0022】

本発明の好ましい一形態では、吸水性膜は、少なくとも条件A1を満たしている。この場合、吸水性膜は、上述の直交座標系において、吸水性膜の水蒸気の脱着等温線が、相対湿度20～90％の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件A2をさらに満たすことがより好ましい。条件A2を満たす吸水性膜は、高湿度域における脱水特性が中低湿度域における脱水特性よりも相対的に優れている。すなわち、条件A2を満たす吸水性膜は、高湿度域における吸水能力の回復特性が良好である。

【0023】

本発明の好ましい一形態では、吸水性膜は、飽和吸水量 W_s に対する、飽和吸水量 W_s から相対湿度70％のときの水蒸気の吸着等温線上の吸水量 A_{70} を差し引いた差分の比率（ $(W_s - A_{70})/W_s \times 100$ ）が75％以上、好ましくは78％以上、特に好ましくは80％以上である、との条件Dをさらに満たしている。条件Dを満たす吸水性膜は、曇りが生じる直前の相対湿度が特に高い領域でさらに効果的に水蒸気の凝結を防止することができる。

30

【0024】

本発明の好ましい一形態では、吸水性膜は、少なくとも条件B1を満たしている。この形態では、吸水性膜は、吸水性膜の水蒸気の脱着等温線において、相対湿度を95％から70％に低下させたときの吸水性膜の吸水量の減少を DeH としたときに、吸水量の減少 DeH が飽和吸水量 W_s の30％よりも大きい、との条件B2をさらに満たすことがより好ましい。条件B2を満たす吸水性膜は、高湿度域における脱水特性が中低湿度域における脱水特性よりも相対的に優れている。すなわち、条件B2を満たす吸水性膜は、高湿度域における吸水能力の回復特性が良好である。

40

【0025】

吸水性膜は、上述の直交座標系において、吸着等温線における相対湿度85％のときの吸水性膜の吸水量 A_{85} に相当する脱着等温線上の吸水量 DA_{85} が相対湿度75％以上に位置する、との条件Cをさらに満たすことが好ましい。この好ましい吸水性膜からは、相対湿度が85％から低下を開始したときに、相対湿度がまだ75％以上の高湿度域にある段階から水蒸気の脱着が始まることになる。相対湿度の低下に伴う吸水能力の早期回復は、吸水性膜による水蒸気の再吸着にとって好ましい。

50

【 0 0 2 6 】

吸水性膜と吸水性膜が配置されている光路空間に接するガラス板又は上述の部材の表面との間には、吸水性膜を担持する第 1 表面を有する基材と、この基材の第 1 表面と反対側の第 2 表面に接する粘着剤層とが介在していてもよい。この形態は、吸水性膜を必要な部位に簡便に配置することを可能にする。また、この形態は、基材及び粘着剤層による断熱効果により、吸水性膜の温度低下を防ぐことにも適している。

【 0 0 2 7 】

本発明の好ましい形態では、吸水性膜が、少なくとも、固定及び / 又は遮光用部材の光路空間に接する表面に配置されている。本発明の別の好ましい形態では、吸水性膜が、少なくとも、ガラス板の光路空間に接する表面に配置されている。本発明のまた別の好ましい形態は、固定及び / 又は遮光用部材の光路空間に接する表面に配置された第 1 吸水性膜と、ガラス板の光路空間に接する表面に配置された第 2 吸水性膜とを備えている。ガラス板の光路空間に接する表面に配置される吸水性膜は、ガラス板の表面上に直接形成されていてもよい。

【 0 0 2 8 】

吸水性膜の表面は、疎水性であることが好ましい。具体的には、吸水性膜の表面に 4 m g の水滴を滴下して測定した水の接触角は 7 0 度以上が好適である。この程度に高い接触角を有する膜は親水性ではない。これに対し、特許文献 3 によると、ガラス板の車内側表面に形成すべき親水性のコーティングの好ましい接触角は 2 5 度未満である。

【 0 0 2 9 】

以下、図面を参照しながら本発明の具体的な実施形態を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

【 0 0 3 0 】

[ウインドシールド]

(第 1 形態)

図 1 及び図 2 に示すように、本実施形態に係るウインドシールド 1 は、車体の前方において車内と車外とを画するガラス板 5 を備えている。ガラス板 5 は、車外側の表面が斜め上方を向くように傾斜した状態で車体に設置されている。ウインドシールド 1 の部材としてのガラス板 5 としては、通常、複数のガラス単板を樹脂中間膜により接合した合わせガラスが使用される。合わせガラスは、典型的には、2 枚のガラス単板と 2 枚のガラス単板を接合する 1 枚の樹脂中間膜とを備えている。

【 0 0 3 1 】

ガラス板 5 の一部の領域には、その領域が不透視となるように遮蔽膜 7 が形成されている。遮蔽膜 7 は、ガラス板 5 の少なくとも周縁領域 7 0 に形成されている。周縁領域 7 0 はガラス板 5 の周端に沿って枠状に配置されている。遮蔽膜 7 は、周縁領域 7 0 においてガラス板 5 と車体との接合部が車外から視認できないように同領域 7 0 を不透視とする。周縁領域 7 0 はガラス板 5 の中央に広がる透視領域 1 1 を囲んでいる。透視領域 1 1 は、運転者を始めとする乗員が、車内から車外、具体的には車両前方を視認するための領域である。透視領域 1 1 の一部、通常は上方周端に沿った帯状部、には、直射日光により乗員が感じる眩しさを緩和するための透光性の着色部 (図示せず) が配置されることがある。着色部は、シェードバンド等と呼ばれ、典型的には合わせガラスの中間膜の一部を着色することにより形成される。

【 0 0 3 2 】

遮蔽膜 7 は、周縁領域 7 0 と共に突出領域 7 1 にも形成されている。突出領域 7 1 は、ガラス板 5 の中央側へと周縁領域 7 0 の一部が上方から張り出した領域である。図示した例では、突出領域 7 1 は、略 U 字状の枠部 7 1 a と、枠部 7 1 a と周縁領域 7 0 とを接続する接続部 7 1 b とから構成されている。枠部 7 1 a は、接続部 7 1 b との間に開口 7 1 o が形成されるように、その両端が接続部 7 1 b に接続されている。突出領域 7 1 の開口 7 1 o は、ガラス板 5 の上方周端近傍に位置し、枠部 7 1 a により透視領域 1 1 と分離されている。開口 7 1 o 内のガラス板 5 の車内側表面には、車外空間 4 2 から情報取得装置

10

20

30

40

50

2へと光路22を辿って入射する光が透過する領域(以下「情報取得領域」と呼ぶ)12が存在する。

【0033】

図示した形態では、遮蔽膜7はガラス板5の車内側表面、正確には車内側への露出面、に形成されている。この表面は、2枚のガラス板を備えた合わせガラスにおいて第4面と呼ばれる、車内側ガラス板の車内側の面である。しかしこれに限らず、遮蔽膜7は、合わせガラスを構成するその他の面、例えば、上記合わせガラスにおいて第2面と呼ばれる車外側ガラス板の車内側の面に形成されていてもよい。

【0034】

ガラス板5の車内側表面には、情報取得領域12を覆うように、防曇部材8が配置されている。本実施形態では、防曇部材8は、遮蔽膜7と接しないように配置されている。防曇部材8を遮蔽膜7と重ならないようにする配置は、防曇部材8をガラス板5に貼りつける形態に適している。防曇部材8を開口710内から遮蔽膜7上にまで貼りつけると、防曇部材8とガラス板5との間に気泡が入りやすくなり、局部的な剥離が発生しやすくなるためである。防曇部材8は、遮蔽膜7の開口710の端部から離間するように配置してもよいし、開口710の端部の少なくとも一部に接するように配置してもよい。後者の配置は、防曇部材8の容易な位置決めを可能にする。一方、遮蔽膜の開口710内の全域に防曇特性を付与するために、開口710の全域を覆い、かつ遮蔽膜7の表面の一部を覆うように防曇部材8を配置してもよい。いずれにしても、防曇部材8は、少なくとも情報取得領域12を覆うように配置することが望ましい。

【0035】

防曇部材8は吸水性膜を備え、吸水性膜が光路空間41に露出するように配置される。ただし、防曇部材8に代えて吸水性膜81のみを配置することもできる。この場合は、ガラス板5等の表面に吸水性膜81を直接形成してもよい。吸水性膜の詳細は後述する。なお、本実施形態では、防曇部材8は透視領域11内には配置されていない。本実施形態では、透視領域11内のガラス板5の防曇は、図外のデフォッガーが担うことになる。防曇部材8又は吸水性膜81は、必要に応じ、乗車空間に接するガラス板5の車内側表面に形成してもよいが、この車内側表面の防曇はデフォッガーに委ねることとしてもよい。すなわち、防曇部材8又は吸水性膜81は、乗車空間に接するガラス板5の車内側表面に形成しなくても構わない。

【0036】

情報取得装置2は、受光部21を備え、受光部21が合わせガラス5を透過してきた光を受光できるように配置されている。情報取得装置2は、カバー62内の所定位置に固定されている。情報取得装置2は、例えば車外の状況を撮影するビデオカメラ等の撮影装置であり、あるいはレーザ光を発射し、車外の物体で反射したレーザ光を受光するレーザレーダである。情報取得装置2は、レインセンサ、ライトセンサ、光ビーコンの車載装置等であってもよい。情報取得装置2は、図示を省略する配線によって、取得された情報を処理する図外に配置された情報処理装置に接続されている。

【0037】

ウインドシールド1は、情報取得装置2の固定、及び/又は、光路空間41と乗車空間40との間との遮光、を担うための少なくとも一つの部材(固定及び/又は遮光用部材)を備えている。図1には、固定及び/又は遮光用部材としてブラケット61及びカバー62が描かれている。ブラケット61及びカバー62は、光路22を辿って入射する光を受光できる位置に、ウインドシールド1を構成するガラス板5に対して情報取得装置2を固定する固定用部材である。また、ブラケット61及びカバー62は、車内空間40から光路22へと光が回り込んで情報取得装置2に到達しないように、光路空間41と車内空間40の間を遮光する遮光用部材でもある。

【0038】

ブラケット61は、図示を省略する接着用部材によってガラス板5に固定されている。好ましい接着用部材は、両面粘着テープである。ブラケット61は、接着用部材と共に、

10

20

30

40

50

あるいは接着用部材に代えて、接着剤を用いてガラス板 5 に固定してもよい。カバー 6 2 はブラケット 6 1 に固定されている。ブラケット 6 1 へのカバー 6 2 の取り付けは、両部材 6 1、6 2 それぞれに予め形成された嵌合部を嵌め合うことにより実施してもよく、両面粘着テープ等の接着用部材、ボルト/ナット等の部品その他の固定用部材を用いて実施してもよい。また、ブラケット 6 1 には、必要に応じ、ハーネス等を取り付けておいてもよい。

【0039】

ブラケット 6 1 が固定されるガラス板 5 の表面には遮蔽膜 7 が形成されている。ブラケット 6 1 は、例えば、遮蔽膜 7 の開口 7 1 o よりも大きい開口 6 1 o を有する枠状の部材である。遮蔽膜 7 の枠部 7 1 a 及び接続部 7 1 b は、ブラケット 6 1 を固定するための接

10

【0040】

光路空間 4 1 は、乗車空間 4 0 から光が直接入り込まないようにブラケット 6 1 及びカバー 6 2 により乗車空間 4 0 から隔離されている。光路空間 4 1 に面するガラス板 5 の表面にも、車外空間 4 2 から不要な光が入り込まないように、開口 7 1 o を除いて遮蔽膜 7 が形成されている。光路空間 4 1 は、遮蔽膜 7 の開口 7 1 o を除いて、部材 6 1、6 2 及び膜 7 によって実質的に周囲から遮光されている。

【0041】

光路空間 4 1 は、固定及び/又は遮光用部材 6 1、6 2 とガラス板 5 とによって囲まれた限られた容積を有する空間となっている。光路空間 4 1 は、通常、完全に気密に構成されず車内空間 4 0 と通気できるように構成されるが、遮光のためにその閉鎖性は高いものとなる。このため、光路空間 4 1 には一旦流入した空気が滞留しやすい。また、車内空間 4 0 から湿潤な空気が入り込むと、流入した水蒸気がそれほど多量でなくても狭い光路空間 4 1 の相対湿度は急激に上昇することになる。その一方、エアコンディショナーの作動によって加温及び/又は除湿された空気は光路空間 4 1 には到達しにくい。これらが相俟って、光路空間 4 1 に面するガラス板 5 は、曇りが生じやすい部位になっている。

20

【0042】

光路空間 4 1 の閉鎖性の高さを考慮すると、相対湿度が低い光路空間 4 1 に大量の水蒸気が短時間の間に流れ込んで光路空間 4 1 に面するガラス板 5 に曇りが生じる可能性は低い。光路空間 4 1 に面するガラス板 5 の曇りは、主として、光路空間 4 1 における相対湿度が例えば 70 % 程度以上に達する程度に高い状態において生じる危険があると考えられる。したがって、光路空間 4 1 内における曇り防止は、高湿度域の水蒸気の吸収特性に優れた吸水性膜により実施することが望ましい。光路空間 4 1 内における曇り防止には、具体的には、上述の条件 A 1 及び/又は条件 B 1 を具備する吸水性膜が適している。

30

【0043】

限られた光路空間 4 1 に存在する水蒸気を吸収すれば足りることから、吸水性膜の飽和吸水量は高すぎる必要はない。しかし、本発明者の検討によると、吸収性膜の単位面積あたりの飽和吸水量は、 $1 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上であることが望まれる。吸水性膜の単位面積あたりの飽和吸水量は、 $2 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $4 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、さらには $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、特に $6 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上が好ましい。

40

【0044】

過大な吸水剤の膜への添加は、吸水性膜の光透過性を阻害することがあり、製造コストを引き上げる要因となる。吸水性膜の単位面積あたりの飽和吸水量は、 $100 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下であってよく、 $50 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下、さらには $30 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下、特に $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下が好ましい。

【0045】

条件 A 1 は、相対湿度が横軸に示され、吸着した水蒸気量が縦軸に示され、飽和吸水量の値が原点よりも縦軸の上方に位置する直交座標系において、吸水性膜の水蒸気の吸着等温線が、相対湿度 20 ~ 90 % の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件である。条件 A 1 を満たす吸水性膜は、相対湿度が 20 % から高くなるにつれて相対湿度の変

50

化に応じて吸収する水蒸気の量が多くなり、相対湿度が90%に近づくと相対湿度の変化に応じて吸収する水蒸気の量が急激に多くなる。条件A1を満たす吸水性膜は、高湿度域での吸水特性に優れた膜である。吸水性膜は、相対湿度20～95%の区間において下方に凸となる曲線となる、との条件を満たすことがより好ましい。

【0046】

条件B1は、吸着等温線において、吸水性膜の水蒸気の吸着等温線において、相対湿度を70%から95%に上昇させたときの吸水性膜の吸水量の増加を A_{bH} としたときに、吸水量の増加 A_{bH} が飽和吸水量 W_s の35%よりも大きい、との条件である。条件B1を満たす吸水性膜は、高湿度域での吸水量が中低湿度域における吸水量よりも多く、高湿度域での吸水特性に優れた膜である。吸水性膜は、 A_{bH} が W_s の40%以上に相当する、との条件を満たすことがより好ましい。また、吸水性膜は、相対湿度を85%から95%に上昇させたときの吸水性膜の吸水量の増加が飽和吸水量 W_s の20%よりも大きい、との条件を満たすことが好ましい。

10

【0047】

図10は、横軸に相対圧 P/P_0 を、縦軸に水蒸気の吸着量 W をそれぞれ示した、上述の直交座標系を有する、吸脱着等温線を示すグラフである。横軸を%表示した値が「相対湿度」になる。水蒸気の吸着量(吸水量) W は、吸水性膜の単位面積当たりの水蒸気量(g/m^2)により示されている。

【0048】

図10に条件A1及びB1を満たす吸水性膜の水蒸気の吸着等温線の好ましい一例を実線91で示す。実線92は、条件A2及びB2を満たす吸水性膜の水蒸気の脱着等温線の好ましい一例である。

20

【0049】

破線93及び94は、それぞれ、細孔によって吸水性が発現するタイプの吸水剤の吸着等温線及び脱着等温線の典型例である。この種の吸水剤の代表例は活性炭である。細孔を有する吸水剤の吸着等温線及び脱着等温線は、いわゆるヒステリシスが大きくなり、相互に大きく乖離する。

【0050】

破線93及び94で示される吸水剤よりも水蒸気との親和性が高い吸水剤の吸着等温線及び脱着等温線の一例を、それぞれ、破線95及び96により示す。この種の吸水剤の代表例はアルミナである。破線95及び96の吸脱着等温線では、吸水剤と水蒸気との親和性がやや高いために、低湿度域における吸水量が相対的に大きくなっている。アルミナよりも水蒸気との親和性が高い親水性材料の吸脱着等温線は、この材料が低湿度域における吸水量がさらに大きいことを反映して、破線95及び96よりもさらに左側に位置することになる。親水性シラン等の親水性コーティングは上述の条件を満たすことはない。

30

【0051】

本実施形態に係る吸水性膜の水蒸気の吸着等温線91は、少なくとも相対湿度が20%から90%の区間において下に凸の曲線となっており、条件A1を満たしている。また、吸着等温線91では、相対湿度を70%から95%に上昇させたときの吸水量の増加(高湿度域の増加： $A_{bH} = A_{95} - A_{70}$)が、飽和吸水量 W_s の少なくとも50%以上を占め、条件B1を満たしている。

40

【0052】

これに対し、吸着等温線93、95は、条件A1も条件B1も満たさない。吸着等温線93は、湿度70%程度以上の高湿度域において上に凸の曲線を描いている。吸着等温線95は、湿度30%程度までの低湿度域において上に凸の曲線を描いている。また、吸着等温線93、95では、高湿度域の吸水量の増加 A_{bH} ($A_{95} - A_{70}$)が飽和吸水量 W_s の35%以下となっている。

【0053】

また、脱着等温線92は、少なくとも相対湿度が20%から90%の区間において下に凸の曲線となっており、条件A2を満たしている。脱着等温線92では、相対湿度を95

50

%から70%に低下させたときの吸水量の低下（高湿度域の低下： $D_{eH} = D_{95} - D_{70}$ ）が、飽和吸水量 W_s の30%を超えて、条件B2を満たしている。

【0054】

図10から理解できるように、吸脱着等温線91、92により示される水蒸気の吸脱着特性を有する吸水性膜は、さらに条件Cを満たしている。相対湿度85%にまで吸水したこの吸水性膜は、相対湿度の低下に伴い、 DA_{85} が位置する相対湿度75~80%の状態ですぐも放湿を開始する。

【0055】

同じく図10から理解できるように、吸脱着等温線93、94、95、96により示される水蒸気の吸脱着特性を有する吸水性膜は、条件A2、B2、Cをすべて満たさない。条件Cについて見ると、曲線93と94との間、及び曲線95と96との間を結ぶ破線矢印の終点から明らかなように、相対湿度85%にまで吸水したこれらの吸水性膜は、相対湿度が60%を下回らなければ放湿を開始しない。

【0056】

乾燥剤、調湿剤等として使用される吸水剤は、一旦吸収した水分を高湿度域で放出しないことが望ましい。このような用途では、ヒステリシスが大きい吸脱着等温線93、94、95、96を有する吸水剤が適している。しかし、このような吸水剤は、光路空間41内の曇りを防止する目的に適しているとはいえない。

【0057】

情報透過領域12を覆うように配置する場合、防曇部材8の光線透過率は、可視光透過率により表示して、85%以上、特に90%以上であることが好ましい。

【0058】

（第2形態）

本発明に係るウインドシールド1の別の実施形態を図3に示す。この形態は、防曇部材8が、ガラス板5上ではなく、固定及び/又は遮光用部材、具体的にはカバー62上に配置されている点で第1形態と相違するが、これ以外の点は第1形態と同一である。吸水性膜の特性を含め、第1形態と同一である事項に関しては説明を省略する。

【0059】

防曇部材8は、光路空間41に接するカバー62の表面に配置されている。防曇部材8は、これに限らず、カバー62以外の固定及び/又は遮光用部材の光路空間41に接する表面に配置されていてもよい。防曇部材8を配置する表面の位置は、限定されるわけではないが、特にガラス板5の表面に沿って車内空間40から光路空間41へと湿潤な空気が流入することが予想される場合には、ガラス板5に近接していることが望ましい。この場合、防曇部材8は、少なくともその一部が鉛直方向に沿って見て遮蔽膜の開口71oと重複するように、より具体的には、少なくともその一部が、開口71oの端部に接する鉛直方向に沿って延びる仮想面71vに囲まれる範囲内、に位置するように配置するとよい。

【0060】

図3から理解できるように、ガラス板5に近接するようにカバー62上に配置する防曇部材8は、それが厚すぎると、光路22に重なり光を遮るおそれがある。しかし後述するように、防曇部材8をフィルム状の積層体として形成しておくこと、ガラス板5に近い位置にも情報取得装置2の受光に支障をきたすことなく配置することが容易となる。この観点からは、防曇部材8の全体の厚さは、0.5mm以下、特に0.2mm以下、とすることが好ましい。

【0061】

図3においては、ガラス板5の情報透過領域12には膜が配置されておらず、ガラス表面が光路空間41に露出している。この形態は、ガラス板5の光線透過率を高く維持する観点からは有利である。しかしこの形態においても、第1形態で説明したように、ガラス板5の車内側表面に情報透過領域12を覆うように追加の防曇部材8又は吸水性膜81を配置しても構わない。

【0062】

10

20

30

40

50

(第3形態)

本発明に係るウインドシールド1のまた別の実施形態を図4に示す。この形態では、防曇部材8又は吸水性膜81が、遮蔽膜7の開口71oの端部の全周に接するように配置されている点で第1形態と相違するが、これ以外の点は第1形態と同一である。ここでも第1形態と同一である事項に関しては説明を省略する。この形態は、吸水性膜81をガラス板5の表面に単層膜として形成する場合に特に適している。

【0063】

この形態では、吸水性膜81が配置された領域が遮蔽膜7によって区画され、遮蔽膜7の開口71oに一致している。このような吸水性膜81の配置は、具体的には、吸水性膜81を形成するための膜形成溶液を流し込む領域として遮蔽膜7の開口71oを利用することにより実施できる。この形態からは、遮蔽膜7の厚みにより規定される(すなわち遮蔽膜7の厚さ以下の)厚さの吸水性膜81を遮蔽膜7の開口71oにより規定される部位に液相成膜できるという製造上の利点を得られる。

【0064】

(第4形態)

本発明に係るウインドシールド1のさらに別の実施形態を図5に示す。この形態では、吸水性膜81が、遮蔽膜7の開口71oの上方端を乗り越えて遮蔽膜7の一部を覆うように形成されている点で第3形態と相違するが、これ以外の点は第3形態と同一である。ここでも既に説明した事項に関しては説明を省略する。

【0065】

この形態では、遮蔽膜7上の一部も吸水性膜81を配置する表面として利用され、広い面積に吸水性膜81が配置されている。この形態のウインドシールドを構成するガラス板5は、遮蔽膜7を形成した後、ガラス板5をその上方周端が下方となる姿勢に維持した状態で、吸水性膜81を形成するための膜形成溶液を遮蔽膜7の開口71o内に塗布することにより作製できる。

【0066】

[ウインドシールド用ガラス製品]

ウインドシールド用ガラス製品は、例えば、上記各形態で説明したウインドシールド1から、固定及び/又は遮光用部材61、62を除いた各部材により構成される。このガラス製品は、例えば、ガラス板5と、ガラス板5の表面に形成された遮蔽膜7と、遮蔽膜7の開口71o又は後退部71r内に配置された吸水性膜81とを備えている。吸水性膜81に代えてこの膜を含む防曇部材8を用いてもよい。上記各形態を参照すればウインドシールド用ガラス製品の実施形態を容易に理解できるから、同製品についてはこれ以上の説明を省略する。

【0067】

[防曇部材]

図6に防曇部材8の一形態を配置した状態の断面を示す。防曇部材8は、基材85と、基材85の表面(第1表面)に担持された吸水性膜81と、基材85の反対側の表面(第2表面)に形成された粘着剤層82とを備えている。吸水性膜81は、積層体である防曇部材8の最上層に位置し、光路空間41に露出している。粘着剤層82は、ガラス板5の車内側表面、又はカバー62等の部材の表面に固定され、これによって防曇部材8はガラス板5等の表面に貼りつけられている。

【0068】

粘着剤層82を備えた防曇部材8は、適切な部位に吸水性膜81を簡便に配置できるという利点を有する。防曇部材8は、粘着剤層82に離型紙等の離型材87を貼りつけた状態で準備しておくことができる。図7に離型材付き防曇部材80の一例の断面を示す。離型材付き防曇部材80は、長尺のシート状に形成し、これをロール状に捲回した状態で準備しておく、保管及び運搬に便利である。防曇部材8は、ロール状の離型材付き防曇部材80を適宜繰り出しながら離型材87から剥がし、適切な部位に貼りつけられる。

【0069】

図 8 に示すように、離型材付き防曇部材 8 0 は、粘着剤層 8 2 に貼りつけた第 1 離型材 8 7 と共に、吸水性膜 8 1 の基材 8 5 と反対側の表面に貼りつけた第 2 離型材 8 8 を備えていてもよい。第 2 離型材 8 8 は、吸水性膜 8 1 を保護する機能を有し、防曇部材 8 を配置した後に除去される。

【 0 0 7 0 】

既に説明したように、図 9 に示す如く、防曇部材 8 に代えて、吸水性膜 8 1 のみを配置することもできる。この場合、吸水性膜 8 1 は、典型的には、ガラス板 5 上に直接成膜された単層膜とすることができる。この形態は、基材 8 0 及び粘着剤層 8 2 を不要とするため、材料コスト低減の観点から有利である。

【 0 0 7 1 】

ただし、基材 8 0 の存在は取得情報の精度を維持する観点から有利になる場合もある。第 1 に基材 8 0 による断熱効果を見込むことができる。第 2 に基材 8 0 の厚みによって増大する防曇部材 8 の端部における段差の拡大により周辺からの水滴の流れ込みをより確実に防止することが可能になる。これらは、図 1 に示したように、ガラス板 5 の表面に吸水性膜 8 1 を配置するべき場合に利点になりうる。これらの利点を得るためには、基材 8 0 の厚みを、75 μm 以上、さらには 100 μm 以上、特に 110 μm 以上、とりわけ 120 μm 以上とすることが好ましく、場合によっては 155 μm 以上としてもよい。厚すぎる基材 8 0 の使用は光線透過率を低下させることがある。この観点から望ましい基材 8 0 の厚みは 200 μm 以下である。

【 0 0 7 2 】

上述した第 1 の観点から、基材 8 0 には熱伝導率が低い材料を用いることが好ましい。好ましい熱伝導率は、 $5 \times 10^{-4} \text{cal/cm} \cdot \text{sec}$ 以下、さらには $4.5 \times 10^{-4} \text{cal/cm} \cdot \text{sec}$ 以下、特に $4 \times 10^{-4} \text{cal/cm} \cdot \text{sec}$ 以下である。

【 0 0 7 3 】

次に、ウインドシールド 1 又は防曇部材 8 を構成する各部材及び膜をより詳しく説明する。

< ガラス板 / 合わせガラス >

ウインドシールドを構成するガラス板としては、通常、合わせガラスが使用される。合わせガラスは、一般に、内側ガラス板及び外側ガラス板を備え、これらのガラス板がその間に配置された樹脂製中間膜により互いに接合されている。ガラス板は、公知のガラス板、例えばクリアガラス、グリーンガラス、UV グリーンガラス等と呼ばれるガラス板であってよい。ただし、ガラス板の組成は、合わせガラス 5 の可視光透過率が各国の規格（例えば 70 % 以上、あるいは 75 % 以上）を満たすように選択する必要がある。

【 0 0 7 4 】

合わせガラスの厚さは、特に限定されないが、外側ガラス板と内側ガラス板の厚さの合計は、例えば 2.1 ~ 6 mm であってよく、軽量化の観点からは 2.4 ~ 3.8 mm、さらには 2.6 ~ 3.4 mm、特に 2.7 ~ 3.2 mm が好ましい。

【 0 0 7 5 】

中間膜は、公知の樹脂、例えば、ポリビニルブチラル系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体系樹脂により形成することができる。中間膜は、単層膜であっても多層膜であってもよい。多層膜の一例は、軟質のコア層をコア層よりも硬質のアウトター層で両側から挟持した 3 層構成の膜である。

【 0 0 7 6 】

必要に応じ、中間膜には、機能性微粒子を分散させてもよい。機能性微粒子としては、各種酸化物、窒化物、金属、有機化合物の微粒子を用いることができる。好ましい機能性微粒子としては、ATO（導電性アンチモン含有錫酸化物）及びITO（導電性錫含有インジウム酸化物）が挙げられる。機能性微粒子の粒径は、特に制限されないが、好ましくは 0.2 μm 以下、例えば 0.001 ~ 0.15 μm である。

【 0 0 7 7 】

< 遮蔽膜 >

10

20

30

40

50

次に、遮蔽膜 7 について説明する。遮蔽膜 7 は、しばしばセラミックプリントと呼ばれ、車外からの視線を遮るマスクとして機能する。遮蔽膜 7 は、セラミックペーストを所定のパターンに印刷し、印刷したセラミックペーストを焼成することにより形成することができる。セラミックペーストは、例えば、黒色顔料と、ガラス板と熱融着して機械的強度を発現するためのガラスフリットと、焼成により除去可能な有機バインダと、スクリーン印刷に適した粘性を持たせるためのパインオイル等の有機溶剤との混合物である。セラミックペーストの焼成は、ガラス板の曲げ成形時の加熱によって同時に進めることができる。

【 0 0 7 8 】

< 吸水性膜 >

吸水性膜 8 1 は、撥水基と金属酸化物成分とを含むことが好ましく、吸水性樹脂をさらに含むことが好ましい。吸水性膜は、必要に応じ、その他の機能成分をさらに含んでもよい。吸水性樹脂は、水を吸収して保持できる樹脂であればその種類を問わず、吸水性膜の飽和吸水量を増加させる。撥水基は、吸水性樹脂その他の成分と組み合わせることにより、吸水性膜の吸水特性が高湿度域において発揮されやすくする。後述するとおり、撥水基は、吸水性膜の内部にまで水蒸気を取り込むことに寄与し、高湿度域における吸水特性を改善していると考えられる。撥水基は、撥水基を有する金属化合物（撥水基含有金属化合物）から吸水性膜に供給することができる。金属酸化物成分は、撥水基含有金属化合物その他の金属化合物、金属酸化物微粒子等から吸水性膜に供給することができる。以下、各成分について説明する。

【 0 0 7 9 】

（吸水性樹脂）

吸水性樹脂としては、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、及びポリビニルアルコール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を例示できる。ウレタン樹脂としては、ポリイソシアネートとポリオールとで構成されるポリウレタン樹脂が挙げられる。ポリオールとしては、アクリルポリオール及びポリオキシアルキレン系ポリオールが好ましい。エポキシ系樹脂としては、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。好ましいエポキシ樹脂は、環式脂肪族エポキシ樹脂である。以下、好ましい吸水性樹脂であるポリビニルアセタール樹脂（以下、単に「ポリアセタール」）について説明する。

【 0 0 8 0 】

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールにアルデヒドを縮合反応させてアセタール化することにより得ることができる。ポリビニルアルコールのアセタール化は、酸触媒の存在下で水媒体を用いる沈澱法、アルコール等の溶媒を用いる溶解法等公知の方法を用いて実施すればよい。アセタール化は、ポリ酢酸ビニルのケン化と並行して実施することもできる。アセタール化度は、2 ~ 40 モル%、さらには 3 ~ 30 モル%、特に 5 ~ 20 モル%、場合によっては 5 ~ 15 モル% が好ましい。アセタール化度は、例えば¹³C 核磁気共鳴スペクトル法に基づいて測定することができる。アセタール化度が上記範囲にあるポリビニルアセタールは、吸水性及び耐水性が良好である吸水性膜の形成に適している。

【 0 0 8 1 】

ポリビニルアルコールの平均重合度は、200 ~ 4500、さらに 500 ~ 4500 が好ましい。高い平均重合度は、吸水性及び耐水性が良好である吸水性膜の形成に有利であるが、平均重合度が高すぎると溶液の粘度が高くなり過ぎて膜の形成に支障をきたすことがある。ポリビニルアルコールのケン化度は、75 ~ 99.8 モル% が好適である。

【 0 0 8 2 】

ポリビニルアルコールに縮合反応させるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルカルバルデヒド、オクチルカルバルデヒド、デシルカルバルデヒド等の脂肪族アルデヒドを挙げることができる。また、ベンズアルデ

10

20

30

40

50

ヒド；2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、その他のアルキル基置換ベンズアルデヒド；クロロベンズアルデヒド、その他のハロゲン原子置換ベンズアルデヒド；ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基等のアルキル基を除く官能基により水素原子が置換された置換ベンズアルデヒド；ナフトアルデヒド、アントラアルデヒド等の縮合芳香環アルデヒド等の芳香族アルデヒドを挙げることができる。疎水性が強い芳香族アルデヒドは、低アセタール化度で耐水性に優れた吸水性膜を形成する上で有利である。芳香族アルデヒドの使用は、水酸基を多く残存させながら吸水性が高い膜を形成する上でも有利である。ポリビニルアセタールは、芳香族アルデヒド、特にベンズアルデヒドに由来するアセタール構造を含むことが好ましい。

【0083】

吸水性膜における吸水性樹脂の含有量は、膜硬度、吸水性及び防曇性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、特に好ましくは65質量%以上であり、95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、特に好ましくは85質量%以下である。

【0084】

(撥水基)

撥水基は、吸水性膜の強度と防曇性との両立を容易にすると共に、膜の表面を疎水性として水滴が形成されたとしても入射する光の直進性を確保することに貢献する。撥水基による効果を十分に得るためには、撥水性が高い撥水基を用いることが好ましい。好ましい撥水基は、(1)炭素数3～30の鎖状又は環状のアルキル基、及び(2)水素原子の少なくとも一部をフッ素原子により置換した炭素数1～30の鎖状又は環状のアルキル基(以下、「フッ素置換アルキル基」ということがある)から選ばれる少なくとも1種である。

【0085】

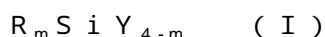
(1)及び(2)に関し、鎖状又は環状のアルキル基は、鎖状アルキル基であることが好ましい。鎖状アルキル基は、分岐を有するアルキル基であってもよいが、直鎖アルキル基が好ましい。炭素数が30を超えるアルキル基は、吸水性膜を白濁させることがある。膜の防曇性、強度及び外観のバランスの観点から、鎖状アルキル基の炭素数は、20以下が好ましく、例えば1～8であり、また例えば4～16であり、好ましくは4～8である。特に好ましいアルキル基は、炭素数4～8の直鎖アルキル基、例えばn-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、及びn-オクチル基である。(2)に関し、フッ素置換アルキル基は、鎖状又は環状のアルキル基の水素原子の一部のみをフッ素原子により置換した基であってもよく、鎖状又は環状のアルキル基の水素原子のすべてをフッ素原子により置換した基、例えば直鎖状のパーフルオロアルキル基、であってもよい。フッ素置換アルキル基は撥水性が高いため、少ない量の添加によって十分な効果を得ることができる。ただし、フッ素置換アルキル基は、その含有量が多くなり過ぎると、膜を形成するための塗布液中でその他の成分から分離することがある。

【0086】

(撥水基を有する加水分解性金属化合物)

撥水基を吸水性膜に配合するためには、撥水基を有する金属化合物(撥水基含有金属化合物)、特に撥水基と加水分解可能な官能基又はハロゲン原子とを有する金属化合物(撥水基含有加水分解性金属化合物)又はその加水分解物を、膜を形成するための塗布液に添加するとよい。言い換えると、撥水基は、撥水基含有加水分解性金属化合物に由来するものであってもよい。撥水基含有加水分解性金属化合物としては、以下の式(I)に示す撥水基含有加水分解性シリコン化合物が好適である。

【0087】



ここで、Rは、撥水基、すなわち水素原子の少なくとも一部がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～30の鎖状又は環状のアルキル基であり、Yは加水分解可能な官能基又はハロゲン原子であり、mは1～3の整数である。加水分解可能な官能基は、例

10

20

30

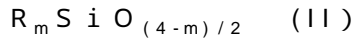
40

50

えば、アルコキシ基、アセトキシ基、アルケニルオキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくはアルコキシ基、特に炭素数1～4のアルコキシ基である。アルケニルオキシ基は、例えばイソプロペノキシ基である。ハロゲン原子は、好ましくは塩素である。なお、ここに例示した官能基は、以降に述べる「加水分解可能な官能基」としても使用することができる。mは好ましくは1～2である。

【0088】

式(I)により示される化合物は、加水分解及び重縮合が完全に進行すると、以下の式(II)により表示される成分を供給する。



ここで、R及びmは、上述したとおりである。加水分解及び重縮合の後、式(II)により示される化合物は、実際には、吸水性膜中において、シリコン原子が酸素原子を介して互いに結合したネットワーク構造を形成する。

【0089】

このように、式(I)により示される化合物は、加水分解又は部分加水分解し、さらには少なくとも一部が重縮合して、シリコン原子と酸素原子とが交互に接続し、かつ三次元的に広がるシロキサン結合(Si-O-Si)のネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造に含まれるシリコン原子には撥水基Rが接続している。言い換えると、撥水基Rは、結合R-Siを介してシロキサン結合のネットワーク構造に固定される。この構造は、撥水基Rを膜に均一に分散させる上で有利である。吸水性膜は、シリコン原子と直接結合した撥水基Rを含むことが好ましい。ネットワーク構造は、式(I)により示される撥水基含有加水分解性シリコン化合物以外のシリコン化合物(例えば、テトラアルコキシシラン、シランカップリング剤)から供給されるシリカ成分を含んでいてもよい。撥水基を有さず加水分解可能な官能基又はハロゲン原子を有するシリコン化合物(撥水基非含有加水分解性シリコン化合物)を撥水基含有加水分解性シリコン化合物と共に吸水性膜を形成するための塗布液に配合すると、撥水基と結合したシリコン原子と撥水基と結合していないシリコン原子とを含むシロキサン結合のネットワーク構造を形成できる。このような構造とすれば、吸水性膜中における撥水基の含有率と金属酸化物成分の含有率とを互いに独立して調整することが容易になる。

【0090】

吸水性膜が吸水性樹脂を含む場合、撥水基は、吸水性樹脂を含む吸水性膜表面における水蒸気の透過性を向上させることにより防曇性能を向上させる。吸水と撥水という2つの機能は互いに相反するため、吸水性材料と撥水性材料とは、従来、別の層に振り分けて付与されてきたが、吸水性膜に含まれる撥水基は、膜表面近傍における水の偏在を解消して結露までの時間を引き延ばし、吸水性膜の防曇性を向上させる。以下ではその効果を説明する。

【0091】

吸水性樹脂を含む吸水性膜へと侵入した水蒸気は、吸水性樹脂等の水酸基と水素結合し、結合水の形態で保持される。量が増加するにつれ、水蒸気は、結合水の形態から半結合水の形態を経て、ついには吸水性膜中の空隙に保持される自由水の形態で保持されるようになる。吸水性膜において、撥水基は、水素結合の形成を妨げ、かつ形成した水素結合の解離を容易にする。吸水性樹脂の含有率が同じであれば、膜中における水素結合可能な水酸基の数には差がないが、撥水基は水素結合の形成速度を低下させる。したがって、撥水基を含有する吸水性膜において、水分は、最終的には上記のいずれかの形態で膜に保持されることになるが、保持されるまでには膜の底部まで水蒸気のまま拡散することができる。また、一旦保持された水も、比較的容易に解離し、水蒸気の状態でも膜の底部まで移動しやすい。結果的に、膜の厚さ方向についての水分の保持量の分布は、表面近傍から膜の底部まで比較的均一になる。つまり、吸水性膜の厚さ方向の全てを有効に活用し、膜表面に供給された水を吸収することができるため、表面に水滴が凝結しにくく、防曇性が高くなる。

【0092】

一方、撥水基を含まない従来の吸水性膜においては、膜中に侵入した水蒸気は極めて容易に結合水、半結合水又は自由水の形態で保持される。したがって、侵入した水蒸気は、膜の表面近傍で保持される傾向にある。結果的に、膜中の水分は、表面近傍が極端に多く、膜の底部へ進むにつれて急速に減少する。つまり、膜の底部では未だ水を吸収できるにも拘わらず、膜の表面近傍では水分により飽和して水滴として凝結するため、防曇性が限られたものとなる。

【0093】

撥水基含有加水分解性シリコン化合物（式（I）参照）を用いて撥水基を吸水性膜に導入すると、強固なシロキサン結合（Si-O-Si）のネットワーク構造が形成される。このネットワーク構造の形成は、耐摩耗性のみならず、硬度、耐水性等を向上させる観点からも有利である。

10

【0094】

撥水基は、吸水性膜の表面における水の接触角が70度以上、好ましくは80度以上、より好ましくは90度以上になる程度に添加するとよい。水の接触角は、4mgの水滴を膜の表面に滴下して測定した値を採用することとする。特に撥水性がやや弱いメチル基又はエチル基を撥水基として用いる場合は、水の接触角が上記の範囲となる量の撥水基を吸水性膜に配合することが好ましい。この水の接触角は、その上限が特に制限されるわけではないが、例えば150度以下、また例えば120度以下、さらには105度以下である。撥水基は、吸水性膜の表面のすべての領域において上記水の接触角が上記の範囲となるように、吸水性膜に均一に含有させることが好ましい。

20

【0095】

図11及び図12に示すように、吸水性膜81の表面に同量の水蒸気が凝結して形成された水滴100、101が吸水性膜81を覆う面積は、その表面の水の接触角が大きいほど小さくなる傾向を有する。水滴100、101により覆われる面積が小さいほど、吸水性膜81に入射する光が散乱する面積の比率も小さくなる。したがって、撥水基の存在により水の接触角が大きくなった吸水性膜81は、その表面に水滴が形成された状態において透過光の直進性を保持するうえで有利である。

【0096】

吸水性膜は、水の接触角が上述の好ましい範囲となるように、撥水基を含むことが好ましい。吸水性樹脂を含む場合、吸水性膜は、吸水性樹脂100質量部に対し、0.05質量部以上、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上の範囲内となるように、また、10質量部以下、好ましくは5質量部以下、の範囲内となるように、撥水基を含むことが好ましい。

30

【0097】

（金属酸化物成分）

吸水性膜は、金属酸化物成分を含んでいてもよい。金属酸化物成分は、例えば、Si、Ti、Zr、Ta、Nb、Nd、La、Ce及びSnから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物成分であり、好ましくはSiの酸化物成分（シリカ成分）である。吸水性樹脂を含む場合、吸水性膜は、吸水性樹脂100質量部に対し、0.01質量部以上、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、さらに好ましくは1質量部以上、特に好ましくは5質量部以上、場合によっては7質量部以上、必要であれば10質量部以上、また、60質量部以下、特に50質量部以下、好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下、特に好ましくは20質量部以下、場合によっては18質量部以下となるように、金属酸化物成分を含むことが好ましい。金属酸化物成分は、膜の強度、特に耐擦傷性を確保するために必要な成分であるが、その含有量が過多となると膜の防曇性が低下する。

40

【0098】

金属酸化物成分の少なくとも一部は、吸水性膜を形成するための塗布液に添加された、加水分解性金属化合物又その加水分解物に由来する金属酸化物成分であってもよい。ここで、加水分解性金属化合物は、a) 撥水基と加水分解可能な官能基又はハロゲン原子とを

50

有する金属化合物（撥水基含有加水分解性金属化合物）及びb）撥水基を有さず加水分解可能な官能基又はハロゲン原子を有する金属化合物（撥水基非含有加水分解性金属化合物）から選ばれる少なくとも1つである。a）及び/又はb）に由来する金属酸化物成分は、加水分解性金属化合物を構成する金属原子の酸化物である。金属酸化物成分は、吸水性膜を形成するための塗布液に添加された金属酸化物微粒子に由来する金属酸化物成分と、その塗布液に添加された、加水分解性金属化合物又その加水分解物に由来する金属酸化物成分とを含んでいてもよい。ここでも、加水分解性金属化合物は、上記a）及びb）から選ばれる少なくとも1つである。上記b）、すなわち撥水基を有しない加水分解性金属化合物は、テトラアルコキシシラン及びシランカップリング剤から選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。以下、既に説明した上記a）を除き、金属酸化物微粒子と上記b）

10

【0099】

（金属酸化物微粒子）

吸水性膜は、金属酸化物成分の少なくとも一部として金属酸化物微粒子をさらに含んでいてもよい。金属酸化物微粒子を構成する金属酸化物は、例えば、Si、Ti、Zr、Ta、Nb、Nd、La、Ce及びSnから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物であり、好ましくはシリカ微粒子である。シリカ微粒子は、例えば、コロイダルシリカを添加することにより膜に導入できる。金属酸化物微粒子は、吸水性膜に加えられた応力を膜を支持する透明物品に伝達する作用に優れ、硬度も高い。したがって、金属酸化物微粒子の添加は、吸水性膜の耐摩耗性及び耐擦傷性を向上させる観点から有利である。また、吸水性膜に金属酸化物微粒子を添加すると、微粒子が接触又は近接している部位に微細な空隙が形成され、この空隙から膜中に水蒸気を取り込まれやすくなる。このため、金属酸化物微粒子の添加は、防曇性の向上に有利に作用することもある。金属酸化物微粒子は、吸水性膜を形成するための塗布液に予め形成した金属酸化物微粒子を添加することにより、吸水性膜に供給することができる。

20

【0100】

金属酸化物微粒子の平均粒径は、大きすぎると膜が白濁することがあり、小さすぎると凝集して均一に分散させることが困難となる。この観点から、金属酸化物微粒子の好ましい平均粒径は、1～20nm、特に5～20nmである。なお、ここでは、金属酸化物微粒子の平均粒径を、一次粒子の状態で記述している。また、金属酸化物微粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡を用いた観察により任意に選択した50個の微粒子の粒径を測定し、その平均値を採用して定めることとする。金属酸化物微粒子は、その含有量が過大となると、膜全体の吸水量が低下し、膜が白濁するおそれがある。吸水性膜が吸水性樹脂を含む場合、金属酸化物微粒子は、吸水性樹脂100質量部に対し、0～50質量部、好ましくは1～30質量部、より好ましくは2～30質量部、特に好ましくは5～25質量部、場合によっては10～20質量部となるように添加するとよい。

30

【0101】

（撥水基を有しない加水分解性金属化合物）

吸水性膜は、撥水基を有しない加水分解性金属化合物（撥水基非含有加水分解性化合物）に由来する金属酸化物成分を含んでいてもよい。好ましい撥水基非含有加水分解性金属化合物は、撥水基を有しない加水分解性シリコン化合物である。撥水基を有しない加水分解性シリコン化合物は、例えば、シリコンアルコキシド、クロロシラン、アセトキシシラン、アルケニルオキシシラン及びアミノシランから選ばれる少なくとも1種のシリコン化合物（ただし、撥水基を有しない）であり、撥水基を有しないシリコンアルコキシドが好ましい。なお、アルケニルオキシシランとしては、イソプロペノキシシランを例示できる。

40

【0102】

撥水基を有しない加水分解性シリコン化合物は、以下の式(III)に示す化合物であってもよい。

【0103】

50

SiY_4 (III)

上述したとおり、Yは、加水分解可能な官能基であって、好ましくはアルコキシ基、アセトキシ基、アルケニルオキシ基、アミノ基及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも1つである。

【0104】

撥水基非含有加水分解性金属化合物は、加水分解又は部分加水分解し、さらに、少なくともその一部が重縮合して、金属原子と酸素原子とが結合した金属酸化物成分を供給する。この成分は、金属酸化物微粒子と吸水性樹脂とを強固に接合し、吸水性膜の耐摩耗性、硬度、耐水性等の向上に寄与しうる。吸水性膜が吸水性樹脂を含む場合、撥水基を有しない加水分解性金属化合物に由来する金属酸化物成分は、吸水性樹脂100質量部に対し、0～40質量部、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは1～20質量部、特に好ましくは3～10質量部、場合によっては4～12質量部の範囲とするとよい。

10

【0105】

撥水基を有しない加水分解性シリコン化合物の好ましい一例は、テトラアルコキシシラン、より具体的には炭素数が1～4のアルコキシ基を有するテトラアルコキシシランである。テトラアルコキシシランは、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-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン及びテトラ-tert-ブトキシシランから選ばれる少なくとも1種である。

【0106】

20

テトラアルコキシシランに由来する金属酸化物（シリカ）成分の含有量が過大となると、吸水性膜の防曇性が低下することがある。吸水性膜の柔軟性が低下し、水分の吸収及び放出に伴う膜の膨潤及び収縮が制限されることが一因である。吸水性膜が吸水性樹脂を含む場合、テトラアルコキシシランに由来する金属酸化物成分は、吸水性樹脂100質量部に対し、0～30質量部、好ましくは1～20質量部、より好ましくは3～10質量部の範囲で添加するとよい。

【0107】

撥水基を有しない加水分解性シリコン化合物の好ましい別の一例は、シランカップリング剤である。シランカップリング剤は、互いに異なる反応性官能基を有するシリコン化合物である。反応性官能基は、その一部が加水分解可能な官能基であることが好ましい。シランカップリング剤は、例えば、エポキシ基及び/又はアミノ基と加水分解可能な官能基とを有するシリコン化合物である。好ましいシランカップリング剤としては、グリシジルオキシアルキルトリアルコキシシラン及びアミノアルキルトリアルコキシシランを例示できる。これらのシランカップリング剤において、シリコン原子に直接結合しているアルキレン基の炭素数は1～3であることが好ましい。グリシジルオキシアルキル基及びアミノアルキル基は、親水性を示す官能基（エポキシ基、アミノ基）を含むため、アルキレン基を含むものの、全体として撥水性ではない。

30

【0108】

シランカップリング剤は、有機成分である吸水性樹脂と無機成分である金属酸化物微粒子等とを強固に結合し、吸水性膜の耐摩耗性、硬度、耐水性等の向上に寄与しうる。しかし、シランカップリング剤に由来する金属酸化物（シリカ）成分の含有量が過大となると、吸水性膜の防曇性が低下し、場合によっては吸水性膜が白濁する。吸水性膜が吸水性樹脂を含む場合、シランカップリング剤に由来する金属酸化物成分は、吸水性樹脂100質量部に対し、0～10質量部、好ましくは0.05～5質量部、より好ましくは0.1～2質量部の範囲で添加するとよい。

40

【0109】

(架橋構造)

吸水性膜は、架橋剤、好ましくは有機ホウ素化合物、有機チタン化合物及び有機ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の架橋剤、に由来する架橋構造を含んでいてもよい。架橋構造の導入は、吸水性膜の耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性を向上させる。別の観

50

点から述べると、架橋構造の導入は、吸水性膜の防曇性能を低下させることなくその耐久性を改善することを容易にする。

【0110】

金属酸化物成分がシリカ成分である吸水性膜に架橋剤に由来する架橋構造を導入した場合、その吸水性膜は、金属原子としてシリコンと共にシリコン以外の金属原子、好ましくはホウ素、チタン又はジルコニウム、を含有することがある。

【0111】

架橋剤は、用いる吸水性樹脂を架橋できるものであれば、その種類は特に限定されない。ここでは、有機チタン化合物についてのみ例を挙げる。有機チタン化合物は、例えば、チタンアルコキシド、チタンキレート系化合物及びチタンアシレートから選ばれる少なくとも1つである。チタンアルコキシドは、例えば、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラオクトキシドである。チタンキレート系化合物は、例えば、チタンアセチルアセトナート、チタンアセト酢酸エチル、チタンオクチレングリコール、チタントリエタノールアミン、チタンラクテートである。チタンラクテートは、アンモニウム塩（チタンラクテートアンモニウム）であってもよい。チタンアシレートは、例えばチタステアレートである。好ましい有機チタン化合物は、チタンキレート系化合物、特にチタンラクテートである。

10

【0112】

吸水性樹脂がポリビニルアセタールである場合の好ましい架橋剤は、有機チタン化合物、特にチタンラクテートである。

20

【0113】

（その他の任意成分）

吸水性膜にはその他の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、防曇性を改善する機能を有するグリセリン、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。添加剤は、界面活性剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、着色剤、消泡剤、防腐剤等であってもよい。

【0114】

（膜厚）

吸水性膜81の膜厚は、要求される吸水特性その他に応じて適宜調整すればよい。吸水性膜81の好ましい膜厚は、1～20 μm、好ましくは2～15 μm、特に3～10 μmである。

30

【0115】

（吸水性膜の成膜例）

吸水性膜81は、吸水性膜81を形成するための塗布液をガラス板（合わせガラス）上に塗布し、塗布した塗布液を乾燥させ、必要に応じてさらに高温高湿処理等を実施することにより、成膜することができる。塗布液の調製に用いる溶媒、塗布液の塗布方法は、従来から公知の材料及び方法を用いればよい。塗布液の塗布に際しては、吸水性膜81の膜厚及びその分布の調整のために、合わせガラスの姿勢を適切に制御し、必要に応じて、塗布しながら、あるいは塗布した後に、その姿勢を変更してもよい。

【0116】

塗布液の塗布工程では、雰囲気相対湿度を40%未満、さらには30%以下に保持することが好ましい。相対湿度を低く保持すると、膜が雰囲気から水分を過剰に吸収することを防止できる。雰囲気から水分が多量に吸収されると、膜のマトリックス内に入り込んで残存した水が膜の強度を低下させるおそれがある。

40

【0117】

塗布液の乾燥工程は、風乾工程と、加熱を伴う加熱乾燥工程とを含むことが好ましい。風乾工程は、相対湿度を40%未満、さらには30%以下に保持した雰囲気中に塗布液を曝すことにより、実施するとよい。風乾工程は、非加熱工程として、言い換えると室温で実施できる。塗布液に加水分解性シリコン化合物が含まれている場合、加熱乾燥工程では、シリコン化合物の加水分解物等に含まれるシラノール基及び透明物品上に存在する水酸基が関与する脱水反応が進行し、シリコン原子と酸素原子とからなるマトリックス構造（S

50

i - O 結合のネットワーク)が発達する。

【0118】

吸水性樹脂等の有機物の分解を避けるべく、加熱乾燥工程において適用する温度は過度に高くしないほうがよい。この場合の適切な加熱温度は、300 以下、例えば100 ~ 200 であり、加熱時間は、1分 ~ 1時間である。

【0119】

吸水性膜81の成膜に際しては、適宜、高温高湿処理工程を実施してもよい。高温高湿処理工程の実施により、吸水性と膜の強度との両立がより容易になりうる。高温高湿処理工程は、例えば50 ~ 100 、相対湿度60 ~ 95 %の雰囲気中に5分 ~ 1時間保持することにより、実施することができる。高温高湿処理工程は、塗布工程及び乾燥工程の後に実施してもよく、塗布工程及び風乾工程の後であって加熱乾燥工程の前に実施してもよい。特に前者の場合には、高温高湿処理工程の後に、さらに熱処理工程を実施してもよい。この追加の熱処理工程は、例えば、80 ~ 180 の雰囲気中に5分 ~ 1時間保持することにより、実施することができる。

10

【0120】

また、塗布液から形成した吸水性膜81は、必要に応じ、洗浄及び/又は湿布拭きを行ってもよい。具体的には、吸水性膜81の表面を、水流に曝したり、水を含ませた布で拭いたりすることにより実施できる。これらで用いる水は純水が適している。洗浄のために洗剤を含む溶液を用いることは避けたほうがよい。この工程により、吸水性膜81の表面に付着した埃、汚れ等を除去して、清浄な塗膜面を得ることができる。

20

【0121】

以上の説明から明らかなように、吸水性膜の好ましい形態としては、以下が挙げられる。

- a) 吸水性樹脂100質量部に対し、金属酸化物成分を0.1 ~ 60質量部、撥水基を0.05 ~ 10質量部含む、吸水性膜。
- b) 撥水基は、炭素数1 ~ 8、特に4 ~ 8の鎖状アルキル基であり、撥水基は、金属酸化物成分を構成する金属原子に直接結合しており、金属原子がシリコンである、吸水性膜。
- c) 金属酸化物成分の少なくとも一部が、吸水性膜を形成するための塗布液に添加された、加水分解性金属化合物又は加水分解性金属化合物の加水分解物に由来する金属酸化物成分であって、加水分解性金属化合物は、撥水基を有する加水分解性金属化合物、及び撥水基を有しない加水分解性金属化合物から選ばれる少なくとも1種である、吸水性膜。
- d) 撥水基を有しない加水分解性金属化合物が、テトラアルコキシシラン及びシランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種を含む、c)の吸水性膜。

30

【0122】

<基材>

防曇部材8を構成する基材85は、樹脂フィルムが好適である。樹脂フィルムを構成する材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、トリアセテート、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂等を例示できる。基材85の好ましい厚さ及び熱伝導率については上述したとおりである。上述した好ましい熱伝導率を具備する樹脂フィルムとしては、ポリエステルフィルムである東洋紡社「コスモシャインA4300」が挙げられる。

40

【0123】

<粘着剤層>

防曇部材8を構成する粘着剤層82を構成する粘着剤としては、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤等の各種粘着剤を使用できる。ガラス板5の表面に貼りつける防曇部材8の粘着剤層82には、透明性に優れたアクリル系粘着剤が適している。粘着剤層82の厚みは、特に制限はなく、粘着剤の種類等に応じて適宜設定すればよいが、例えば1 ~ 500 μm 、特に10 ~ 100 μm である。

【0124】

50

以下は、ガラス板上に形成した吸水性膜の諸特性を確認した例である。まず、作製したサンプルの特性を評価した方法を説明する。

【 0 1 2 5 】

(1) 外観

サンプルの透明性及びクラックの有無を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：良好

：僅かに白濁が認められる。

×：膜中にムラ、白濁、クラック等が認められ、実用上問題がある。

【 0 1 2 6 】

(2) 膜厚

サンプルを、室温 20、相対湿度 50 % の環境下に 1 時間放置した後、KLA Tencor 社製の表面形状測定器 Step500 を用いて吸水性膜の膜厚を測定した。

【 0 1 2 7 】

(3) 接触角

サンプルを、室温 20、相対湿度 50 % の環境下に 1 時間放置した後、協和界面科学社製の接触角計 (CA-A) を用いて約 4 μ L (= 4 mg) の水滴を吸水性膜の表面に滴下し、吸水性膜の表面におけるその水滴の接触角を測定した。

【 0 1 2 8 】

(4) 防曇性

サンプルを、室温 20、相対湿度 30 % の環境下に 1 時間放置した。一方で、恒温水槽に水温を 40 に保持した温水を収容し、その温水の上方にサンプルを吸水性膜が水蒸気に晒されるように配置し、吸水性膜に曇りが認められるまでの時間を測定した。なお、吸水性膜を設けていないガラス板 (ソーダライムガラス板) では、10 秒以下で曇りが確認された。曇りが形成されるまでの時間を下記の基準で評価した。

：85 秒超で曇りが確認された。

：60 秒超 85 秒以下で曇りが確認された。

：30 秒超 60 秒以下で曇りが確認された。

×：30 秒以下で曇りが確認された。

【 0 1 2 9 】

(5) 吸水特性

マイクロトラックベル株式会社の蒸気吸着量測定装置「BELSORP - 18 PLUS HT」を用い、定容量法により、サンプルについて、水蒸気の吸脱着特性を測定した。測定温度は 10 とした。この測定により、各相対湿度における吸着等温線上の吸水量 (例えば相対湿度 70 % の吸水量 A_{70})、脱着等温線上の吸水量 (例えば相対湿度 70 % の吸水量 D_{70})、及び飽和吸水量を得た。

【 0 1 3 0 】

測定した吸着等温線及び脱着等温線に基づき、それぞれの形状が相対湿度 20 ~ 90 % の全域において下に凸であった場合 (条件 A 1、A 2 を満たした場合) を、これ以外を × と評価した。また、吸着等温線又は脱着等温線上の相対湿度 95 % の吸水量 A_{95} 又は D_{95} から相対湿度 70 % の吸水量 A_{70} 又は D_{70} を差し引いた値を飽和吸水量 W_s により除した値 ($(A_{95} - A_{70}) / W_s$ 又は $(D_{95} - D_{70}) / W_s$) が 35 % 又は 30 % を超えた場合 (条件 B 1、B 2 を満たした場合) を、これ以外を × と評価した。

【 0 1 3 1 】

(実施例 1)

ポリビニルアセタール樹脂含有溶液 (積水化学工業社製「エスレック KX - 5」、固形分 8 質量 %、アセタール化度 9 モル %、ベンズアルデヒドに由来するアセタール構造を含む) 87.5 質量 %、n - ヘキシルトリメトキシシラン (HTMS、信越シリコン社製「KBM - 3063」) 0.26 質量 %、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS、信越シリコン社製「KBM - 403」) 0.10 質量 %、テトラエトキシシラン (TEOS、信越シリコン社製「KBE - 04」) 1.39 質量 %、アルコー

10

20

30

40

50

ル溶媒（日本アルコール工業製「ソルミックスAP-7」）7.86質量%、精製水2.87質量%、酸触媒として塩酸0.01質量%、レベリング剤（信越シリコン社製「KPP-341」）0.01質量%をガラス製容器に入れ、室温（25）で3時間攪拌することにより、吸水性膜形成用塗布液を調製した。

【0132】

次いで、洗浄したフロート板ガラス（ソーダライムシリケートガラス、厚さ3.1mm、サイズ100×100mm）上に、室温20、相対湿度30%の環境下で、塗布液をフローコート法により塗布した。同環境下で10分間乾燥させた後、120の（予備）加熱処理を実施した。その後、上述の雰囲気及び時間を適用して高温高湿処理を実施し、さらに、同じく上述の雰囲気及び時間を適用して追加の熱処理を実施し、サンプルを作製した。

【0133】

（実施例2～3）

表1の組成となるように、実施例1と同様の手順で吸水性膜形成用塗布膜を調製し、サンプルを作製した。

【0134】

吸水性膜の成分及びサンプルの評価結果を表1～3に示す。表1では、吸水性樹脂の質量部を100として各成分の質量部を示している。

【0135】

【表1】

（質量部）

	吸水性 樹脂	シリカ成分 (SiO ₂ +SiO _{1.5})				撥水基
		撥水基非含有シラン		撥水基含有 シラン	合計	
		TEOS	GPTMS			
実施例 1	100	5.7	0.31	0.95	6.97	1.55
実施例 2	100	11.4	0.62	1.90	13.95	3.10
実施例 3	100	8.0	0.62	1.90	10.52	3.10

【0136】

【表2】

	外観	膜厚 (μm)	接触角 ($^\circ$)	防曇性
実施例1	○	7.5	91	◎
実施例2	○	7.5	93	○
実施例3	○	3.2	95	◎

【0137】

【表 3】

	Ws	吸着		脱着		A ₉₅	A ₈₅	A ₇₀	(A ₉₅ -A ₇₀)/Ws (%)	D ₉₅	D ₇₀	(D ₉₅ -D ₇₀)/Ws (%)	DA ₈₅
		A1	B1	A2	B2								
実施例 1	7.1	○	○	○	○	4.5	2.3	1.4	43.7	4.5	1.8	38.0	78
実施例 2	3.7	○	○	○	○	2.3	1.2	0.7	43.2	2.3	0.9	37.8	77
実施例 3	2.1	○	○	○	○	1.2	0.7	0.4	38.1	1.2	0.5	33.3	82

* A_{XX} 及び D_{XX} はそれぞれ吸着等温線及び脱着等温線上の相対湿度 XX%の吸水量 (g/m²)

DA₈₅ は吸着等温線上相対湿度 85%の吸水量に相当する脱着等温線上の相対湿度 (%)

Ws は飽和水蒸気量 (g/m²)

10

【 0 1 3 8 】

ガラス板に代えて、予め裏面に粘着剤層を形成したポリエステルフィルム（東洋紡社「コスモシャイン A 4 3 0 0」）を用いた以外は同様にして作製した防曇部材から、上記と同程度の実用性が高い防曇性と、上記と同様の吸脱着等温線と、90%以上の高い可視光透過率が得られることが確認された。

【図 1】

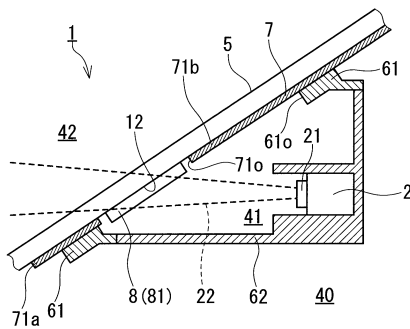


FIG.1

【図 3】

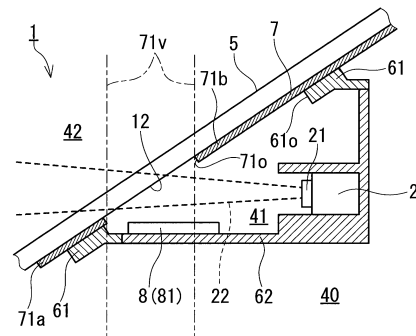


FIG.3

【図 2】

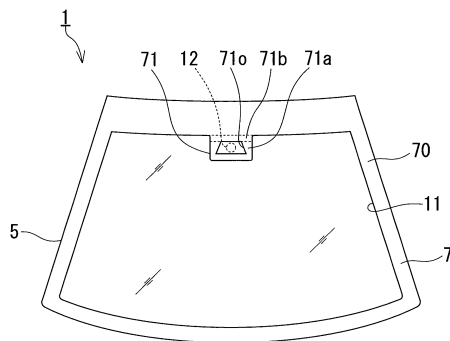


FIG.2

【図 4】

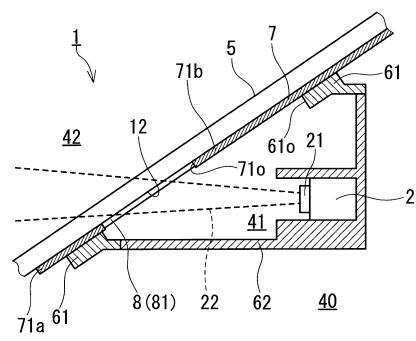


FIG.4

【 図 5 】

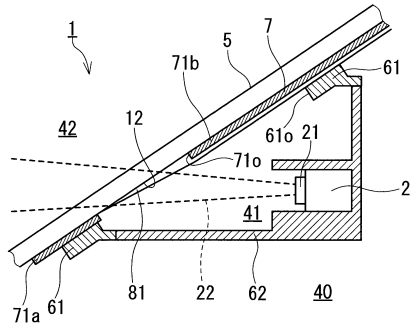


FIG.5

【 図 6 】

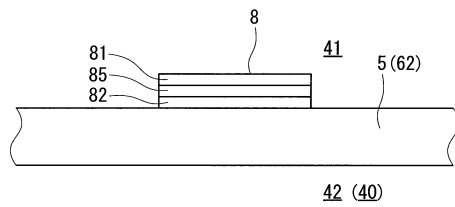


FIG.6

【圖 9】

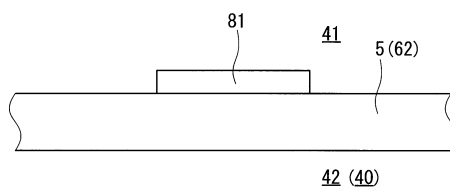


FIG.9

【 図 1 0 】

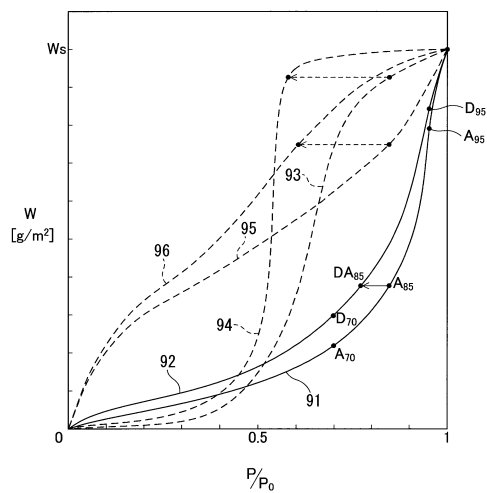


FIG.10

【圖 7】

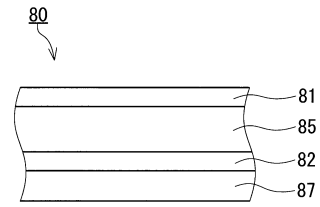


FIG.7

【 図 8 】

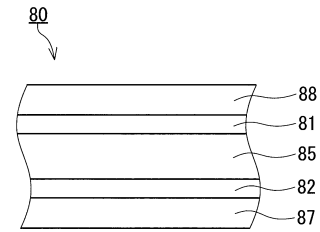


FIG.8

【 図 1 1 】

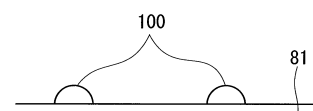


FIG.11

【 図 1 2 】

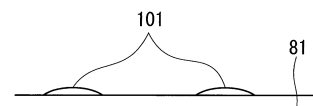


FIG.12

フロントページの続き

- (72)発明者 下川 洋平
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 河津 光宏
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 寺西 豊幸
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 田中 永一

- (56)参考文献 国際公開第2016/129699(WO, A1)
国際公開第2015/186360(WO, A1)
特開2001-146585(JP, A)
特開2012-017394(JP, A)
特開昭62-148535(JP, A)
特開2007-177196(JP, A)
国際公開第2017/155066(WO, A1)
国際公開第2017/183700(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| C03C | 17/28 |
| C03C | 17/32 |
| C03C | 27/12 |
| B60S | 1/00 |
| B60R | 11/02 |