

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年5月27日(27.05.2022)



(10) 国際公開番号

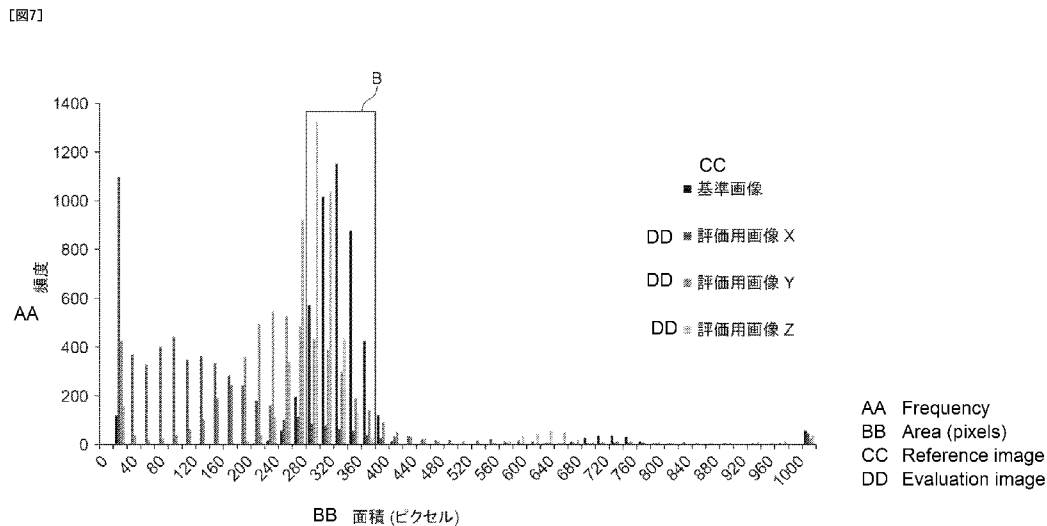
WO 2022/107316 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/84 (2006.01) G01N 21/59 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043409
- (22) 国際出願日: 2020年11月20日(20.11.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福田 龍一郎 (FUKUTA Ryuichiro);
〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内

Tokyo (JP). 小竹 智彦 (KOTAKE Tomohiko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 清水 麻理 (SHIMIZU Mari); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 知里 (KIKKAWA Chisato); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 山中 貴大 (YAMANAKA Takahiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 中根 由理 (NAKANE Yuri); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR EVALUATING WATER FILM AND METHOD FOR EVALUATING ANTI-FOGGING AGENT

(54) 発明の名称: 水膜の評価方法及び防曇剤の評価方法



(57) Abstract: This method for evaluating a water film is for evaluating the uniformity of the water film and includes: a first step for preparing a water film-forming base material having a principal surface for forming a water film; a second step for obtaining an evaluation image by imaging, through the water film-forming base material having the water film formed on the principal surface thereof, a subject having a pattern in which a plurality of regions having a prescribed brightness and a prescribed area are disposed; and a third step for deriving a water film uniformity index indicating water film uniformity on the basis of the area distribution of the regions having the prescribed brightness in the evaluation image.

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 水膜の評価方法は、水膜の均一性を評価する方法であって、水膜を形成するための主面を有する水膜形成用基材を用意する第1ステップと、所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体を、前記主面上に水膜を形成した前記水膜形成用基材を通して撮像して評価用画像を得る第2ステップと、評価用画像における前記所定の輝度を有する領域の面積分布に基づき水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する第3ステップと、を備える。

明 細 書

発明の名称：水膜の評価方法及び防曇剤の評価方法

技術分野

[0001] 本発明は、水膜の評価方法及び防曇剤の評価方法に関する。

背景技術

[0002] 結露による曇りが発生する虞のある、自動車等の車両用ランプ構造体の灯室内に、界面活性剤を含む防曇剤組成物を塗布する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。界面活性剤を含む防曇剤により形成された塗膜に水分が付着すると、界面活性剤の効果により水分が瞬時に水膜となり、曇りの発生が抑制される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-027134号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、最近、自動車のヘッドライトシステムにおいて、対向車や先行車の運転者に眩しい思いをさせないように部分的に光源の点灯・消灯を制御する方式が採用されている。

[0005] このようなヘッドライトに防曇剤を適用した場合、防曇剤による処理面に水膜が形成されることで曇りの発生を抑制することができるが、上記の制御をより有効に機能させる観点から、防曇剤には水膜の均一性を高めることに更なる改善の余地があることが判明した。形成される水膜の均一性が低いと透過する光の直進性や強度が損なわれてしまい、ライトの指向性や明るさが低下して消灯しようする領域（光を当てない領域）がぼやける若しくは歪んでしまう懸念がある。

[0006] 防曇剤の評価については、従来より、呼気防曇性試験、蒸気防曇性試験、低温防曇性試験等の目視による官能試験によって防曇性を評価することが行

われていたが、水膜が形成されたときの水膜の均一性を評価することは行われておらず、その方法についても具体的に示されていない。

[0007] そこで、本発明は、水膜の均一性を評価することができる水膜の評価方法、及びそれを適用した防曇剤の評価方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一側面は、水膜の均一性を評価する方法であって、水膜を形成するための主面を有する水膜形成用基材を用意する第1ステップと、所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体を、前記主面上に水膜を形成した前記水膜形成用基材を通して撮像して評価用画像を得る第2ステップと、評価用画像における前記所定の輝度を有する領域の面積分布に基づき水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する第3ステップと、を備える、水膜の評価方法を提供する。

[0009] 上記の水膜の評価方法によれば、水膜の均一性を定量化することができるとともに、上記領域の大きさを調整することにより水膜の均一性を高解像度で評価することができる。

[0010] 本発明の別の側面は、防曇剤を評価する方法であって、基材の主面を防曇剤で処理した試料を用意する第1ステップと、所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体を、防曇剤で処理した前記主面上に水膜を形成した試料を通して撮像して評価用画像を得る第2ステップと、評価用画像における前記所定の輝度を有する領域の面積分布に基づき水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する第3ステップと、を備え、水膜均一性指数が所定の閾値以上であれば防曇剤の水膜均一性が高いと判断する、防曇剤の評価方法を提供する。

[0011] 上記の防曇剤の評価方法によれば、防曇性に優れるとともに、水膜が形成されたときに透過する光の直進性や強度を十分に維持することができる防曇剤を選別することができる。

[0012] 上記の防曇剤の評価方法は、水に対する接触角が 10° 以下である膜を形成することができる防曇剤の水膜均一性を評価するために用いることができ

る。

[0013] 上記の防曇剤の評価方法は、シリカを含む防曇剤の水膜均一性を評価するために用いることができる。

[0014] なお、シリカを含む防曇剤は、硬化によって密着性及び機械的強度に優れた膜を形成することが可能であるが、硬化収縮によって微小な割れが発生することがある。上記の防曇剤の評価方法によれば、このような微小な割れを水膜均一性指数として捉えることができ、膜の割れに起因する水膜均一性の低下が小さい、すなわち、水膜が形成されたときに透過する光の直進性や強度が十分に維持することができるシリカ含有防曇剤を選別することができる。

[0015] 上記の防曇剤の評価方法は、第1ステップで用意した試料の主面に、未処理の基材に曇りを生成することができる曇り生成手段を適用した後の試料を通して所定の被写体を撮像して防曇性評価用画像を得る第4ステップと、防曇性評価用画像を所定の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量に基づき防曇剤の防曇性を示す防曇指数を導出する第5ステップと、を更に備えることができる。この場合、防曇指数が所定の閾値以上である場合に第2ステップ及び第3ステップを行うことができる。これにより、十分な防曇性を有しつつ、水膜が形成されたときに透過する光の直進性や強度を十分に維持することができる防曇剤を迅速に選別することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、水膜の均一性を評価することができる水膜の評価方法、及びそれを適用した防曇剤の評価方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、防曇剤の評価方法の一実施形態を説明するための模式図である。

[図2]図2は、防曇剤の評価方法の一実施形態を説明するための模式図である。

[図3]図3は、サンプル画像の一例を示す図である。

[図4]図4は、基準画像及び評価用画像の一例を示す図である。

[図5]図5は、面積分布の一例を示す図である。

[図6]図6は、基準画像及び評価用画像の別の例を示す図である。

[図7]図7は、面積分布の別の例を示す図である。

[図8]図8は、レーザーポインタを用いる透過試験において、壁に投影した像の形状を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、場合により図面を参照しつつ、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下で例示する材料は、特に断らない限り、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0019] <水膜の評価方法>

本実施形態の水膜の評価方法は、水膜の均一性を評価する方法であって、水膜を形成するための主面を有する水膜形成用基材を用意する第1ステップと、所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体を、前記主面上に水膜を形成した前記水膜形成用基材を通して撮像して評価用画像を得る第2ステップと、評価用画像における前記所定の輝度を有する領域の面積分布に基づき水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する第3ステップと、を備える。

[0020] 本実施形態の水膜の評価方法を適用した防曇剤の評価方法について以下に

詳述する。

[0021] <防曇剤の評価方法>

本実施形態の防曇剤の評価方法は、基材の主面を防曇剤で処理した試料を用意する第1ステップと、所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体（以下、「サンプル画像」ともいう。）を、防曇剤で処理した前記主面上に水膜を形成した試料を通して撮像して評価用画像を得る第2ステップと、評価用画像における前記所定の輝度を有する領域の面積分布に基づき水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する第3ステップと、を備える。

[0022] 本実施形態の防曇剤の評価方法においては、水膜均一性指数が所定の閾値以上であれば防曇剤の水膜均一性が高いと判断することができる。

[0023] （第1ステップ）

図1は、防曇剤の評価方法の一実施形態を説明するための模式図であり、第1ステップにおいて試料を用意する方法の一例を示す。図1の（A）は、基材1の主面S1に、防曇剤2をスプレー3によって塗布して塗膜を形成する工程（塗布工程）を示す。図1の（B）は、塗膜を乾燥させて得られる試料10を示す。試料10は、基材1の主面S1上に防曇剤から形成された膜（以下、「防曇膜」ともいう。）5を有している。

[0024] 基材1としては、光透過性を有するものを用いることができ、防曇剤による処理が施される部材を用いてもよい。本実施形態においては、ポリカーボネート、ガラス、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の材質からなる板（基板）を用いることができる。なお、これらの基材を、水膜の評価方法における水膜形成用基材として用いてもよい。水膜形成用基材は、水膜を形成できるように、主面が親水化処理されていてもよい。

[0025] 基材1の厚みは、10cm以下であってもよく、5cm以下であってもよく、2cm以下であってもよい。

[0026] 基材1の大きさは、評価用画像において十分な画素数（ピクセル数）が得

られるように設定することができ、例えば、 100 cm^2 以上であってもよく、 225 cm^2 以上であってもよく、 400 cm^2 以上であってもよく、 900 cm^2 以上であってもよい。

[0027] 基材1は、85%以上、90%以上、又は95%以上の可視光透過率を有することができる。基材の可視光透過率は、例えば、U-3500型自記分光光度計（株式会社日立製作所製）により測定することができる。

[0028] 基材1は、6.0以下、3.0以下、又は1.0以下のヘイズを有することができる。基材のヘイズは、例えば、ヘイズメーター（NDH2000 日本電色工業株式会社製）により測定することができる。

[0029] 基材1は、4.0以下、3.0以下、又は1.5以下のYIを有することができる。基材1のYIは、例えば、色度計測器（300A、日本電色工業株式会社製）により測定することができる。

[0030] 基材1の主面S1は、防曇剤以外の処理が施されていないもの（未処理）であってもよく、プラズマ処理やエッチング処理、化学処理などの親水化処理、蒸着処理、ハードコート処理、熱処理等の処理が施されていてもよい。

[0031] 図1は、防曇剤による処理が、スプレーコート法による塗布と塗布後に乾燥する場合を示しているが、処理方法は実用に合わせて適宜選択することができる。

[0032] 防曇剤の塗布方法は、スピンコート法、ディップコート法、フローコート法、バーコート法、又はグラビアコート法等であってもよい。

[0033] 塗布量は防曇剤の成分、その含有量等に依るため限定されるものではないが、例えば $10^{-9}\sim 10^3\text{ g/m}^2$ とすることができる。

[0034] 塗布工程で用いる防曇剤の温度は、例えば、 $1\sim 50^\circ\text{C}$ であってもよく、 $10\sim 30^\circ\text{C}$ であってもよい。防曇剤の塗布時間は、例えば1秒間～1時間とすることができ、5～30分間とすることができる。

[0035] 乾燥温度は、例えば、 $5\sim 300^\circ\text{C}$ であってもよく、 $10\sim 200^\circ\text{C}$ であってもよい。乾燥時間は30秒間～150時間とすることができる。

[0036] 防曇膜5の厚さは、特に限定されるものではないが、評価の精度を向上さ

せる観点から、 $1\text{ nm}\sim 5\text{ mm}$ 、 $5\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、又は $10\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ 程度とすることができる。防曇膜の膜厚は、例えば、非接触式膜厚計Optical NanoGauge C13027（浜松フォトニクス株式会社製）により測定することができる。防曇剤の実使用条件における厚さを設定してもよい。例えば、防曇膜の厚さがナノオーダーの場合、 $1\text{ nm}\sim 1000\text{ nm}$ の範囲から一つの条件（ 100 nm など）を設定してもよく、防曇膜の厚さがマイクロオーダーの場合、 $1\text{ }\mu\text{ m}\sim 1000\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲から一つの条件（ $1\text{ }\mu\text{ m}$ など）を設定してもよい。

[0037] （第2ステップ）

図2は、第2ステップにおいて評価用画像を得るための装置の一例を示す。図2に示す装置においては、上面開口の形状を有し、温度調整が可能なウォーターバスに、水20を入れ、水面から深さD2の位置にサンプル画像30を、パターンが設けられている面S2を水面側にして配置している。また、ウォーターバスの上方には、サンプル画像30の面S2から距離D3離間した状態でデジタルカメラ40が水面側に向けて配置されている。

[0038] サンプル画像30は、所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体である。

[0039] 図3は、サンプル画像の一例を示す図である。図3に示す画像は、黒色の正方形と白色の正方形とが縦横交互に配置された市松模様であり、所定の輝度を有する領域Aとして黒色の正方形が設けられており、所定の輝度を有する領域以外の領域Bとして白色の正方形が設けられている。この市松模様では、黒色の正方形の辺の長さは 0.5 mm であり、領域Aの面積は 0.25 mm^2 であるが、領域Aの大きさ、形状については適宜変更することができる。また、領域Aの輝度と、領域Bの輝度との差は、評価の精度を向上させる観点から、後述する基準画像を $0\sim 255$ の8ビットに変換したときに、両領域の輝度の差が 150 以上、 200 以上又は 250 以上となるように設定することができる。

[0040] デジタルカメラ40は、各画素において $0\sim 255$ の8ビットの数値出力

ができるものを使用することができる。デジタルカメラ40の画素数は、評価の精度を向上させる観点から、500万画素以上、1000万画素以上、又は1500万画素以上であってもよい。

[0041] デジタルカメラ40と、サンプル画像30の面S2との距離D3は、サンプル画像のみが写るように設定することができ、中央部と周辺部における領域Aの面積差を小さくする観点から、1cm以上、2cm以上、又は5cm以上とすることができる。

[0042] また、距離D3は、例えば、図3に示すサンプル画像(0.5mm×0.5mmの正方形の市松模様)を用いる場合、大きさ1824×1824ピクセルの画像中に、正方形が4000個以上含まれるように設定してもよく、4000～5000個含まれるように設定してもよい。

[0043] サンプル画像30は水面から深さD2の水中に配置されており、サンプル画像のぼやけを低減する観点から、D2は0.5～30cm、1～20cm、又は1.5～10cmであってもよい。

[0044] なお、図2には示されていないが、適正な露出の画像が得られるように、光源を用いてサンプル画像30の面S2を照明することができる。

[0045] 本実施形態においては、基材の防曇剤で処理した主面上に水膜を形成するために、ウォーターバスの上方に試料10を水20の水面から距離D1離開した状態で基材の主面S1が水面と対向するように配置する。

[0046] 主面S1と水面との距離D1は、水膜を均一に形成する観点から、0.1～10cm、0.2～5cm、又は0.5～3cmであってもよい。

[0047] 試料10をウォーターバスの上方に配置するときには、水20が所定の温度に加熱されていてもよい。水面から発生する蒸気(湯気)によって基材の防曇剤で処理した主面上に水膜を形成することができる。なお、本明細書において水膜とは、基材の防曇剤で処理した主面上に形成された水の膜を意味する。水膜が形成されていることは、目視で確認することができる。

[0048] 第2ステップにおいては、サンプル画像30を、水膜が形成された試料を通して撮像するが、試料10を配置してから水膜が形成されるまでの時間を

予め確認しておくことで、時間の経過を指標として撮像のタイミングを設定することができる。

[0049] 試料 10 を配置してから水膜が形成されるまでの時間は、水 20 の温度、距離 D1 などによって左右されるが、例えば、水 20 の温度：40℃、距離 D1：1.5cm の場合、40 秒経過後に撮像することができる。

[0050] (第 3 ステップ)

第 3 のステップでは、評価用画像における所定の輝度を有する領域（領域 A に対応）の面積分布に基づき水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する。

[0051] 図 4 は、水膜の均一性が異なる評価用画像を示す図であり、(B) の評価用画像は、水膜の均一性が低いときの画像であり、(A) の評価用画像よりも黒い領域（領域 A に対応）の面積に大きなばらつきが生じていることが分かる。したがって、評価用画像における黒い領域（領域 A に対応）の面積分布に基づき水膜の均一性を測ることができる。

[0052] 水膜均一性指数は、例えば、サンプル画像を、水膜が形成されていない状態の基材を通して撮像した基準画像との比較によって算出することができる。基準画像は、例えば、防曇剤で処理していない基材を配置した直後（配置して 0 秒後）に撮像した画像であってもよく、防曇剤で処理された試料を配置した直後（配置して 0 秒後）に撮像した画像であってもよい。後者の場合、試料を配置してから、0 秒後、及び、所定の時間経過後（例えば、40 秒後）にそれぞれ撮像することにより、基準画像及び評価用画像を得ることができる。

[0053] 水膜均一性指数として、図 3 に示される市松模様を有するサンプル画像を用いて下記の撮像条件で得られる評価用画像及び基準画像から、下記の画像処理によって導出される指数を用いてもよい。

[0054] [撮像条件]

デジタルカメラ：Canon PowerShot SX70 HS (35 mm フィルム換算での焦点距離：15 mm、画像の大きさ 1824×182

4ピクセル、保存形式jpg)

[0055] [画像処理]

(1) 画像処理ソフトウェア(ImageJ)を用いて、評価用画像及び基準画像を読み込み、8bitに変換する(Image→type→8bit)。

(2) 境界の閾値を「90～255」に設定する(Image→Adjust→Threshold→「90～255」に設定→apply)。

(3) 2値化する(Process→Binary→Make Binary)。

(4) 測定条件として「Area」を設定する(Analyze→Set Measurements→Areaにチェックを入れる)。

(5) 粒子解析を用いて、1ピクセル角以上の面積を算出する(Analyze→Analyze Particles→「Size」を「1-Infinity」に、「Show」を「Outlines」に設定し、「Display results」、「Clear Results」にチェックを入れ、OKをクリック)。

(6) 基準画像の(5)の情報から、面積分布として、0～1000ピクセルの範囲で、20ピクセル刻みの度数分布を作成し、頻度が全頻度の5%以上となる面積範囲RAを得る。

(7) 評価用画像の(5)の情報から、面積分布として、0～1000ピクセルの範囲で、20ピクセル刻みの度数分布を作成し、全粒子数(頻度の合計)に対する、(6)の面積範囲に含まれる粒子数(頻度)の割合(%)を算出し、これを水膜均一性指数とする。

[0056] 図5は、上記(6)及び(7)で作成される面積分布の例を示す図である。なお、基準画像及び評価用画像は図2に示す方法で得られる画像である。基準画像は、防曇剤で処理していない基材(ポリカーボネート板)を配置した直後(配置して0秒後)に撮像した画像であり、評価用画像は、防曇剤(ここでは、水膜均一性が低いものを選定)をポリカーボネート板に塗布し、

乾燥させて得られた試料を、配置して40秒後に撮像した画像である。図2におけるD1、D2及びD3はそれぞれ、1cm、1.5cm及び17cmであり、水温は40℃である。

[0057] 基準画像における面積範囲RAは、面積が300～400ピクセルの範囲（図5中のBで示される範囲）であり、評価用画像の水膜均一性指数は36%と算出される。

[0058] 図6及び図7は、上記と同様にして、防曇剤X（水膜均一性の評価が不均一となるものを選定）、防曇剤Y（水膜均一性の評価が不均一となるものを選定）及び防曇剤Z（水膜均一性の評価が均一となるものを選定）でそれぞれ処理した試料を配置して40秒後にサンプル画像を撮像した評価用画像について、上記と同様にして、水膜均一性指数を算出する場合を示す図である。

[0059] 図6の上段は、（1）が防曇剤で処理していない基材（ポリカーボネート板）を配置した直後（配置して0秒後）にサンプル画像を撮像した基準画像、（2）が下記の試料Xを、配置して40秒後にサンプル画像を撮像した評価用画像X、（3）が下記の試料Yを、配置して40秒後にサンプル画像を撮像した評価用画像Y、（4）が下記の試料Zを配置して40秒後にサンプル画像を撮像した撮像した評価用画像Zを示す。図6の下段は、上段の画像を粒子解析にて変換した後の画像を示す。

[0060] 図7は、図6に示す8bitに変換した後の評価用画像を用いて作成される面積分布の例を示す図である。基準画像における面積範囲RAは、面積が300～400ピクセルの範囲（図7中のBで示される範囲）であり、評価用画像X、Y及びZの水膜均一性指数はそれぞれ8%、36%及び80%と算出される。

[0061] 上述した方法の場合、例えば、水膜均一性指数が65%以上、70%以上、80%以上、85%以上又は90%以上であると、防曇剤の水膜均一性が高いと判断することができる。このような防曇剤は、防曇性に優れるとともに、水膜が形成されたときに透過する光の直進性や強度を十分に維持するこ

とができる。

[0062] 本実施形態の防曇剤の評価方法は、第1ステップで用意した試料の主体に、未処理の基材に曇りを生成することができる曇り生成手段を適用した後の試料を通して所定の被写体を撮像して防曇性評価用画像を得る第4ステップと、防曇性評価用画像を所定の圧縮方法で圧縮したときの圧縮後におけるファイル容量に基づき防曇剤の防曇性を示す防曇指数を導出する第5ステップと、を更に備えることができる。この場合、防曇指数が所定の閾値以上である場合に、上述した第2ステップ及び第3ステップを行うことができる。これにより、十分な防曇性を有しつつ、水膜が形成されたときに透過する光の直進性や強度を十分に維持することができる防曇剤を迅速に選別することができる。

[0063] (第4ステップ)

未処理の基材に曇りを生成することができる曇り生成手段としては、上述した図2に示す装置が挙げられる。すなわち、図2におけるD1、D2及びD3、水20の水温を、第2ステップに記載の範囲に設定することができる。また、基材を配置してから曇りが生成されるまでの時間を予め確認しておくことで、時間の経過を指標として撮像のタイミングを設定することができる。基材を配置してから曇りが生成されるまでの時間は、基材の種類、水20の温度、距離D1などによって左右されるが、例えば、基材がポリカーボネート板、水20の温度：40℃、距離D1：1.5cmの場合、10秒経過後に撮像することができる。

[0064] 防曇性評価用画像は、第1ステップで用意した試料を図2に示すように配置し、予め確認した所定の時間経過後（例えば10秒後）にサンプル画像を撮像することで得ることができる。

[0065] サンプル画像は、第2ステップで用いるものと同様のものであってもよく、自然風景の画像などであってもよい。曇りが生じた部分の大きさを容易に評価できる観点から、図3に示されるような市松模様、格子模様、網目模様を用いることができる。

[0066] (第5ステップ)

第5ステップでは、第4ステップで得られた防曇性評価用画像を所定の圧縮方法で圧縮したときの圧縮後におけるファイル容量に基づき防曇剤の防曇性を示す防曇指数を導出する。

[0067] 圧縮後におけるファイル容量については、例えば、JPG画像を圧縮すると、曇りによって白くなった部分の情報が圧縮されて、画像のファイル数が減少する。すなわち、画像の圧縮によって、曇りによって白くなった部分は色のグラデーションがなくなり、平均色で置換されることになり、画像のファイル数が減少する。一方、曇っていない部分の情報は圧縮されにくいので、画像のファイル数が高いまま維持される。

[0068] 圧縮方法としては、非可逆圧縮、リサイズ、及びこれらの組み合わせが挙げられる。圧縮率については、適宜設定することができ、防曇性の差異を明確にし、誤差を低減する観点から、5～70%であってもよく、10～50%であってもよい。

[0069] 本実施形態においては、防曇性評価用画像を上記所定の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量をS1、未処理の基材に上記曇り生成手段を適用した後の曇り付基材を通して上記所定の被写体を撮像して得られた画像Nを上記所定の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量をS2、未処理の基材を通して上記所定の被写体を撮像して得られた画像Oを上記所定の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量をS0としたときに、下記式によって算出される防曇指数AFIを用いることができる。

$$AFI = (S1 - S2) \times 10 / (S0 - S2)$$

[0070] 上記の防曇指数AFIを算出する場合、防曇性評価用画像、画像N及び画像Oの撮像条件並びに圧縮方法は、例えば、大きさ1824×1824ピクセルのjpg画像を得て、これを圧縮率20%（圧縮レベル20）で圧縮し、更に820×820ピクセルにリサイズするものであってもよい。

[0071] 画像O及び画像Nは、例えば、防曇剤で処理していない基材を配置し、直後（配置して0秒後）、及び所定の時間経過後（例えば、10秒後）にそれ

ぞれサンプル画像を撮像することにより得ていてもよい。また、これらの画像から上記S 0及びS 1を予め算出していてもよい。

[0072] 上述した方法の場合、例えば、防曇指数A F Iが6. 0以上、6. 5以上又は7. 5以上であると、防曇剤によって処理された表面の防曇性（又は親水性）が高い（防曇膜の防曇性（又は親水性）が高い）と判断することができ、当該防曇剤について上述した第2ステップ及び第3ステップを行うことができる。

[0073] 別の実施形態の防曇剤の評価方法として、本実施形態の防曇剤の評価方法において、第3ステップに代えて、評価用画像における上記所定の輝度を有する領域（領域Aに対応）の輪郭長に変化量に基づき水膜の均一性を示す第2の水膜均一性指数を導出する第6ステップを適用することができる。本実施形態の水膜の評価方法において、第3ステップに代えて、第6ステップを適用してもよい。

[0074] 輪郭長の変化量の検出精度を向上させる観点から、サンプル画像における上記領域Aの形状及び配置は、十分な輪郭長が得られるように適宜設定することができる。サンプル画像は、例えばE、M、W等の文字を複数配列したパターンを有する画像であってもよい。文字のフォント及びサイズについても適宜設定することができる。

[0075] 第2の水膜均一性指数は、例えば、サンプル画像を、水膜が形成されていない状態の基材を通して撮像した基準画像との比較によって算出することができる。基準画像は、例えば、防曇剤で処理していない基材を配置した直後（配置して0秒後）に撮像した画像であってもよく、防曇剤で処理された試料を配置した直後（配置して0秒後）に撮像した画像であってもよい。後者の場合、試料を配置してから、0秒後、及び、所定の時間経過後（例えば、40秒後）にそれぞれ撮像することにより、基準画像及び評価用画像を得ることができる。

[0076] 第2の水膜均一性指数として、下記の撮像条件で得られる評価用画像及び基準画像から、下記の画像処理によって導出される指数を用いてもよい。

[0077] [撮像条件]

デジタルカメラ：Canon PowerShot SX70 HS (35 mmフィルム換算での焦点距離：15 mm、画像の大きさ1824×1824ピクセル、保存形式jpg)

[0078] [画像処理]

(1) 画像処理ソフトウェア (ImageJ) を用いて、評価用画像及び基準画像を読み込み、8 bit に変換する (Image→type→8 bit)。

(2) 境界の閾値をオートに設定する (Image→Adjust→Threshold→Auto→apply)。

(3) 2値化する (Process→Binary→Make Binary)。

(4) 測定条件として「Perimeter」を設定する (Analyze→Set Measurements→Perimeterにチェックを入れる)。

(5) 粒子解析を用いて、周囲長 (輪郭長) を算出する (Analyze→Analyze Particles→「Size」を「1-Infinity」に、「Show」を「Outlines」に設定し、「Display results」、「Clear Results」にチェックを入れ、OKをクリック)。

(6) 領域A (例えば、Eの文字) と対応する周囲長を得る。

(7) 基準画像の周囲長L0に対する評価用画像の周囲長L1の比率 $[L1 / L0] \times 100 (\%)$ を算出し、これを第2の水膜均一性指数とする。

[0079] 上述した方法の場合、例えば、第2の水膜均一性指数が104%以下、103%以下又は102%以下であると、防曇剤の耐水性又は耐湿性が高いと判断することができる。

[0080] 上述した防曇剤の評価方法は、水に対する接触角が10°以下、8°以下、又は5°以下である膜を形成することができる防曇剤の水膜均一性を評価

するために用いることができる。

[0081] 接触角は、接触角計を用い、例えば、超純水の液滴 $1\ \mu\text{L}$ に対し、10回の測定の平均値により算出することができる。

[0082] また、上述した防曇剤の評価方法は、非界面活性剤系の防曇剤の水膜均一性を評価するために用いることができる。ここで、非界面活性剤系とは、防曇剤の成分として知られている界面活性剤の含有量が、防曇剤の不揮発分全量を基準として1質量%以下であることを意味する。防曇剤の評価方法は、特に、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤を含まない又はその含有量が防曇剤の不揮発分全量を基準として1質量%以下である防曇剤の水膜均一性を評価するために用いることができる。

[0083] 更に、上述した防曇剤の評価方法は、シリカを含む防曇剤の水膜均一性を評価するために用いることができる。シリカの含有形態は、コロイダルシリカであってもよく、ゲルシリカであってもよく、乾式シリカであってもよい。

[0084] 上記の防曇剤としては、コロイダルシリカと、架橋剤、バインダー及び金属キレートからなる群より選択される少なくとも一種（コロイダルシリカ結合材料）と、液状媒体と、を含むものであってもよい。

[0085] （コロイダルシリカ）

コロイダルシリカとしては、平均粒子径（二次粒径）が $1\sim 1000\text{ nm}$ であるものを用いることができる。平均粒子径が 1 nm 以上であることにより、防曇剤中で粒子が凝集し難くなるため、基材に粒子が密着し易くなる。一方、平均粒子径が 1000 nm 以下であることにより、粒子の比表面積が増え、基材に粒子が密着し易くなる。この観点から、コロイダルシリカの平均粒子径は、 $3\sim 700\text{ nm}$ であってよく、 $5\sim 500\text{ nm}$ であってよい。

[0086] 平均粒子径は、例えば、下記の手順により測定できる。まず、コロイダルシリカ分散液を $100\ \mu\text{L}$ （Lはリットルを表す。以下同じ。）程度量り取り、コロイダルシリカの含有量が0.05質量%前後（測定時透過率（H）

が60～70%である含有量)になるようにイオン交換水で希釈して希釈液を得る。そして、希釈液をレーザ回折式粒度分布計(株式会社堀場製作所製、商品名:LA-920、屈折率:1.93、光源:He-Neレーザ、吸収0)の試料槽に投入し、平均粒子径を測ることができる。

[0087] コロイダルシリカの1g当りのシラノール基数は、 $10 \times 10^{18} \sim 1000 \times 10^{18}$ 個/gであってよく、 $50 \times 10^{18} \sim 800 \times 10^{18}$ 個/gであってよく、又は $100 \times 10^{18} \sim 700 \times 10^{18}$ 個/gであってよい。コロイダルシリカの1g当りのシラノール基数が 10×10^{18} 個/g以上であることにより、基材の官能基との化学結合点が増加するため、基材との密着性が向上し易くなる。一方、シラノール基数が 1000×10^{18} 個/g以下であることにより、防曇液調製時におけるコロイダルシリカ同士の急な重縮合反応を抑制でき、基材の官能基との化学結合点が低減することを抑制できる。

[0088] 本実施形態においてシラノール基数(ρ [個/g])は次のような滴定により測定及び算出することができる。

[0089] [1] まず、質量を測定済みの容器(X [g])に、コロイダルシリカを15g量りとり、適量(100ml以下)の水に分散させる。コロイダルシリカが水等の媒体に分散された分散液の状態の場合は、コロイダルシリカの量が15gとなるように、容器に分散液を量り取る。

[0090] [2] 次に、0.1mol/L塩酸でpHを3.0～3.5に調整し、このときの質量(Y [g])を測定し、液体の総質量($Y - X$ [g])を求める。

[0091] [3] 上記[2]で得られた質量の1/10にあたる量($(Y - X) / 10$ [g])の液体を、別の容器に量り取る。この段階で液体に含まれるコロイダルシリカ(A [g])は1.5gである。

[0092] [4] そこに、塩化ナトリウムを30g添加し、さらに超純水を添加して全量を150gにする。これを、0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液でpHを4.0に調整し、滴定用サンプルとする。

[0093] [5] この滴定用サンプルに 0.1 mol/L 水酸化ナトリウムを pH が 9.0 になるまで滴下し、 pH が 4.0 から 9.0 になるまでに要した水酸化ナトリウム量 ($B [\text{mol}]$) を求める。

[0094] [6] 下記式 (1) よりコロイダルシリカの持つシラノール基数を算出する。

$$\rho = B \cdot N_A / A \cdot S_{\text{BET}} \quad \dots (1)$$

(式 (1) 中、 $N_A [\text{個/mol}]$ はアボガドロ数を示す。 $S_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}]$ はコロイダルシリカの BET 比表面積を示す。)

[0095] 上述の BET 比表面積 S_{BET} は、BET 比表面積法に従って求める。具体的な測定方法としては、例えば、コロイダルシリカを乾燥機に入れ、 150°C で乾燥させた後、測定セルに入れて 120°C で 60 分間真空脱気した試料について、BET 比表面積測定装置を用い、窒素ガスを吸着させる 1 点法又は多点法により求めることができる。より具体的には、まず 150°C で乾燥したコロイダルシリカを、乳鉢（磁性、 100 ml ）で細かく砕いて測定用試料として測定セルに入れ、ユアサアイオニクス株式会社製 BET 比表面積測定装置（製品名 NOVE-1200）を用いて、BET 比表面積 S_{BET} を測定する。

[0096] コロイダルシリカの会合度は、例えば、 5.0 以下であってもよく、 4.0 以下であってもよく、 3.0 以下であってもよく、 2.5 以下であってもよく、 2.0 以下であってもよい。会合度は、 1.0 以上であってもよく、 1.3 以上であってもよく、 1.5 以上であってもよい。

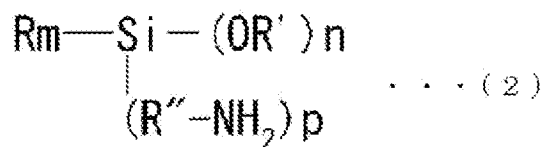
[0097] ここで、本明細書において、コロイダルシリカ分散液におけるコロイダルシリカの会合度は、分散液中のコロイダルシリカの二次粒子の平均粒子径と、コロイダルシリカの二軸平均一次粒子径との比（二次粒子の平均粒子径／二軸平均一次粒子径）をいう。平均一次粒子径は、例えば、公知の透過型電子顕微鏡（例えば、株式会社日立ハイテク製の商品名：H-7100FA）により測定することができる。例えば、電子顕微鏡を用いて粒子の画像を撮影し、所定数の任意の粒子について二軸平均一次粒子径を算出し、これらの

平均値を求める。コロイダルシリカである場合、一般に粒径がそろっているため、測定する粒子数は、例えば20粒子程度でよい。なお、二次粒子の平均粒子径は上述した方法により求められる値をいう。

[0098] コロイダルシリカの形状は特に制限されず、パールネックレス状、鎖状、球状、繭型、会合型、金平糖型が挙げられる。これらのうち、保水性の観点から、パールネックレス状及び鎖状が好ましく、防曇性と、水膜が形成されたときに透過する光の直進性や強度を十分に維持することができる水膜均一性を得る観点から、パールネックレス状がより好ましい。

[0099] コロイダルシリカは、その表面が変性剤によりカップリング処理されていてよい。変性剤としては、特に限定されないが、下記一般式(2)で示されるカチオン性基を有するシランカップリング剤、アニオン性基であるスルホン酸基を有するシランカップリング剤、或いは疎水化処理を目的としたシランカップリング剤に変換できる官能基等を有する化合物を例示することができる。

[0100] [化1]



(式(2)中、Rは、炭素数1～6のアルキル基であり、R'は、炭素数1～3のアルキル基であり、R''は、炭素数1～4の炭化水素基又はアミノ基で置換された炭素数1～4の炭化水素基である。mは、0～2の整数であり、pは、1又は2であり、nは、1～3の整数であって、且つm+n+p=4である。)

[0101] Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられ、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0102] R'の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル

基等が挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。

[0103] R”のうち、炭素数1～4の炭化水素の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基等が挙げられ、炭素数2～4のアルキレン基が好ましく、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が好ましい。

[0104] R”のうち、アミノ基で置換された炭素数1～4の炭化水素基の具体例としては、アミノメチレン基、アミノエチレン基、アミノプロピレン基、アミノイソプロピレン基、アミノブチレン基、アミノイソブチレン基等が挙げられ、アミノエチレン基、アミノプロピレン基が好ましい。

[0105] 上記一般式(2)で表される化合物としては、例えば、アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルジメチルエトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシラン等を例示することができる。これらは単独で用いても複数で用いても良い。

[0106] 化学的にスルホン酸基に変換できる官能基を有するシランカップリング剤としては、例えば、1)加水分解によりスルホン酸基に変換できるスルホン酸エステル基を有するシランカップリング剤、2)酸化によりスルホン酸基に変換できるメルカプト基及び／又はスルフィド基を有するシランカップリング剤が挙げられる。コロイダルシリカ表面のスルホン酸修飾は溶液中で行われるため、修飾効率を高めるためには、後者のメルカプト基及び／又はスルフィド基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。

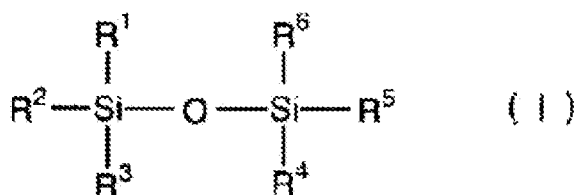
[0107] メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0108] スルフィド基を有するシランカップリング剤としては、例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドが挙げられる。

[0109] メルカプト基を有するシランカップリング剤及びスルフィド基を有するシランカップリング剤は、単独で用いても複数で用いても良い。

[0110] 疎水化処理を目的としたシランカップリング剤としては、例えば、シリル化剤などが挙げられる。ジシロキサン化合物及び／又はモノアルコキシシラン化合物を含有させて、シリル化反応を行う。シリル化剤としてのジシロキサン化合物としては、下記一般式（Ⅰ）で表される化合物が挙げられる。

[0111] [化2]

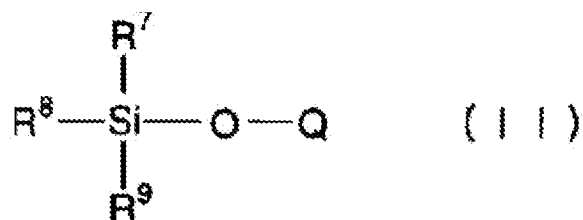


（式（Ⅰ）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基又はフェニル基である。）

[0112] ジシロキサン化合物としては、ヘキサメチルジシロキサン、1，3－ジブチルテトラメチルジシロキサン、1，3－ジフェニルテトラメチルジシロキサン、1，3－ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、3－グリシドキシプロピルペンタメチルジシロキサンなどが挙げられ、ヘキサメチルジシロキサンが好ましい。

[0113] シリル化剤としてのモノアルコキシシラン化合物としては、下記一般式（Ⅱ）で表される化合物が挙げられる。

[0114] [化3]



（式（Ⅱ）中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基又はフェニル基であり、Qは、炭素数1～3のアルキル基である。）

)

- [0115] モノアルコキシシラン化合物としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、クロロプロピルジメチルメトキシシランなどが挙げられ、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン及びトリメチルプロポキシシランが好ましい。
- [0116] シリル化剤は単独で用いても、二種類以上併用しても良い。
- [0117] コロイダルシリカは二酸化ケイ素以外の金属酸化物を含有していても良い。金属酸化物の種類は特に限定されないが、例えば、アルミナが挙げられる。このようなコロイダルシリカとして、シリカゾルの安定化に充分量のアルミノシリケートがコロイダルシリカ表面に強固に形成されたコロイダルシリカが挙げられる。
- [0118] コロイダルシリカの含有量は、防曇剤の全量を基準として、1～20質量%とすることができる。含有量が1質量%以上であることにより、充分な防曇性が発現し易くなり、一方20質量%以下であることにより、粒子間のシラノール基の重縮合反応が抑制され、防曇性（親水性）が維持し易くなる。この観点から、コロイダルシリカの含有量は、1.5～15質量%であってよく、2～13質量%であってよく、3～10質量%であってよい。
- [0119] コロイダルシリカは、コロイダルシリカ分散液として入手可能である。分散媒としては、水、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコール-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル等が挙げられる。分散媒は、水、アルコール類、又は水及びアルコール類の混合液であってよい。これらのうち、汎用性の観点から水が好ましい。
- [0120] コロイダルシリカ分散液のpHは2～10であってよい。pHが6～8で

あることにより、コロイダルシリカの表面にアルコキシ基が存在する場合、その加水分解反応速度が遅くなる。これにより、アルコキシ基が残存したコロイダルシリカを塗膜にし易い。この場合、吸湿によるシラノール基の重縮合反応が抑制できるため、膜表面の防曇性（親水性）が維持し易い。pHが2～5又は8～10であることにより、コロイダルシリカの表面にアルコキシ基が存在する場合、その加水分解反応速度が速くなる。これにより、シラノール基をより多く生成することができ、基板への密着性が向上し易い。

[0121] コロイダルシリカ分散液のpHは、pHメーター（例えば、電気化学計器株式会社製、型番：PHL-40）で測定できる。pHの測定値としては、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液 pH：4.01（25℃）、中性りん酸塩pH緩衝液 pH：6.86（25℃）、ホウ酸塩pH緩衝液 pH：9.18（25℃））を用いて、3点校正した後、電極を分散液に入れて、2分以上経過して安定した後の値を採用する。

[0122] 分散液中のコロイダルシリカのゼータ電位は-50mV～40mVであることが好ましい。ゼータ電位が-10mV～10mVであることにより、塗工した際に粒子同士の反発が小さくなり、基材に密に密着するため、基材の親水性が向上し易い。ゼータ電位が-50mV～-11mV、或いは11mV～40mVであることにより、分散液中で粒子同士が反発し易くなり、分散性が高くなるため、粒子の凝集を抑制し易い。

[0123] コロイダルシリカのゼータ電位は、ゼータ電位測定器（例えば、ベックマン・コールター社製、型番：Coulter Delsa 440）で測定できる。ゼータ電位の測定方法としては、まず、シリカ粒子濃度が試験液の全量基準で5ppmになるようにコロイダルシリカ分散液に純水を加え、超音波処理によりシリカ粒子を分散させた試験液を準備する。次いで、両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに試験液を入れ、両電極に10Vの電圧を印加すると、電荷を持ったシリカ粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。そして、この電荷を持ったシリカ粒子の移動速度を求める。

[0124] コロイダルシリカの原料としては、水ガラスでもアルコキシシランでも良

く、特に限定されない。

[0125] 原料が水ガラスの場合の作製工程は、特に限定されないが、例えば、珪酸ナトリウムを水熱合成法で加熱し濃縮して粒子を作製する。例えば、酸性pHで1次粒子の成長を抑えた状態で3次元網目構造の凝集体を作製してこれを解砕しても良いし、アルカリ性pHで1次粒子の成長を速くしてブロック状の凝集体を作製してこれを解砕しても良い。

[0126] 原料がアルコキシシランの場合の作製工程は、特に限定されないが、例えば、アルコキシシランをゾルゲル合成して粒子を作製する。例えば、アルコキシシランの加水分解反応を促進した後に、重縮合反応を促進してゲルを得た後、熱処理で内部溶媒を取り除いてもよい。或いはゲルを得た後、所定の溶剤に溶媒置換をしても良い。

[0127] コロイダルシリカ分散液としては市販品を用いてよく、例えば、ST-PS-SO（日産化学株式会社製）、ST-PS-MO（日産化学株式会社製）、ST-PS-M（日産化学株式会社製）、ST-PS-S（日産化学株式会社製）、ST-UP（日産化学株式会社製）、ST-OUP（日産化学株式会社製）、IPA-ST-UP（日産化学株式会社製）、MA-ST-UP（日産化学株式会社製）、PGM-ST-UP（日産化学株式会社製）、MEK-ST-UP（日産化学株式会社製）、IPA-ST（日産化学株式会社製）、IPA-ST-L（日産化学株式会社製）、IPA-ST-ZL（日産化学株式会社製）、MA-ST-M（日産化学株式会社製）、MA-ST-L（日産化学株式会社製）、MA-ST-ZL（日産化学株式会社製）、EG-ST（日産化学株式会社製）、EG-ST-XL-30（日産化学株式会社製）、NPC-ST-30（日産化学株式会社製）、PGM-ST（日産化学株式会社製）、DMAC-ST（日産化学株式会社製）、DMAC-ST-ZL（日産化学株式会社製）、NMP-ST（日産化学株式会社製）、TOL-ST（日産化学株式会社製）、MEK-ST-40（日産化学株式会社製）、MEK-ST-L（日産化学株式会社製）、MEK-ST-ZL（日産化学株式会社製）、MIBK-ST（日産化学株式会社製）

）、MIBK-ST-L（日産化学株式会社製）、CHO-ST-M（日産化学株式会社製）、EAC-ST（日産化学株式会社製）、PMA-ST（日産化学株式会社製）、MEK-EC-2130Y（日産化学株式会社製）、MEK-EC-2430Z（日産化学株式会社製）、MEK-EC-2140Z（日産化学株式会社製）、MEK-AC-4130Z（日産化学株式会社製）、MEK-AC-5140Z（日産化学株式会社製）、PGM-AC-2140Y（日産化学株式会社製）、PGM-AC-4130Y（日産化学株式会社製）、MIBK-AC-2140Z（日産化学株式会社製）、MIBK-SD-L（日産化学株式会社製）、ST-XS（日産化学株式会社製）、ST-OXS（日産化学株式会社製）、ST-NXS（日産化学株式会社製）、ST-CXS（日産化学株式会社製）、ST-S（日産化学株式会社製）、ST-OS（日産化学株式会社製）、ST-NS（日産化学株式会社製）、ST-30（日産化学株式会社製）、ST-O（日産化学株式会社製）、ST-N（日産化学株式会社製）、ST-C（日産化学株式会社製）、ST-AK（日産化学株式会社製）、ST-50-T（日産化学株式会社製）、ST-O-40（日産化学株式会社製）、ST-N-40（日産化学株式会社製）、ST-CM（日産化学株式会社製）、ST-30L（日産化学株式会社製）、ST-OL（日産化学株式会社製）、ST-AK-L（日産化学株式会社製）、ST-YL（日産化学株式会社製）、ST-OYL（日産化学株式会社製）、ST-AK-YL（日産化学株式会社製）、ST-ZL（日産化学株式会社製）、MP-1040（日産化学株式会社製）、MP-2040（日産化学株式会社製）、MP-4540M（日産化学株式会社製）、PL-1-IPA（扶桑化学株式会社製）、PL-1-TOL（扶桑化学株式会社製）、PL-2L-PGME（扶桑化学株式会社製）、PL-2L-MEK（扶桑化学株式会社製）、PL-2L（扶桑化学株式会社製）、PL-3（扶桑化学株式会社製）、PL-4（扶桑化学株式会社製）、PL-5（扶桑化学株式会社製）、PL-1H（扶桑化学株式会社製）、PL-3H（扶桑化学株式会社製）、PL-5H（扶桑化学株式会社製）

、BS-2L（扶桑化学株式会社製）、BS-3L（扶桑化学株式会社製）、BS-5L（扶桑化学株式会社製）、HL-2L（扶桑化学株式会社製）、HL-3L（扶桑化学株式会社製）、HL-4L（扶桑化学株式会社製）、PL-3-C（扶桑化学株式会社製）、PL-3-D（扶桑化学株式会社製）、TCSOL800（多摩化学工業株式会社製）、SI-40（日揮触媒化成株式会社製）、SI-50（日揮触媒化成株式会社製）、SI-45P（日揮触媒化成株式会社製）、SI-80P（日揮触媒化成株式会社製）、SIK-23（日揮触媒化成株式会社製）、S-30H（日揮触媒化成株式会社製）、SIK-15（日揮触媒化成株式会社製）、SI-550（日揮触媒化成株式会社製）等が挙げられる。

[0128]（液状媒体）

液状媒体は、防曇剤中にてコロイダルシリカの分散、コロイダルシリカ結合材料の溶解等を担う媒体である。液状媒体は沸点が185℃より低い媒体である。液状媒体は防曇膜形成時の加熱により揮発し、それによりコロイダルシリカ同士が接近し、結合が形成され易くなる。液状媒体としては、コロイダルシリカ分散液に含まれる分散媒と同様のものでも良いし、異なるものでも良い。

[0129] 液状媒体としては、例えば、水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を使用できる。有機溶媒としてはメチルアルコール、エチルアルコール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のアルコール類、ポリエチレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレン

グリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、シクロヘキサン等の環状炭化水素類、アセトニトリルなどが挙げられる。これらは1種類で用いてもよく、2種類以上混合して用いてもよいが、コロイダルシリカ分散液に均一分散できるものが望ましい。例えば、コロイダルシリカ分散液の分散媒が水の場合、エチレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

[0130] (金属キレート)

金属キレートは、コロイダルシリカ結合材料として機能し、水膜均一性に優れた防曇膜を形成できる。

[0131] 金属キレートとしては特に制限されず、公知の金属キレートから適宜選択できる。金属キレートとしては、例えば、ジルコニウムキレート化合物、チタンキレート化合物、ニッケルキレート化合物、アルミキレート化合物、スズキレート化合物等が挙げられる。

[0132] ジルコニウムキレート化合物としては、例えば、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）等が挙げられる。

[0133] チタンキレート化合物としては、例えば、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）等が挙げられる。

[0134] ニッケルキレート化合物としては、例えば、CR12（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製）、 $Ni(AcAc)_2$ 等が挙げられる。

[0135] アルミキレート化合物としては、例えば、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノ（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート等が挙げられる。

[0136] スズキレート化合物としては、例えば、ジブチルスズジアセテート、ジブ

チルスズジラウレート、ジブチルスズジオクチエート等が挙げられる。

[0137] 上記の中でも、金属キレートは、水膜均一性の観点から、ジルコニウムキレート化合物、チタンキレート化合物、ニッケルキレート化合物であることがより好ましい。

[0138] 金属キレートは、市販品であってもよい。例えば、ジルコニウムキレート化合物は、ZC-150（マツモトファインケミカル株式会社製）、アルミキレート化合物としては、アルミキレートD（川研ファインケミカル株式会社製）、プレーンアクトAL-M（味の素ファインテクノ株式会社製）ニッケルキレート化合物としては、アセチルアセトンニッケル（11）水和物（東京化成工業株式会社製）として入手可能である。

[0139] 防曇剤は、1種の金属キレートを含んでいてもよく、2種以上の金属キレートを含んでいてもよい。

[0140] 金属キレートの含有量は、防曇膜の耐湿性、耐水性、耐汚染性、水垂れ性等の観点から、コロイダルシリカ100質量部に対して、0.01～5.0質量部であってもよく、0.05～2.0質量部であってもよく、0.1～1.0質量部であってもよい。

[0141] 金属キレートを用いる場合、例えば、水分散シリカゾルに、液状媒体、金属キレート、酸触媒（硝酸）をこの順に添加することで、防曇剤を得ることができる。

[0142] （バインダー）

バインダーは、コロイダルシリカ結合材料として機能し、水膜均一性に優れた防曇膜を形成できる。バインダーは、沸点185℃以上の媒体である。

[0143] バインダーとしては、例えばセルロース、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、キチン、キトサン、キサントガムなどの糖類、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチル

エーテル等のグリコールエーテル類、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等のアルコール類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、ラウリルアルコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエーテル類、グリセリン、ポリアクリル酸、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニルピロリドン共重合体）、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、セルロースナノファイバーなどの多糖類、シランオリゴマー等が挙げられる。

[0144] 上記バインダー成分は、目的、用途等に合わせて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。ただし、耐水性及び耐湿性に優れる観点から、バインダー成分はセルロース、ポリエチレングリコール、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン、アクリル樹脂、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンであってよい。

[0145] 防曇剤は、1種のバインダーを含んでいてもよく、2種以上のバインダーを含んでいてもよい。

[0146] バインダーの含有量は、防曇膜の耐湿性、耐水性、耐汚染性、水垂れ性等の観点から、コロイダルシリカ100質量部に対して、0.001～5.0質量部であってもよく、0.005～2.0質量部であってもよく、0.01～1.0質量部であってもよい。

[0147] バインダー成分を用いる場合、例えば、水分散シリカゾルに、液状媒体、バインダー成分（バインダー成分の分散液として添加）、酸触媒（硝酸）をこの順に添加することで、防曇剤を得ることができる。

[0148] （架橋剤）

架橋剤は、コロイダルシリカ結合材料として機能し、水膜均一性に優れた防曇膜を形成できる。架橋剤としては、シランカップリング剤が挙げられる。

- [0149] シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基、ウレイド基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、メルカプト基、フルオロ基、アルキル基等を有するシラン化合物、又はシラノール基を有するシランオリゴマーが挙げられる。
- [0150] ビニル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-1003、KBE-1003（いずれも商品名、信越化学工業株式会社製。以下同様。）等が挙げられる。
- [0151] エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、KBM-303、402、403、4803、KBE-402、403、X-12-981S、X-12-984S等が挙げられる。
- [0152] スチリル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-1403等が挙げられる。
- [0153] メタクリロイル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-502、503、KBE-502、503等が挙げられる。
- [0154] アクリロイル基を有するシランカップリング剤としては、KBM-5103、X-12-1048、X-12-1050等が挙げられる。
- [0155] アミノ基を有するシランカップリング剤としては、KBM-602、603、903、573、575、6803、KBE-903、9103P、X-12-972F等が挙げられる。
- [0156] ウレイド基を有するシランカップリング剤としては、KBE-585A等が挙げられる。
- [0157] イソシアネート基を有するシランカップリング剤としては、KBE-9007、X-12-1159L等が挙げられる。
- [0158] イソシアヌレート基を有するシランカップリング剤としては、KBM-9

659等が挙げられる。

[0159] メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、KBM-802、803、X-12-1154、X-12-1156等が挙げられる。

[0160] フルオロ基を有するシランカップリング剤としては、KBM-7103等が挙げられる。

[0161] その他のシランカップリング剤としては、KBE-04、KBM-13、KBM-22、KBM-103、KBM-202SS、KBM-3033、KBM-3063、KBM-3103C、KBM-3066、KBM-7103、KBE-22、KBE-103、KBE-3033、KBE-3063、KBE-3083等が挙げられる。

[0162] シラノール基を有するシランオリゴマーとしてはエチルシリケート28、エチルシリケート28P、エチルシリケート40、エチルシリケート48、EMS-485、メチルシリケート51、メチルシリケート53A、N-ブピルシリケート、N-ブチルシリケート、コルコートPX、コルコートN-103X等が挙げられる。

[0163] 上記シランカップリング剤は、目的、用途等に合わせて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。ただし、防曇膜の防曇性に優れる観点から、シランカップリング剤はエポキシ基、アミノ基、ウレイド基を有するシランカップリング剤であってよい。

[0164] シランカップリング剤の含有量は、防曇膜の耐湿性、耐水性、耐汚染性、水垂れ性等の観点から、コロイダルシリカ100質量部に対し1.0~100.0質量部であってもよく、5.0~100.0質量部であってもよく、6.0~50.0質量部であってもよく、7.0~20.0質量部であってもよい。

[0165] シランカップリング剤を用いる場合、例えば、水分散シリカゾルに、液状媒体、シランカップリング剤、酸触媒（硝酸）をこの順に添加することで、防曇剤を得ることができる。

[0166] （その他の成分）

防曇剤は、必要により、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の慣用の各種添加剤を含んでよい。また、防曇剤は、原料を調製する際に用いられる消泡剤、触媒等として、硝酸、酢酸、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、りんご酸、酢酸、乳酸、コハク酸、安息香酸、アンモニア、尿素、イミダゾール、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等を含んでよい。また、溶液の粘度の観点から増粘剤を用いてもよい。

実施例

[0167] 以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0168] <防曇剤の準備>

防曇剤として、下記の塗布液をそれぞれ調製した。

[0169] (調製例 1)

セルロースである 60 L (大同化成工業株式会社製) を 0.05 g と、水及びエタノールの混合溶液 (水とエタノールとの質量比 (水 : エタノール) は 1 : 1) 99.95 g を混合し、0.05 質量%水分散セルロース液を得た。水分散シリカゾルである ST-PS-SO (日産化学株式会社製、15 wt%-水、パールネックレス状シリカ) 4.00 g と、水 6.86 g と、エチレングリコールモノブチルエーテル 3.27 g と、0.05 質量%水分散セルロース液 0.12 g と、10 質量%に希釈した硝酸 0.75 g と、を混合し、1 時間攪拌し、塗布液を得た。

[0170] (調製例 2)

セルロースである 60 L を 0.05 g と、水及びエタノールの混合溶液 (水とエタノールとの質量比 (水 : エタノール) は 1 : 1) 99.95 g を混合し、0.05 質量%水分散セルロース液を得た。水分散シリカゾルである ST-PS-SO 4.00 g と、水 6.68 g と、エチレングリコールモノブチルエーテル 3.27 g と、ウレイド基を有するシランカップリング剤 K

BE-585A0.02gと、0.05質量%水分散セルロース液0.12gと、10質量%に希釈した硝酸0.75gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0171] (調製例3)

ポリアクリル酸である1WX-049 (大成ファインケミカル株式会社製、固形分40.7質量%)を0.12gと、水99.88gを混合し、0.05質量%水分散ポリアクリル酸液を得た。水分散シリカゾルであるSTP-SO4.00gと、水6.43gと、エチレングリコールモノブチルエーテル3.27gと、KBE-585A0.1gと、0.05質量%水分散ポリアクリル酸液0.12gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0172] (調製例4)

1WX-049の代わりに酢酸ビニルピロリドン共重合体であるE535 (アシュランド・ジャパン株式会社製、固形分50%)0.10gと、水99.9gを混合して0.05質量%酢酸ビニルピロリドン共重合体液を得たこと以外は、調製例3と同様にして塗布液を得た。

[0173] (調製例5)

1WX-049の代わりにグリセリンを用いたこと以外は、調製例3と同様にして塗布液を得た。

[0174] (調製例6)

1WX-049の代わりにデキストリンを用いたこと以外は、調製例3と同様にして塗布液を得た。

[0175] (調製例7)

1WX-049の代わりにポリエチレングリコールであるPEG200を用いたこと以外は、調製例3と同様にして塗布液を得た。

[0176] (調製例8)

セルロースである60Lを0.05gと、水及びエタノールの混合溶液 (水とエタノールとの質量比 (水 : エタノール) は1 : 1) 99.95gを混

合し、0.05質量%水分散セルロース液を得た。水分散シリカゾルであるST-PS-SO₄.00gと、水6.75gと、エチレングリコールモノブチルエーテル3.27gと、0.05質量%水分散セルロース液0.12gと、KBE-585A0.1gと、アルミキレート化合物であるアルミキレートD（A1-D：川研ファインケミカル株式会社製）0.01gと、10質量%に希釈した硝酸0.75gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0177]（調製例9）

アルミキレートDの代わりにジルコニウムキレート化合物であるZr（acac）₄（東京化成工業株式会社製）0.0005gを、水6.75gの代わりに水6.78gを添加したこと以外は、調製例8と同様にして塗布液を得た。

[0178]（調製例10）

水分散シリカゾルであるST-PS-SO₄.00gと、イソプロピルアルコール10.01gと、KBE-585A0.24gと、10質量%に希釈した硝酸0.75gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0179]（調製例11）

ST-PS-SO₄.00gの代わりにST-PS-SOを10.00g、KBE-585Aを0.24gの代わりにオルトケイ酸エチルであるKBE-04（信越化学工業株式会社製）を0.20g添加したこと以外は、調製例10と同様にして、塗布液を得た。

[0180]（調製例12）

水分散シリカゾルであるST-PS-SO₄.00gと、水6.97gと、エチレングリコールモノブチルエーテル3.27gと、ニッケルキレート化合物であるCR12を0.01gと、10質量%に希釈した硝酸0.75gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0181] 上記で得られる塗布液の組成（ただし、液状媒体及び硝酸については省略）を表1及び表2に示す。また、表中、シランカップリング剤量、バイнда

一量、金属キレート量は、シリカ100質量部に対する量（質量部）を示す。

[0182]（比較調製例1）

イソプロピルアルコール分散シリカゾルであるIPA-ST-UP（日産化学株式会社製、15wt%-イソプロピルアルコール）を4.00gと、水6.98gと、イソプロピルアルコール3.27gと、10質量%に希釈した硝酸0.75gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0183]（比較調製例2）

IPA-ST-UPの代わりにイソプロピルアルコール分散シリカゾルであるIPA-ST（日産化学株式会社製、30wt%-イソプロピルアルコール）を4.00g添加したこと以外は、比較調製例1と同様にして塗布液を得た。

[0184]（比較調製例3）

1WX-049（大成ファインケミカル株式会社製、4級アンモニウム塩タイプ親水性ポリマー）を1.5gと、エチレングリコールモノブチルエーテル13.5gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0185]（比較調製例4）

アミノ基を有するシランカップリング剤であるKBE-9103Pを1.5gと、イソプロピルアルコール12.8gと、10質量%に希釈した硝酸0.75gと、を混合し、1時間攪拌し、塗布液を得た。

[0186]（比較調製例5）

KBE-9103Pの代わりにエポキシ基を有するシランカップリング剤であるKBE-403を用いたこと以外は、比較調製例4と同様にして塗布液を得た。

[0187]（比較調製例6）

KBE-9103Pの代わりにアクリロイル基を有するシランカップリング剤であるKBM-5103を用いたこと以外は、比較調製例4と同様にして塗布液を得た。

[0188] [表1]

項目	単位	調製例 1	調製例 2	調製例 3	調製例 4	調製例 5	調製例 6	調製例 7	調製例 8
シリカ	-	PS-SO	PS-SO	PS-SO	PS-SO	PS-SO	PS-SO	PS-SO	PS-SO
	質量%	4	4	4	4	4	4	4	4
シラン カップリング剤	-	-	KBE-585A	KBE-585A	KBE-585A	KBE-585A	KBE-585A	KBE-585A	KBE-585A
	質量部	-	1.7	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
バインダー	-	60L	60L	1WX-049	E535	グリセリン	デキストリン	PEG 200	60L
	質量部	0.01	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.01
金属キレート	-	-	-	-	-	-	-	-	Al-D
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	1.0

[0189] [表2]

項目	単位	調製例 9	調製例 10	調製例 11	調製例 12
シリカ	-	PS-SO	PS-SO	PS-SO	PS-SO
	質量%	4	4	10	4
シラン カップリング剤	-	KBE -585A	KBE -585A	KBE-04	-
	質量部	8.3	20.0	13.4	-
バインダー	-	60L	-	-	-
	質量部	0.01	-	-	-
金属キレート	-	Zr(AcAc) ₄	-	-	Ni(CR12)
	質量部	0.05	-	-	1.0

[0190]

[表3]

項目	単位	比較 調製例 1	比較 調製例 2	比較 調製例 3	比較 調製例 4	比較 調製例 5	比較 調製例 6
シリカ	-	IPA-ST- UP	IPA-ST	-	-	-	-
	質量%	4	4	-	-	-	-
シラン カップリング 剤	-	-	-	-	KBE- 9103P	KBE-403	KBM-5103
バインダー	-	-	-	BL-1H	-	-	-
金属キレート	-	-	-	-	-	-	-
組 成							

[0191] [ポリカーボネート基板への防曇処理]

ポリカーボネート製の10cm角×2mm厚の基板（可視光透過率：90

%、ヘイズ：0.1、YI：0.2）をイソプロピルアルコールで洗浄した。アプリケーションを用いて、各調製例及び比較調製例で得られた塗布液を乾燥後の厚さが1 μm となるように基板に塗布し、110℃で30分加熱することで、厚さ1 μm の防曇膜付きポリカーボネート基板を試料として得た。

[0192] <評価>

上記で得られた試料について、以下の評価を実施した。

[0193] (防曇指数)

図2に示す装置を用い、下記の撮影条件で防曇性評価用画像及び基準画像を得た。得られた評価用画像及び基準画像を用いて下記に示す算出方法で防曇指数AFIを算出した。

[0194] [撮像条件]

サンプル画像：黒色の正方形と白色の正方形との市松模様、正方形の辺の長さ0.5mm

水の温度：40℃

距離D1：1.5cm

深さD2：1cm

距離D3：17cm（サンプル画像から最前のレンズの中央表面までの距離）

デジタルカメラ：Canon PowerShot SX70 HS（35mmフィルム換算での焦点距離：15mm、保存画像：大きさ1824×1824ピクセル、保存形式jpg）、1824×1824ピクセルの画像中に正方形が4900個含まれるように撮像。

防曇性評価用画像：試料を配置して10秒経過後に撮影。

基準画像：防曇剤で処理していないポリカーボネート基板を配置した直後（配置して0秒後）（画像O）と、10秒経過後（画像N）に撮影。

圧縮方法：圧縮率20%で圧縮し、820×820ピクセルにリサイズして出力

[0195] [防曇指数AFIの算出]

防曇性評価用画像を上記の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量 S_1 、画像 N を上記の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量 S_2 、画像 O を上記の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量 S_0 から、下記式によって防曇指数 AFI を算出した。

$$AFI = (S_1 - S_2) \times 10 / (S_0 - S_2)$$

[0196] (水膜均一性指数)

図2に示す装置を用い、下記の撮影条件で評価用画像及び基準画像を得た。得られた評価用画像及び基準画像を用いて下記に示す画像処理を行い、水膜均一性指数を算出した。

[0197] [撮像条件]

サンプル画像：黒色の正方形と白色の正方形との市松模様、正方形の辺の長さ 0.5 mm

水の温度： 40°C

距離 D_1 ： 1.5 cm

深さ D_2 ： 1 cm

距離 D_3 ： 17 cm (サンプル画像から最前のレンズの中央表面までの距離)

デジタルカメラ：Canon PowerShot SX70 HS (35 mm フィルム換算での焦点距離： 15 mm 、保存画像：大きさ 1824×1824 ピクセル、保存形式 jpg)、 1824×1824 ピクセルの画像中に正方形が 4900 個含まれるように撮像。

評価用画像：試料を配置して 40 秒経過後に撮影。

基準画像：防曇剤で処理していないポリカーボネート基板を配置した直後 (配置して 0 秒後) に撮影。

[0198] [画像処理]

(1) 画像処理ソフトウェア (ImageJ) を用いて、評価用画像及び基準画像を読み込み、 8 bit に変換する ($\text{Image} \rightarrow \text{type} \rightarrow 8\text{ bit}$)。

(2) 境界の閾値を「90～255」に設定する (Image→Adjust→Threshold→「90～255」に設定→apply)。

(3) 2値化する (Process→Binary→Make Binary)。

(4) 測定条件として「Area」を設定する (Analyze→Set Measurements→Areaにチェックを入れる)。

(5) 粒子解析を用いて、1ピクセル角以上の面積を算出する (Analyze→Analyze Particles→「Size」を「1-Infinity」に、「Show」を「Outlines」に設定し、「Display results」、「Clear Results」にチェックを入れ、OKをクリック)。

(6) 基準画像の(5)の情報から、面積分布として、0～1000ピクセルの範囲で、20ピクセル刻みの度数分布を作成し、頻度が全頻度の5%以上となる面積範囲RAを得る。

(7) 評価用画像の(5)の情報から、面積分布として、0～1000ピクセルの範囲で、20ピクセル刻みの度数分布を作成し、全粒子数(頻度の合計)に対する、(6)の面積範囲に含まれる粒子数(頻度)の割合(%)を算出し、これを水膜均一性指数とする。

[0199] 更に、以下の評価を実施した。

[0200] (水接触角測定)

防曇膜の水接触角を測定した。測定にはDropMasterDM-50 (協和界面科学製)を用いた。滴下した水の体積は1 μ Lであった。なお、n数を3とした。

[0201] (水膜均一性)

水膜均一性指数における評価用画像を撮像したときと同様に、水膜が形成された状態の試料を用意し、下記のレーザーポインタを用いる透過試験を行い、壁に投影した像の形状を目視で確認し、下記の評価基準にしたがって水膜均一性を評価した。

[透過試験]

レーザーポインタ：サクラクレパス ラビット レーザーポインター R X
ー 5 N

照射光の形状：線型

レーザーポインタと試料との距離：2 c m

試料から投影する壁までの距離：1 3 c m

投影される線の長さ：約 7 c m

[評価基準]

均一：レーザーポインタの位置を動かしても、投影される線の形状に変化が
みられない

不均一：レーザーポインタの位置によっては、投影される線の形状に歪みが
みられる

なお、図 8 は、壁に投影した像の形状を示す図であり、（A）が均一である
場合の例であり、（B）が不均一である場合の例である。

[0202]

[表4]

試料 (塗布液)	防曇指数	水膜均一性 指数(%)	接触角 (°)	水膜均一性 (目視)
調製例1	9.9	97	3.6	均一
調製例2	9.9	100	3.9	均一
調製例3	9.5	96	3.6	均一
調製例4	9.6	86	2.8	均一
調製例5	8.9	93	2.3	均一
調製例6	7.7	67	2.5	均一
調製例7	7.6	91	3.2	均一
調製例8	9.9	89	3.8	均一
調製例9	9.9	96	3.2	均一
調製例10	9.0	98	3.6	均一
調製例11	9.4	79	3.8	均一
調製例12	9.0	88	3.5	均一
比較調製例1	7.8	50	4.4	不均一
比較調製例2	6.6	38	5.5	不均一
比較調製例3	6.5	29	71	不均一
比較調製例4	5.4	21	69	不均一
比較調製例5	4.2	3	72	不均一
比較調製例6	4.5	5	71	不均一

符号の説明

[0203] 1…基材、2…防曇剤、3…スプレー、5…防曇膜、10…試料、20…水、30…サンプル画像、40…デジタルカメラ。

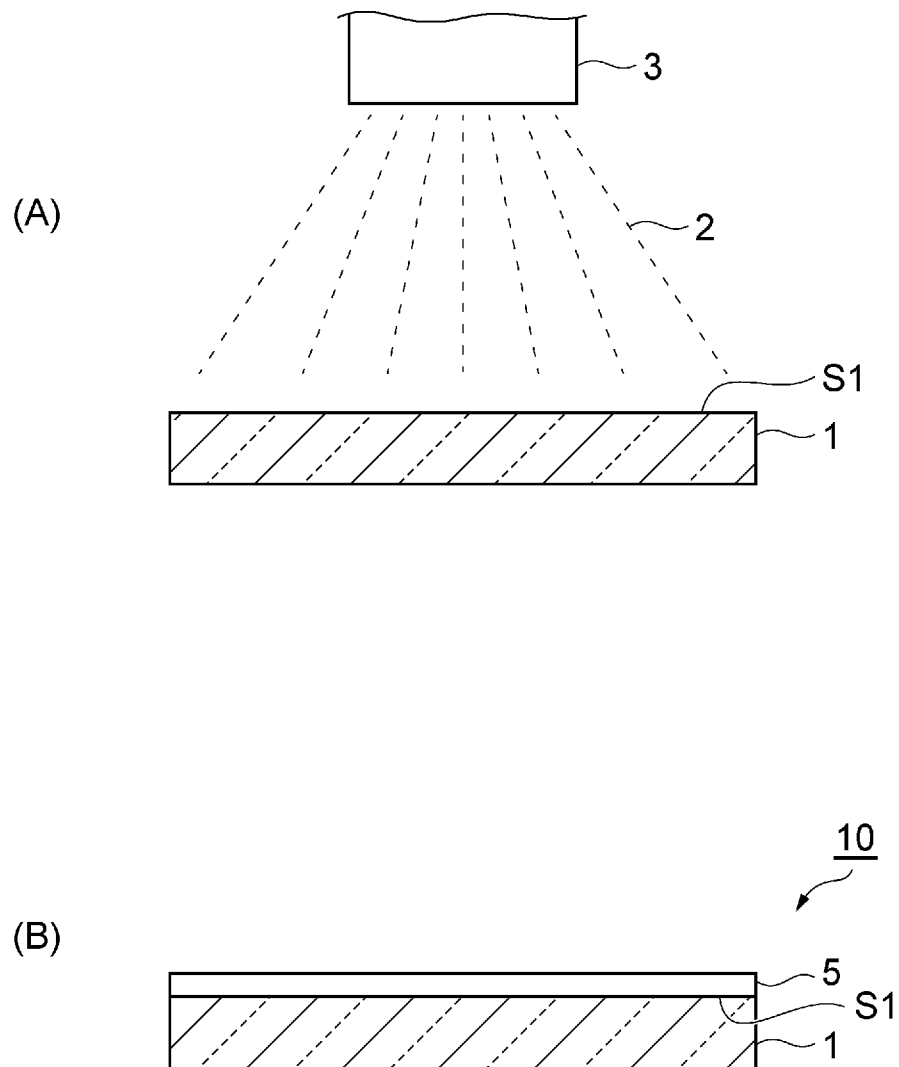
請求の範囲

- [請求項1] 水膜の均一性を評価する方法であって、水膜を形成するための主面を有する水膜形成用基材を用意する第1ステップと、所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体を、前記主面上に水膜を形成した前記水膜形成用基材を通して撮像して評価用画像を得る第2ステップと、評価用画像における前記所定の輝度を有する領域の面積分布に基づき水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する第3ステップと、を備える、水膜の評価方法。
- [請求項2] 防曇剤を評価する方法であって、
基材の主面を防曇剤で処理した試料を用意する第1ステップと、
所定の輝度を有する領域が所定の面積で複数配置されているパターンを有する被写体を、前記防曇剤で処理した前記主面上に水膜を形成した前記試料を通して撮像して評価用画像を得る第2ステップと、
評価用画像における前記所定の輝度を有する領域の面積分布に基づき前記水膜の均一性を示す水膜均一性指数を導出する第3ステップと、
、
を備え、
前記水膜均一性指数が所定の閾値以上であれば前記防曇剤の水膜均一性が高いと判断する、防曇剤の評価方法。
- [請求項3] 水に対する接触角が 10° 以下である膜を形成することができる防曇剤の水膜均一性を評価するために用いられる、請求項2に記載の防曇剤の評価方法。
- [請求項4] シリカを含む防曇剤の水膜均一性を評価するために用いられる、請求項2又は3に記載の防曇剤の評価方法。
- [請求項5] 前記第1ステップで用意した前記試料の前記主面に、未処理の前記基材に曇りを生成することができる曇り生成手段を適用した後の試料を通して所定の被写体を撮像して防曇性評価用画像を得る第4ステップと、

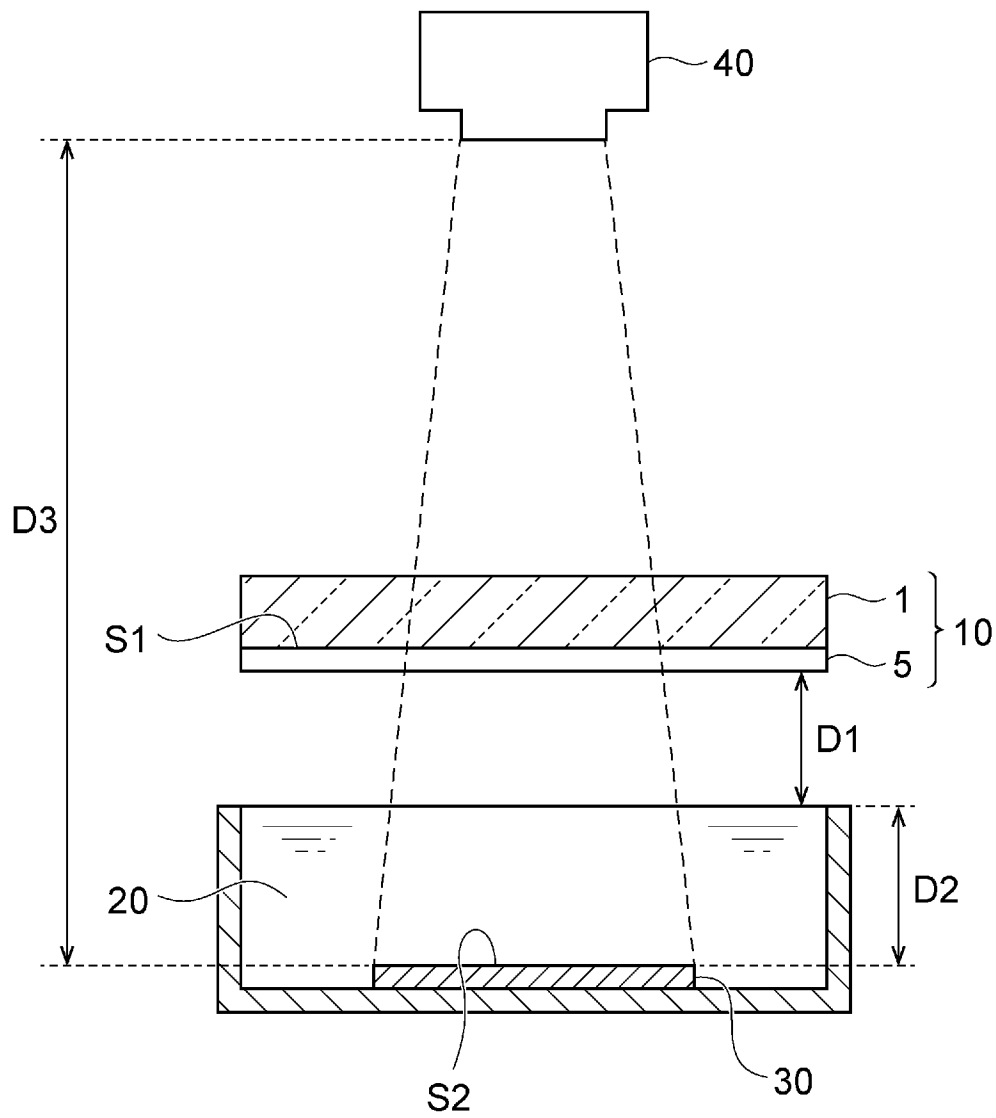
前記防曇性評価用画像を所定の圧縮方法で圧縮したときのファイル容量に基づき前記防曇剤の防曇性を示す防曇指数を導出する第5ステップと、を更に備え、

前記防曇指数が所定の閾値以上である場合に前記第2ステップ及び前記第3ステップを行う、請求項2～4のいずれか一項に記載の防曇剤の評価方法。

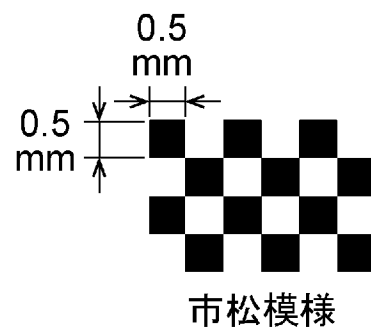
[図1]



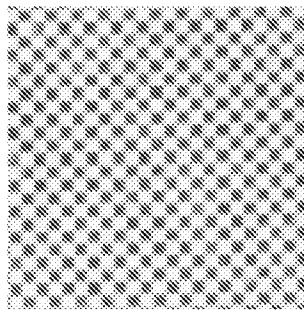
[図2]



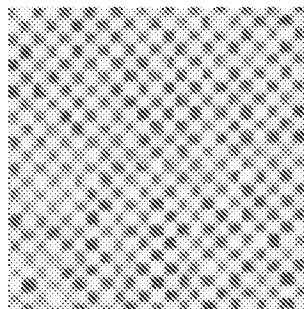
[図3]



[図4]

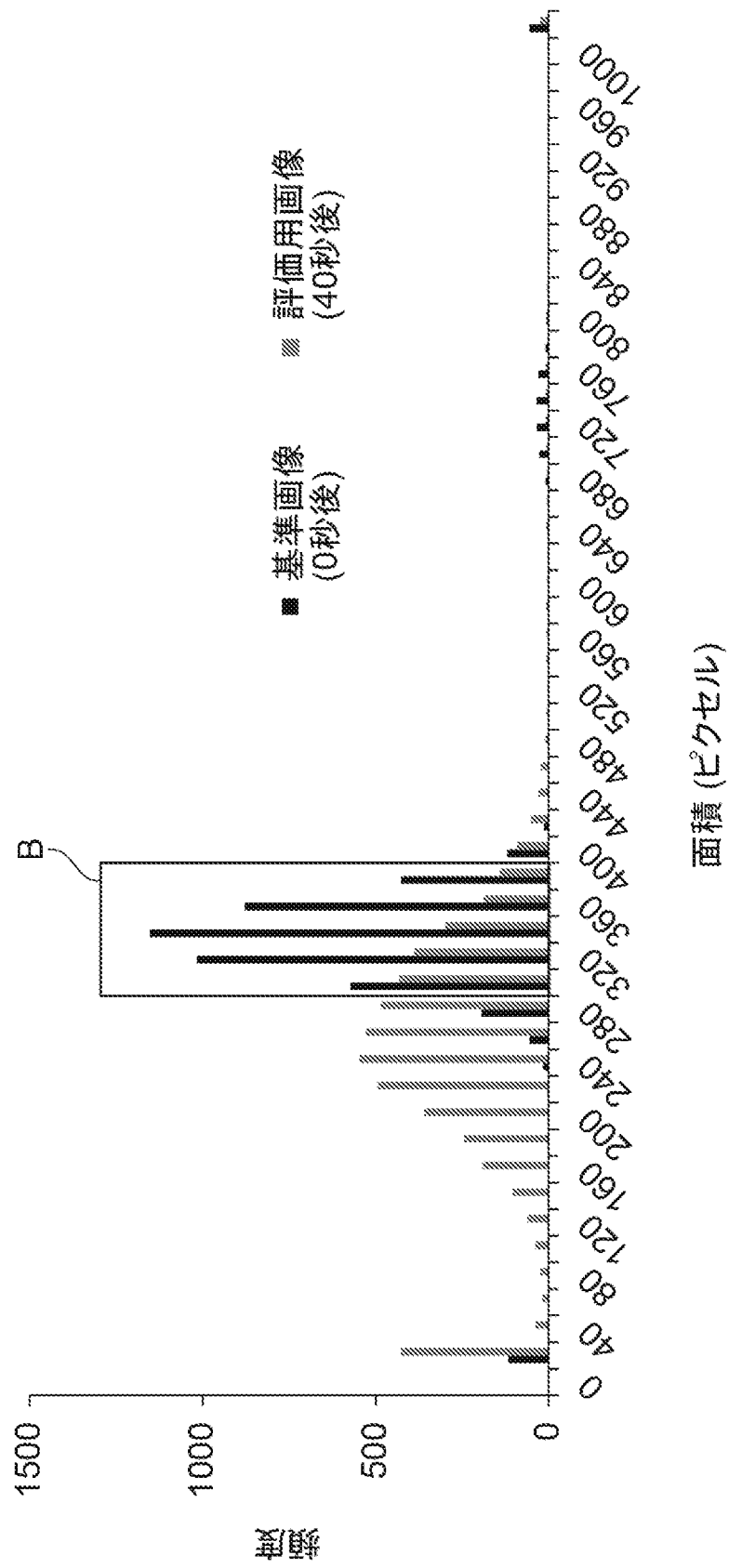


(A)

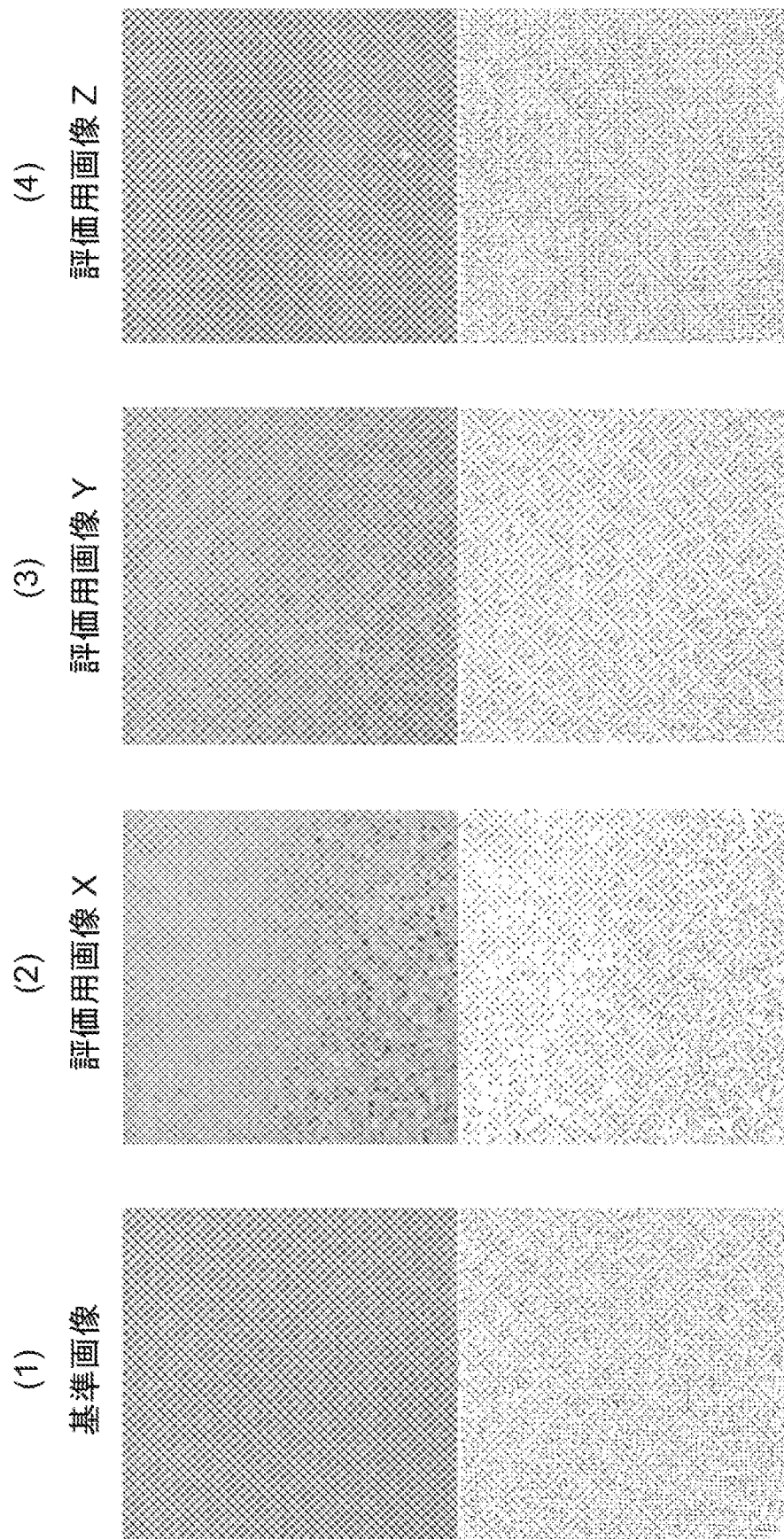


(B)

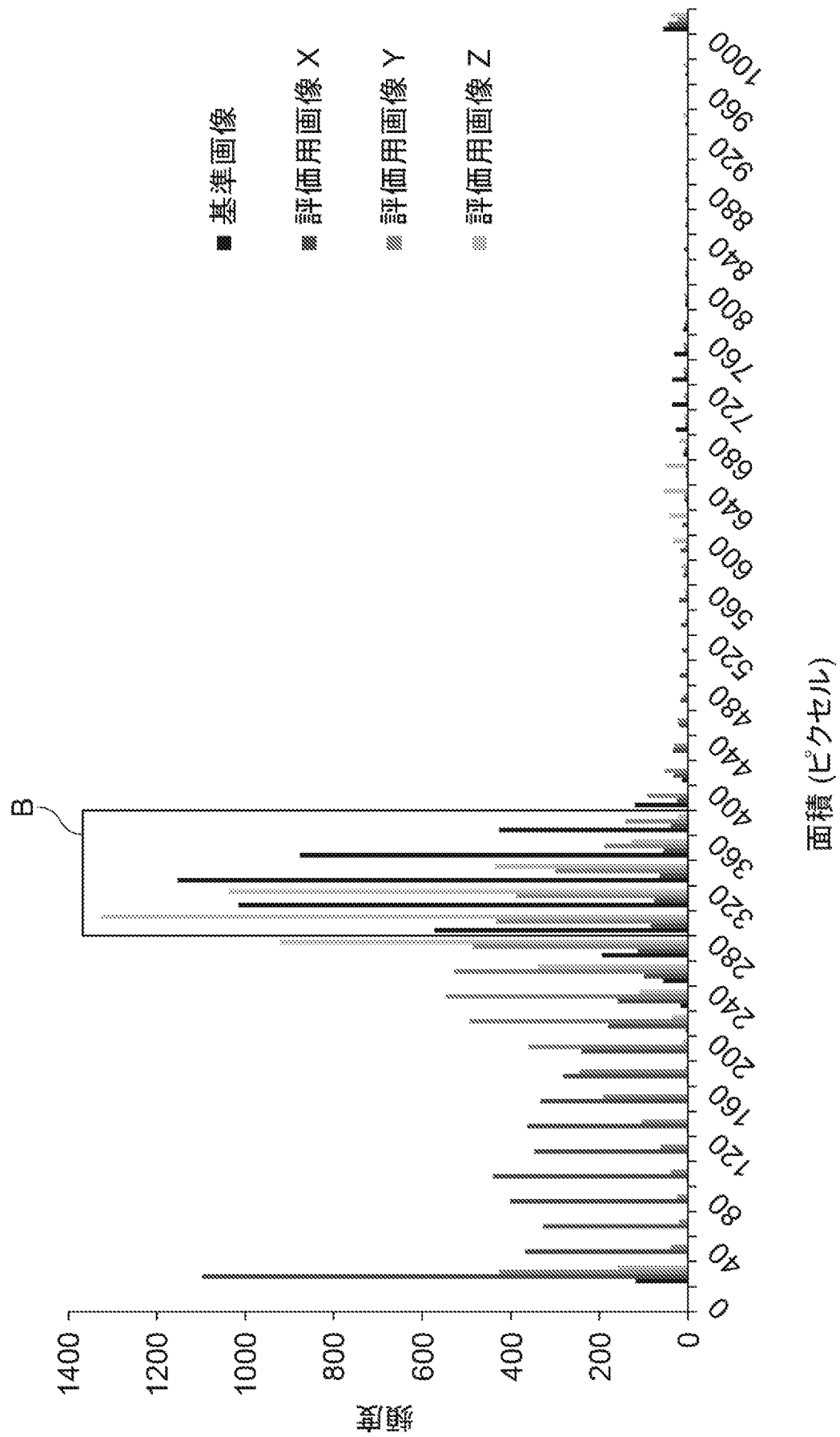
[図5]



[図6]

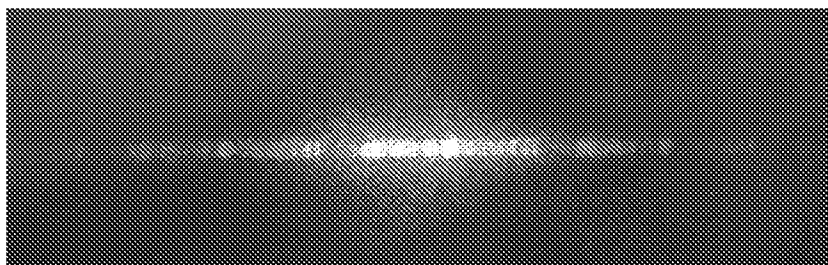


[図7]

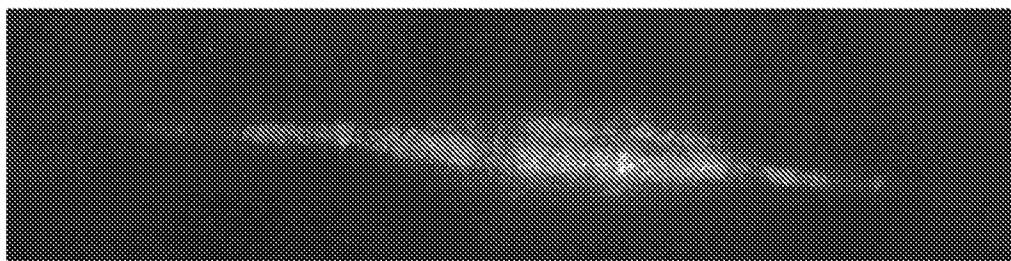
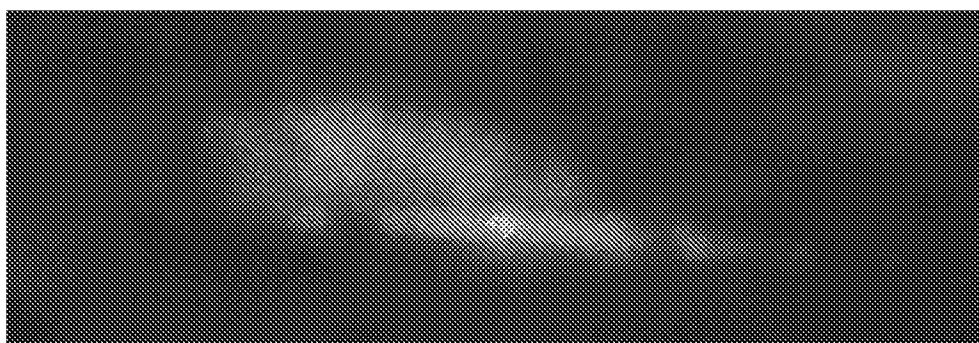


[図8]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G01N21/84 (2006.01) i, G01N21/59 (2006.01) i
 FI: G01N21/84 Z, G01N21/59 M

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G01N21/00-21/958

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-115864 A (FP CORP.) 26 July 2018 (2018-07-26), paragraphs [0013]-[0023], fig. 1-3	1-5
Y	JP 2018-25476 A (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) 15 February 2018 (2018-02-15), paragraphs [0003], [0032], [0036], [0039], fig. 6, 7, 10, 11	1-5
Y	JP 9-29185 A (SATAKE, Takaaki) 04 February 1997 (1997-02-04), paragraphs [0030], [0033], [0038], fig. 2, 3	1-5
Y	WO 2016/140146 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 09 September 2016 (2016-09-09), paragraphs [0017], [0018], [0055]	3-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07.01.2021

Date of mailing of the international search report
19.01.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6111313 B1 (KYOWA INTERFACE SCIENCE CO., LTD.) 05 April 2017 (2017-04-05), claim 1	5
Y	大須賀弘. 包装技術 よもやまばなし 第 26 回防曇性評価法. 食品包装. May 2018, vol. 62, no. 5, pp. 52-57, in particular, "Quantitative Evaluation Method for Antifogging", (Talk about all sort of things for packaging. Monthly Food Packaging Japan), non-official translation (OSUGA, Hiroshi. No. 26: Antifogging Evaluation Method.)	5
A	JP 2003-50219 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 21 February 2003 (2003-02-21), entire text, all drawings	1-5
A	CN 107651864 A (SUZHOU ANJIE TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 February 2018 (2018-02-02), entire text, all drawings	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/043409

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-115864 A	26.07.2018	(Family: none)	
JP 2018-25476 A	15.02.2018	(Family: none)	
JP 9-29185 A	04.02.1997	(Family: none)	
WO 2016/140146 A1	09.09.2016	(Family: none)	
JP 6111313 B1	05.04.2017	US 2017/0122836 A1 claim 17 DE 102016120992 A	
JP 2003-50219 A	21.02.2003	(Family: none)	
CN 107651864 A	02.02.2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 21/84(2006.01)i; G01N 21/59(2006.01)i FI: G01N21/84 Z; G01N21/59 M		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N21/00-21/958		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2018-115864 A (株式会社エフピコ) 26.07.2018 (2018-07-26) 段落 [0013] - [0023]、図1-3	1-5
Y	JP 2018-25476 A (株式会社SCREENホールディングス) 15.02.2018 (2018-02-15) 段落 [0003], [0032], [0036], [0039]、図6-7, 10-11	1-5
Y	JP 9-29185 A (佐竹 隆顕) 04.02.1997 (1997-02-04) 段落 [0030], [0033], [0038]、図2-3	1-5
Y	WO 2016/140146 A1 (株式会社スリーポンド) 09.09.2016 (2016-09-09) 段落 [0017] - [0018], [0055]	3-5
Y	JP 6111313 B1 (協和界面科学株式会社) 05.04.2017 (2017-04-05) 請求項1	5
Y	大須賀弘, 包装技術 よもやまばなし 第26回防曇性評価法, 食品包装, 2018.05, Vol.62 No.5, pp.52-57 特に「防曇性の定量的評価法」欄	5
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.01.2021		国際調査報告の発送日 19.01.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 田中 洋介 2W 3009 電話番号 03-3581-1101 内線 3258

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-50219 A (松下電工株式会社) 21.02.2003 (2003 - 02 - 21) 全文、全図	1-5
A	CN 107651864 A (SUZHOU ANJIE TECHNOLOGY CO., LTD.) 02.02.2018 (2018 - 02 - 02) 全文、全図	1-5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/043409

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-115864	A	26.07.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-25476	A	15.02.2018	(ファミリーなし)	
JP	9-29185	A	04.02.1997	(ファミリーなし)	
WO	2016/140146	A1	09.09.2016	(ファミリーなし)	
JP	6111313	B1	05.04.2017	US 2017/0122836 A1 claim 17 DE 102016120992 A	
JP	2003-50219	A	21.02.2003	(ファミリーなし)	
CN	107651864	A	02.02.2018	(ファミリーなし)	