(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
2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/061509 A1

(51) 国際特許分類:
B60S 1/02 (2006.01) *C03C 17/32* (2006.01)
B60J 11/02 (2006.01) *C03C 17/42* (2006.01)
C03C 17/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077373

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 8 日(08.10.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-228065 2012 年 10 月 15 日(15.10.2012) JP

(71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石岡 英樹 (ISHIOKA Hideki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番１号 ＰＭＯ神田司町 Tokyo (JP).

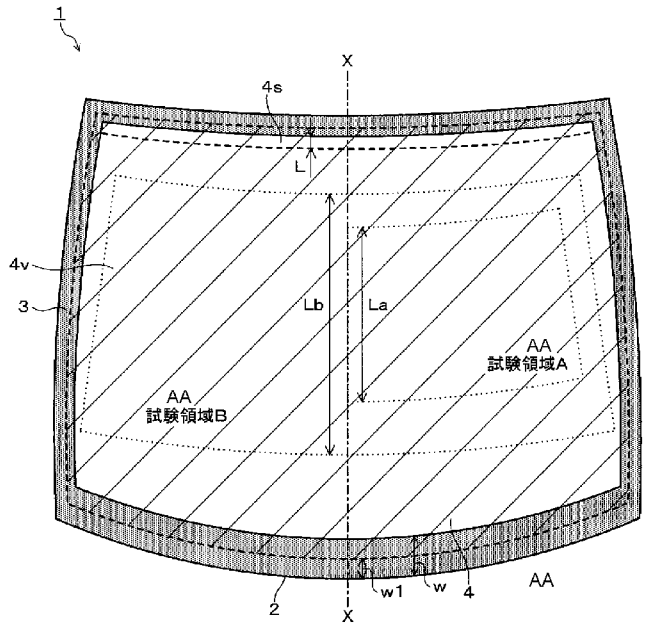
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: FRONT GLASS FOR VEHICLE

(54) 発明の名称 : 車両用フロントガラス



AA Test region

(57) **Abstract**: Provided is a front glass for a vehicle that can reduce the chances of fogging due to having anti-fog properties, and that in fogged conditions can notify a driver of fogged conditions in the initial stages in a simple and accurate manner without affecting visibility. A front glass for a vehicle is provided with a window glass, a belt-shaped black ceramic layer formed in the peripheral edge of the window glass, and a water-absorbing anti-fog film provided so as to lie within the region where the black ceramic layer is formed, the end of the film being farther inward in the vehicle-interior side surface of the window glass than the end of the window glass. The water-absorbing anti-fog film has a maximum film thickness in a range of 30 to 70% of the minimum film thickness in both the outside of the visual region where the driver's field of vision is ensured in the front glass for a vehicle and the inside of the region where the black ceramic layer is formed, and the water-absorbing anti-fog film has a thin-film region large enough to be recognized by the driver during fogging.

(57) 要約: 防曇性を有することで曇りが発生する機会を減少できるとともに、曇りが発生する状況下においては、その初期の段階で運転者に視認性に影響を及ぼすことなく簡易にかつ正確に曇りの発生状況を認知させることができる車両用フロントガラスを提供する。窓ガラスと、前記窓ガラスの周縁部に形成された帯状の黒色セラミックス層と、窓ガラスの車内側面にその端部が窓ガラスの端部よりも内側でかつ黒色セラミックス層の形成領域内に存在するように設けられた吸水防曇膜と、を備えた車両用フロントガラスであって、吸水防曇膜は、車両用フロントガラスにおける運転者の視界を確保する視野領域の外側かつ黒色セラミックス層が形成された領域の内側に、最大膜厚が視野領域における最小膜厚の３０～７０%の範囲にあり、曇りが生じた際に運転者が認識できる大きさの薄膜領域を有する車両用フロントガラス。

WO 2014/061509 A1

明　細　書

発明の名称 ： 車両用フロントガラス

技術分野

[0001] 本発明は車両用フロントガラスに関し、特には防曇性を有するとともに曇りの発生を認知できる領域が部分的に設けられた車両用フロントガラスに関する。

背景技術

[0002] 車両用フロントガラスにおいて、温度変化や湿度の上昇によりガラス表面に水分が凝集、付着して生じる曇りが、運転者の視界を確保する視野領域（以下、「視野領域」という）の広範囲に発生すると運転に悪影響を与える。そのため、車両には曇りの発生を抑制する防曇手段、具体的には、フロントガラス表面に送風する手段、電熱線入りガラス等の直接ガラス温度を調整する手段等の防曇手段が設けられており、これを作動させることで曇りに対応している。また、空調を調整する等も一般に行われる防曇のための対応である。

[0003] これらの防曇のための対応は、通常、曇りが発生し始めた段階で開始されるが、防曇対応の開始のタイミングが遅れると視野領域に曇りが広がり、運転に支障をきたすことになる。そこで、車両用フロントガラスに曇りが発生する初期の状態を察知し防曇対応の開始時期を早めることができれば、常に視野領域を良好な状態に維持することが可能となる。このような観点から、例えば、特許文献１に記載の車両ウィンドガラスの曇りを検出する方法および装置が開発されているが、これは光学的な計測を必要とするものであり簡易でかつ正確に曇りを検出するものとは言えなかった。

[0004] 一方、ガラス表面に吸水性樹脂、例えば、ポリエポキシド類から得られる吸水性の架橋樹脂層を含む防曇膜を設けることで、曇りの原因となる微小水滴を吸水して除去する防曇膜付きガラスを車両用フロントガラスに用いることが提案されている（特許文献２参照）。

このような防曇膜付きガラスにおいては、一定のレベルまではフロントガラスの曇りの発生を抑えたり、遅らせたりすることができるが、防曇膜の吸水能力を超えてフロントガラスに水分が凝集、付着すると曇りが生じる。そのため、防曇膜付きガラスを車両用フロントガラスに用いた場合には、曇りが発生し防曇対応を行う機会は減少するものの、一旦曇りが生じれば上記同様に通常の防曇のための対応が実行される。その際、防曇対応の開始のタイミングが遅れると視野領域に曇りが広がり、運転に支障をきたすという上記問題は同様に発生しうる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１０－０４８１２４号公報

特許文献2：特開２００８－２７３０７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、防曇性を有することで曇りが発生する機会を減少できるとともに、曇りが発生する状況下においては、その初期の段階で運転者に視認性に影響を及ぼすことなく簡易にかつ確実に曇りの発生状況を認知させることができる車両用フロントガラス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

[0007] 本発明は、窓ガラスと、前記窓ガラスの周縁部に形成された帯状の黒色セラミックス層と、前記窓ガラスの車内側面にその端部が前記窓ガラスの端部よりも内側でかつ前記黒色セラミックス層の形成領域内に存在するように設けられた吸水防曇膜と、を備えた車両用フロントガラスであって、前記吸水防曇膜は、前記車両用フロントガラスにおける運転者の視界を確保する視野領域の外側かつ前記黒色セラミックス層が形成された領域の内側に、最大膜厚が前記視野領域における最小膜厚の３０～７０％の範囲にあり、曇りが生じた際に運転者が認識できる大きさの薄膜領域を有する車両用フロントガラ

スを提供する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、防曇性を有することで曇りが発生する機会を減少できるとともに、曇りが発生する状況下においては、その初期の段階で運転者に視認性に影響を及ぼすことなく簡易にかつ確実に曇りの発生状況を認知させることができる車両用フロントガラスを提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の車両用フロントガラスの実施形態の一例の正面図である。

[図2]図１に示す車両用フロントガラスのＸ－Ｘ線における断面図である。

[図3]実施例の車両用フロントガラスにおいて吸水防曇膜の膜厚測定位置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、これらの実施形態に限定されるものではなく、これらの実施形態を、本発明の趣旨および範囲を逸脱することなく、変更または変形することができる。

[0011] 本発明の車両用フロントガラスは、窓ガラスと、前記窓ガラスの周縁部に形成された帯状の黒色セラミックス層と、前記窓ガラスの車内側面にその端部が前記窓ガラスの端部よりも内側でかつ前記黒色セラミックス層の形成領域内に存在するように設けられた吸水防曇膜と、を備えた車両用フロントガラスであって、前記吸水防曇膜は、前記車両用フロントガラスにおける運転者の視界を確保する視野領域の外側かつ前記黒色セラミックス層が形成された領域の内側に、最大膜厚が前記視野領域における最小膜厚の３０～７０％の範囲にあり、曇りが生じた際に運転者が認識できる大きさの薄膜領域を有する車両用フロントガラスである。

[0012] 本明細書において、窓ガラスの周縁部とは、窓ガラスの端部から主面の中央部に向かって、ある一定の幅を有する領域を意味する。また、本発明においては、窓ガラスの主面において中央部から端部に向かう方向を外周方向、端部から中央部に向かう方向を内周方向という。

[0013] 本発明の車両用フロントガラスを用いた車両においては、該車両用フロントガラスが車内側面の所定の領域に吸水防曇膜を具備することにより、フロントガラスに曇りが発生する機会を減少できる。さらに、該吸水防曇膜が視野領域の外側に視野領域における膜厚に比べて所定の割合で膜厚が薄い薄膜領域を有することにより、フロントガラスに曇りが発生するような状況下において、運転者は、視野領域の視認性を十分に確保しながら、曇りが発生しやすい薄膜領域において曇りの発生を初期の段階で認知し、防曇手段を作動したり空調設定を切り替える等の防曇のための対応がとれる。それにより、視野領域は常に視認性が良好な状態を保つことが可能となる。

[0014] 以下、本発明の車両用フロントガラスの実施の形態について図面を参照しながら説明する。図１に本発明の車両用フロントガラスの実施形態の一例における車内側から見た正面図を示す。図２に図１に示す車両用フロントガラスのＸ－Ｘ線における断面図を示す。図１の正面図の上は車両用フロントガラスの上に一致する。図２の断面図は、左側が車両用フロントガラスの上となる断面図である。

ここで、以下の説明に用いる「上」および「下」の表記は、車両用フロントガラスを車両に搭載した際のそれぞれ上および下を示す。

[0015] 車両用フロントガラス１（以下、「フロントガラス」ともいう。）は、窓ガラス２と、窓ガラス２の周縁部に形成された帯状の黒色セラミックス層３と、窓ガラス２の車内側面にその端部が窓ガラス２の端部よりも内側でかつ黒色セラミックス層３の形成領域内に存在するように設けられた吸水防曇膜４を備える。

[0016] 窓ガラス２としては、通常、車両用のフロントガラスに用いられる窓ガラスが特に制限なく使用可能である。窓ガラス２として、具体的には、プラスチック、ガラス、またはその組み合わせ（積層材料等）からなる窓ガラスが好ましく使用される。

[0017] ガラスとしては、通常のソーダライムガラス（ソーダライムシリケートガラスともいう）、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が特に

制限なく用いられる。これらのうちでもソーダライムガラスが特に好ましい。紫外線や赤外線を吸収するガラスを用いてもよい。成形法についても特に限定されないが、例えば、フロート法等により成形されたガラス板が好ましい。プラスチックとしては、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂やポリフェニレンカーボネートなどの芳香族ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）などの芳香族ポリエステル系樹脂等が挙げられ、これらのうちでも芳香族ポリカーボネート系樹脂が好ましい。

[0018] 窓ガラス２は、フロントガラス１が適用される車両に応じて適宜選択されるが、上記ガラス材料からなる単板ガラスや、２枚のガラス板の間に中間膜を挟持した合わせガラスが好ましい。

[0019] 窓ガラス２の形状や厚さはフロントガラス１が適用される車両に応じて適宜選択できる。窓ガラス２の形状は平板でもよく、全面または一部が曲率を有していてもよい。窓ガラス２の厚さは、一般的には１～１０ｍｍであることが好ましい。

[0020] 図１および図２に示すフロントガラス１において、黒色セラミックス層３は、窓ガラス２の車内側面の周縁部の４辺全部に帯状に、言い換えれば額縁状に形成されている。黒色セラミックス層３は、通常、このように設けられることで、フロントガラスの車体取り付け部分を隠蔽する役割を果たしている。

[0021] 本発明のフロントガラスにおいて、窓ガラスとして単板ガラス等の単一基板を用いた場合には、黒色セラミックス層は、窓ガラスの少なくとも一方の主面上に設けられる。黒色セラミックス層は、フロントガラス１のように窓ガラス２の車内側面に設けられることが好ましいが、必要に応じて車外側面に設けられてもよい。また、窓ガラスとして合わせガラスを用いる場合には、黒色セラミックス層は車外側のガラス板の車内側面に形成されてもよい。

[0022] また、黒色セラミックス層が形成される周縁部については、必ずしも周縁部の４辺全部である必要はなく、周縁部の一部に黒色セラミックス層が形成された態様も本発明に含まれる。また、図１および図２においてｗで示され

る黒色セラミックス層の幅は、隠蔽が必要とされる幅であり、必ずしも上下左右の辺で同じ幅である必要はない。さらに、ある１辺において端から端まで同じ幅である必要もない。黒色セラミックス層の幅は、例えば、下辺においてワイパーなどの収納部を隠蔽するために他の３辺よりも幅を広く設定してもよく、上辺において各種センサ類の取り付け部分を隠蔽するためにその近傍付近を幅広く、他の部分においては幅を狭く設定することも可能である。黒色セラミックス層の幅は、具体的には、５～３００ｍｍの範囲にあることが好ましく、より好ましくは１０～２００ｍｍである。

[0023] 黒色セラミックス層３としては、従来公知の方法で窓ガラス２上に形成される黒色セラミックス層が特に制限なく適用できる。具体的には、耐熱性黒色顔料の粉末を低融点ガラス粉末とともに樹脂および溶剤に加えて混練した黒色セラミックスペーストを印刷等によって窓ガラス２上の所望の領域に塗布し、加熱して焼き付けることで形成された黒色セラミックス層が挙げられる。

[0024] なお、黒色セラミックス層の「黒色」は、少なくとも隠蔽が求められる部分が隠蔽できる程度に可視光線を透過させないように調整されればよい。この観点から、用いる黒色顔料には、複数の有色顔料の組み合わせにより黒色となる顔料の組み合わせも含まれる。

また、同様の観点から、黒色セラミックス層は、層全体が連続した一体膜として構成されてもよく、微細なドットの集合体であるドットパターン等により構成されてもよい。

[0025] ドットの形状は、円形に限定されず、楕円、長方形、多角形、星形等とすることもできる。また、ドットの部分を透明にして、他の部分を黒色セラミックス層であるドットパターンとすることもできる。さらに、ドットは黒色セラミックス層の形成領域内でサイズや間隔を変化させて形成されてもよい。例えば、防曇性ガラス物品の周縁部にドットパターンにより黒色セラミックス層が形成された場合、内周方向になるほどドットサイズを小さくしたり、ドット同士の間隔を大きくしたりすることにより、防曇性ガラス物品の内

周方向になるほど透明部分の面積割合を大きくすることができる。

[0026] 黒色セラミックス層の厚さは、視認性やその上に形成される吸水防曇膜の密着性に問題のない範囲であれば特に制限されない。黒色セラミックス層は、８～２０μｍ程度の厚さで形成されることが好ましく、１０～１５μｍがより好ましい。

[0027] 図１および図２に示されるフロントガラス１において、吸水防曇膜４は、窓ガラス２の車内側面の周縁部に形成された黒色セラミックス層３に、一部が重なるようにして略全面に設けられている。具体的には、吸水防曇膜４はその端部が窓ガラス２の端部よりもｗ１（ただし、ｗ＞ｗ１の関係にある。）だけ内側で、かつ黒色セラミックス層３の形成領域内に存在するように設けられている。なお、図１においては、黒色セラミックス層３の形成領域内に示される破線が吸水防曇膜４の端部の位置を示す。窓ガラス２の端部と黒色セラミックス層３の外周端は一致しているので、吸水防曇膜４の端部は黒色セラミックス層３の外周端よりもｗ１だけ内側にあり、黒色セラミックス層３の内周端よりｗ－ｗ１だけ外側に存在する。すなわち、吸水防曇膜４と黒色セラミックス層３の重なり幅はｗ－ｗ１となる。ｗ１はｗの１／３～２／３が好ましい。

[0028] なお、例えば合わせガラスのように、黒色セラミックス層が必ずしも窓ガラスの車内側面に形成されない場合であっても、フロントガラスを車内側または車外側から見た際に、黒色セラミックス層の形成領域の一部に、その形成領域が重なるように吸水防曇膜は形成される。

[0029] 本発明のフロントガラスにおいて、吸水防曇膜はフロントガラスにおける運転者の視界を確保する視野領域の外側かつ黒色セラミックス層が形成された領域の内側に、最大膜厚が視野領域における最小膜厚の３０～７０％の範囲にあり、曇りが生じた際に運転者が認識できる大きさの薄膜領域を有する。

[0030] 図１および図２に示すフロントガラス１においては、視野領域４ｖをＪＩＳ　Ｒ３２１２（１９９８年）に規定される試験領域Ｂに設定している。試

験領域Ｂは、図１において、黒色セラミックス層３の内側に示される点線で囲まれる２つの領域のうち、面積の大きい方の領域である。また、試験領域Ｂより内側の面積の小さい領域が試験領域Ａである。

[0031] 試験領域Ａおよび試験領域Ｂは、ＪＩＳ　Ｒ３２１２（１９９８年、「自動車用安全ガラス試験方法」）に規定される「前面に使用する安全ガラスの試験領域」として、それぞれ規定された試験領域である。なお、図１に示されるフロントガラス１における試験領域Ａは右ハンドルの場合の試験領域Ａであって、左ハンドルの場合は、図１に示す試験領域Ａの中心線から左右対称の位置が試験領域Ａとなる。本発明においては、試験領域Ａを、安全性の確保のために運転者の視界が最低限確保されることが好ましい領域と規定した。また、試験領域Ａを含む領域である試験領域Ｂは、該領域の全範囲において運転者の視界が確保されることがより好ましい領域と規定した。

[0032] すなわち、本発明のフロントガラスにおいて視野領域は、安全性を十分に確保する領域とすることができる観点から、ＪＩＳ　Ｒ３２１２（１９９８年）に規定される試験領域Ａを含む領域であることが好ましく、試験領域Ｂを含む領域であることがより好ましい。

[0033] 図１および図２に示すフロントガラス１において、吸水防曇膜４は、黒色セラミックス層３の形成領域の上辺側の内周を一辺として、その辺に沿った幅Ｌの領域を薄膜領域４ｓとして有している。薄膜領域４ｓの幅Ｌは２０ｍｍ以上が好ましく３０ｍｍ以上がより好ましい。幅Ｌの上限は、黒色セラミックス層３の形成領域の内周と該内周に最も近い視野領域４ｖの外周との距離である。

[0034] フロントガラス１では、吸水防曇膜４は薄膜領域４ｓを上辺側にのみ有するが、本発明においてはこれに限定されない。黒色セラミックス層３の形成領域の内側に額縁状に設けられてもよく、上下左右の４辺の上辺以外の１辺、またはいずれか２辺または３辺の側に組み合わせて設けられてもよい。また、必ずしも、黒色セラミックス層３の形成領域の内周を外周として含む必要はなく、黒色セラミックス層３の形成領域と視野領域４ｖとの間に島状に

存在していてもよい。

[0035] 本発明のフロントガラスにおいて、吸水防曇膜の薄膜領域は、最大膜厚が視野領域における最小膜厚の３０～７０％の範囲にあってかつ曇りが生じた際に運転者が認識できる大きさであればよく、上記膜厚の条件を満たす限り、２０ｍｍ×５０ｍｍ程度の大きさがあれば機能する。したがって、例えば、図１および図２に示すフロントガラス１の吸水防曇膜４のように、上辺側のみに黒色セラミックス層３の形成領域の内周に沿って図中Ｌで示される幅が２０ｍｍ以上の薄膜領域を有すれば、該領域で曇りが発生した際に運転者が十分視認できるといえる。また、以下に説明する生産効率を確保する点等を勘案すれば、吸水防曇膜における薄膜領域としては、上辺側のみに黒色セラミックス層の形成領域の内周に沿って幅２０ｍｍ以上で設けられることが好ましい。また、該薄膜領域は４辺のうちでも上辺側に設けられるのが運転者が認識しやすいという点においても好ましい。

[0036] また、吸水防曇膜における薄膜領域と視野領域の膜厚の差は、薄膜領域の最大膜厚が視野領域における最小膜厚の３０～７０％の範囲にあればよく、５０～７０％の範囲が好ましい。吸水防曇膜は、以下に示すとおり基本的には面方向には同じ材料で構成される連続した膜であり、膜厚が大きいほど吸水防曇性も大きくなる相関関係を有する。

[0037] よって、吸水防曇膜において、薄膜領域の最大膜厚が視野領域における最小膜厚の３０～７０％の範囲にあれば、薄膜領域においても吸水防曇性をある程度有しながら、車内がフロントガラスに曇りを発生しやすい状態になったときに、フロントガラスにおける吸水防曇膜の薄膜領域のみが曇ることによりその状態を運転者に知らせることが可能となる。そして、吸水防曇膜の視野領域は十分な膜厚を有し吸水防曇性が確保されていることで、運転者が曇りを発生しやすい状態を改善する対応をとる間、例えば、フロントガラス表面に送風する手段、電熱線入りガラス等の直接ガラス温度を調整する手段等の防曇手段を作動させたり、空調を調整したりする間、視野領域における視認性は十分に確保される。なお、具体的な膜厚については、吸水防曇膜の

材料の種類、すなわち吸水防曇性能により適宜選択される。

[0038] ここで、吸水防曇膜は後述のようにして、厚さ方向には積層される場合があるが、面方向には連続した１枚の膜として形成される。このような吸水防曇膜の一部分を薄膜領域として、例えば、上記最低限必要とされる大きさに島状に薄くしてその周辺を曇りが発生しない程度に厚くするように作製することは、技術的に可能であっても、生産効率の点で問題となる場合がある。また、薄膜領域とその周辺領域との膜厚の関係において両領域の境界に段差が生じるように膜厚の差を持たせると、視認性の点で問題となることもある。特に、薄膜領域と視野領域を隣接するように設けると、薄膜領域の最大膜厚が視野領域における最小膜厚の３０～７０％とするためには、必ず境界に段差が生じることとなる。

[0039] したがって、本発明のフロントガラスが有する吸水防曇膜としては、例えば、図２に示されるような、薄膜領域と視野領域の間に一定の距離を有し、薄膜領域から視野領域に向かって膜厚が漸増するように形成された吸水防曇膜が好ましい。

[0040] 図２に示すフロントガラス１が有する吸水防曇膜４の膜厚は、フロントガラス１の上辺側、すなわち左側において薄く、下辺側（図２中右側）に向かって漸増している。吸水防曇膜４の端部は、上辺側および下辺側でそれぞれ、黒色セラミックス層３の形成領域内に存在している。吸水防曇膜４において、薄膜領域４ｓは、上辺側の黒色セラミックス層３の形成領域の内周から幅Ｌの領域であり、その最大膜厚は薄膜領域４ｓの最も内周側の辺上で測定される図２中４$ｓ_{max}$で示される膜厚である。

[0041] また、吸水防曇膜４において視野領域４ｖは、図１の正面図において試験領域Ｂとして示される領域であり、図２の断面図においてはＬｂの幅をもって示される中央領域である。視野領域４ｖの最小膜厚は、視野領域４ｖにおいて最も上辺側の辺上で測定される図２中４$ｖ_{min}$で示される膜厚である。なお、図２の断面図においてはＬａの幅をもって示される領域は、図１の正面図において試験領域Ａとして示される領域である。ここで、吸水防曇膜４に

おける、薄膜領域４ｓの最大膜厚$４ｓ_{max}$と視野領域４ｖの最小膜厚$４ｖ_{min}$の関係が、（$４ｓ_{max}$／$４ｖ_{min}$）×１００として３０～７０％の範囲である。

[0042] 吸水防曇膜は、所定の膜厚において吸水性を有するとともに透明性の高い膜であれば特に制限されない。具体的には、吸水防曇膜は、以下の方法で測定される飽和吸水量が３００～６００ｍｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、４００～５００ｍｇ／ｃｍ^{3}がより好ましい。また、視野領域の最小膜厚は好ましくは、８～１７μｍであり、１０～１５μｍがより好ましい。視野領域の膜厚は、最小膜厚が上記範囲であればよく、視野領域の全体が最小膜厚と同じ均一な膜厚を有していてもよく、図２に示す吸水防曇膜４の視野領域４ｖのように膜厚が上辺側から下辺側に漸増する構成であってもよい。このように視野領域内で膜厚が均一でない場合、視野領域の最大膜厚は好ましくは、１５～２８μｍであり、１７～２３μｍがより好ましい。さらに、視野領域の平均膜厚としては１０～２５μｍが好ましく、１５～２０μｍがより好ましい。

[0043] さらに、吸水防曇膜の薄膜領域の最大膜厚は好ましくは、５～１２μｍであり、７～１０μｍがより好ましい。薄膜領域の膜厚は、最大膜厚が上記範囲であればよく、薄膜領域の全体が最大膜厚と同じ均一な膜厚を有していてもよく、図２に示す吸水防曇膜４の薄膜領域４ｓのように膜厚が上辺側から下辺側に漸増する構成であってもよい。このように薄膜領域内で膜厚が均一でない場合、薄膜領域の最小膜厚は好ましくは、１～５μｍであり、１．５～４．０ｍがより好ましい。さらに、薄膜領域の平均膜厚としては３～１０μｍが好ましく、５～８μｍがより好ましい。なお、吸水防曇膜に薄膜領域および視野領域以外の領域が存在する場合には、その領域の膜厚は最小膜厚が少なくとも薄膜領域の最大膜厚以上の領域である。

[0044] 吸水防曇膜の飽和吸水量と視野領域の最小膜厚が上記範囲にあれば、吸水防曇膜は、十分な防曇性を有することで、フロントガラスに曇りが発生する機会を減少できるとともに耐久性も十分に確保できる。さらに、吸水防曇膜

の視野領域と薄膜領域との膜厚の関係から、曇りが発生する状況下においては、フロントガラスにおける薄膜領域のみに曇りが発生することで運転者に簡易にかつ確実に曇りの発生状況を認知させることができる。

[0045] （飽和吸水量の測定方法）

吸水防曇膜付きの基板を試験片として、温度２５℃で相対湿度５０±１０％の室内に２４時間放置後、さらに、温度２５℃、相対湿度９０％になるように設定した恒温恒湿槽に１５分間以上放置する。恒温恒湿槽から、取り出した直後に、微量水分計を用いて試験片の水分量（Ｉ）を測定する。さらに、上記吸水防曇膜を有しない基板のみについて同様の手順で水分量（II）を測定する。上記水分量（Ｉ）から水分量（II）を引いた値を吸水防曇膜の体積で除した値を飽和吸水量とする。

[0046] なお、水分量の測定は、微量水分計ＦＭ－３００（ケット科学研究所社製）によって次のようにして行う。測定サンプルを１２０℃で加熱し、サンプルから放出された気化物を活性炭に通し水分以外の気化物を除去した後、水分を微量水分計内のモレキュラーシーブに吸着させ、モレキュラーシーブの質量変化を水分量として測定する。また、測定の終点は、１分間当たりの質量の変化量が０．０２ｍｇ以下になった時点とする。

評価は、例えば、３ｃｍ×４ｃｍ×厚さ２ｍｍのソーダライムガラス基板を用いて作製したサンプル（吸水層の面積は１２ｃｍ^2）により実施可能であるが、これに限定されない。

[0047] このように、吸水防曇膜の吸水性は、吸水防曇膜の体積当たりの飽和吸水量と膜厚を指標として評価できる。さらに、吸水防曇膜の吸水性を示す指標として、吸水防曇膜自体の吸水性を示す、以下に定義する「防曇時間（秒）」を用いてもよい。

[0048] （防曇時間）

防曇時間は、上記同様に所定の形状、大きさの、例えば、３ｃｍ×４ｃｍ×厚さ２ｍｍのソーダライムガラス基板に検体となる吸水防曇膜を設け、温度２５℃で相対湿度５０±１０％の室内に２４時間放置後に、該吸水防曇膜

の表面を３５℃の温水浴上に翳し、目視により概ね直径２ｃｍ以上の面積の曇りが認められるまでの時間としての防曇時間（秒）で示される。

[0049] このような吸水性を有する吸水防曇膜としては、例えば、吸水性樹脂や多孔性無機微粒子等の吸水性材料を含む吸水防曇膜が挙げられる。吸水性樹脂は分子内に存在する親水性基と分子の架橋構造との複合的な作用により吸水性を有し、多孔性無機微粒子は、多数の細孔を有することで吸水性を有する。吸水性樹脂を用いる場合、樹脂自体が成膜性を有することから吸水性樹脂のみで吸水防曇膜を形成してもよい。多孔性無機微粒子を用いる場合はバインダ成分を加えてこれに多孔性無機微粒子を分散した形の吸水防曇膜とすることが好ましい。

[0050] 吸水防曇膜に用いる多孔性無機微粒子として、具体的には、各種金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物の多孔性微粒子が挙げられ、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の多孔性微粒子が好ましく、酸化ケイ素の多孔性微粒子、例えば、メソポーラスシリカがより好ましい。多孔性無機微粒子としては、平均一次粒子径が５～１００ｎｍ程度であり、平均細孔径が１～５０ｎｍ程度のものが好ましい。

[0051] 多孔性無機微粒子とともに吸水防曇膜が含有するバインダ成分としては、無機酸化物、例えば、金属アルコキシドを加水分解縮合して得られる硬化物や、有機樹脂、例えば、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオキシアルキレン基を含む親水性有機樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。多孔性無機微粒子とバインダ成分の含有割合としては、例えば、多孔性無機微粒子１００質量部に対してバインダ成分が２０～４００質量部の割合が挙げられる。

[0052] 本発明のフロントガラスにおいて、吸水防曇膜としては、吸水性樹脂を用いて形成された吸水防曇膜が好ましい。以下、吸水性樹脂を用いて形成される吸水防曇膜について説明する。

吸水防曇膜は、吸水性の観点からは吸水性樹脂のみで構成されることが好ましいが、用いる樹脂の種類によっては耐摩耗性の観点から、吸水性を確保

しながら機械的強度に優れる材料と組合せて吸水防曇膜を形成してもよい。吸水性樹脂の種類にもよるが、吸水防曇膜の全体量に対する吸水性樹脂の占める割合は７０～１００質量％が好ましく、８０～１００質量％がより好ましい。

[0053] 吸水防曇膜は、単層で構成されてもよいが、例えば、異なる種類の吸水性樹脂を用いて形成された少なくとも２層からなる積層構造や、同じ吸水性樹脂を含有するがその含有量が異なる少なくとも２層からなる積層構造であってもよい。好ましい積層構造としては、最も車内側に吸水性を有する吸水層を有し、該吸水層と窓ガラスの間に該吸水層より吸水性の低い下地層を有する２層からなる積層構造が挙げられる。このような積層構造においては、下地層の吸水性が低いことで、窓ガラスと吸水防曇膜、実際には窓ガラスと下地層との接着界面において膨張・収縮の程度差が小さくなり、窓ガラスから吸水防曇膜が剥離するのを防ぐことが可能となる。また、下地層の上に設けられる吸水層は吸水性を有することで吸水防曇膜の吸水性は十分に確保される。

[0054] 下地層と吸水層の吸水性の違いを飽和吸水量で比較すると、下地層が概ね１０～５０ｍｇ／ｃｍ^{3}程度であり、吸水層が３００～６００ｍｇ／ｃｍ^{3}程度であることが好ましい。一方、吸水防曇膜内で下地層と吸水層との膨張・収縮の程度差を小さくする観点から、下地層と吸水層の飽和吸水量の差は、２５０～５９０ｍｇ／ｃｍ^{3}の範囲が好ましい。

[0055] また、下地層と吸水層の膜厚の比は、各層の吸水性にもよるが、［吸水層の膜厚／下地層の膜厚］で示される吸水層と下地層の膜厚比が３．０～６．０であることが好ましく、３．５～５．０がより好ましい。なお、吸水防曇膜は個々の態様においては、その全領域における［吸水層の膜厚／下地層の膜厚］で示される吸水層と下地層の膜厚比は、吸水時に吸水層が発生する応力を常に一定の割合で下地層が緩和できる観点から概ね一定に保たれることが好ましい。すなわち、［吸水層の膜厚／下地層の膜厚］の偏差が±１．０以内であることが好ましく、±０．８以内であることがより好ましい。

[0056] 吸水防曇膜が単層で構成される場合の該層は吸水性を有する吸水層であり、下地層と吸水層からなる場合の吸水層は吸水防曇膜が単層で構成される場合の吸水層と同様とすることが好ましい。吸水防曇膜を単独でまたは下地層とともに構成する吸水層は、吸水性樹脂を含有し、さらに、必要に応じて各種機能を有する機能性添加成分を含有する構成が好ましい。機能性添加成分としては、吸水層の機械的強度を高めるための無機充填材、吸水層が接する窓ガラスや黒色セラミックス層または下地層との密着性を高めるためのカップリング剤、製膜性の向上のために用いられるレベリング剤、消泡剤、粘性調整剤や、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤等が挙げられる。下地層は、吸水層より吸水性の低い吸水性樹脂を含有し、さらに、必要に応じて上記吸水層と同様に各種機能を有する機能性添加成分を含有する構成が好ましい。以下、吸水層および下地層が含有する各成分について説明する。

[0057] （吸水性樹脂）

吸水性樹脂としては、これを単独でまたは他の材料と組合せて吸水層または下地層を形成した際に、吸水層および下地層のそれぞれに上に示す飽和吸水量を保持できる吸水性樹脂が好ましい。吸水性樹脂としては、親水性基や親水性連鎖（ポリオキシエチレン基など）を有する樹脂が特に制限なく用いられる。吸水性樹脂は線状重合体であっても非線状重合体であってもよいが、耐久性等の面から３次元網目構造を有する非線状の重合体である樹脂が好ましい。

[0058] 線状重合体からなる吸水性樹脂として、具体的には、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。３次元網目構造を有する非線状の重合体である樹脂としては、硬化性樹脂の硬化物や架橋性樹脂が架橋した架橋樹脂などがある。通常、硬化性樹脂の硬化物と架橋樹脂は区別されない。

[0059] 本明細書においては、硬化性樹脂の硬化物と架橋樹脂とを同じ意味に使用

する。以下、硬化性樹脂の硬化物（以下、硬化樹脂ともいう）は架橋樹脂を含む意味で使用し、硬化性樹脂は架橋性樹脂を含む意味で使用する。硬化性成分とは反応性基を有する化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマーなど）と硬化剤との組み合わせをいう。硬化性樹脂の一方の反応性化合物を主剤と呼ぶこともある。硬化剤とは、主剤と反応する他方の反応性化合物をいい、さらに、付加重合性不飽和基を反応させるラジカル発生剤などの反応開始剤やルイス酸などの反応触媒と呼ばれるものも意味する。

[0060] ここで、硬化樹脂の飽和吸水量は、硬化樹脂中の親水性基の量に比例するため、親水性基の量を調節することによりその樹脂の飽和吸水量を制御することができる。親水性基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、アミド基、アミノ基、第四級アンモニウム塩基、オキシアルキレン基が挙げられる。硬化樹脂中の親水性基の量は、主剤および／または硬化剤に含まれる親水性基の量（例えば、水酸基価）を調節することにより制御できる。また、硬化反応によって親水性基が形成されるような場合には、主剤および／または硬化剤の官能基数や架橋度を調節することにより飽和吸水量が制御可能である。

[0061] また、飽和吸水量は硬化樹脂中の架橋度にも依存する。ある単位量当たりの硬化樹脂に含まれる架橋点の数が多ければ、硬化樹脂が緻密な３次元網目構造となり、保水のための空間が小さくなるため吸水性が低くなると考えられる。一方、単位量当たりに含まれる架橋点が少なければ、保水のための空間が大きくなり、吸水性が高くなると考えられる。硬化樹脂のガラス転移点は、硬化樹脂中の架橋点の数と関連が深く、一般に、ガラス転移点が高い樹脂は、ある単位量当たりに含まれる架橋点の数が多いと考えられる。

[0062] したがって、一般的に吸水性・防曇性能を高くするには、硬化樹脂のガラス転移点を低く制御し、耐久性を高めるには、硬化樹脂のガラス転移点を高く制御することが好ましい。これらを考慮すると、吸水層に用いる吸水性硬化樹脂のガラス転移点は、硬化樹脂の種類にもよるが、１０～１１０℃が好ましく、２０～７０℃がより好ましい。一方、下地層に用いる吸水性硬化樹

脂のガラス転移点は、３０～８０℃が好ましく、４０～６０℃がより好ましい。

[0063] なお、ガラス転移点は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１に準拠して測定した値である。具体的には、基板上、例えば、ソーダライムガラス基板上に検体となる吸水性硬化樹脂層を設け、これを２０℃、相対湿度５０％の環境下に１時間放置した後、示差走査熱量計を用いて測定した値である。ただし、測定時の加熱速度は１０℃／分とする。

[0064] 硬化性樹脂の主剤は、２個以上の反応性基を有する化合物と硬化剤との組み合わせにより反応して硬化樹脂となるものであれば特に限定されない。この反応は、熱や紫外線等の光により反応が開始または促進される。反応性基としては、例えば、ビニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、スチリル基などの重合性不飽和基を有する基、および、エポキシ基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、メチロール基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基などの反応性基が挙げられる。なかでも、エポキシ基、カルボキシル基および水酸基が好ましく、エポキシ基がより好ましい。また、主剤は１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0065] 主剤が反応性基を有する低分子化合物やオリゴマーである場合は、１分子中に含まれる反応性基の数は２個以上であるのが好ましく、２～１０個であるのがより好ましい。場合によっては、反応性基を１個だけ有する成分を含んでいてもよいが、その場合には、硬化性成分における１分子当たりの平均の反応性基の数が１．５以上となるようにするのが好ましい。

[0066] このような硬化性樹脂としては、例えば、２個以上のアクリロイルオキシ基を有する低分子化合物（モノマー）やオリゴマーからなる主剤とラジカル発生剤である硬化剤との組み合わせからなる硬化性アクリル樹脂、２個以上のエポキシ基を有する低分子化合物やオリゴマーなどの主剤とアミノ基等のエポキシ基と反応性の反応性基を２個以上有する化合物である硬化剤との組み合わせからなるエポキシ樹脂、２個以上のエポキシ基を有する低分子化合

物やオリゴマーなどの主剤と硬化触媒（ルイス酸や塩基など）である硬化剤との組み合わせからなるエポキシ樹脂、２個以上の水酸基を有する低分子化合物やオリゴマーなどのポリオールとイソシアネート基を２個以上有する化合物であるポリイソシアネート（硬化剤）との組み合わせからなる硬化性ウレタン樹脂などがある。硬化性アクリル樹脂の硬化剤として光重合開始剤を使用することにより光硬化性アクリル樹脂とすることができ、エポキシ樹脂の硬化剤として光硬化剤（例えば、光照射によりルイス酸など発生する化合物）を使用することにより、光硬化性エポキシ樹脂とすることができる。

[0067] 本発明においては、吸水性樹脂としてエポキシ系樹脂の硬化物が好ましく用いられる。本発明においてエポキシ系樹脂は以下の硬化性成分を含む硬化性樹脂をいう。

（Ａ）２個以上のエポキシ基を有する低分子化合物やオリゴマーと硬化剤の組み合わせ。

（Ｂ）２個以上のエポキシ基を有するポリマーと硬化剤の組み合わせ。

上記（Ａ）のエポキシ系樹脂の主剤である低分子化合物やオリゴマーにおける１分子当たりのエポキシ基の数は２～１０個であることが好ましい。硬化剤としては、アミノ基などの反応性基を２個以上有する低分子化合物や硬化触媒などが使用でき、両者を併用することもできる。硬化剤はオリゴマーやポリマーであってもよく、例えば、ポリアミドオリゴマー、ポリアミドポリマー、側鎖にアミノ基やカルボキシル基を有するオリゴマーやポリマー、などを硬化剤として使用することもできる。さらに硬化剤として光硬化剤を使用し、光硬化性のエポキシ系樹脂とすることもできる。

[0068] 上記（Ｂ）のエポキシ系樹脂の主剤であるポリマーとしては、アクリレートやメタクリレートなどのアクリル系モノマーの共重合体やアクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体が好ましい。アクリル系モノマーの一部としてエポキシ基を有するアクリル系モノマーを使用することにより、エポキシ基を有するポリマーが得られる。アクリル系モノマー以外のエポキシ基を有するモノマーを使用しても同様なエポキシ基を有するポリマーが得られる

。エポキシ基を有するポリマーにおける１分子あたりのエポキシ基の数は１～２０個であることが好ましい。硬化剤としては、アミノ基などの反応性基を２個以上有する低分子化合物やオリゴマーが好ましい。

[0069] 通常エポキシ樹脂と呼ばれている（Ａ）のタイプのエポキシ系樹脂は、主剤である、２個以上のエポキシ基を有する低分子化合物やオリゴマー（以下これらをポリエポキシドという）の種類により、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などに分類される。

[0070] グリシジルエーテル系エポキシ樹脂の主剤は、フェノール性水酸基を２個以上有するポリフェノール類のフェノール性水酸基やアルコール性水酸基を２個以上有するポリオール類のアルコール性水酸基をグリシジルオキシ基に置換した構造を有するポリエポキシド（またはそのポリエポキシドのオリゴマー）からなる。

[0071] 同様に、グリシジルエステル系エポキシ樹脂の主剤はカルボキシル基を２個以上有するポリカルボン酸のカルボキシル基をグリシジルオキシカルボニル基に置換した構造を有するポリエポキシドからなり、グリシジルアミン系エポキシ樹脂の主剤は窒素原子に結合した水素原子を２個以上有するアミンの窒素原子に結合した水素原子をグリシジル基に置換した構造を有するポリエポキシドからなる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂の主剤は、環の隣接した炭素原子間に酸素原子が結合した脂環族炭化水素基（２，３－エポキシシクロヘキシル基など）を有するポリエポキシドからなる。

[0072] 吸水層に用いる吸水性樹脂としては、芳香核を有しないポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂の硬化物であることが高い吸水性を得られる点から好ましく、具体的には、ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂の硬化物であることが好ましい。

[0073] これに対し、ポリフェノール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂の硬化物は相対的に吸水性が低い。これは、後者のポキシ系樹脂の硬化物はベンゼン環などの芳香核を有し、この芳香核

が硬質で吸水性の低い性質を樹脂に与えていると考えられる。したがって、下地層にはポリフェノール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂の硬化物が好ましく用いられる。なお、ポリフェノール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂であっても所定の吸水性が得られれば、吸水層に使用することも可能である。

[0074] ポリフェノール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドとして、具体的には、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビス（４－グリシジルオキシフェニル）等のビスフェノール型ジグリシジルエーテル類、フェノールノボラック型ジグリシジルエーテル類、クレゾールノボラック型ジグリシジルエーテル類、フタル酸ジグリシジルエステル等の芳香族ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル類等が挙げられる。これらの芳香族ポリエポキシドのうちでは、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテルが好ましく用いられる。

[0075] グリシジルエステル系のポリエポキシド、グリシジルアミン系のポリエポキシド、環式脂肪族のポリエポキシドも、芳香核を有しない化合物であれば吸水性樹脂の原料であるエポキシ系樹脂の主剤として適している。なお、ポリエポキシドの原料ポリオール類として芳香族ポリオールも知られているが、上記ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドとは、芳香核を有しないポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドをいう。

[0076] 上記と同じ理由で、吸水層においては、吸水性樹脂の原料であるエポキシ系樹脂としては、硬化剤もまた芳香核を有しない化合物であることが好ましい。ただし、硬化剤が反応触媒である場合は、その使用量が少ないことより芳香核を有する化合物であってもよい。硬化剤が主剤と反応する反応性基を有する反応性化合物である場合は、たとえポリエポキシドが芳香核を有しないものであってもその硬化剤との組み合わせから得られる硬化物は比較的多

くの芳香核を有する硬化樹脂となり、吸水性が不十分となるおそれがある。

[0077] 一方、下地層の場合は、吸水性樹脂の原料であるエポキシ系樹脂の主剤として上記のような芳香核を有するポリエポキシドを用いれば、硬化剤は芳香核を有する化合物であっても芳香核を有しない化合物であってもよい。

[0078] このように吸水層に用いる吸水性樹脂としては、芳香核を有しないポリエポキシドからなる主剤と芳香核を有しない反応性化合物からなる組み合わせのエポキシ系樹脂が特に好ましい。芳香核を有しないポリエポキシドとしては、グリシジルエーテル系ポリエポキシドが好ましい。同様に、芳香核を有しないポリオール類や芳香核を有しないアミン類などから得られる、グリシジルエステル系ポリエポキシド、グリシジルアミン系ポリエポキシド、環式脂肪族ポリエポキシドなども、吸水層に用いる吸水性樹脂を得るためのエポキシ系樹脂の主剤として好ましい。最も好ましい芳香核を有しないポリエポキシドは、グリシジルエーテル系ポリエポキシドである。

[0079] ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドの原料ポリオールとしては、脂肪族ポリオールや脂環族ポリオールなどの芳香核を有しないポリオールがあり、その１分子当たりの水酸基の数は２～８個が好ましく、２～４個がより好ましい。以下このような芳香核を有しないポリオールを脂肪族ポリオール類という。脂肪族ポリオール類としては、アルカンポリオール、エーテル性酸素原子含有ポリオール、糖アルコール、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオールなどがある。ポリオキシアルキレンポリオールとしては、アルカンポリオール、エーテル性酸素原子含有ポリオール、糖アルコールなどの比較的低分子量のポリオールに、プロピレンオキシド、エチレンオキシドなどのモノエポキシドを開環付加重合して得られる。ポリエステルポリオールは、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸が縮合した構造を有する化合物や環状エステルが開環重合した構造を有する化合物などがある。

[0080] ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドとしては、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル

、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

これらのうちでも、特にグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルが好ましい。

[0081] グリシジルエーテル系ポリエポキシド以外のポリエポキシドとしては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペートなどが挙げられる。

[0082] ポリエポキシドの分子量としては、耐久性、外観等の観点から２００～３０００が好ましく、３００～２０００がより好ましく、３００～１８００が特に好ましい。また、ポリエポキシドのエポキシ当量（１グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数［ｇ／ｅｑ］）としては、１２０～２００ｇ／ｅｑであることが好ましく、１３０～１９０ｇ／ｅｑがより好ましい。

[0083] なお、本明細書において分子量は、特に断りのある場合を除いて、質量平均分子量（Ｍｗ）をいう。また、本明細書における質量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定されるポリスチレンを標準とする質量平均分子量をいう。

[0084] エポキシ系樹脂における硬化剤としては、ポリアミン類、ポリカルボン酸無水物、ポリアミド類、ポリチオール類などのエポキシ基と反応性の反応性基を２個以上有する化合物と、３級アミン類、イミダゾール類、ルイス酸類、オニウム塩類、ジシアンジアミド類、有機酸ジヒドラジド類、ホスフィン類など硬化触媒が挙げられる。反応性基を２個以上有する化合物としては、芳香核を有しないポリアミン類やポリカルボン酸無水物が好ましく、硬化触媒としては３級アミン類、イミダゾール類、ホスフィン類、アリルスルホニウム塩が好ましい。また、硬化触媒として光硬化性のエポキシ系樹脂を構成

する光硬化性触媒も好ましい。さらに、反応性基を２個以上有する化合物と硬化触媒を併用することができ、特にポリアミン類と硬化触媒の組み合わせが好ましい。以下、反応性基を２個以上有する化合物を重付加型硬化剤といい、硬化触媒を触媒型硬化剤という。

[0085] 重付加型硬化剤としては、ポリアミン類、ポリカルボン酸無水物、ポリアミド類などが使用でき、吸水性の高い吸水性樹脂を得るためには、ポリエポキシドと同様に芳香核を有しない反応性化合物であることが好ましい。重付加型硬化剤としては、芳香核を有しないポリアミン類と芳香核を有しないポリカルボン酸無水物が好ましく、特に芳香核を有しないポリアミン類が好ましい。ポリアミン類としてはアミノ基を２～４個有するポリアミン類が好ましく、ポリカルボン酸無水物としては、ジカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物およびテトラカルボン酸無水物が好ましい。

[0086] 芳香核を有しないポリアミン類としては、脂肪族ポリアミン化合物や脂環式ポリアミン化合物が好ましい。これらのポリアミン類として、具体的には、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカン等が挙げられる。上記ポリオキシアルキレンポリアミンは、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基がアミノ基に置換された構造を有するポリアミンであり、例えば、２～４個の水酸基を有するポリオキシプロピレンポリオールの水酸基をアミノ基に置換した構造を有する２～４個のアミノ基を有する化合物がある。そのアミノ基１個あたりの分子量は１０００以下が好ましく、特に５００以下が好ましい。

[0087] 芳香核を有しないポリカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、４－メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0088] 触媒型硬化剤としては、例えば、２－メチルイミダゾール、２－エチル－

４－メチルイミダゾール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、三フッ化ホウ素－アミン錯体、ジシアンジアミド等が挙げられる。また、光硬化性エポキシ樹脂を与える触媒型硬化剤としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどの紫外線等の光により分解してルイス酸触媒を発生するオニウム塩が挙げられる。

[0089] ポリエポキシドと硬化剤の組み合わせ割合は、硬化剤が重付加型硬化剤の場合、エポキシ基に対する重付加型硬化剤の反応性基の当量比が０．８～１．２程度になる割合が好ましい。ただし、触媒型硬化剤と併用する場合はこの割合よりも少なくてよい。また、質量割合が多くなりすぎると硬化物の物性が不十分となりやすいので、ポリエポキド１００質量部に対して重付加型硬化剤４０質量部以下であるのが好ましい。触媒型硬化剤の使用量は、ポリエポキド１００質量部に対して２～２０質量部であるのが好ましい。触媒型硬化剤の使用量を２質量部以上とすれば、反応が十分に進行し、十分な吸水性や耐久性が実現できる。また、触媒型硬化剤使用量が２０質量部以下であれば、得られる硬化物中に硬化剤残渣が残存して硬化物の黄変等の外観上の問題が発生するのを防ぎ易い。

[0090] ポリエポキシドと硬化剤の組み合わせからなるエポキシ系樹脂にはそれら以外の反応性添加剤や非反応性添加剤を配合することもできる。反応性添加剤としてはアルキルモノアミンなどのエポキシ基と反応性の反応性基を１個有する化合物、エポキシ基やアミノ基を有するカップリング剤などが挙げられる。ポリエポキシドと硬化剤と任意成分の添加剤の組み合わせからなるエポキシ系樹脂において、エポキシ系樹脂全量に対するポリエポキシドの含有量は４０～８０質量％であるのが好ましい。また、硬化剤の総量は４０質量％以下であることが好ましい。

[0091] 上記のようなポリエポキシド、硬化剤、それらの組み合わせ（エポキシ樹脂）は市販品を用いることも可能である。このような市販品として、吸水層に好適に用いられるものについて具体的には、脂肪族のグリシジルエーテル

系ポリエポキシドとして、ナガセケムテックス社製のいずれも商品名で、グリセロールポリグリシジルエーテルである、デナコールＥＸ－３１３（分子量（Ｍｗ）：３８３、平均エポキシ基数：２．０個／分子）、デナコールＥＸ－３１４（分子量（Ｍｗ）：４５４、平均エポキシ基数：２．３個／分子）、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルである、デナコールＥＸ－５１２（分子量（Ｍｗ）：６３０、平均エポキシ基数：４．１個／分子）、デナコールＥＸ－５２１（分子量（Ｍｗ）：１２９４、平均エポキシ基数：６．３個／分子）等が挙げられる。

[0092] また、吸水層に好適に用いられるものとして、脂肪族ポリグリシジルエーテルである、デナコールＥＸ－１４１０（分子量（Ｍｗ）：９８８、平均エポキシ基数：３．５個／分子）、デナコールＥＸ－１６１０（分子量（Ｍｗ）：１１３０、平均エポキシ基数：４．５個／分子）、デナコールＥＸ－６１０Ｕ（分子量（Ｍｗ）：１４０８、平均エポキシ基数：４．５個／分子）等が挙げられる。ソルビトールポリグリシジルエーテルとして、デナコールＥＸ－６１４Ｂ（分子量（Ｍｗ）：９４９、平均エポキシ基数：６．１個／分子）等が挙げられる。なお、これらのポリエポキシドは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0093] また、下地層に好適に用いられる市販品として、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルであるｊＥＲ８２８（商品名、三菱化学社製、分子量（Ｍｗ）：３４０、平均エポキシ基数：約２個／分子）等が挙げられる。

硬化剤としては、ポリオキシアルキレントリアミンとして、ジェファーミンＴ４０３（商名、ハンツマン社製）等が挙げられる。光硬化触媒であるトリアリールスルホニウム塩として、アデカオプトマーＳＰ１５２（商品名、アデカ社製）等が挙げられる。

[0094] 以上、吸水層および下地層が含有する吸水性樹脂についてそれぞれ説明したが、以下、該吸水性樹脂以外の各種成分について、吸水層、下地層の区別なく吸水防曇膜が含有する成分として説明する。

[0095]（無機充填材）

無機充填材は、これを添加することにより吸水防曇膜により高い機械的強度と耐熱性を付与することができる成分である。また、吸水性樹脂として硬化樹脂を用いた場合には、硬化反応時の樹脂の硬化収縮を低減することもできる。このような無機充填材としては、金属酸化物からなる充填材が好ましい。金属酸化物としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアが挙げられ、なかでもシリカが好ましい。

[0096] また、上記金属酸化物からなる充填材のほかに、ＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ Ｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ）からなる充填材も使用できる。ＩＴＯは赤外線吸収性を有するため、吸水防曇膜に熱線吸収性を付与できる。よって、ＩＴＯからなる充填材を使用すれば、吸水性に加えて熱線吸収による防曇効果も期待できる。

[0097] 吸水防曇膜が含有するこれら無機充填材は粒子状であることが好ましい。また、その平均粒子径は、０．０１～０．３μｍであることが好ましく、０．０１～０．１μｍであることがより好ましい。また、無機充填材の配合量については、吸水性樹脂として硬化樹脂を用いる場合は、主剤と硬化剤との合計質量１００質量部に対して１～２０質量部であることが好ましく、１～１０質量部がより好ましい。吸水性樹脂として線状重合体を用いる場合は吸水性樹脂の１００質量部に対して、０．５～５．３質量部であることが好ましい。吸水性樹脂の１００質量部に対する無機充填材の配合量を上記下限値以上とすれば、吸水防曇膜に機械的強度を付与できる。また、硬化樹脂を用いる場合には、硬化収縮の低減効果の低下を抑え易い。また、無機充填材の配合量を上記上限値以下とすれば、吸水するための空間が十分に確保でき、吸水性や防曇性を高くし易い。

[0098] なお、上記無機充填材として好ましく用いられるシリカ、より好ましくは、シリカ微粒子は、水またはメタノール、エタノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル等の有機溶媒中に分散されたコロイダルシリカとして後述の吸水防曇膜形成用組成物に配合することができる。コロイダルシリカとしては、水に分散されたシリカヒドロゾル

、水が有機溶媒に置換されたオルガノシリカゾルがあり、吸水防曇膜形成用組成物に配合する場合には、該組成物に好ましく用いられる溶媒にあわせて、シリカヒドロゾルまたはオルガノシリカゾルが用いられる。例えば、吸水防曇膜形成用組成物に用いられる溶媒が有機溶剤である場合には、これと同様の有機溶媒を分散媒として用いたオルガノシリカゾルを用いることが好ましい。

[0099] このようなオルガノシリカゾルとしては、市販品を用いることが可能であり、市販品として、例えば、平均一次粒子径１０～２０ｎｍのシリカ微粒子がイソプロパノールに、オルガノシリカゾル全体量に対するSiO_2含有量として３０質量％の割合で分散したオルガノシリカゾルＩＰＡ－ＳＴ（商品名、日産化学工業社製）、オルガノシリカゾルＩＰＡ－ＳＴの有機溶媒をイソプロパノールからメチルエチルケトンにかえたオルガノシリカゾルＭＥＫ－ＳＴ（商品名、日産化学工業社製）、オルガノシリカゾルＩＰＡ－ＳＴの有機溶媒をイソプロパノールから酢酸ブチルにかえたオルガノシリカゾルＮＢＡＣ－ＳＴ（商品名、日産化学工業社製）等を挙げることができる。なお、シリカ微粒子としてコロイダルシリカを用いる場合には、吸水防曇膜形成用組成物に配合する溶媒の量を、コロイダルシリカに含まれる溶媒量を勘案して、適宜調整する。

[0100] また、上記無機充填材は、吸水防曇膜形成用組成物には、例えば、テトラエトキシシランのようなシリカ前駆体として配合され、吸水防曇膜を形成した際にシリカとして被膜内に存在するものであってもよい。このようなシリカ前駆体としては、上記テトラエトキシシランのほかに、テトラメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のケイ酸化合物を用いることができる。

[0101] 上記シリカ以外に無機充填材として例示した、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどについては、その前駆体として、アルコキシド、アセチルアセトナートを用いることが可能であり、特にジルコニウムについては、塩化ジル

コニウムも使用可能である。

[0102] （カップリング剤）

カップリング剤は、吸水防曇膜形成用組成物に添加されて、吸水防曇膜を形成する際に吸水防曇膜とこれと接する窓ガラスや黒色セラミックス層との間の、または吸水防曇膜を構成する各層間の、密着性を高めるために作用する成分である。なお、カップリング剤が反応性基を有する場合は、該反応性基が吸水防曇膜を構成する他の成分等と反応することで密着性を高めているため、吸水防曇膜形成用組成物に配合したカップリング剤は、吸水防曇膜を形成した後は多少形を変えて存在する。以下に、吸水防曇膜形成用組成物に添加されるカップリング剤について説明する。

[0103] なお、上記吸水性樹脂として硬化樹脂を用い、さらに任意成分として配合されるカップリング剤が、主剤または硬化剤と反応性のある官能基を有している場合は、カップリング剤は、密着性を向上させる目的以外に、吸水防曇膜の物性を調整する目的でも使用できる。

[0104] ここで、硬化性樹脂がエポキシ系樹脂を含む場合にも、吸水防曇膜形成用組成物はカップリング剤を含有することが好ましく、このようなカップリング剤としては、有機金属系カップリング剤または多官能の有機化合物であることが好ましい。

[0105] 上記有機金属系カップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤が挙げられ、シラン系カップリング剤が好ましい。これらカップリング剤を、硬化性樹脂とともに用いる場合には、主剤や硬化剤の反応性基と反応し得る反応性基を有することが好ましい。ここで、カップリング剤は金属原子－炭素原子間の結合を１個以上（好ましくは、１個または２個）有する化合物であることが好ましい。有機金属系カップリング剤としては、特にシラン系カップリング剤が好ましい。

[0106] シラン系カップリング剤としては、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル

）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0107] 吸水防曇膜形成用組成物におけるカップリング剤の使用量は、必須の成分でないことから下限はない。しかし、カップリング剤配合の効果を十分に発揮させるためには、吸水性樹脂（硬化樹脂の場合は、主剤と硬化剤）と、カップリング剤の合計質量に対して、カップリング剤の質量割合が０．１質量％以上であるのが好ましく、０．５質量％以上がより好ましい。カップリング剤の使用量の上限は、カップリング剤の物性や機能によって制限されるが、吸水性樹脂（硬化性樹脂の場合は、主剤と硬化剤）と、カップリング剤の合計質量に対して、概ね２０質量％以下であるのが好ましく、１５質量％以下がより好ましい。

[0108] （その他機能性添加成分）

その他機能性添加成分のうち、レベリング剤としては、ポリジメチルシロキサン系表面調整剤（市販品として、例えば、ＢＹＫ３０７（商品名、ビックケミー社製））、アクリル系共重合物表面調整剤、フッ素変性ポリマー系表面調整剤等が、消泡剤としては、シリコーン系消泡剤、界面活性剤、ポリエーテル、高級アルコールなどの有機系消泡剤等が、粘性調整剤としては、アクリルコポリマー、ポリカルボン酸アマイド、変性ウレア化合物等が、それぞれ挙げられる。

[0109] 光安定剤としては、ヒンダードアミン類、ニッケルビス（オクチルフェニル）サルファイド、ニッケルコンプレクス－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルリン酸モノエチラート、ニッケルジブチルジチオカーバメート等のニッケル錯体等が挙げられる。光安定剤の市販品としては、ヒンダードアミン類に分類されるビス－（１，２，２，６，６－ペンタメ

チル－４－ピペリジル）セバケート（アデカスタブＬＡ－７２（商品名、ＡＤＥＫＡ社製））を例示することができる。

[0110] 酸化防止剤としては、ペルオキシラジカルを捕捉、分解することで樹脂の酸化を抑制するタイプのフェノール系酸化防止剤、過酸化物を分解することで樹脂の酸化を抑制するタイプのリン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。本発明においてはフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましい。フェノール系酸化防止剤の市販品としては、アデカスタブＡＯ－５０（商品名、ＡＤＥＫＡ社製）等が挙げられる。

[0111] 紫外線吸収剤としては、従来公知の紫外線吸収剤、具体的には、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等が挙げられる。より具体的な紫外線吸収剤として、２－（２－ヒドロキシ－４－［１－オクチルカルボニルエトキシ］フェニル）－４，６－ビス（４－フェニルフェニル）－１，３，５－トリアジン、ＴＩＮＵＶＩＮ４００（商品名、ＢＡＳＦ社製）が挙げられる。

[0112] 各成分はそれぞれに、例示した化合物の２種以上を併用してもよい。吸水防曇膜形成用組成物中の各種成分の含有量は、それぞれの成分について、吸水性樹脂（硬化樹脂の場合は、主剤と硬化剤との合計）の１００質量部に対して、０．００１～１０質量部とすることができる。

[0113] 吸水性樹脂を含有する吸水防曇膜は、例えば、吸水性樹脂（硬化樹脂の場合は、主剤と硬化剤）を含有し、さらに、必要に応じて上記各種機能性添加成分を含有する吸水防曇膜形成用組成物を調製し、この吸水防曇膜形成用組成物を窓ガラスの車内側の主面に、端部が黒色セラミックス層の形成領域内に位置するように塗布し、乾燥して、または、必要に応じて乾燥後、硬化（架橋）を行うことで形成できる。吸水防曇膜が２層以上の積層構造の場合、例えば、吸水性の低い下地層と吸水性の高い吸水層からなる場合には、層毎に所定の組成物を調製して層毎に用いる組成物に合わせて所定の塗布、乾燥、または、塗布、乾燥、硬化（架橋）を行う。

[0114] ここで、吸水防曇膜の膜厚を本発明の範囲とするための膜厚の制御は、通

常、吸水防曇膜形成用組成物の塗布の際に塗膜の膜厚を制御することで行われる。吸水防曇膜形成用組成物の塗布の方法としては、フローコート法、スピンコート法、スプレーコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、メニスカスコート法、ダイコート法、ワイプ法等が挙げられ、これらいずれの方法であっても塗膜の膜厚制御は可能である。なお、こられのうちでも、膜厚制御が容易な点から、フローコート法、スピンコート法、スプレーコート法が好ましい。また、図２に示す断面のように膜厚が上辺側から下辺側に漸増する吸水防曇膜を形成する際の塗布方法として、フローコート法、具体的には、上辺側が上になる向きでほぼ垂直に設置した黒色セラミックス層付き窓ガラスの車内側面に吸水防曇膜形成用組成物を上辺側から供給してフローさせる方法が特に好ましい。さらに、吸水防曇膜全体の形成領域の制御は、従来公知の方法、例えば、マスキングによる方法等で行えばよい。

[0115] 吸水防曇膜形成用組成物は、固体や高粘度液体の硬化性樹脂を用いる場合には、塗布作業性を向上させるために溶剤を含むことが好ましい。一般的には、前記硬化性樹脂の主剤と硬化剤の反応は、吸水防曇膜形成用組成物として窓ガラスの車内側の主面の上記所定の範囲に塗布した後に行われる。ただし、前記組成物が溶剤を含む場合には、該塗布の前の組成物中でこれら成分を予めある程度反応させ、その後、窓ガラスの車内側の主面の上記範囲に塗布し、乾燥後、さらに反応させてもよい。このように吸水防曇膜形成用組成物として溶剤中で、主剤と硬化剤とを予めある程度反応させる場合には、予め反応させるときの反応温度は、４０℃以上とすれば硬化反応が確実に進行するため好ましい。

[0116] 上記吸水防曇膜形成用組成物に用いる溶剤としては、主剤や硬化剤等の成分の溶解性が良好な溶剤であり、かつこれらの成分に対して不活性な溶剤であれば特に限定されず、具体的には、アルコール類、酢酸エステル類、エーテル類、ケトン類、水等が挙げられる。

[0117] なお、主剤や硬化剤としてエポキシ基含有化合物を使用する場合は、溶剤

としてプロトン性溶剤を用いると、種類によっては溶剤とエポキシ基とが反応して硬化樹脂が形成されにくい場合がある。したがって、プロトン性溶剤を使用する場合は、エポキシ化合物と反応し難い溶剤を選択することが好ましい。使用可能なプロトン性溶剤としてはエタノール、イソプロパノール等が挙げられる。また、それ以外の溶剤としては、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、プロピレンカーボネート、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が好ましい。

[0118] これら溶剤は１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。また、主剤や硬化剤等の成分は溶剤との混合物として用意される場合がある。この場合には、該混合物中に含まれる溶剤をそのまま、吸水防曇膜形成用組成物における溶剤として用いてもよく、さらに前記組成物にはそれ以外に同種のあるいは他の溶剤を加えてもよい。

[0119] また、吸水防曇膜形成用組成物がエポキシ基含有化合物を含む場合は、溶剤の量は、エポキシ基含有化合物、硬化剤、および以下のカップリング剤の合計質量に対して１～５倍量であることが好ましい。

[0120] 吸水防曇膜を形成するために、上記で得られた吸水性樹脂形成用組成物を窓ガラスの車内側の主面の上記所定の範囲に塗布する方法としては、上記と同様の方法が挙げられる。吸水防曇膜形成用組成物を塗布した後は、必要に応じて乾燥により溶媒を除去し、用いる硬化性樹脂に合わせた条件で硬化処理を行い硬化樹脂の層とする。

[0121] 硬化処理として具体的には、５０～１８０℃、１０～６０分間程度の熱処理が挙げられる。室温硬化性の硬化性樹脂の場合は室温硬化もできる。光硬化性樹脂を用いた場合には、ＵＶ硬化装置等で５０～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}のＵＶ照射を５～１０秒間行う等の処理が挙げられる。

[0122] 以上、図１および図２に示されるフロンドガラス１について説明したが、本発明のフロンドガラスはこれに限定されない。本発明の趣旨および範囲を逸脱することのない範囲で、フロンドガラス１を変更または変形することができる。

実施例

[0123] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

［実施例１］

図３に車内側から見た正面図を示す試験用の自動車用フロントガラス１’（右ハンドル用）を以下のようにして製造し、評価した。自動車用フロントガラス１’は、周縁部に黒色セラミックス層３を有する自動車のフロント用窓ガラス２の車内側から見て右半分の面に端部が黒色セラミックス層３の形成領域内に位置するように、下地層と吸水層からなる吸水防曇膜４を形成したものである。なお、自動車用フロントガラス１’におけるＪＩＳ　Ｒ３２１２（１９９８年）に規定される試験領域Ａと試験領域Ｂを、図３に点線で示した。試験領域Ａは、点線で囲まれる２つの領域のうち面積の小さい内側の領域であり、試験領域Ｂは試験領域Ａの外側の試験領域Ａより面積の大きい領域である。

まず、吸水防曇膜４を形成するための下地層形成用組成物と吸水層形成用組成物を調製した。

[0124] ＜下地層形成用組成物の調製＞

撹拌機、温度計がセットされたガラス容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテル（１５０．００ｇ、大伸化学社製）、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（９３．１７ｇ、ｊＥＲ８２８（商品名、三菱化学社製））、ポリオキシアルキレントリアミン（３８．２０ｇ、ジェファーミンＴ４０３（商品名、ハンツマン社製））、アミノシラン（１８．６３ｇ、ＫＢＭ９０３（商品名、信越化学工業社製））を入れ、２５℃にて３０分間撹拌した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテル（大伸化学社製）で５倍に希釈して、レベリング剤（０．３７５ｇ、ＢＹＫ３０７（商品名、ビックケミー社製））を添加して、下地層形成用組成物（Ａ－１）を得た。

[0125] ＜吸水層形成用組成物の調製＞

撹拌機、温度計がセットされたガラス容器に、エタノール（５８６．３０

ｇ、関東化学製）、メチルエチルケトン（１９６．３７ｇ、関東化学製）、脂肪族ポリグリシジルエーテル（２４８．７３ｇ、デナコールＥＸ－１６１０、（商品名、ナガセケムテックス社製））、グリセリンポリグリシジルエーテル（２０６．６５ｇ、デナコールＥＸ－３１３、（商品名、ナガセケムテックス社製））を添加し１０分間撹拌した。次いで、オルガノシリカゾル（２９．９２ｇ、ＮＢＡＣ－ＳＴ（商品名、日産化学工業社製）、平均一次粒子径：１０～２０ｎｍ、SiO_2含有量３０質量％）、２－メチルイミダゾール（１０．２９ｇ、四国化成社製）を添加し、さらに１０分間撹拌した。次いで、ポリオキシアルキレントリアミン（９０．７０ｇ、ジェファーミンＴ４０３（商品名、ハンツマン社製））を添加し、２５℃にて１時間撹拌した。次いで、アミノシラン（９２．５７ｇ、ＫＢＭ９０３（商品名、信越化学工業社製））を撹拌しながら添加し、さらに２５℃にて３時間撹拌した。その後、メチルエチルケトン（４３８．４６ｇ、関東化学製）を撹拌しながら添加した。さらに、レベリング剤（０．９５ｇ、ＢＹＫ３０７（商品名、ビックケミー社製））を撹拌しながら添加し、吸水層形成用組成物（Ａ－２）を得た。

[0126] ＜自動車用フロンガラス１’の製造＞

窓ガラス２として、車内側面の周縁部分に額縁状に黒セラミックス層３が製膜された自動車（乗用車）のフロント用の窓ガラス（ソーダライムガラス板を、中間膜を挟んで積層した合わせガラス、旭硝子製）２を用いた。

また、製膜機として、下地層形成用または吸水層形成用の組成物を保持するタンクと、毎秒３．０ｍｌの割合でほぼ脈動なくこれらの組成物を連続吐出可能な定量ポンプと、定量ポンプに接続された先端の口径が１．５ｍｍであって長さ約１０ｍのポリテトラフルオロエチレン製チューブと、該チューブの先端を鉛直下向きになるようにそのハンドに固定した６軸ロボットと、を有する製膜機を準備した。なお、以下の製膜に際して、製膜機は、６軸ロボットが窓ガラス２の塗布軌道に沿って１２ｍｍ／秒の一定速度で動くように設定された。

[0127] 窓ガラス２の車内側の主面を酸化セリウムで研磨洗浄し、純水で酸化セリウムを洗い流し、温風乾燥し、清浄な窓ガラス２を得た。該窓ガラス２を気温２３℃、相対湿度５０％の実験室に、下辺側が下になる向きでほぼ垂直に立てかけた。その状態のまま窓ガラス２の車内側の主面の右側（運転席側）半面にのみ、上記製膜機を用いて上記で得られた下地層形成用組成物（Ａ－１）をフローコートによって塗布した。塗布後、設定温度１００℃の空気循環式オーブン内で３０分間保持し下地層を形成した。次いで、窓ガラス２の車内側主面の右側（運転席側）半面の下地層上に、上記で得られた吸水層形成用組成物（Ａ－２）を同様にフローコートによって塗布し、設定温度１００℃の空気循環式オーブン内で３０分間保持し吸水層を形成した。このようにして、窓ガラス２の車内側主面の右側（運転席側）半面にのみ下地層と吸水層の２層からなる吸水防曇膜４を有し、車内側主面の左側（助手席側）半面には吸水防曇膜４を有しない自動車用フロントガラス１’を得た。

[0128] なお、吸水防曇膜４の形成領域の設定はマスキングを用いて行った。具体的には、端部が黒色セラミックス層３上に位置するように、黒色セラミックス層３の外周端から内周側に黒色セラミックス層３の幅の２／３までマスキングしてから吸水防曇膜４の形成を行った。また、窓ガラス２中央における左（吸水防曇膜４なし）と右（吸水防曇膜４あり）の境界にもマスキングを使用した。

[0129] ＜評価＞

得られた自動車用フロントガラス１’について、吸水防曇膜４の膜厚および飽和吸水量、防曇時間の測定を以下のように行った。なお、通常の、防曇加工を行っていないソーダライムガラスの防曇時間は１～２秒である。

[0130] （膜厚）

自動車用フロントガラス１’について、図３に示すように左右方向の中心に自動車用フロントガラス１’に沿った中心線直線Ａを引き、中心線直線Ａに平行で、かつ車内側から見て右側方向に２５０ｍｍだけ移動させた位置に上下方向に沿った直線Ｂを引いた。直線Ｂが上辺側の黒色セラミックス層３

の内周端と交錯する点を起点とし、起点から直線Ｂ上を下辺側方向に２５ｍｍ離れた箇所に点を打ち、これを測定点１とした。それ以降、測定点１から５０ｍｍ間隔で下辺側方向に点を打ち、測定点１７までを設定した。測定点１７は下辺側の黒色セラミックス層３の内周端から１５ｍｍの点である。ここで、自動車用フロントガラス１’における直線Ｂによる断面は、図２に示される断面と吸水防曇膜４が単層か２層であるかの違い以外は、ほぼ同様であった。

[0131] なお、各測定点の位置が、ＪＩＳ　Ｒ３２１２（１９９８年）に規定される試験領域Ａ、試験領域Ｂ、これらの領域の領域外のいずれの領域内にあるかを表１に示した。ここで、自動車用フロントガラス１’については、視野領域４ｖの上下の境界線を試験領域Ｂの僅かに内側に相当する測定点４を通る窓ガラス２の上辺と平行する線と、測定点１２を通る窓ガラスの上辺と平行する線に設定した。また、視野領域４ｖの左右の境界線は試験領域Ｂの境界線と同じに設定した。また、薄膜領域４ｓは、黒色セラミックス層３の内周端から内周側に幅２５ｍｍの領域とした。表１に、各測定点が本発明で設定した薄膜領域４ｓ、視野領域４ｖ、これらの領域の領域外のいずれの領域内にあるかを示した。

[0132] 測定点１から測定点１７までの位置における、吸水防曇膜の膜厚を光学干渉膜厚測定法により測定した。膜厚測定装置には、高分解分光測定装置（ＵＶ－ＮＩＲ、スペクトラコープ社製）にハロゲン光源（ＬＳ－１００、スペクトラコープ社製）とＹ型ファイバー付き測定プローブ（ＹＰＲ－２０００、スペクトラコープ社製）を取り付けたものを使用した。なお、下地層の厚さは、下地層形成直後に測定した値であり、吸水層の厚さは、吸水層形成後に測定した総膜厚から下地層の厚さを引いて得た値である。測定結果を表１に示す。

[0133] また、測定点ごとに下地層の厚さを「ＵＴ」、吸水層の厚さを「ＴＴ」としたときのＴＴ／ＵＴを算出した。さらに、ＴＴ／ＵＴの値の１７の測定点における平均値を求め、その平均値からの偏差を測定点ごとに求めた。これ

らを合わせて表１に示す。

[0134] （吸水性、防曇性）

上記で得られた自動車用フロントガラス１’を測定点１から測定点１７が中心となるように３０ｍｍ×４０ｍｍの矩形の試験片に切断し、各試験片の吸水防曇膜４について、飽和吸水量と、防曇時間（秒）（防曇時間（秒）については測定点１から奇数の測定点のみ）を上記の方法で測定した。なお、飽和吸水量は、吸水防曇膜４の全領域で４００（ｍｇ／ｃｍ^3）であり、一定であった。比較のために、体積当たりの飽和吸水量に、膜厚を乗じて試験片の単位面積当たりの吸水量（ｍｇ／ｃｍ^2）を算出した。結果を表１に示す。

[0135] [表1]

測定位置	起点からの距離 (mm)	吸水防曇膜（μm）					JIS試験領域	本発明による領域	単位面積当たりの吸水量 (mg/cm^2)	防曇時間（秒）
		下地層厚 (UT)	吸水層厚 (TT)	TT/UT	偏差	総膜厚				
1	25.0	1.8	7.8	4.3	−0.1	9.6	領域外	薄膜領域	0.31	43
2	75.0	2.1	9.8	4.7	0.3	11.9		領域外	0.39	—
3	125.0	2.3	10.2	4.4	0.0	12.5			0.41	72
4	175.0	2.5	11.7	4.7	0.3	14.2	B	視野領域	0.47	—
5	225.0	2.7	12.5	4.6	0.2	15.2			0.50	87
6	275.0	2.8	13.1	4.7	0.3	15.9	A		0.52	—
7	325.0	3.0	13.7	4.6	0.2	16.7			0.55	88
8	375.0	3.2	14.3	4.5	0.1	17.5			0.57	—
9	425.0	3.3	14.7	4.5	0.1	18.0			0.59	91
10	475.0	3.4	15.1	4.4	0.0	18.5	B		0.60	—
11	525.0	3.6	15.5	4.3	−0.1	19.1			0.62	87
12	575.0	3.7	15.9	4.3	−0.1	19.6			0.64	—
13	625.0	3.8	16.2	4.3	−0.1	20.0	領域外	領域外	0.65	95
14	675.0	3.9	16.7	4.3	−0.1	20.6			0.67	—
15	725.0	4.1	17.0	4.1	−0.3	21.1			0.68	93
16	775.0	4.3	17.3	4.0	−0.4	21.6			0.69	—
17	825.0	4.7	17.6	3.7	−0.7	22.3			0.70	92

[0136] ここで、測定点１における膜厚９．６μｍは、薄膜領域４ｓにおける最大膜厚であった。よって、この薄膜領域４ｓにおける最大膜厚と視野領域４ｖの最小膜厚（測定点４における１４．２μｍ）との関係は、（９．６／１４．２）×１００＝６７．６％であり、本発明の範囲内である。また、各測定点において、吸水層と下地層の膜厚の比、ＴＴ／ＵＴは、３．７～４．７の

間にあり、これらの平均値との偏差は、±０．７以内である。

[0137] （実車における曇りの評価）

上記と同様にして得られた試験用自動車用フロントガラス１’を自動車（乗用車）に取り付けた車両を用意した。外気温度は８℃、湿度５０％の環境下で、初期状態における車内温度８℃、湿度５０％の状態から、車両に２名の乗員が乗り込み、毎時２５０ｇの加湿能力を持つ加湿器を後部座席中央に設置し、おおよそ時速５０ｋｍで走行を開始した。加湿器は走行開始と同時に稼働させた。この時、車両の空調機は、内気循環設定とし、冷暖房切り替えスイッチは、中央から３目盛分だけ暖房側に設定した。また、空調の吹き出し位置は、足元と手元の２か所同時吹き出しの設定とした。

[0138] 走行開始後、フロントガラス１’の吸水防曇膜４を有しない助手席側半面は３０秒以内に全体が急激に曇り始め視界を阻害した。一方、フロントガラス１’の吸水防曇膜４を有する運転席側半面は、走行開始から１分経過後に上辺部の黒色セラミック層３の内周端から２５ｍｍの薄膜領域４ｓの範囲で曇りが発生したが、それ以下の領域は透明な状態を保った。その後、走行中に運転席側半面の曇りの面積が徐々に下方に拡大したが、上記視野領域４ｖの境界と設定した測定点４の位置まで曇りの範囲が届くまでには１０分間を要し、運転視界として重要なＪＩＳ　Ｒ３２１２で規定されるところの試験領域Ａまで曇りの範囲が届くまでには１２分間を要した。

[0139] また、上記同様の実験において、フロントガラス１’の薄膜領域４ｓ内で曇りが発生した時点で、空調の吹き出し位置を、フロントガラス１’表面を含むように切り替えたところ、その後、例えば１２分後においても視野領域４ｖや試験領域Ａまで曇りの範囲が広がることなく、曇りが解消された。

符号の説明

[0140] １…車両用フロントガラス、２…窓ガラス、３…黒色セラミックス層、４…吸水防曇膜、

４ｓ…薄膜領域、４ｖ…視野領域。

請求の範囲

[請求項1] 窓ガラスと、前記窓ガラスの周縁部に形成された帯状の黒色セラミックス層と、前記窓ガラスの車内側面にその端部が前記窓ガラスの端部よりも内側でかつ前記黒色セラミックス層の形成領域内に存在するように設けられた吸水防曇膜と、を備えた車両用フロントガラスであって、

前記吸水防曇膜は、前記車両用フロントガラスにおける運転者の視界を確保する視野領域の外側かつ前記黒色セラミックス層が形成された領域の内側に、最大膜厚が前記視野領域における最小膜厚の３０～７０％の範囲にあり、曇りが生じた際に運転者が認識できる大きさの薄膜領域を有する車両用フロントガラス。

[請求項2] 前記視野領域は、少なくともＪＩＳ　Ｒ３２１２（１９９８年）に規定される試験領域Ａを含む請求項１記載の車両用フロントガラス。

[請求項3] 前記吸水防曇膜の薄膜領域が、前記黒色セラミックス層の形成領域の内周の少なくとも１辺に沿った幅２０ｍｍ以上の帯状の領域である請求項１または２記載の車両用フロントガラス。

[請求項4] 前記吸水防曇膜は前記薄膜領域を上辺側のみに有する請求項３記載の車両用フロントガラス。

[請求項5] 前記吸水防曇膜は、飽和吸水量が３００～６００ｍｇ／ｃｍ^{3}であり、視野領域における最小膜厚が８～１７μｍである請求項１～４のいずれか１項に記載の車両用フロントガラス。

[請求項6] 前記吸水防曇膜は薄膜領域から視野領域に膜厚が漸増するように形成されてなる請求項１～５のいずれか１項に記載の車両用フロントガラス。

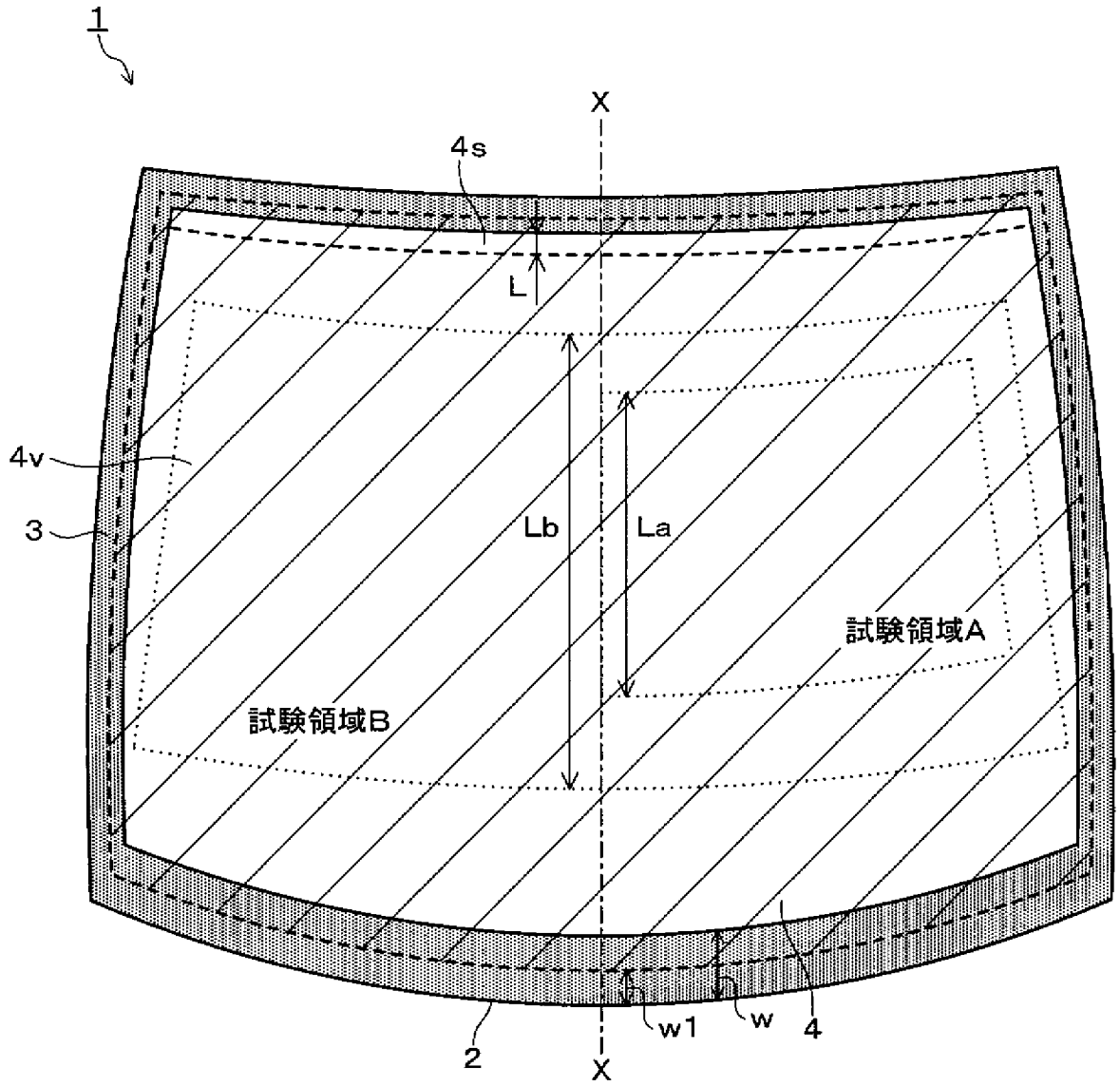
[請求項7] 前記吸水防曇膜は吸水性樹脂を含む請求項１～６のいずれか１項に記載の車両用フロントガラス。

[請求項8] 前記吸水防曇膜は、最も車内側に設けられた吸水層と、前記吸水層と前記窓ガラスの間に設けられた前記吸水層より吸水性の低い下地層

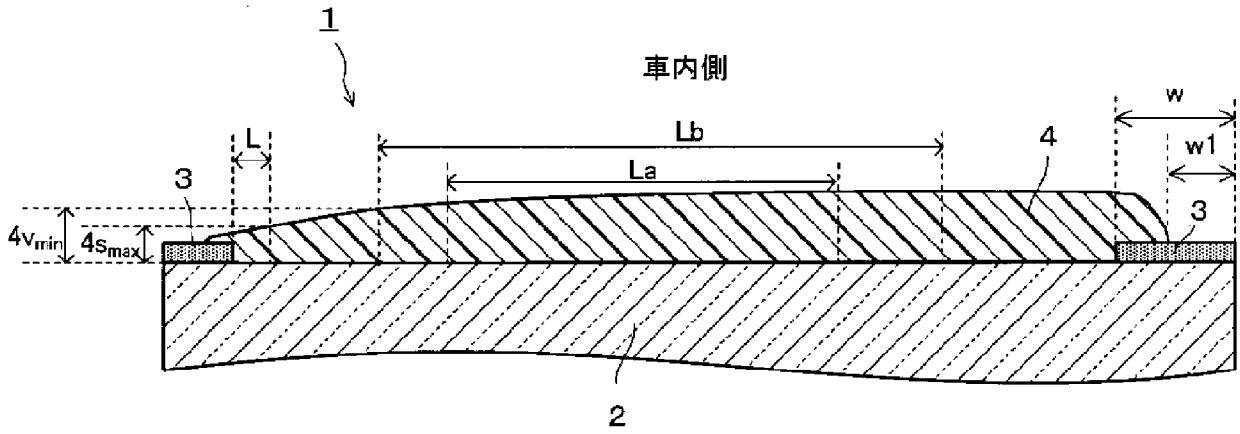
とからなる請求項１～７のいずれか１項に記載の車両用フロントガラス。

［請求項9］ 前記吸水防曇膜の全領域における［吸水層の膜厚／下地層の膜厚］で示される吸水層と下地層の膜厚比の偏差が±１．０以内である請求項８に記載の車両用フロントガラス。

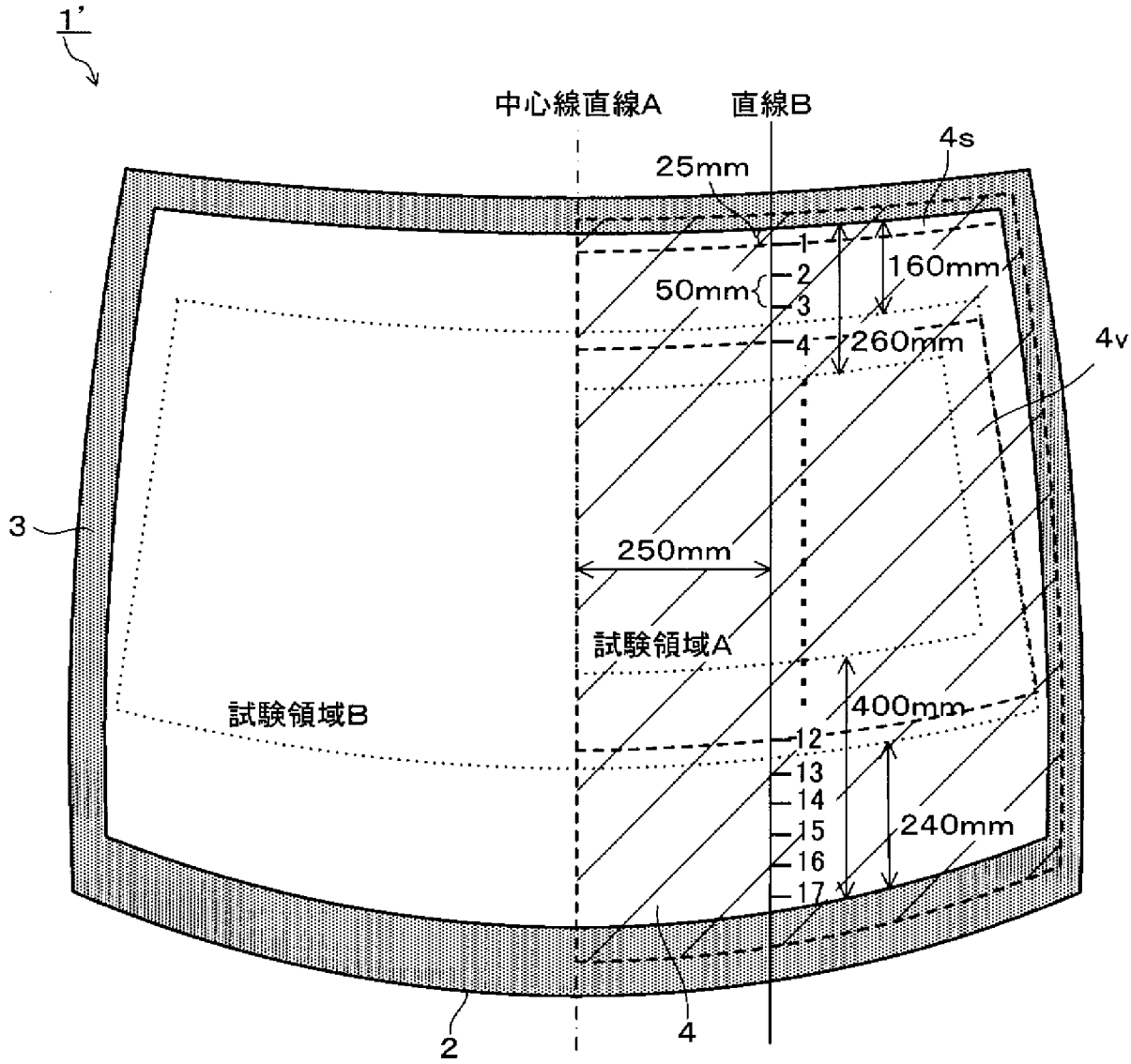
[図1]


1
X
4s
L
4v
3
Lb
La
試験領域A
試験領域B
w1
w
4
2
X

[図2]


1
車内側
w
L
Lb
4
w1
La
3
3
4v_min
4s_max
2

[図3]


1'
中心線直線A
直線B
4s
25mm
1
2
3
4
50mm
160mm
260mm
4v
3
250mm
試験領域A
試験領域B
400mm
12
13
14
15
16
17
240mm
2
4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B60S1/02(2006.01)i, *B60J11/02*(2006.01)i, *C03C17/22*(2006.01)i, *C03C17/32*(2006.01)i, *C03C17/42*(2006.01)i

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)
B60S1/02, B60J11/02, C03C17/22, C03C17/32, C03C17/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/069186 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), entire text; all drawings & US 2009/0239017 A1 & EP 2095981 A1 & CN 101547804 A	1-9
A	JP 10-60141 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 March 1998 (03.03.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2001-219818 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 August 2001 (14.08.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 November, 2013 (28.11.13)	10 December, 2013 (10.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７７３７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B60S1/02(2006.01)i, B60J11/02(2006.01)i, C03C17/22(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, C03C17/42(2006.01)i

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））

Int.Cl.　B60S1/02, B60J11/02, C03C17/22, C03C17/32, C03C17/42

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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	WO 2008/069186 A1 (旭硝子株式会社) 2008.06.12, 全文、全図 & US 2009/0239017 A1 & EP 2095981 A1 & CN 101547804 A	1-9
A	JP 10-60141 A (積水化学工業株式会社) 1998.03.03, 全文、全図（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2001-219818 A (旭硝子株式会社) 2001.08.14, 全文、全図（ファミリーなし）	1-9

☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
２８．１１．２０１３	１０．１２．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｑ　９８１９
梶本　直樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３８１