(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5347123号
(P5347123)
(45)発行日　平成25年11月20日(2013.11.20)　(24)登録日　平成25年8月30日(2013.8.30)

(51)Int.Cl.　F I
C03C 17/42 (2006.01)　C03C 17/42

請求項の数 24　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願2006-346357(P2006-346357)
(22)出願日　平成18年12月22日(2006.12.22)
(65)公開番号　特開2008-156157(P2008-156157A)
(43)公開日　平成20年7月10日(2008.7.10)
審査請求日　平成21年11月20日(2009.11.20)

(73)特許権者　304028346
国立大学法人　香川大学
香川県高松市幸町１番１号
(74)代理人　100090697
弁理士　中前　富士男
(74)代理人　100139262
弁理士　中嶋　和昭
(72)発明者　小川　一文
香川県高松市林町２２１７番地２０　国立大学法人香川大学　工学部内

審査官　山崎　直也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】撥水撥油防汚性ガラス板およびその製造方法ならびにそれを用いた乗り物および建築物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
板状のガラス基材と、
ゾルゲル法により前記ガラス基材の表面を覆うように形成されたシリケートガラス膜よりなる透明被膜と、透明微粒子が単層で製膜された透明微粒子層とからなり、前記透明微粒子と透明被膜が融着しており、
前記透明微粒子の露出した部分の表面および前記透明被膜のうち、前記透明微粒子が融着していない部分の表面が撥水撥油防汚性被膜で覆われていることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板。
【請求項２】
請求項１記載の撥水撥油防汚性ガラス板において、前記撥水撥油防汚性被膜が、前記透明微粒子の露出した部分の表面および前記透明被膜のうち、前記透明微粒子が融着していない部分の表面に共有結合していることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板。
【請求項３】
請求項１または２に記載の撥水撥油防汚性ガラス板において、前記透明微粒子として、粒径の異なるものが混合して用いられていることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板において、前記撥水撥油防汚性被膜が－CF_3基を含むことを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板。
【請求項５】

請求項１～４のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板において、前記透明微粒子が透光性であり、かつその軟化温度が前記ガラス基材表面の軟化温度よりも高いシリカ、アルミナ、およびジルコニアのいずれかであることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板において、前記透明微粒子の粒径が４００ｎｍ未満であることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板。

【請求項７】

請求項１～６のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板において、水に対する接触角が１４０度以上であることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板。

【請求項８】

請求項１から７のいずれか１項記載の撥水撥油防汚性ガラス板を装着したことを特徴とする乗り物。

【請求項９】

請求項１から７のいずれか１項記載の撥水撥油防汚性ガラス板を装着したことを特徴とする建築物。

【請求項１０】

透明微粒子を分散した微粒子分散液を調製する工程Ｃと、前記ガラス基材の表面に、前記微粒子分散液に溶解せず、前記ガラス基材と前記透明微粒子とが融着を起こす温度よりも低い温度で前記透明微粒子と融着する金属酸化物の透明被膜を形成する工程Ｂと、前記透明被膜の表面に前記微粒子分散液を塗布し乾燥することにより、前記透明被膜の表面に前記透明微粒子を付着させる工程Ｄと、前記透明微粒子が前記透明被膜の表面に付着した前記ガラス基材を、前記透明微粒子の軟化温度よりも低い温度で加熱処理し、前記透明被膜の表面に前記透明微粒子を融着させる工程Ｅと、前記透明被膜の表面に融着しなかった前記透明微粒子を洗浄除去する工程Ｆと、前記透明微粒子が前記透明被膜の表面に融着した微粒子融着ガラス基材の表面に撥水撥油防汚性被膜を形成する工程Ｇとを含むことを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１１】

請求項１０記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記透明被膜の形成にゾルゲル法を用いることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１２】

請求項１１記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、ゾルゲル法による前記透明被膜の形成に用いる金属アルコキシドの溶液が、リン酸およびホウ酸のいずれか一方または双方を含むことを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１３】

請求項１２記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｅにおける加熱処理温度が、２５０℃以上でかつ前記ガラス基材および前記透明微粒子の軟化温度よりも低いことを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１４】

請求項１０～１３のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｃの前に、直鎖状の基を含む第１のシラン化合物と非水系の有機溶媒とを含む第１の化学吸着液中に透明微粒子ａを分散し、前記第１のシラン化合物のシリル基と前記透明微粒子ａの表面の反応性基との反応により前記第１のシラン化合物の単分子膜で表面が覆われた前記透明微粒子を製造する工程Ａを有し、かつ前記工程Ｅにおける加熱処理は酸素を含む雰囲気中で行われることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１５】

請求項１４記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記微粒子分散液には有機溶媒が用いられ、前記直鎖状の基はフッ化炭素基であることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１６】

請求項１４記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記微粒子分散液には水およびアルコールのいずれか一方または両者の混合液が用いられ、前記直鎖状の基は炭化水素基であることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１７】

請求項１０～１６のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｇにおける前記撥水撥油防汚性被膜の形成は、フッ化炭素基を含む第２のシラン化合物と非水系の有機溶媒とを含む第２の化学吸着液を前記微粒子融着ガラス基材に接触させて、前記第２のシラン化合物のシリル基と前記微粒子融着ガラス基材の表面の反応性基との反応により行われることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１８】

請求項１７記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｇにおける前記シリル基と前記反応性基との反応後、未反応の前記第２のシラン化合物を洗浄除去することを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項１９】

請求項１７および１８のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液にそれぞれ含まれる前記第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方がアルコキシシラン化合物であることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項２０】

請求項１７および１８のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液にそれぞれ含まれる前記第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方がハロシラン化合物であることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項２１】

請求項１７および１８のいずれか１項に記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液にそれぞれ含まれる前記第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方がイソシアネートシラン化合物であることを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項２２】

請求項１９記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液のうち前記アルコキシシラン化合物を含むものは、さらに縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、およびチタン酸エステルキレートからなる群から選択される１または２以上の化合物を含むことを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項２３】

請求項１９記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液のうち前記アルコキシシラン化合物を含むものは、縮合触媒としてケチミン化合物、有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、およびアミノアルキルアルコキシシラン化合物からなる群より選択される１または２以上の化合物をさらに含むことを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【請求項２４】

請求項２２記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、さらに助触媒として、ケチミン化合物、有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、およびアミノアルキルアルコキシシラン化合物からなる群より選択される１または２以上の化合物を含むことを特徴とする撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、高耐久性でかつ撥水撥油防汚性の被膜が表面に形成されたガラス板およびその

製造方法、ならびにそれを用いた乗り物および建築物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
一般にフッ化炭素基含有クロロシラン系の吸着剤と非水系の有機溶媒よりなる化学吸着液を用い、液相で化学吸着して単分子膜状の撥水撥油防汚性化学吸着膜を形成できることはすでによく知られている（例えば、特許文献１参照）。
【０００３】
このような溶液中での化学吸着単分子膜の製造原理は、基材表面の水酸基などの活性水素とクロロシラン系の吸着剤のクロロシリル基との脱塩酸反応を用いて単分子膜を形成することにある。
【０００４】
【特許文献１】特開平４－１３２６３７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、従来の化学吸着膜は吸着剤と平坦な基材表面との化学結合のみを用いているため、水滴接触角は高々１２０度程度止まりであり、水滴や汚れが自然に除去されるためには撥水撥油防汚性や離水性が乏しいという課題があった。また、耐摩耗性や耐候性等の耐久性も乏しいという課題があった。
【０００６】
本発明は、撥水撥油防汚機能が要求される自動車などの乗り物やビル等の建築物の窓用ガラス板および光学機器フィルター用のガラス板において、撥水撥油防汚性や水滴離水性（滑水性ともいう）および耐摩耗性や耐候性等の耐久性の向上を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
前記課題を解決するための手段として提供される第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板は、板状のガラス基材と、ゾルゲル法により前記ガラス基材の表面を覆うように形成されたシリケートガラス膜よりなる透明被膜と、透明微粒子が単層で製膜された透明微粒子層とからなり、前記透明微粒子と透明被膜が融着しており、前記透明微粒子の露出した部分の表面および前記透明被膜のうち、前記透明微粒子が融着していない部分の表面が撥水撥油防汚性被膜で覆われている。
【０００８】
（削除）
【０００９】
第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板において、前記撥水撥油防汚性被膜が、前記透明微粒子の露出した部分の表面および前記透明被膜のうち、前記透明微粒子が融着していない部分の表面に共有結合しているのが好ましい。
【００１０】
第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板において、前記透明微粒子として、粒径の異なるものが混合して用いられていてもよい。
【００１１】
第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板において、前記撥水撥油防汚性被膜が－CF_3基を含んでいることが好ましい。
【００１２】
第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板において、前記透明微粒子が透光性であり、かつその軟化温度が前記ガラス基材表面の軟化温度よりも高いシリカ、アルミナ、およびジルコニアのいずれかであるのが好ましい。
【００１３】
第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板において、前記透明微粒子の粒径が４００ｎｍ未満であるのが好ましい。

【００１４】
第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板において、水に対する接触角が１４０度以上であるのが好ましい。
【００１５】
（削除）
【００１６】
第２の発明に係る乗り物は、第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板を装着している。
【００１７】
第３の発明に係る建築物は、第１の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板を装着している。
【００１８】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法は、透明微粒子を分散した微粒子分散液を調製する工程Ｃと、前記ガラス基材の表面に、前記微粒子分散液に溶解せず、前記ガラス基材と前記透明微粒子とが融着を起こす温度よりも低い温度で前記透明微粒子と融着する金属酸化物の透明被膜を形成する工程Ｂと、前記透明被膜の表面に前記微粒子分散液を塗布し乾燥することにより、前記透明被膜の表面に前記透明微粒子を付着させる工程Ｄと、前記透明微粒子が前記透明被膜の表面に付着した前記ガラス基材を、前記透明微粒子の軟化温度よりも低い温度で加熱処理し、前記透明被膜の表面に前記透明微粒子を融着させる工程Ｅと、前記透明被膜の表面に融着しなかった前記透明微粒子を洗浄除去する工程Ｆと、前記透明微粒子が前記透明被膜の表面に融着した微粒子融着ガラス基材の表面に撥水撥油防汚性被膜を形成する工程Ｇとを含む。
【００１９】
なお、本発明において「金属」は、ホウ素（Ｂ）、ケイ素（Ｓｉ）等のいわゆる半金属元素を含むものとする。
【００２０】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記透明被膜の形成にゾルゲル法を用いてもよい。
【００２１】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、ゾルゲル法による前記透明被膜の形成に用いる金属アルコキシドの溶液が、リン酸およびホウ酸のいずれか一方または双方を含んでいてもよい。
【００２２】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｅにおける加熱処理温度が、２５０℃以上でかつ前記ガラス基材および前記透明微粒子の軟化温度よりも低い方が好ましい。
【００２３】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｃの前に、直鎖状の基を含む第１のシラン化合物と非水系の有機溶媒とを含む第１の化学吸着液中に透明微粒子ａ（元となる透明微粒子）を分散し、前記第１のシラン化合物のシリル基と前記透明微粒子ａの表面の反応性基との反応により前記第１のシラン化合物の単分子膜で表面が覆われた前記透明微粒子を製造する工程Ａを有し、かつ前記工程Ｅにおける加熱処理は酸素を含む雰囲気中で行われるのが好ましい。
【００２４】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記微粒子分散液には有機溶媒が用いられ、前記直鎖状の基はフッ化炭素基であってもよい。
【００２５】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記微粒子分散液には水およびアルコールのいずれか一方または両者の混合液が用いられ、前記直鎖状の基は炭化水素基であってもよい。
【００２６】
第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｇにおける前記

撥水撥油防汚性被膜の形成は、フッ化炭素基を含む第２のシラン化合物と非水系の有機溶媒とを含む第２の化学吸着液を前記微粒子融着ガラス基材に接触させて、前記第２のシラン化合物のシリル基と前記微粒子融着ガラス基材の表面の反応性基との反応により行うのが好ましい。

【００２７】

第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記工程Ｇにおける前記シリル基と前記反応性基との反応後、未反応の前記第２のシラン化合物を洗浄除去してもよい。

【００２８】

第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液にそれぞれ含まれる前記第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方がアルコキシシラン化合物であってもよい。

【００２９】

第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液にそれぞれ含まれる前記第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方がハロシラン化合物であってもよい。

【００３０】

第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液にそれぞれ含まれる前記第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方がイソシアネートシラン化合物であってもよい。

【００３１】

第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液のうち前記アルコキシシラン化合物を含むものは、さらに縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、およびチタン酸エステルキレートからなる群から選択される１または２以上の化合物を含んでいてもよい。

さらに、助触媒として、ケチミン化合物、有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、およびアミノアルキルアルコキシシラン化合物からなる群より選択される１または２以上の化合物を含んでいてもよい。

【００３２】

第４の発明に係る撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、前記第１および第２の化学吸着液のうち前記アルコキシシラン化合物を含むものは、縮合触媒として、ケチミン化合物、有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、およびアミノアルキルアルコキシシラン化合物からなる群より選択される１または２以上の化合物をさらに含んでいてもよい。

【発明の効果】

【００３３】

請求項１～７記載の撥水撥油防汚性ガラス板、および請求項１０～２４記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法は、撥水撥油防汚機能が要求される乗り物や建築物の窓用ガラス板において、水滴離水性（滑水性ともいう）や防汚性および耐摩耗性や耐候性等の耐久性に優れた撥水撥油防汚性ガラス板を提供できる。

【００３４】

請求項１～７記載の撥水撥油防汚性ガラス板、請求項８記載の乗り物、請求項９記載の建築物、および請求項１０～２４記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法においては、ガラス基材の表面が、その軟化温度よりも低い温度でガラス基材を加熱処理することにより融着させた撥水撥油防汚性の透明微粒子で覆われているので、撥水撥油防汚性ガラス板が凹凸を有する複雑な表面形状を呈する。そのため、いわゆる「蓮の葉効果」により高い撥水撥油防汚性を有する。

【００３５】

請求項１～７記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、透明微粒子が、その表面の一部分でガラ

ス基材の表面に形成された透明被膜に融着しているので、表面が複雑な凹凸構造を呈するとともに、他の露出した部分が撥水撥油防汚性被膜で被われているので、高い撥水撥油防汚性を有する。

【００３６】

請求項２記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、撥水撥油防汚性被膜が透明微粒子および透明被膜の表面に共有結合しているので、その耐久性を向上できる。

【００３７】

請求項３記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、粒径の異なる透明微粒子が混合して用いられているので、撥水撥油防汚性ガラス板の表面形状がフラクタル性を有し、撥水撥油防汚性を向上できる。

【００３８】

請求項４記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、撥水撥油防汚性被膜が－CF_3基を含んでいるので、撥水撥油防汚性を向上できる。

【００３９】

請求項５記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、透明微粒子が透光性であり、かつその軟化温度がガラス基材表面の軟化温度よりも高いシリカ、アルミナ、あるいはジルコニアであるので、微粒子の形状を損なうことなく透明被膜の表面に融着できる。

【００４０】

請求項６記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、透明微粒子の粒径が可視光の波長より小さい４００ｎｍ未満であるので、可視光の散乱が少なく、高い透光性を維持できる。

【００４１】

請求項７記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、水に対する接触角が１４０度以上であるので、水滴の転落角が小さくなり、実質上水滴が付着しなくなる。

【００４２】

請求項１記載の撥水撥油防汚性ガラス板は、ガラス基材の表面に、ガラス基材と透明微粒子とが融着を起こす温度よりも低い温度で透明微粒子と融着する金属酸化物の透明被膜が形成されているので、融着時の加熱処理温度を低くすることが可能となり、融着時における透明微粒子の熱変形を抑制できる。

【００４３】

請求項８記載の乗り物は、請求項１～７記載の撥水撥油防汚性ガラス板を装着しているので、雨滴の付着を防ぎ、雨天時の車外視認性を向上できる。

【００４４】

請求項９記載の建築物は、請求項１～７記載の撥水撥油防汚性ガラス板を装着しているので、雨滴の付着を防ぎ、雨天時の屋外視認性を向上できる。

【００４５】

請求項１０～２４記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、ガラス基材の表面に形成された透明被膜の表面に微粒子分散液を塗布し乾燥することにより、ガラス基材の表面に透明微粒子を付着させ、次いでこれを加熱処理して、微粒子融着ガラス基材を製造し、その上に撥水撥油防汚性被膜を形成しているので、全表面にわたり実質的に均一に透明微粒子で覆われ、視認性、透明性、および耐久性に優れた撥水撥油防汚性ガラス板が得られる。

また、加熱処理温度が透明微粒子の軟化温度よりも低いので、融着時における透明微粒子の熱変形を抑制できる。

【００４６】

請求項１０記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法は、工程Ｄの前に、ガラス基材の表面に、微粒子分散液に溶解せず、ガラス基材よりも低い温度で透明微粒子と融着する金属酸化物の透明被膜を形成する工程Ｂを有するので、工程Ｅにおける加熱処理をより低温で行うことが可能となる。

【００４７】

請求項１１記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、金属酸化物の透明被膜の形成

にゾルゲル法を用いるので、金属酸化物の透明被膜の形成を簡便に行うことができる。

【００４８】

請求項１２記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、ゾルゲル法による透明被膜の形成に用いる金属アルコキシドの溶液が、リン酸およびホウ酸のいずれか一方または双方を含むので、金属酸化物の透明被膜の軟化点が低くなり、融着時の加熱処理温度を低くできる。

【００４９】

請求項１３記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、工程Ｅにおける加熱処理温度が、２５０℃以上でかつガラス基材および透明微粒子の軟化温度よりも低いので、融着時における透明微粒子の変形を抑制できる。

【００５０】

請求項１４記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法は、工程Ｃの前に、直鎖状の基を含む第１のシラン化合物と非水系の有機溶媒とを含む第１の化学吸着液中に透明微粒子ａを分散し、第１のシラン化合物のシリル基と透明微粒子ａの表面の反応性基との反応により第１のシラン化合物の単分子膜で表面が覆われた透明微粒子を製造する工程Ａを有し、工程Ｃにおいて、微粒子分散液の調製には第１のシラン化合物の単分子膜で表面が覆われた透明微粒子が用いられるので、微粒子分散液中での透明微粒子の凝集を抑制し、均一に分散させることができる。

また、工程Ｅにおける加熱処理が酸素を含む雰囲気中で行われるので、低い加熱温度で第１のシラン化合物の単分子膜を完全に分解除去できる。

【００５１】

請求項１５記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、微粒子分散液に有機溶媒が用いられ、第１のシラン化合物の直鎖状の基はフッ化炭素基であるので、透明微粒子の表面エネルギーが小さくなり、透明微粒子の凝集を確実に抑制できる。

【００５２】

請求項１６記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、微粒子分散液に水およびアルコールのいずれか一方または両者の混合液が用いられ、第１のシラン化合物の直鎖状の基は炭化水素基であるので、微粒子分散液の調製に要するコストを低下できるとともに、微粒子分酸液の安全性がより高くなる。

【００５３】

請求項１７記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、工程Ｇにおける撥水撥油防汚性被膜の形成が、フッ化炭素基を含む第２のシラン化合物を微粒子融着ガラス基材に接触させて、第２のシラン化合物のシリル基と微粒子融着ガラス基材の表面の反応性基との反応により行われるので、撥水撥油防汚性被膜の耐久性を高めることができる。

【００５４】

請求項１８記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、工程Ｇにおけるシリル基と反応性基との反応後、未反応の第２のシラン化合物を洗浄除去するので、微粒子融着ガラス基材の表面に共有結合した撥水撥油防汚性被膜のみが形成されることにより、撥水撥油防汚性ガラス板の撥水撥油防汚性および耐久性を向上できる。

【００５５】

請求項１９記載の撥水撥油防汚性ガラスの製造方法では、第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方が、反応性基との反応の際に有害な塩化水素を発生しないアルコキシシラン化合物であるので、撥水撥油防汚性ガラス板の製造をより安全に行うことができるとともに、製造設備の腐食や酸性廃液の発生を抑制できる。

【００５６】

請求項２０記載の撥水撥油防汚性ガラスの製造方法では、第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方が、反応性基との反応性の高いハロシラン化合物であるので、撥水撥油防汚性ガラス板の製造をより高効率に行うことができるとともに、触媒の添加が不要になる。

【００５７】

請求項２１記載の撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法では、第１および第２のシラン化合物のいずれか一方または双方が、反応性基との反応の際に有害な塩化水素を発生せず、かつ反応性の高いイソシアネートシラン化合物であるので、製造設備の腐食や酸性廃液の発生を抑制できるとともに、触媒の添加が不要になる。

【００５８】

請求項２２記載の撥水撥油防汚性ガラスの製造方法は、第１および第２の化学吸着液のうちアルコキシシラン化合物を含むものが、さらに縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、およびチタン酸エステルキレートからなる群から選択される１または２以上の化合物を含むので、アルコキシシラン化合物と反応性基との反応時間を短縮し、撥水撥油防汚性ガラス板の製造をより高効率に行うことができる。

【００５９】

請求項２３および２４記載の撥水撥油防汚性ガラスの製造方法は、第１および第２の化学吸着液のうちアルコキシシラン化合物を含むものが、ケチミン化合物、有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、アミノアルキルアルコキシシラン化合物からからなる群より選択される１または２以上の化合物をさらに含むので、アルコキシシラン化合物と活性水素基との反応時間を短縮し、撥水撥油防汚性ガラス板の製造をより高効率に行うことができる。特に、これらの化合物と上述の縮合触媒の両者をともに含む場合には、反応時間をさらに短縮できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００６０】

以下、図面を参照しながら本発明の一実施の形態に係る撥水撥油防汚性ガラス板について説明する。

図１に示すように、本発明の一実施の形態に係る撥水撥油防汚性ガラス板１０は、板状のガラス基材５と、ガラス基材５の表面を覆うように形成された金属酸化物の透明被膜の一例であるシリカ系透明皮膜６と、シリカ系透明被膜６と融着したシリカ微粒子１ａ（撥水撥油防汚性の透明微粒子の一例）と、シリカ微粒子が融着していない部分を覆う撥水撥油防汚性被膜の一例であるフッ化炭素基を含む化学吸着単分子膜８とを有し、シリカ微粒子１は、シリカ微粒子１の軟化温度よりも低い温度でガラス基材５を加熱処理することにより、シリカ系透明被膜６の表面に融着されている。

【００６１】

撥水撥油防汚性ガラス板１０の製造方法は、図２（ａ）および（ｂ）に示すように、直鎖状の基を含む第１のシラン化合物と非水系の有機溶媒とを含む第１の化学吸着液中に透明微粒子（元となる透明微粒子ａ）の一例であるシリカ微粒子１を分散し、第１のシラン化合物のシリル基とシリカ微粒子１の表面の水酸基２（反応性基の一例）との反応により第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４を製造する工程Ａと、図３に示すように、ガラス基材５の表面に、シリカ系透明被膜６を形成する工程Ｂと、第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４を分散した微粒子分散液を調製する工程Ｃと、図４（ａ）に示すようにガラス基材５の表面（詳しくは、シリカ系透明被膜６の表面）に微粒子分散液を塗布し乾燥することにより、ガラス基材５表面のシリカ系透明被膜６の上にシリカ微粒子４を付着させる工程Ｄと、シリカ微粒子４が表面に付着したガラス基材５を加熱処理し、シリカ微粒子４をシリカ系透明被膜６を介してガラス基材５の表面に融着させ、融着したシリカ微粒子１ａで覆われた凹凸ガラス基材（微粒子融着ガラス基材の一例）７を製造する工程Ｅと、ガラス基材５の表面に融着しなかったシリカ微粒子４を洗浄除去する工程Ｆと、凹凸ガラス基材７の表面にフッ化炭素基を含む化学吸着単分子膜８を形成する工程Ｇとを含んでいる。

以下、工程Ａ～Ｇについてより詳細に説明する。

【００６２】

工程Ａでは、第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４を製造する。

製造される撥水撥油防汚製ガラス板１０の透明度を損なわないためには、第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４の製造に用いるシリカ微粒子１の直径は、可視光波長（３８０～７００ｎｍ）より小さいことが好ましい。具体的には、微粒子の直径は１０～４００ｎｍであることが好ましく、１０～３００ｎｍであることがより好ましく、１０～１００ｎｍであることがさらに好ましい。用いられるシリカ微粒子１の粒径は単一であってもよいが、２以上の異なる粒径を有するシリカ微粒子を混合して用いると、表面がフラクタル構造を有する撥水撥油防汚性ガラス板１１（図５参照）が得られ、撥水撥油防汚性が向上するため好ましい。

【００６３】

本実施の形態では、透明微粒子としてシリカ微粒子を用いているが、水酸基、アミノ基等の、アルコキシシリル基およびハロシリル基と反応する活性水素基（反応性基の一例）を表面に有し、透光性でガラス基材よりも軟化点の高い任意の微粒子を用いることができる。シリカ以外に用いることのできる透明微粒子としては、アルミナ、ジルコニア等の微粒子が挙げられる。

【００６４】

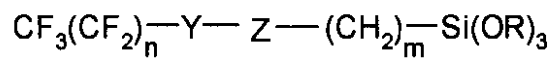
第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４の製造に用いる第１の化学吸着液は、第１のシラン化合物と、シリル基とシリカ微粒子１の表面の水酸基２との縮合反応を促進するための縮合触媒と、非水系の有機溶媒とを混合することにより調製される。

【００６５】

第１のシラン化合物としては、下記の化１および化２のいずれか一方で表されるアルコキシシラン化合物が用いられる。

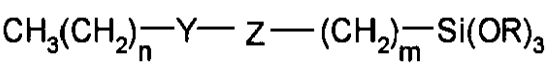
【００６６】

【化１】



【００６７】

【化２】



【００６８】

前記化１および化２において、ｍは５～２０の整数を、ｎは０～９の整数を、Ｒは炭素数１～４のアルキル基をそれぞれ表す。

また、Ｙは、（ＣＨ$_2$）$_k$（ｋは１～３の整数を表す）および単結合のいずれかを表し、Ｚは、Ｏ（エーテル酸素）、ＣＯＯ、Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_2$、および単結合のいずれかを表す。

【００６９】

第１のシラン化合物として用いることのできるアルコキシシラン化合物の具体例としては、下記の（１）～（１２）に示すフッ化炭素基を含むアルコキシシラン誘導体、および下記の（２１）～（３２）に示す炭化水素基を含むアルコキシシラン誘導体が挙げられる。

【００７０】

（１）ＣＦ$_3$ＣＨ$_2$Ｏ（ＣＨ$_2$）$_{15}$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$

（２）ＣＦ$_3$（ＣＨ$_2$）$_3$Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_2$（ＣＨ$_2$）$_{15}$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$

（３）ＣＦ$_3$（ＣＦ$_2$）$_5$（ＣＨ$_2$）$_2$Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_2$（ＣＨ$_2$）$_9$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$

（４）ＣＦ$_3$（ＣＦ$_2$）$_7$（ＣＨ$_2$）$_2$Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_2$（ＣＨ$_2$）$_9$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$

（５）ＣＦ$_3$ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_{15}$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$

（６）$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
（７）$CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$
（８）$CF_3(CH_2)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$
（９）$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$
（１０）$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$
（１１）$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$
（１２）$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$

【００７１】

（２１）$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$
（２２）$CH_3(CH_2)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$
（２３）$CH_3(CH_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OCH_3)_3$
（２４）$CH_3(CH_2)_9Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OCH_3)_3$
（２５）$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$
（２６）$CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)_3$
（２７）$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$
（２８）$CH_3(CH_2)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$
（２９）$CH_3(CH_2)_7Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$
（３０）$CH_3(CH_2)_9Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$
（３１）$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$
（３２）$CH_3(CH_2)_7Si(OC_2H_5)_3$

【００７２】

縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、およびチタン酸エステルキレート等の金属塩が利用可能である。
縮合触媒の添加量は、好ましくはアルコキシシラン化合物の０．２～５質量％であり、より好ましくは０．５～１質量％である。

【００７３】

カルボン酸金属塩の具体例としては、酢酸第１スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第１スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、２－エチルヘキセン酸鉄が挙げられる。

【００７４】

カルボン酸エステル金属塩の具体例としては、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩が挙げられる。
カルボン酸金属塩ポリマーの具体例としては、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマーが挙げられる。
カルボン酸金属塩キレートの具体例としては、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレートが挙げられる。

【００７５】

チタン酸エステルの具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラノニルチタネートが挙げられる。
チタン酸エステルキレート類の具体例としては、ビス（アセチルアセトニル）ジ－プロピルチタネートが挙げられる。

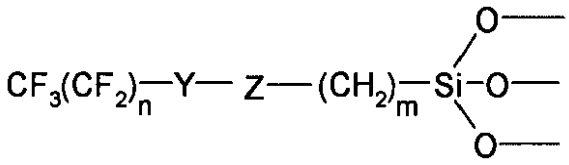
【００７６】

アルコキシシラン化合物を含む第１の化学吸着液中にシリカ微粒子１を分散させ、室温の空気中で反応させると、アルコキシシリル基とシリカ微粒子１の表面の水酸基２とが縮合反応を起こし、下記の化３または化４のいずれか一方で示されるような構造を有する第１

のシラン化合物の単分子膜３を生成する。なお、酸素原子から延びた３本の単結合はシリカ微粒子１の表面または隣接するシラン化合物のケイ素（Ｓｉ）原子と結合しており、そのうち少なくとも１本はシリカ微粒子１の表面のケイ素原子と結合している。

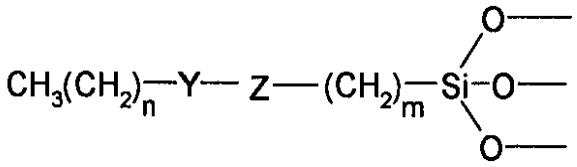
【００７７】

【化３】



【００７８】

【化４】



【００７９】

アルコキシシリル基は、水分の存在下で分解するので、反応は相対湿度４５％以下の空気中で行うことが好ましい。なお、縮合反応は、シリカ微粒子１の表面に付着した油脂分や水分により阻害されるので、シリカ微粒子１をよく洗浄して乾燥することにより、これらの不純物を予め除去しておくことが好ましい。

縮合触媒として上述の金属塩のいずれかを用いた場合、縮合反応の完了までに要する時間は２時間程度である。

【００８０】

上述の金属塩の代わりに、ケチミン化合物、有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、アミノアルキルアルコキシシラン化合物からなる群より選択される１または２以上の化合物を縮合触媒として用いた場合、反応時間を１／２～２／３程度まで短縮できる。

【００８１】

あるいは、これらの化合物を助触媒として、上述の金属塩と混合（質量比１：９～９：１の範囲で使用可能だが、１：１前後が好ましい）して用いると、反応時間をさらに短縮できる。

【００８２】

例えば、縮合触媒として、ジブチルスズオキサイドの代わりにケチミン化合物であるジャパンエポキシレジン社のＨ３を用い、その他の条件は同一にして第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４の製造を行うと、品質を損なうことなく反応時間を１時間程度にまで短縮できる。

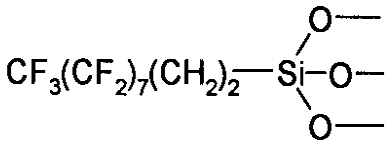
【００８３】

さらに、縮合触媒として、ジャパンエポキシレジン社のＨ３とジブチルスズビスアセチルアセトネートとの混合物（混合比は１：１）を用い、その他の条件は同一にして第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４の製造を行うと、反応時間を２０分程度に短縮できる。

【００８４】

なお、ここで用いることができるケチミン化合物は特に限定されるものではないが、例えば、２，５，８－トリアザ－１，８－ノナジエン、３，１１－ジメチル－４，７，１０－トリアザ－３，１０－トリデカジエン、２，１０－ジメチル－３，６，９－トリアザ－２，９－ウンデカジエン、２，４，１２，１４－テトラメチル－５，８，１１－トリアザ－４，１１－ペンタデカジエン、２，４，１５，１７－テトラメチル－５，８，１１，１４－テトラアザ－４，１４－オクタデカジエン、２，４，２０，２２－テトラメチル－５，

１２，１９－トリアザ－４，１９－トリエイコサジエン等が挙げられる。
【００８５】
また、用いることができる有機酸としても特に限定されるものではないが、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、マロン酸等が挙げられる。
【００８６】
第１の化学吸着液の調製には、有機塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、シリコーン系溶媒、およびこれらの混合溶媒を用いることができる。アルコキシシラン化合物の加水分解を防止するために、乾燥剤または蒸留により使用する溶媒から水分を除去しておくことが好ましい。また、溶媒の沸点は５０～２５０℃であることが好ましい。
【００８７】
具体的に使用可能な溶媒としては、非水系の石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、ノナン、デカン、灯油、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテルシリコーン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。
さらに、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、あるいはそれらの混合物を用いることもできる。
【００８８】
また、用いることができるフッ化炭素系溶媒としては、フロン系溶媒、フロリナート（米国３Ｍ社製）、アフルード（旭硝子株式会社製）等がある。なお、これらは１種単独で用いても良いし、良く混ざるものなら２種以上を組み合わせてもよい。さらに、ジクロロメタン、クロロホルム等の有機塩素系溶媒を添加してもよい。
【００８９】
第１の化学吸着液におけるアルコキシシラン化合物の好ましい濃度は、０．５～３質量％である。
【００９０】
反応後、溶媒で洗浄し、表面に残った過剰なアルコキシシラン化合物および縮合触媒を除去すると、第１のシラン化合物の単分子膜３で覆われたシリカ微粒子４が得られる。このようにして製造される第１のシラン化合物の単分子膜３で覆われたシリカ微粒子４の断面構造の模式図を図２（ｂ）に示す。なお、図２（ｂ）においては、第１のシラン化合物の単分子膜３の一例として、下記の化５で表される構造を有するものを示している。
【００９１】
【化５】



【００９２】
洗浄溶媒としては、アルコキシシラン化合物を溶解できる任意の溶媒を用いることができるが、安価であり、溶解性が高く、風乾により容易に除去することのできるジクロロメタン、クロロホルム、Ｎ－メチルピロリドン等が好ましい。
【００９３】
反応後、生成した第１のシラン化合物の単分子膜３で覆われたシリカ微粒子４を溶媒で洗浄せずに空気中に放置すると、表面に残ったアルコキシシラン化合物の一部が空気中の水分により加水分解を受け、生成したシラノール基がアルコキシシリル基と縮合反応を起こす。その結果、第１のシラン化合物の単分子膜３で覆われたシリカ微粒子４の表面にポリシロキサンよりなる極薄のポリマー膜が形成される。このポリマー膜は、第１のシラン化合物の単分子膜３で覆われたシリカ微粒子４の表面に共有結合により固定されていないが、工程Ａ以降の製造工程に特に支障をきたすことはない
【００９４】
本実施の形態においては、第１のシラン化合物としてアルコキシシラン化合物を用いた場

合について説明したが、フッ化炭素基を有するハロシラン化合物またはイソシアネートシラン化合物を用いてもよい。これらのシラン化合物を用いる場合には、縮合触媒および助触媒が不要であること、アルコール系溶媒が使用できないこと、アルコキシシラン化合物より加水分解を受けやすいので、乾燥溶媒を用い、乾燥空気中（相対湿度３０％以下）で反応を行うことを除き、アルコキシシラン化合物と同様に第１の化学吸着液の調製および第１のシラン化合物の単分子膜で覆われたシリカ微粒子の製造を行うことができる。
第１のシラン化合物として用いることのできるハロシラン化合物およびイソシアネートシラン化合物としては、下記の（４１）～（５２）に示す化合物が挙げられる。

【００９５】

（４１）$CF_3CH_2O(CH_2)_{15}SiCl_3$
（４２）$CF_3(CH_2)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}SiCl_3$
（４３）$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9SiCl_3$
（４４）$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9SiCl_3$
（４５）$CF_3COO(CH_2)_{15}SiCl_3$
（４６）$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(NCO)_3$
（４７）$CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(NCO)_3$
（４８）$CF_3(CH_2)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(NCO)_3$
（４９）$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(NCO)_3$
（５０）$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(NCO)_3$
（５１）$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(NCO)_3$
（５２）$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(NCO)_3$
（以上工程Ａ）。

【００９６】

工程Ｂでは、ガラス基材５の表面に、微粒子分散液（工程Ｃで使用）に溶解せず、ガラス基材５よりも低い温度で透明微粒子４と融着するシリカ系透明被膜６を形成する（図３参照）。
用いるガラス基材５の材質、形状、および大きさについて特に制限はなく、乗り物および建築物において使用される任意の窓ガラス材を用いることができる。また、表面に活性水素基が存在していれば、表面被膜が形成されていてもよい。なお、活性水素基は、水酸基でもよいが、アミノ基等の活性水素を有する他の官能基であってもよい。

【００９７】

ガラス基材５の表面に形成されるシリカ系透明被膜６としては、ゾルゲル法により形成されたシリカの乾燥ゲル膜が好ましい。
未焼結の乾燥ゲル膜の表面および内部には、透明被膜を有しないガラス基材５の表面よりも多くの遊離の水酸基が存在するため、ガラス基材５よりも低い温度でシリカ微粒子４と融着できる。

【００９８】

シリカの乾燥ゲル膜の形成は、テトラメトキシシラン（$Si(OCH_3)_4$）等のテトラアルコキシシラン、縮合触媒および溶媒を混合して得られるゾル溶液（金属アルコキシドの溶液の一例）をガラス基材５の表面に塗布し、溶媒を蒸発させることにより行うことができる。
その結果、空気中の水分によるアルコキシル基の加水分解により生成する水酸基とアルコキシル基との間で縮合反応が起こり、ガラス基材５の表面に、シリカの透明な乾燥ゲル膜（シリカ系透明被膜６の一例）が形成される。
用いることのできる縮合触媒、助触媒、溶媒の種類、テトラアルコキシシランの濃度、触媒の添加量については第１の化学吸着液と同様であるので、説明を省略する。

【００９９】

ゾル溶液の塗布は、ディップコート法、スピンコート法、スプレー法、スクリーン印刷法

等の任意の方法により行うことができる。
また、乾燥ゲル膜の膜厚は、撥水撥油防汚性ガラス板１０の製造に用いるシリカ微粒子１の粒径にもよるが、１０～５０ｎｍが好ましい。
このようにして製造されるシリカの乾燥ゲル膜を有するガラス基材５の断面構造の模式図を図３に示す。
透明被膜としてシリカの乾燥ゲル膜を有するガラス基材５を用いて撥水撥油防汚性ガラス板１０の製造を行うと、工程Ｅにおける加熱処理を３００度以下の低温で行うことが可能となり、あらかじめ風冷強化されたガラスの強化度を劣化させることなくシリカ微粒子１ａを融着した凹凸ガラス基材７を製造できる。
【０１００】
なお、本実施の形態においては、透明被膜としてシリカの乾燥ゲル膜を形成しているが、透明性を有しガラス基材５よりも低い温度でシリカ微粒子１を融着することのできる任意の透明被膜を形成し用いることができる。用いることのできる透明被膜としては、例えば、アルミナ、酸化チタン等の乾燥ゲル膜等が挙げられる。
また、ゾル溶液にリン酸またはホウ酸をそれぞれ数パーセント添加しておくと、リンシリケートガラス（ＰＳＧ）やボロンシリケートガラス（ＢＳＧ）の乾燥ゲル膜が形成され、工程Ｅにおける加熱処理温度を２５０℃程度まで低減できる（以上工程Ｂ）。
【０１０１】
工程Ｃでは、第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４を分散した微粒子分散液を調製する。
第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４を溶媒に加え、撹拌ばね、マグネチックスターラー等の任意の撹拌手段により激しく撹拌するか、超音波照射を行うことにより、第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４を溶媒中に均一に分散させる。
微粒子分散液の調製に用いることのできる溶媒としては、シリカ微粒子４を均一に分散させることができ、ガラス基材５上に塗布した後、蒸発させることで容易に除去できる任意の溶媒を用いることができる。
【０１０２】
第１のシラン化合物として、前記化１で表されるフッ化炭素基を有するシラン化合物（例えば前記（１）～（１２）等）を用いる場合には、水およびアルコール系の溶媒を除く任意の非水系の有機溶媒が好ましく、前記化２で表される炭化水素基を有するシラン化合物（例えば前記（２１）～（３２））を用いる場合には、水およびアルコール系の溶媒を含む任意の有機溶媒を用いることができるが、毒性の低さや廃棄物処理の容易さの観点からは水およびアルコール系の溶媒が好ましい。
【０１０３】
第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４の微粒子分散液中における質量比は、０．５～５質量％であることが好ましい。質量比が０．５質量％を下回ると多量の微粒子分散液が必要となり、５質量％を上回るとシリカ微粒子４を均一に分散させることが困難になるため、ともに好ましくない。
【０１０４】
シリカ微粒子４の表面を覆う第１のシラン化合物の単分子膜３は、シリカ微粒子４の表面エネルギーを小さくする作用があり、微粒子液内での凝集を押さえ、分散性を向上できる効果を有する。
なお、本実施の形態においては工程Ａにより製造した第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４を用いたが、工程Ａを省略して直接シリカ微粒子１を前記の溶媒中に分散させることにより微粒子分散液を調製した場合でも、工程Ｅにおいて製造される凹凸ガラス基材７表面の欠陥密度はやや大きくなるものの、撥水撥油防汚性ガラス板１０の製造に大きな支障をきたすことはない（以上工程Ｃ）。
【０１０５】
工程Ｄでは、ガラス基材５の表面（シリカ系透明被膜６の表面）に微粒子分散液を塗布し

乾燥することにより、ガラス基材５の表面にシリカ系透明被膜６を介してシリカ微粒子４を付着させる。
微粒子分散液の塗布は、ディップコート法、スピンコート法、スプレー法、スクリーン印刷法等の任意の方法により行うことができる。また、溶媒の蒸発は、用いた溶媒の沸点、蒸気圧等に応じて、風乾、減圧乾燥、加熱乾燥等の公知の方法を単独で、または適宜組み合わせて用いることができる。
このようにして得られる、第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４が付着した、シリカ系透明被膜６を有するガラス基材５の断面構造の模式図を図４（ａ）に示す（以上工程Ｄ）。

【０１０６】

工程Ｅでは、第１のシラン化合物の単分子膜３で表面が覆われたシリカ微粒子４が乗ったシリカ系透明被膜６を有するガラス基材５を、酸素を含む雰囲気中で加熱処理し、シリカ微粒子４の表面を覆う第１のシラン化合物の単分子膜３を分解させ、ガラス基材５表面のシリカ系透明被膜６とシリカ微粒子４とを融着させることにより、シリカ微粒子４を融着した（すなわち、融着したシリカ微粒子１ａを表面に有する）凹凸ガラス基材７（図４（ｂ）参照）を製造する。
加熱処理は、酸素を含む雰囲気中で、ガラス基材５とシリカ微粒子４との融着が起こる温度よりも高く、かつガラス基材５およびシリカ微粒子４の融解温度よりも低い温度で行われる。加熱処理温度が高いほどシリカ微粒子４をより強固にガラス基材５の表面に融着できるが、温度が高くなりすぎるとシリカ微粒子がガラス基材５（または透明被膜６）の内部に埋没してしまうため好ましくない。
ガラス基材５がシリカ系透明被膜６を有する場合、ガラス基材５とシリカ微粒子４との融着のためには、２５０～３００℃程度の低温で加熱処理を行うことができる。しかし、シリカ微粒子４の表面を覆う第１のシラン化合物の単分子膜３を完全に分解させるためには、３５０～４００℃で加熱処理を行う必要がある。
第１のシラン化合物がフッ化炭素基を有する場合、その単分子膜を完全に分解するためには４００℃程度で加熱処理を行う必要があるが、炭化水素基を有する場合には、３５０℃程度でその単分子膜を完全に分解できる。したがって、工程Ａにおいて炭化水素基を含む第１のシラン化合物を用いた場合、ガラス基材５として強化ガラスを用いても、その風冷強化処理の効果を損なうことがないため好ましい。
このようにして得られた凹凸ガラス基材７の断面構造の模式図を図４（ｂ）に示す。

【０１０７】

なお、本実施の形態においては、シリカ系透明被膜６が形成されたガラス基材５を用いたが、工程Ｂを省略してシリカ系透明被膜６を有しないガラス基材５をそのまま用いてもよい。ガラス基材５として青板ガラスを用いた場合には、好ましい加熱処理温度は６５０度程度である。また、処理時間は、６５０℃の空気中で加熱処理を行った場合には３０分である（以上工程Ｅ）。

【０１０８】

工程Ｆでは、ガラス基材５の表面に融着しなかったシリカ微粒子４を洗浄除去する。洗浄には任意の溶媒を用いることができるが、無害であり廃棄物の処理が容易である水が最も好ましい（以上工程Ｆ）。

【０１０９】

工程Ｇでは、融着したシリカ微粒子１ａを有する凹凸ガラス基材７の表面にフッ化炭素基を含む化学吸着単分子膜８を形成し、撥水撥油防汚性ガラス板１０を製造する。

【０１１０】

フッ化炭素基を含む化学吸着単分子膜８の形成に用いる第２の化学吸着液は、フッ化炭素基を含むアルコキシシラン化合物（第２のシラン化合物の一例）と、凹凸ガラス基材７の表面の水酸基（反応性基の一例）とアルコキシシリル基との縮合反応を促進するための縮合触媒と、非水系の有機溶媒とを混合することにより調製される。

【０１１１】

フッ化炭素基を含むアルコキシシラン化合物としては、前記一般式（化１）で表されるアルコキシシラン化合物が挙げられる。

【０１１２】

第２の化学吸着液に用いることのできる縮合触媒、助触媒の種類およびそれらの組み合わせ、溶媒の種類、アルコキシシラン化合物、縮合触媒、および助触媒の濃度、反応条件ならびに反応時間については第１の化学吸着液と同様であるので、説明を省略する。

【０１１３】

フッ化炭素基を有する化学吸着単分子膜８は、融着したシリカ微粒子１ａの露出した部分およびガラス基材５の表面（シリカ系透明被膜６の表面）のシリカ微粒子１ａが融着していない部分に共有結合している。

【０１１４】

本実施の形態においては、第２のシラン化合物として、アルコキシシラン化合物を用いた場合について説明したが、フッ化炭素基を有するハロシラン化合物またはイソシアネートシラン化合物を用いてもよい。ハロシラン化合物を用いる場合には、縮合触媒および助触媒が不要であること、アルコール系溶媒が使用できないこと、アルコキシシラン化合物より加水分解を受けやすいので、乾燥溶媒を用い、乾燥空気中（相対湿度３０％以下）で反応を行うことを除き、アルコキシシラン化合物と同様に第２の化学吸着液の調製および凹凸ガラス基材７との反応を行うことができる。

このようにして得られる撥水撥油防汚性ガラス板１０の断面構造の模式図を図１に示す。なお、図１においては、フッ化炭素基を含む化学吸着単分子膜８の一例として、前記化５で表される構造を有するものを示している（以上工程Ｇ）。

【０１１５】

フッ化炭素基を有する化学吸着単分子膜８の膜厚は、たかだか１ｎｍ程度であるため、融着したシリカ微粒子１ａで表面が覆われたガラス基材の表面に形成された５０ｎｍ程度の凸凹はほとんど損なわれることがない。また、この凸凹の効果（いわゆる「蓮の葉効果」）により、撥水撥油防汚性ガラス板１０の見かけ上の表面エネルギーを小さくでき、水滴接触角は、１４０度以上（本実施の形態では１５０度程度）となり、超撥水が実現できる。

【０１１６】

また、撥水撥油防汚性ガラス板１０の基材ガラス５の表面には、シリカ系透明被膜６を介してガラスよりも硬度が高いシリカ微粒子１ａが融着しているので、耐摩耗性も大幅に向上している。

また、撥水撥油防汚性ガラス板１０において、ガラス基材５の表面に融着したシリカ微粒子１ａおよびフッ化炭素基を有する化学吸着単分子膜８を含む被膜の厚さは、全体で１００ｎｍ程度であるため、ガラス基材５の透明性が損なわれることもない。

【０１１７】

反応後、生成した撥水撥油防汚性ガラス板１０を溶媒で洗浄せずに空気中に放置すると、表面に残ったアルコキシシラン化合物の一部が空気中の水分により加水分解を受け、生成したシラノール基がアルコキシシリル基と縮合反応を起こす。その結果、撥水撥油防汚性ガラス板１０の表面にポリシロキサンよりなる極薄のポリマー膜が形成される。このポリマー膜は、単分子膜と異なりその全体が撥水撥油防汚性ガラス板１０の表面に共有結合により固定されていることはないが、フッ化炭素基を有しているため撥水撥油防汚性を有している。そのため、多少耐久性に劣る点を除けば、このままの状態でも撥水撥油防汚性ガラス板１０として使用できる。

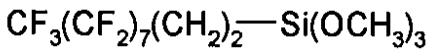
【０１１８】

また、工程Ｇにおいて用いることができるフッ化炭素基を含むアルコキシシラン化合物としては、前記（１）～（１２）に示す化合物が挙げられる。

【０１１９】

また、工程Ｇにおいて用いることができるフッ化炭素基を含むハロシラン化合物およびイソシアネートシラン化合物としては、前記（４１）～（５２）に示す化合物が挙げられる

。
【０１２０】
異なる体積の水滴（０．０２～０．０８ｍｌ）を用いた実験より求められた、撥水性表面上における水滴に対する接触角と転落角の関係より、水滴接触角が１５０度以上のとき、水滴の体積に関係なく転落角は１５度以下となることがわかっている。
そのため、撥水撥油防汚性ガラス板１０を乗り物や建築物の窓ガラス板として用いた場合、ほとんどの水滴は表面にとどまることができずに転落することがわかる。
【０１２１】
撥水撥油防汚性ガラス板１０は、耐摩耗性および耐候性等の耐久性、水滴離水性（滑水性）、ならびに防汚性に優れており、撥水撥油防汚機能が要求される乗り物や建築物の窓用ガラス板として用いることができる。
撥水撥油防汚性ガラス板１０を用いることのできる乗り物としては、自動車、鉄道車両、船舶等が挙げられ、運転席、客室等の別を問わずあらゆる窓の窓用ガラス板として用いることができる。
また、撥水撥油防汚性ガラス板１０を用いることのできる建築物としては、一戸建て住宅、集合住宅、オフィスビル等の任意の建築物が挙げられる。
【実施例】
【０１２２】
以下、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明するが、本願発明は、これら実施例によって何ら制限されるものではない。
【０１２３】
（実施例１）
（１）フッ化炭素基を有する単分子膜で覆われたシリカ微粒子の製造
平均粒径１００ｎｍのシリカ微粒子を用意し、よく洗浄して乾燥した。
（ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシル）トリメトキシシラン（化６、信越化学工業株式会社製）０．９９重量部、およびジブチルスズビスアセチルアセトナート（縮合触媒）０．０１重量部を秤量し、これを１００重量部のヘキサメチルジシロキサン溶媒に溶解し、第１の化学吸着液を調製した。
【０１２４】
【化６】



このようにして得られた第１の化学吸着液に乾燥したシリカ微粒子を混入撹拌して空気中（相対湿度４５％）で２時間程度反応させた。
その後、クロロホルムで洗浄し、過剰なアルコキシシラン化合物およびジブチルスズビスアセチルアセトナートを除去した。
【０１２５】
（２）ガラス基材の表面へのシリカ系透明被膜の形成
自動車用窓ガラス板（フロントスクリーン、サイドスクリーン、およびリアスクリーン）を用意し、よく洗浄して乾燥した。
テトラメトキシシラン（Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_4$）０．９９重量部、およびジブチルスズジアセチルアセトナート（縮合触媒）０．０１重量部を秤量し、これを１００重量部のヘキサメチルジシロキサン溶媒に溶解し、ゾル溶液を調製した。このようにして得られたゾル溶液を自動車用窓ガラス板の表面に塗布し、溶媒を蒸発させると、テトラメトキシシランが加水分解し脱アルコール反応して膜厚５０ｎｍ程度の多量の水酸基を含むシリカ系透明被膜（シリカ乾燥ゲル膜）が形成された。
【０１２６】
（３）ガラス基材の表面への微粒子溶液の塗布
（１）で製造した、フッ化炭素基を含む単分子膜で表面が覆われたシリカ微粒子１重量部をキシレン９９重量部中に加え、激しく撹拌して微粒子分散液を調製した。

（２）で形成した、シリカ乾燥ゲル膜の透明被膜を有する自動車用窓ガラス板の表面に微粒子分散液を塗布後、溶剤を蒸発させ、フッ化炭素基を含む単分子膜で表面が覆われたシリカ微粒子が表面に付着したガラス基材が得られた。

【０１２７】

（４）シリカ微粒子を融着した凹凸ガラス基材の製造

フッ化炭素基を含む単分子膜で表面が覆われたシリカ微粒子が表面に付着したガラス基材を、空気中５００℃で３０分焼成すると、シリカ微粒子の表面を覆っていたフッ化炭素基を含む単分子膜が分解除去されるとともにシリカ微粒子のガラス基材表面の融着が起こった。その後、水で洗浄すると、ガラス基材の表面に融着しなかったシリカ微粒子が除去され、単層のシリカ微粒子を融着した凹凸ガラス基材が得られた。

【０１２８】

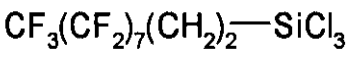
（５）フッ化炭素基を含む単分子化学吸着膜の形成

（ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシル）トリクロロシラン（化７、信越化学工業株式会社製）１重量部を、脱水したノナン１００重量部に溶解し、第２の化学吸着液を調製した。

（４）で製造した、表面にシリカ微粒子が融着固定された自動車用窓ガラス板の表面に、相対湿度３０％以下の乾燥空気中で第２の化学吸着液を塗布し反応させた。反応後、フロン系溶媒で洗浄し、未反応のトリクロロシラン化合物を除去した。

【０１２９】

【化７】



【０１３０】

このようにして得られた撥水撥油防汚性自動車用窓ガラス板の見かけ上の水滴接触角を測定したところ、約１５１度であった。

比較のために、シリカ微粒子を融着していない自動車用窓ガラス板の表面に（５）と同様に撥水撥油防汚性被膜を形成し、水滴接触角の測定を行ったところ最大水滴接触角は１１５度程度であった。

【０１３１】

（実施例２）

シリカ微粒子として、平均粒径２００ｎｍのシリカ微粒子１重量部と、平均粒径５０ｎｍのシリカ微粒子１０重量部を混合したものを用い、実施例１の（１）～（５）と同様の操作を行うと、表面がフラクタル構造を有し、水滴接触角がおよそ１６０度のより撥水撥油防汚効果の高い撥水撥油防汚性ガラス板１１を製造できた（図５参照）。

【０１３２】

（実施例３）

実施例１で作成したガラス板と同条件で作成した水滴接触角が１５０度程度（実用上、水滴接触角が１４０度以上であれば同様の効果が得られた。）の撥水撥油防汚性ガラス板を乗用車のフロント窓ガラス（ウインドシールドともいう、傾斜角略４５度）、サイド窓ガラス（傾斜角略７０度）、リア窓ガラス（傾斜角略３０度）として装着し、雨天走行実験を試みた。

【０１３３】

まず、停車中の雨水滴の付着状況を確認したが、どのガラスにも直径５ｍｍ程度以上の水滴の付着はほとんど見られなかった。

【０１３４】

次に、４５ｋｍ／時および６０ｋｍ／時での走行実験を行った。

４５ｋｍ／時走行時における雨水滴の付着状況を確認したところ、直径２ｍｍ程度以上の水滴の付着は、サイド窓ガラス、リア窓ガラスともほとんど無かった。また、フロント窓ガラスでは、走行時、雨水滴が連続して多量に付着したが、直径２ｍｍ程度以上の水滴は上方にすばやく移動し、その後飛散して視界を妨げるほどには残らなかった。

更に速度を上げて６０ｋｍ／時になると、直径２ｍｍ程度以上の水滴は瞬時に飛散してほぼ完全に除去された。

【０１３５】

なお、走行実験中ドアミラーを用い、サイド窓ガラス板を透して後方の視界状況を目視により確認したが、雨水滴による視界のゆがみや視認性の劣化はほとんど感じられなかった。

【０１３６】

また、晴天時、被膜（アルミナ微粒子および撥水撥油防汚性被膜を含む）の有無による車外視認性を比較してみたが、被膜の透明度が、波長４００～７００ｎｍの光に対して９７％以上であったため、被膜なしの自動車に比べても視認性の劣化は感じられなかった。また、ワイパーに対する耐摩耗性も、ガラスそのままで撥水性被膜を形成した場合に比べ、アルミナ微粒子は硬度が高いので大幅に改善できた。

【０１３７】

以上の実験より、撥水撥油防汚性ガラス板を装着した自動車が、雨天時の安全運転に格別の効果を発揮することが確認できた。

【０１３８】

（実施例４）

実施例１と同様の方法で作成した、水滴接触角が１５２度の撥水撥油防汚性ガラス板をビルの窓ガラスに装着し、雨天時の雨滴付着性を確認したが、直径１ｍｍ以上の雨滴は全く付着することがなかった。また、晴天時付着していたゴミや埃も雨滴に流されてガラスはきれいになった。

【図面の簡単な説明】

【０１３９】

【図１】本発明の一実施の形態に係る撥水撥油防汚性ガラス板の断面構造を模式的に表した説明図である。

【図２】同撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、シリカ微粒子表面にフッ化炭素系単分子膜を形成する工程を説明するために分子レベルまで拡大した概念図であり、（ａ）は反応前のシリカ微粒子の断面構造、（ｂ）はフッ化炭素基を含む単分子膜が形成されたシリカ微粒子の断面構造をそれぞれ表す。

【図３】同撥水撥油防汚性ガラス板の製造方法において、シリカ系透明被膜が形成されたガラス基材の断面構造を表す模式図である。

【図４】（ａ）は工程Ｄにおいてシリカ系透明被膜が形成されたガラス基材表面にフッ化炭素系単分子膜で被覆されたシリカ微粒子が付着している状態の説明図、（ｂ）は工程Ｅにおいてシリカ微粒子が融着した状態を模式的に示す説明図である。

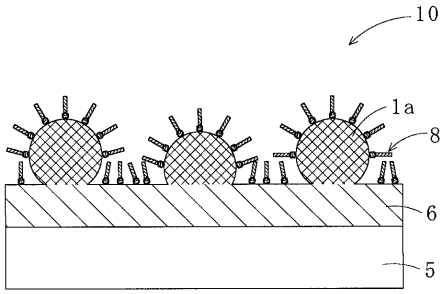
【図５】表面がフラクタル構造を有する撥水撥油防汚性ガラス板の断面状態を模式的に表した説明図である。

【符号の説明】

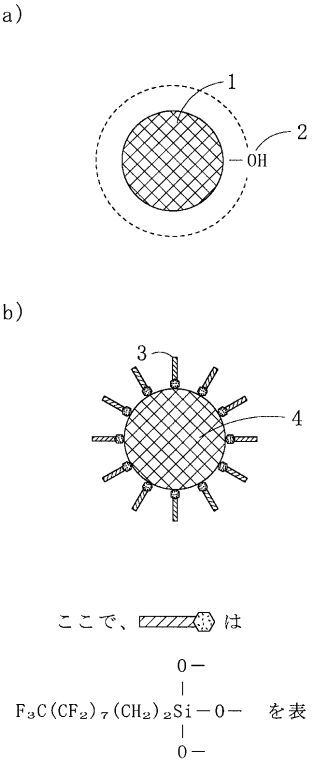
【０１４０】

１：シリカ微粒子、１ａ：融着したシリカ微粒子、２：水酸基、３：第１のシラン化合物の単分子膜、４：シリカ微粒子、５：ガラス基材、６：シリカ系透明被膜、７：凹凸ガラス基材、８：フッ化炭素基を含む化学吸着単分子膜、１０：撥水撥油防汚性ガラス板、１１：表面がフラクタル構造を有する撥水撥油防汚性ガラス板

【図１】



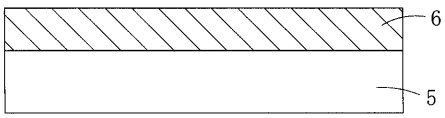
【図２】



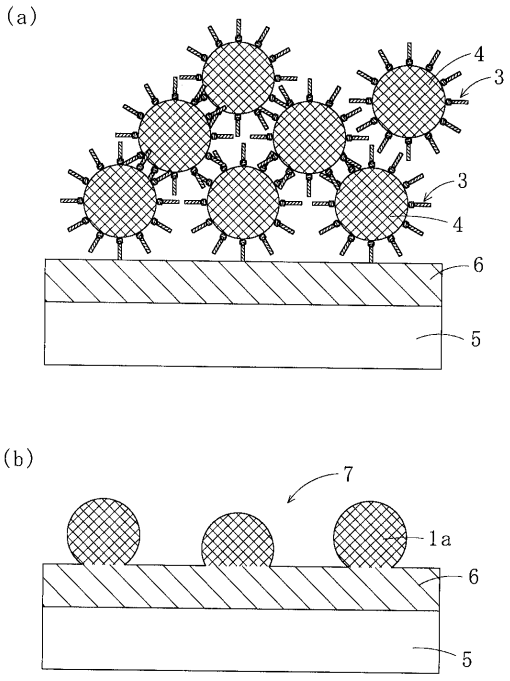
ここで、 は

を表している。

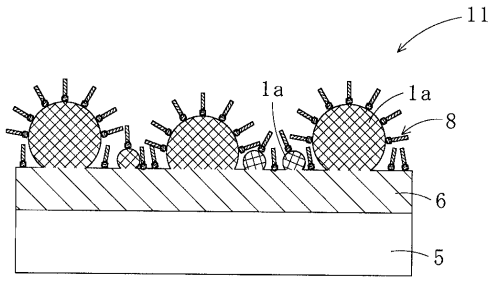
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第２００４／０５２６４０（WO，Ａ１）
特開平０９－１００１４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２３９６３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１９１３７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０３０６６４（WO，Ａ１）
特開２００６－２９０６６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０３Ｃ １５／００－２３／００