

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4801234号
(P4801234)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月12日 (2011.8.12)

(51) Int. Cl. F I
CO3C 17/42 (2006.01) CO3C 17/42
B32B 17/06 (2006.01) B32B 17/06
 B32B 9/00 (2006.01) B32B 9/00 A

請求項の数 10 (全7頁)

(21) 出願番号	特願平10-524344	(73) 特許権者	500374146
(86) (22) 出願日	平成9年11月18日 (1997.11.18)		サンゴバン グラス フランス
(65) 公表番号	特表2000-504302 (P2000-504302A)		フランス国、エフー92400 クールブ
(43) 公表日	平成12年4月11日 (2000.4.11)		ボワ、アベニュー ダルザス、18
(86) 国際出願番号	PCT/FR1997/002068	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開番号	W01998/023549		弁理士 川口 義雄
(87) 国際公開日	平成10年6月4日 (1998.6.4)	(72) 発明者	アゾパルデイ、マリー—ジヨセ
審査請求日	平成16年10月29日 (2004.10.29)		フランス国、エフー75009・パリ、リ
審査番号	不服2008-30337 (P2008-30337/J1)		ユ・コンドルセ、35
審査請求日	平成20年11月28日 (2008.11.28)	(72) 発明者	ドウラトル、ローラン
(31) 優先権主張番号	96/14405		フランス国、エフー75013・パリ、リ
(32) 優先日	平成8年11月26日 (1996.11.26)		ユ・シャトー・デ・ランテイエ、83
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	タルパエルト、グザビエ
			フランス国、エフー75019・パリ、ア
			ブニユ・シモン・ポリバル、46
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不規則性を有する改善された親水性または疎水性の支持体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つの面の少なくとも一部において完全に平らなまたはわずかに湾曲したシートの形状とは異なる、コーティングによって得られた形状を有する、支持体において、該支持体が、サブミクロンの直径によって定義できる隆起とくぼみの起伏を有し、レンズ状もしくは球状である第一および第二の部類によって定義される同一の1以上の群の物体によって形成され、走査型電子顕微鏡によって測定される前記第一の部類の物体の直径が、前記第二の部類の物体の直径と少なくとも5倍異なり、該支持体が前記コーティングを施与された後に、疎水性物質を含む層で被覆され、この層が、前記コーティングを施与された支持体の表面形状を実質的に変えない単分子フィルムから成ることを特徴とする、支持体。

【請求項2】

前記物体が二酸化チタンのコロイドである、請求項1に記載の支持体。

【請求項3】

前記第一の部類の物体の直径が、前記第二の部類の物体の直径の少なくとも100倍異なることを特徴とする、請求項1または2に記載の支持体。

【請求項4】

該サブミクロンの直径に対して、150nm以下の値が選択されることを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の支持体。

【請求項5】

前記コーティングを施与したときですら、透明であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の支持体。

【請求項 6】

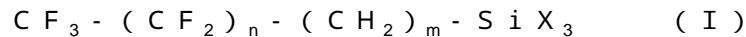
前記支持体がガラスまたはプラスチックをベースとして成ることを特徴とする、請求項 5 に記載の支持体。

【請求項 7】

疎水性物質を含む追加のコーティングを施与することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の支持体。

【請求項 8】

疎水性物質が一般式：



[式中、 $n = 0 \sim 12$; $m = 2 \sim 5$; $X =$ 加水分解可能な基である。] のフルオロアルキルシランであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の支持体。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の支持体の雨水保護板ガラスへの適用。

【請求項 10】

ゾル - ゲルマトリックスにおいて少なくとも 2 つの異なる部類に入る直径を有する予め形成してあるコロイド物体を混入して付着させることによる、請求項 1 に記載の支持体上でのコーティングの形成法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、好ましくは、雨水保護 / 汚染防止または曇り防止効果を得るという観点から、各々、疎水性 / 疎油性または親水性 / 親油性が付与されるのが望ましい支持体、特に透明な支持体に関する。この目的のために、これらの支持体は、例えば、輸送機関または建物の窓などの各種用途に対する板ガラス製造においてコーティングを施与される。

各種支持体の表面に疎水性 / 疎油性または親水性 / 親油性機能を付与することは公知である。これらの機能はどちらも、支持体の湿潤性に関与する。

支持体の疎水性 / 疎油性は、液体とこの支持体との間の接触角が大きい場合（例えば水の場合は約 120° ）に生じる。その場合、液体は、支持体が傾いている場合は単に重力によって、また、移動運搬具の場合は空気力学的な力の作用により、液滴の形状で支持体上を容易に流動する傾向がある。この疎水性 / 疎油性を付与するための公知物質としては、例えば、特許出願 E P - A 1 - 0 , 6 7 5 , 0 8 7 に記載されているようなフッ素化アルキルシランが挙げられる。それらは、通常の付着法を使用する公知の溶液法で、加熱しながら、または加熱しないで施与される。

これに対して、支持体の親水性 / 親油性は、液体とこの支持体との間の接触角が小さい場合に示され、きれいなガラス上の水の場合は約 5° である。この性質は、薄い透明な液膜を形成させ、透明な支持体の可視性を損なう微小滴から成る霧の形成を減少させる。多くの親水性物質、特に、ポリ（ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート）ポリマーなどのヒドロキシル基を含むものが、この目的のために、公知方法で、透明な支持体に対して使用される。さらに、光触媒化合物と呼ばれる $T i O_2$ などのいくつかの化合物は、特にガラス製支持体と組み合わせて、光照射後の親水性に対してだけでなく、ラジカル酸化工程による有機物起源の汚れを分解する能力に対しても使用される。 $T i O_2$ を含む光触媒特性を有するコーティングを、少なくとも 1 種のチタン前駆体を出発原料として、必要であれば溶液中で、液相熱分解により、ゾル - ゲル法によりまたは化学蒸着によって付着させることは公知である。

前記によれば、疎水性 / 疎油性は、所与の支持体上で、最も一般的には水滴によって形成される接触角を測定することにより定量的に評価される。それ以上の情報がない場合、この接触角は、水平支持体上で測定する。実際には、上記ですでに述べたように、液滴の動的挙動が、支持体上に疎水性を付与する作用の標的となる。これは、建物の外部の窓または浴室で使用する板ガラスのパネルなどのほぼ垂直の静止支持体にも、輸送機関の窓にも、同様に十分当てはまる。しかし、水平に対して傾いている支持体上での液滴の場合、2

10

20

30

40

50

つの異なる接触角が認められる。すなわち、前方接触角および後方接触角であり、これらは、各々、移動方向に関して液滴の前方および後方で測定される。これらの角度は、液滴が離れる限界点で達した値である。前方接触角と後方接触角との差をヒステリシスと言う。ヒステリシスが高い、または後方接触角が小さい水滴は、支持体上での流動が困難である。すなわち、効果的な疎水性は、大きい前方接触角および低いヒステリシスの両方に依存することが容易に理解できる。

これに関して、本発明者らは、今まで決して達成されなかった優れた結果を特に得たものである。前もって疎水性処理を施した本発明に係る支持体上では、液滴、特に水滴の非常に容易で迅速な流動が得られた。その上、本発明に従って得られる測定値から、支持体に施した親水性処理の効果を、少なくとも保存し、または増加すらもたすことが可能であることを立証することができた。

本発明によれば、支持体の疎水性 / 疎油性または親水性 / 親油性を強めることにあるこの本質的な目的は、サブミクロンの大きさの不規則性を形成した支持体によって達成され、これらの大きさは、そのほとんど全体が異なる少なくとも2種類(部類)に入り、それらの各々の代表的な値は、少なくとも5倍、または精々1 / 5倍だけ異なる。

特に有利な変形は、その代表的な値がまさしく少なくとも100倍、または精々1 / 100倍だけ異なると定義されるように、異なる2種類のサイズの存在を特徴とする。

光学特性、特に透明な支持体の光学特性を保持するために、不規則性の大きさは、好ましくは、光の拡散伝達の出現が回避され、または制限されるように、150nmを超えない。

不規則性は、支持体上に隆起とくぼみの起伏を形成し、それは、一般的に、多かれ少なかれ、その支持体に関して何らかの方向性を有する規則的な幾何学的形状に対応する。本発明の主題を定義するために使用する「隆起とくぼみ」とは、各々、単に材料の存在および不在を意味するものとして、広い意味で理解しなければならない。すなわち、本発明の意味において、不規則性の大きさは、実質的には、球または円柱の直径、円柱の高さまたは多面体の側面に対応し、これらは、支持体の面に関して、それと垂直に、または平行に、またはいずれかの方向に向いている。また、これらの大きさは、くぼみの寸法、特に2つの隆起の間の空間またはかかるくぼみの深さにも対応し得る。

第一の態様によれば、不規則性は、全体的または部分的に、支持体の表面に混入した(取り込まれた)物体から成り、各々は、上記した異なる部類に入る少なくとも2つの寸法によって定義される。これらの物体は、異なっても同一であってもよいが、有利には、単一の方向性、特に支持体の面に対して垂直の方向性を有する、または多方向性を有する同一のロッドから成る。

第二の態様によれば、支持体の隆起とくぼみの起伏を、全体的または部分的に、本発明の意味において、より大きいサイズの部類に入る物体に比較的小さいサイズの物体をグラフト化することにより形成する。もちろん、大きいサイズの物体は、密集したクラスターを形成して、それらの個々のサイズをもはや認識することができないということにならないように、支持体上に十分広げることが必要である。

第三の態様では、先のものとは少しだけ異なって、支持体の表面の不規則性を比較的小さい物体の凝集体で構成する。それらの凝集体は、もちろん、大きい方のサイズの部類に入る物体を形成する。先の場合と同様に、全ての物体は、不規則性の2種類のサイズが同時に示されるように配置することが重要である。特に、凝集体の外部層にある小さい物体は、十分間隔を開けて離れていることが必要である。

本発明の内容において、コーティングが施される支持体は、透明であるのが有利であり、ガラスまたはポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリカーボネート(PC)もしくはポリウレタン(PU)などのプラスチックをベースにしてもよい。

有利な特徴によれば、不規則性は、二酸化チタンTiO₂などの光触媒物質の粒子による組織化(textured)コーティングを形成することにより、支持体の表面上に作られる。疎水性 / 疎油性処理をしない場合は、該コーティングは、可視光および / または紫外線放射

10

20

30

40

50

などの適する放射にさらしたとたん、2つの興味深い特性が得られる。光触媒性酸化チタンの存在は、すでに記載したように、ラジカル酸化工程によって分解を引き起こすことにより、有機物起源の汚れの消失を、汚れの蓄積につれて、徐々に促進する。

さらに、特に無機結合剤を含む場合は、顕著な親水性/親油性を有する表面も得られ、これは、無視できない第二の利点をもたらす。すなわち、親水性は、水による完全な濡れを可能にするので、水はコーティング上に沈着し得る。水滴として付着する水に代わって、可視性を妨害する霧滴形状では、水の薄い連続した膜がコーティングの表面上に形成され、これは非常に透明である。この「曇り防止」効果は、特に、光に暴露した後の水の接触角の測定値が5°未満であるときに示される。

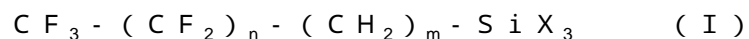
親水性と関連して、有機物の汚れによる「濡れ」を可能にする親油性も存在し得る。ここでは、汚れは、水の場合と同様に、連続した膜の形状でコーティング上に沈着する傾向にあり、かかる膜は、かなり局在化した「汚れ」に比べてあまり目に見えない。すなわち、「有機物汚染保護」効果はこのようにして得られ、それは2段階で生じる。すなわち、コーティング上に付着したとたん、汚れはすでにほとんど目に見えない。次いで、光触媒的に開始されるラジカル分解によって、汚れは徐々に消失する。

従って、本発明に係る支持体の汚染保護・曇り防止板ガラス(glazing)への適用も本発明の主題である。

もちろん、支持体の表面上に作られる起伏の不規則性は、上記で定義したように少なくとも2種類のサイズによって定義される限り、金属酸化物、例えばSiO₂などのいかなる非光触媒粒子によってもよい。

別の有利な特徴によれば、支持体は、不規則性を含むコーティングが形成されつつあるときに、疎水性を付与する分子を混入することにより、または、所望により該コーティングを備えた支持体上に、該分子を含みかつ下層の表面形状に対して影響を与えない単分子膜を低温付着することにより疎水性にされる。

好ましくは、疎水性物質は、式：



[式中、n = 0 ~ 12、好ましくは5 ~ 9；m = 2 ~ 5、好ましくは2；X = 水素もしくは塩素原子またはアルコキシ基、好ましくはメトキシ、エトキシもしくはプロポキシ基などの加水分解可能な基である。]

を満足する。

nが5 ~ 9である化合物の混合物は、本発明を行うのに適切であるが、例えばn = 7である純粋な化合物を使用するのが好ましい。

従って、このようにして得られた支持体の雨水保護板ガラスへの適用も本発明の範囲内に包含される。

支持体の表面上に必要な大きさの不規則性を作るための各種方法は自明であろう。

支持体は、機械的に磨耗したり、例えば酸または塩基を使用して化学的にエッチングすることができる。

不規則性は、特にコロイドをゾル-ゲルマトリックスにおいて付着する方法を使用して予め作った物体の形状で不規則性を付与するコーティングを支持体に塗布することによっても導入することができる。使用される付着方法は、浸漬コーティング、セルコーティング、スピコーティング、積層流動コーティング、ロールコーティング、液体噴霧または流動コーティングである。

別の態様では、必要なサイズの不規則性を、支持体上でコーティングを形成させながら作る。これは、出発時点で導入されるより小さい物体の会合(凝集など)、および/またはコーティングを形成するための適切な方法(CVD(化学蒸着)または熱分解など)の結果として生じ得る。

本発明は、説明のために挿入する下記実施例に照らしてみれば、より明確に理解される。
実施例1

ゾル-ゲルマトリックスにおける二酸化チタンTiO₂のコロイドを、フロートガラスのシートに塗布したオキシ炭化ケイ素SiOCの下層に付着させる。

SiOC下層は、特許出願EP-A-0,518,755に記載されているように、SiH₄およびエチレンの混合物を窒素で希釈して使用するCVDによって得ることができる。この下層は、フロートガラス支持体からのアルカリ-金属イオン(Na⁺, K)およびアルカリ土類金属イオン(Ca⁺⁺)が、TiO₂コロイドを含むコーティングに拡散する傾向を防止するのに特に有効である。これらの元素は、実際に、コーティングの付着を低下させ得る。

コロイドは、

- ・エタノール1lにつき0.1モルの量の、エタノールで希釈した、ケイ素テトラエトキシドSi(OEt)₄をベースとする組成物、および

- ・エチレングリコールにおけるTiO₂粒子の20重量%分散物

10

を含む分散液を使用して付着させる。

組成物および有機分散物の相対的割合は、分散物における二酸化チタン粒子の含量を調整して、いったん付着すると、コーティングにおいて80重量%の二酸化チタン含量(粒子由来のTiO₂の質量/粒子のTiO₂の質量+完全な分解があるとして、Si(OEt)₄の分解によって得られるSiO₂の質量)が得られるような割合にする。

TiO₂コロイドは凸レンズの形状であり、サイズは約45nmであり、サイズが7nmであるナノ微結晶の複合体から成る。これら2種類のサイズは、コーティングが形成された後も、特に走査電子顕微鏡で完全に見分けられる。

SiO₂から成る無機結合剤に事実上TiO₂コロイドを含むコーティングを付着するために、浸漬コーティング法を使用する。支持体上のコーティングは、100で4時間、次いで550で4時間の加熱を含む熱処理を使用して硬化する。

20

次いで、式：CF₃-(CF₂)₇-(CH₂)₂-Si(Cl)₃のヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランから成る疎水性単分子フィルムを、こうして得られた表面上に、その表面をこの化合物の0.3重量%デカン溶液に浸漬することによりグラフト化する。そのとき、グラフト化は乾燥空気中で行う。数オングストロームの均一な厚さのグラフト化フルオロシランフィルムが得られ、これは、下層の組織化コーティングの形状を実質的に変えるものではない。不規則性のサイズである7nmおよび45nmは測定可能なままであり、最終製品でもそうである。

前方および後方接触角は、各々、水滴の増大および収縮によって測定し、これらはピペットによって誘導される。第一の場合は、接触角は、水滴の増大とともに増加し、次いで、

30

離れる瞬間、すなわち、三重点での突然のシフトの瞬間に減少が確認される。この正確な瞬間に測定される接触角が前方接触角である。第二の場合は、反対の状況が起こる。この場合に得られる前方および後方接触角は、各々、170°および120°である。これらの値を、標準的フロートガラス(表面の不規則性がない)に対して上記した条件下でグラフト化した疎水性単分子フィルムに対して得られた値と比較する。前方接触角は110~120°であり、後方接触角は約80~90°である。

実施例2

実施例1を再現したが、凸レンズ状TiO₂コロイドの代わりに、単一サイズである、直径が5nmのTiO₂ナノ微結晶を使用した。

実際は、実施例1に記載の操作条件の実行により、ナノ微結晶の多層結合が生じ、その結合においては、最初の5nmのサイズの他に、最大サイズが約20nmであるクラスターを区別することができる。これらの2つのサイズは4倍だけ異なる。従って、対応する不規則性は、本発明で得られる物質のものと類似ではあるが、本発明から除外される。

40

確認された前方および後方接触角は、各々、145°および110°であり、これらは、実施例1と比較すると、前方接触角および後方接触角共に減少している。

実施例1との比較から、2つのサイズの比が実施例2では20/5=4であるのに対して、実施例1では45/7=6.43であり、この場合に、実施例1は予期しない程度により大きい疎水性を示すことが分かる。

実施例3

実施例1を再現したが、凸レンズ状TiO₂コロイドの代わりに、直径が50nmである

50

球状の SiO_2 コロイドを使用した。このコロイドは、上記操作条件下では単層を形成し、疎水性単分子フィルムで被覆した最終物質では、その最初のサイズのみが確認される。前方および後方接触角は、各々、 146° および 93° である。

実施例1と比較すると、後方接触角は特に低く、グラフト化した疎水性単分子フィルムで被覆した標準的フロートガラスに対して上記したものと同じオーダーである。

本実施例は、表面の不規則性が少なくとも2種類の異なるサイズに入ることが重要な特徴であることを示している。

従って、本発明は、まず高い前方接触角を得て、次に、低いヒステリシスまたは高い後方接触角を得るといった最大の関心事を最もよく満足させるものである。従って、本発明は、疎水性が従来公知のものより著しく高い支持体を提供する。

さらに、本発明に係る支持体の疎水性処理をしない場合は、二酸化チタン粒子をベースとする組織化コーティングを有する該支持体が、優れた汚染防止および曇り防止特性を示す。特に、霧はこの支持体上に形成されないか、形成されてもわずかである。このことは、高い親水性/親油性によって証明される。従って、必要に応じて、これらの相対する特性の一つを有する支持体が、簡単な適合により得られる。

フロントページの続き

合議体

審判長 木村 孔一

審判官 深草 祐一

審判官 中澤 登

(56)参考文献 特開平 8 - 4 0 7 4 8 (J P , A)
特開平 6 - 1 1 6 4 3 0 (J P , A)

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