

(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  
2002年5月2日 (02.05.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/34687 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C03C 17/42, C09K 3/18, B01J 35/02,  
B32B 27/00, B60J 1/00, B60S 1/02

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小川一文  
(OGAWA, Kazufumi) [JP/JP]; 〒630-8101 奈良県奈  
良市青山2-3-50 Nara (JP). 美濃規央 (MINO, Nori  
hisa) [JP/JP]; 〒631-0033 奈良県奈良市あやめ池南  
8-1-30-B601 Nara (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP01/09193

(22)国際出願日: 2001年10月19日 (19.10.2001)

(25)国際出願の言語: 日本語

(74)代理人: 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナー  
ズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTOR  
NEYS); 〒530-6026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8  
番30号 OAPタワー26階 Osaka (JP).

(30)優先権データ:  
特願2000-322319

2000年10月23日 (23.10.2000) JP

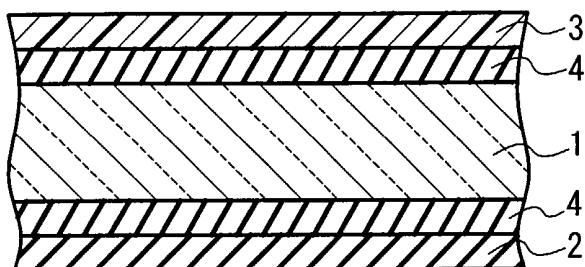
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市  
大字門真1006番地 Osaka (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54)Title: LIGHT-TRANSMITTING SUBSTRATE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND BUILDING AND VEHICLE

(54)発明の名称: 透光性基板とその製造方法及び建物と乗り物



(57)要約:

(57)Abstract: A light-transmitting substrate which is coated on one side with a water-and-oil repellent film and on the other side with a hydrophilic film having antifogging properties, wherein the water-and-oil repellent film is made of a perfluoroalkylalkylsiloxane and the hydrophilic film is a photocatalyst layer. The substrate is effective in improving the view through windows of a building or vehicle in a rainy day. Durability can be improved by forming a silica primer layer between the light-transmitting substrate and the photocatalyst layer.

一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板であって、前記撥水撥油性被膜がペルフルオロアルキル・アルキル・シロキサンであり、前記親水性かつ防曇性を有する被膜が光触媒層とすることにより、雨天における建物や乗り物の窓の視認性を改善向上させる。さらに透光性基板と光触媒層との間にシリカ下地層を形成することにより、耐久性を向上できる。

WO 02/34687 A1



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 透光性基板とその製造方法及び建物と乗り物

技術分野

本発明は、一方の面に撥水撥油性被膜を有し他の面に親水性被膜を有するガラス板またはプラスチック板等の透光性基板とその製造方法とそれ用いた建物と乗り物に関するものである。さらに詳しくは、基板表面に下地（アンダーコート）層を設け、その上に撥水撥油性被膜または親水性かつ防曇性被膜を設ける発明に関する。

背景技術

従来、建物や乗り物の窓ガラスには、透明でかつ耐熱性、耐候性、耐摩耗性で撥水、防曇、防汚機能を有する超薄膜コーティングが要求されている。

このような防汚を目的としたコーティング膜の製造方法として、現在、撥水撥油機能を有するフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が知られている。

この方法では、基板の表面を良く洗浄後、フルオロカーボン（フッ化炭素）基を含むアルコキシランやクロロシランを塗布し、乾燥後300℃程度で1時間程度ベーキング（焼成、あるいは焼き付け処理）をおこない、基板表面にSiを含むフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が一般的である。

一方、ガラス表面に光触媒を塗布し、付着した有機物を光で分解する方法も提案されている。

この方法では、特開平09(1997)-227160号公報や特開平10(1998)-114870号公報のような光触媒機能を有する酸化チタン微粒子をバインダーに分散し、塗布焼成する方法が知られている。

しかしながら、フロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法では、建

物や乗り物の窓の両面に用いた場合、被膜が撥水性であるため、外側に雨滴がかかる時には、水滴をはじいて視認性を向上できるが、反対に内側では曇り易くなり視認性が悪くなる。

一方、光触媒を塗布する方法では、建物や乗り物の窓の両面に用いた場合、被膜が親水性となるため、内側方向では曇りを改善できるが、反対に外側に雨滴がかかる時には、水滴で濡れて視認性が悪くなる。また、従来の光触媒を塗布する方法では、耐久性が短く、数ヶ月で剥離してしまうという問題があった。

### 発明の開示

10 本発明は、前記従来の問題を解決するため、雨天における建物や乗り物の窓の視認性を改善向上させることを第1の目的とする。本発明の第2の目的は、光触媒層の耐久性を向上することにある。

前記目的を達成するため、本発明の透光性基板は、一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板であって、前記撥水撥油性被膜がペルフルオロアルキル・アルキル・シロキサンであり、前記親水性かつ防曇性を有する被膜が光触媒層であることを特徴とする。

次に本発明の透光性基板の製造方法は、一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板の製造方法であって、前記撥水撥油性被膜は、ペルフルオロアルキル・アルキル・シランを透光性基板の表面に処理して低分子脱離反応により化学結合させ、前記親水性かつ防曇性を有する被膜は、光触媒能を有する酸化チタンを含む層で形成することを特徴とする。

次に本発明の建物は、一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板からなる窓を備えた建物であって、前記撥水撥油性被膜がペルフルオロアルキル・

アルキル・シロキサンであり、前記親水性かつ防曇性を有する被膜が光触媒層であり、前記撥水撥油性被膜面を屋外側に設置し、前記光触媒層を室内側に設置したことを特徴とする。

次に本発明の乗り物は、一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の  
5 面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板からなる  
窓を備えた乗り物であって、前記撥水撥油性被膜がペルフルオロアルキ  
ル・アルキル・シロキサンであり、前記親水性かつ防曇性を有する被膜  
が光触媒層であり、前記撥水撥油性被膜面を屋外側に設置し、前記光触  
媒層を室内側に設置したことを特徴とする。

10 次に本発明の第2番目の目的を達成するため、光触媒層の基板側に、  
さらにシリカ下地層を形成することが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1における片面が親水性で他面が撥水性のガラスの断面概念図である。

15 図2は本発明の実施例2における片面が親水性で他面が撥水性のガラスの断面概念図である。

図3は本発明の実施例3における片面が親水性で他面が撥水性のガラスの断面概念図である。

20 図4は本発明の実施例4における片面が親水性で他面が撥水性のガラスの断面概念図である。

前記図において、1はガラス基板、2は親水性かつ防曇性膜、3は撥水性膜、4はシリカ下地層である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明においては、透光性基板が、ガラス板及びプラスチック板から  
25 選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。透光性基板の一方の面  
は、撥水撥油性が好ましく、他方の面は親水性かつ防曇性であることが

要求される場合もあるからである。

- 本発明において、ポリマー状または単分子膜状の撥水皮被膜となるペルフルオロアルキル・アルキル・シランとして、一般式  $\text{C F}_3 - (\text{C F}_2)_n - \text{R} - \text{S i X}_p \text{C l}_{3-p}$  ( $n$  は 0 または整数、 $\text{R}$  はアルキレン基、  
 5 ビニレン基、エチニレン基、または  $\text{S i}$ 、酸素原子を含む置換基、 $\text{X}$  は  $\text{H}$  またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 $p$  は 0、1 または 2)、 $\text{C F}_3 - (\text{C F}_2)_n - \text{R} - \text{S i X}_q (\text{O A})_{3-q}$  ( $n$  は 0 または整数、 $\text{R}$  はアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、または  $\text{S i}$ 、酸素原子を含む置換基、 $\text{X}$  は  $\text{H}$   
 10 またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 $\text{O A}$  はアルコキシ基 (ただし、 $\text{A}$  は  $\text{H}$  またはアルキル基)、 $q$  は 0、1 または 2)、及びまたは  $\text{C F}_3 - (\text{C F}_2)_n - \text{R} - \text{S i X}_r \text{Z}_{3-r}$  ( $n$  は 0 または整数、 $\text{R}$  はアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、または  $\text{S i}$ 、酸素原子を含む置換基、 $\text{X}$  は  $\text{H}$  またはアル  
 15 キル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 $\text{Z}$  はイソシアネート ( $-\text{NCO}$ ) 基、 $r$  は 0、1 または 2)  
 から選ばれる少なくとも一つの化合物を用いると密度の高いポリマー状または単分子膜状の撥水撥油被膜を形成する上で都合がよい。さらに、  
 例えペルフルオロアルキル・アルキル・シランとして、下記の化合物  
 20 から選ばれる少なくとも一つを使用できる。  
 (1)  $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{S i C l}_3$   
 (2)  $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{S i C l}_3$   
 (3)  $\text{C F}_3 \text{CH}_2 \text{O} (\text{CH}_2)_{15} \text{S i C l}_3$   
 (4)  $\text{C F}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{S i} (\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_{15} \text{S i C l}_3$   
 25 (5)  $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{S i} (\text{CH}_3)_{12} (\text{CH}_2)_9 \text{S i C l}_3$   
 (6)  $\text{C F}_3 \text{C O O} (\text{CH}_2)_{15} \text{S i C l}_3$

- (7)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$   
 (8)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_9 \text{SiCl}_3$   
 (9)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_6 \text{SiCl}_3$   
 (10)  $\text{C}_3\text{F}_9 \text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_{15} \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 5 (11)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (12)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_{15} \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 (13)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_9 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 (14)  $\text{C}_3\text{F}_9 \text{COO} (\text{CH}_2)_{15} \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (15)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{NCO})_3$
- 10 (16)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{NCO})_3$   
 (17)  $\text{C}_3\text{F}_9 \text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_{15} \text{Si}(\text{NCO})_3$   
 (18)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_{15} \text{Si}(\text{NCO})_3$   
 (19)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_9 \text{Si}(\text{NCO})_3$   
 (20)  $\text{C}_3\text{F}_9 \text{COO} (\text{CH}_2)_{15} \text{Si}(\text{NCO})_3$
- 15 (21)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCH}_3 (\text{NCO})_2$   
 (22)  $\text{C}_3\text{F}_9 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCH}_3 (\text{NCO})_2$
- また、シリカ下地層により、基板の表面をサブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹に粗面化しておくと、撥水撥油性および親水性を強くできる。さらにまた、シリカ下地層がペルフルオロアルキル・アルキル・シラランとの脱塩化水素反応または脱アルコール反応または脱HNCO反応により処理されていると耐剥離強度の高い被膜となる。また、シリカ下地層が、ガラス基材表面にシリケートグラスを塗布し、さらに加熱処理またはプラズマアッシング処理することにより形成されていると、基材表面からのアルカリ溶出が抑えられ耐久性の高いガラス板となる。また、  
 20 シリカ下地層が、ガラス基材表面に  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$  ( $n$  は整数) から選ばれ  
 25

る少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応処理させて形成されていると耐剥離性の高い被膜となる。

- 一方、親水性の光触媒層として、酸化チタン微粒子を含む被膜が形成されており、光励起に応じて表面に付着した有機物が酸化分解されると  
5 ガラス表面が常に清浄となり、防曇効果の優れたガラス板となる。また、酸化チタン微粒子を含む被膜がシリカを含んでいると耐擦傷性の優れたガラス板となる。さらに、酸化チタン微粒子を含む被膜がシリカとシリカ以外の無機酸化物を含んでいると親水性化作用を大きくできる。また、シリカ以外の無機酸化物として、カルシウムまたはストロンチウム等の  
10 2価の金属のアルミニン酸塩にユーロピウム、プロセオジウム、及び／またはネオジウム、ジスプロシウム等の希土類金属を添加した蛍光体が触媒効果を強くする上で都合がよい。さらに、ガラス基板の材質としては、少なくとも350～400nm紫外線多少とも透す材質のガラスを用いたほうが屋外の光を有效地に利用でき、効率よく有機物を分解できる。
- 15 次に、本発明の好ましい製造方法においては、ガラス基板の片面にシリカ下地層を形成する工程と、前記シリカ下地層を介してペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程と、他面に親水性の光触媒層を形成する工程により、片面が撥水撥油性で他面が防曇性のガラス板を製造できる。
- 20 また、ガラス基板の片面にシリカ下地層を形成する工程と、前記シリカ下地層を介して親水性の光触媒層を形成する工程と、他面をペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程により、片面が撥水撥油性で他面が防曇性のガラス板の製造方法を製造できる。
- また、ガラス基板の両面にシリカ下地層を形成する工程と、前記シリカ下地層を介して片面をペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程と、他面に前記シリカ下地層を介して親水性の光触媒層を形

成する工程により、片面が撥水撥油性で他面が防曇性のガラス板を製造できる。

このとき、片面をペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程において、脱塩化水素反応、脱アルコール反応または脱H N C O  
5 反応させて撥水撥油性の膜を形成する工程を行うと効率よく撥水撥油性の被膜を製造できる。

このとき、微粒子を混合しておき、基板の表面を粗面化するとより高性能な撥水撥油性や防曇性能を備えたガラス板を製造できる。一方、親水性の光触媒層の形成には、酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物を塗布焼結する方法が利用できる。ここで、酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物にシリカを含めておくと耐久性の高い光触媒被膜を形成できる。また、酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物にシリカとカルシウムまたはストロンチウム等の2価の金属のアルミニン酸塩にユーロピウム、プロセオジウム、及び／またはネオジウム、ジスプロシウム等の希土類金属を添加した蛍光体を混合しておくと触媒活性を高めることが可能となる。なお、酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物を塗布焼結する工程を、ガラス基板の風冷強化工程と同時にを行うと省エネ効果を向上できる。また、同様に、シリカ下地層の形成工程を、ガラス基板の風冷強化工程と同時にを行うと省エネ効果を向上できる。  
10  
15

20 また本発明の建物においては、ガラス窓が曇りやすい浴室、洗面所、ダイニングまたはキッチンに前記本発明のガラスを用いると、特に高い効果を發揮できる。このとき、少なくともいずれか一方あるいは両面の膜面の表面を可視光の波長以下の凸凹に加工しておくと、撥水撥油性及び／または防曇性のさらに優れた建物を提供できる。なお、内面に酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物を塗布焼結しておくことで、室内へガラスを透過して入って来る紫外線を吸収できる効果がある。  
25

また、本発明の乗り物においては、少なくともいずれか一方あるいは両面の膜面の表面を可視光の波長以下の凸凹に加工しておくと、撥水撥油性及び／または防曇性のさらに優れた、すなわち、安全性に優れた乗り物を提供できる。なお、内面に酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物を塗布焼結しておくことで、車内へガラスを透過して入って来る紫外線を吸収できる効果がある。

次に本発明の第1番目の実施形態は、ガラス基板の片面をペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程と、他面に親水性の光触媒層を形成する工程とにより、少なくともガラス基板の表面の一方の面がペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理されており、他の面が親水性の光触媒層で覆われているガラス板を製造できた。

次に本発明の第2番目の実施形態は、ガラス基板の片面にシリカ下地層を形成する工程と、前記シリカ下地層を介してペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程と、他面に親水性の光触媒層を形成する工程とにより、少なくともガラス基板の表面の一方の面がシリカ下地層を介してペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理されており、他の面が親水性の光触媒層で覆われているガラス板を製造できた。

次に本発明の第3番目の実施形態は、ガラス基板の片面にシリカ下地層を形成する工程と、前記シリカ下地層を介して親水性かつ防曇性の光触媒層を形成する工程と、他面をペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程とにより、少なくともガラス基板の表面の一方の面がペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理されており、他の面がシリカ下地層を介して親水性の光触媒層で覆われているガラス板を製造できた。ガラス基板の上に直接親水性かつ防曇性の光触媒層、例えば光触媒能の高いアナターゼ型の酸化チタン微粒子層を形成すると、水分の介在により、ガラス内に存在するアルカリ成分により、酸化チタン微

粒子層は加水分解され、剥離しやすくなり、耐久性に問題があつた。しかし、シリカ下地層により、ガラス内に存在するアルカリ成分との間を遮断することができるので、耐久性は格段に上がる。例えば従来法では数ヶ月の耐久性のものが、本発明では数年ないし10年以上の耐久性を  
5 有する。

次に本発明の第4番目の実施形態は、ガラス基板の両面にシリカ下地層を形成する工程と、前記シリカ下地層を介して片面をペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程と、他面に前記シリカ下地層を介して親水性の光触媒層を形成する工程とにより、少なくともガラス  
10 基板の表面の一方の面がシリカ下地層を介してペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理されており、他の面がシリカ下地層を介して親水性の光触媒層で覆われているガラス板を製造できた。

さらに、上記工程で製造されたガラス板を用いて、ガラス板の親水性被膜面を部屋側に、撥水撥油性被膜面を屋外側に設置した建物を建設し、  
15 窓の視認性を確認すると、ガラス窓が曇りやすい浴室、洗面所、ダイニングまたはキッチンにおいて特に高い効果を発揮できた。このとき、少なくともいずれか一方あるいは両面の膜面の表面を可視光の波長以下の凸凹に加工しておくと、撥水撥油性及び／または防曇性のさらに優れた建物を提供できた。

一方、上記工程で製造されたガラス板を用いて、ガラス板の親水性被膜面を内側に、撥水撥油性被膜面を外側に設置した窓を備えた自動車を製造し、窓の視認性向上効果を確認すると、雨天での視認性が格段に向上し、さらにその結果として安全性に優れた自動車を製造できた。このとき、少なくともいずれか一方あるいは両面の膜面の表面を可視光の波長  
25 以下の凸凹に加工しておくと、撥水撥油性及び／または防曇性のさらに優れた自動車を提供できた。

なお、本発明が適用できる基材としては、ガラスやプラスチック等様々なものがあるが、ガラス基板への適用が最も容易であった。

以下具体例を挙げて説明する。なお、以下の実施例においては、単に%としているのは、重量%を意味する。

5 (実施例 1)

あらかじめオキシ塩化チタンまたはオキシ硫酸チタン水溶液に 3 倍モル量のアンモニアを添加混合し、80℃で 1 時間程度加熱してオルソチタン酸、チタン(IV)イオン、ペルオキソチタン酸、および酸化チタン微粒子が混合分散された塗料を作成した。この塗料の乾燥後の固形分は、  
10 総重量で 10 %程度となるように調整した。さらに、テトラエトキシシランなどのアルコキシシランなどを添加しておくと、成膜後シリカに変化して被膜の親水効果を持続させる効果がある。

次に、図 1 に示すように、よく洗浄した風冷強化フロートガラス基板 1 の片方の表面（自動車窓ガラスの場合はスズ面を車内側、建物の場合は、室内側）に、前記塗料をロールコーティングを用いて 2 μm 程度の膜厚で均一に塗布した。

次に、200℃で 30 分程度加熱して約 0.1 μm 膜厚の酸化チタン微粒子を含む被膜（親水性かつ防曇性膜）2 を作成した。前記の熱処理は、ガラス基材の場合には、100～650℃で可能であり、プラスチックは一般には基材の軟化点以下で可能であり、温度が高いほど硬度を高くできる。また、膜厚に関しては、400 nm 以下であれば、基材の光学特性を殆ど劣化させることがない。

なお、酸化チタン微粒子を含む被膜の膜厚は 1 nm～3 μm 程度が实用上最適であった。

25 その後、前記表面の反対側の表面にフロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質（ペルフルオロアルキル・アルキル・シラン）を混合し

た非水系の溶媒(例えば、 $\text{C}_3\text{F}_7 - (\text{C}_2\text{F}_5)_7 - (\text{CH}_2)_2 - \text{SiCl}$ を1重量%の濃度でヘキサメチルジシロキサンの溶媒に溶解した溶液を塗布し、相対湿度40～50%程度の雰囲気中で乾燥させると、ガラスの表面は-OH基が露出しているため、フッ素を含むクロロシラン系界面活性剤のクロロシリル基と-OH基が脱塩酸反応して表面に、…Si(O-)<sub>3</sub>の結合が生成され、表面に膜厚がナノメートルオーダのフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜(撥水性膜)3が化学結合した状態で形成された(図1)。

ここで、ペルフルオロアルキル・アルキル・シラン溶液を湿度35%以下以下の雰囲気中で塗布し、1～2時間程度ガラス表面と反応させた後、ノルマルヘキサン等の非水系の有機溶媒で未反応のペルフルオロアルキル・アルキル・シラン溶液を洗浄除去すると、ガラス基板表面に共有結合した单分子膜状のフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系の被膜を形成できた。この被膜の撥水性(接触角で118度)はポリマー膜に比べてやや高かった。またここで、ペルフルオロアルキル・アルキル・シランとして、アルコキシシランやイソシアネートシランを用いると、脱塩化水素反応の代わりに脱アルコール反応または脱HNCO(水との加水分解反応が伴う場合には、脱NH<sub>2</sub>と脱CO<sub>2</sub>)反応でも同様のシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜を作成できた。

このようにして製作された一方の面が撥水性で他面が親水性のガラス板を自動車のサイドガラスとして装着し、雨天に車外の視認性を確認すると、窓ガラス車外側表面は極めて撥水性が高く(水に対する接触角で115度が得られた)付着する雨滴は順次ながれおち、また、窓ガラス車外側表面は極めて親水性が高く、エアコンディショナーを入れなくて、ガラス表面で水分が結露しても曇ることがなかった。さらに、内側に酸化チタン微粒子を含む被膜が形成されていることにより、ガラスを透過

した紫外線をカットする効果も確認された。

なお、通常、ガラス表面は、空気中の有機物が付着して時間を経るに伴って撥水性になっていくが、本実施例の場合は、室内側は、酸化チタン微粒子を含む被膜の光触媒効果により、付着した有機物が酸化分解されて常時親水性が保持された。  
5

したがって、このようなガラス窓を装着した自動車は、安全運転の上で極めて効果が高かった。

さらに、シリカ下地層により、基板の表面をサブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹に粗面化しておくと撥水性や親水性の効果を向上できた。  
10 この様なサブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹を形成する手段としては、シリカ下地層形成時にシリケートグラスに微粒子を混合しておく手段が実用的に利用できた。

また、シリカ下地層の作成に、前記シリケートガラス形成溶液の変わりに、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl} - (\text{SiCl}_2\text{O})_n - \text{SiCl}_3$ （nは整数）から選ばれる少なくとも一つの化合物を用い、ガラス基板に接触させて脱塩化水素反応を起こさせてシリカ下地層を形成する方法も使用できた。特に、この方法は、ナノメータレベルのシリカ被膜の形成に有効であった。  
15

なお、ここで、酸化チタン微粒子を含む被膜は、親水性の光触媒層として機能し、紫外線などの光励起に応じて表面に付着した有機物が酸化分解する作用があり、有機物の付着による親水性の劣化を防止できる効果がある。したがって、ガラス基板として、紫外線を透す材質のガラスを用いる方が効果は高くなる。紫外線を透過しやすいガラスを用いても、この内側の酸化チタン微粒子を含む被膜によりガラスを透過する紫外線はほぼ完全にカットできるので、自動車や建物の窓の用いても何ら問題はない。実用上は、青板ガラスより 350 nm～400 nm の紫外線を  
20  
25

多く透す白板ガラスの方がよりよい結果が得られた。また、酸化チタン微粒子とともにシリカを含ませておくと親水性の持続期間を延長できる効果があった。さらに、酸化チタン微粒子を含む被膜としてシリカとシリカ以外の2価の金属であるカルシウムまたはストロンチウムのアルミニウム酸塩にユーロピウム、プロセオジウム、及び／またはネオジウム、ジスプロシウム等の希土類金属を添加した蛍光体等の無機酸化物を含んだ被膜を用いると触媒効果の発現できる波長を長波長側にシフトできた。

また、酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物を塗布する工程をガラスの風冷強化工程の前に行い、ガラス基板の風冷強化工程と同時に10 焼結を行うと加熱工程を少なくできコストダウンする上で効果が高かった。

なお、ここでプラスチック基板の場合には、ペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する前に、あらかじめプラスチック基板表面をオゾン酸化法、コロナ処理法、酸素プラズマ処理法などを用いて、表面15 に水酸基、アミノ基、アミド基などの活性水素基を導入しておけば、ガラス基板と同様の処理を行うことができる。

#### (実施例2)

図2に示すように、フロートガラス基板1の片面であって、強化、非強化、スズ面及び非スズ面のそれぞれに、シリケートグラス形成用溶液20 をスプレー法で2μm程度の膜厚に塗布した。前記シリケートグラス形成用溶液は、例えば、信越化学工業社製のハードコーティング剤KP-1100Aまたは1100Bや東京応化工業社製のSi-8000等がある。これらのコーティング剤は、いわゆるゾルゲル法でコーティング後加熱処理することによりシリカ被膜になる。

25 前記シリケートグラス形成用溶液を塗布した後、温度：350℃、30分加熱処理して膜厚が800nmのガラス状のシリカ下地層（以下シ

シリカ被膜ともいはうが、チタンを含めて於いても良い) 4を形成した。

なお、ここで、加熱処理の代わりにプラズマアッシング(300W、20分程度)を行うことも可能であった。この方法なら、基板を高温度まで加熱する必要がないので、プラスチックの場合などに有効である。

5 次に、実施例1と同様の方法を用いて、前記シリカ被膜の形成された表面の反対側に酸化チタン被膜(親水性かつ防疊性膜)2を形成し、さらに前記シリカ被膜の表面に撥水性膜3を形成したガラスサンプルBを作成した(図2)。

(実施例3)

10 図3に示すように、実施例2と同様に片面(強化、非強化、スズ面及び非スズ面のそれぞれを作成した。)にシリカ被膜4を形成した後、実施例1と同様の方法を用いて前記シリカ層の形成された表面に酸化チタン被膜(親水性かつ防疊性膜)2を形成し、さらに前記シリカ被膜の形成されていない表面に撥水性膜3を形成したガラスサンプルCを作成した(図3)。

次に、実施例1と同様の方法で作成したガラスサンプルAと、実施例2で作成したガラスサンプルBと実施例3で作成したガラスサンプルCのそれぞれの両面の撥水性及び親水性の耐久性をサンシャインカーボン式促進耐候性試験により、接触角で評価した。サンシャインカーボン式促進耐候性試験の条件は下記のとおりであった。

- (1) サンシャインカーボンアーク灯の数: 1灯(カーボンは上下4対の構造)
- (2) 電源電圧: 単相交流 200V
- (3) 平均放電電圧電流: 50V, 60A
- 25 (4) 照射時間: 1000時間
- (5) ブラックパネル温度計の示す温度 63±3°C

- (6) 水を噴射する時間：120分照射中に18分間
- (7) 供給源の水圧：78～127kPa
- (8) ノズル口径：約1mm
- (9) 試験片表面が受ける放射照度：300～700nmについて $255 \pm 45 \text{W/m}^2$

5 その結果、BではAに比べ、初期撥水性（接触角115度程度）は同様であったが、撥水性の耐久性が5倍程度優れていた。

一方、Cでは、Aに比べ、初期親水性の効果が高かった。接触角は測定不可能だった。また、接触角が20度になる時間で評価したところ、親水性の耐久性も10倍程度優れていた。

10 さらに、C'として、酸化チタン被膜形成時、シリカを30%程度添加して形成した酸化チタン被膜では、光照射後の親水性持続期間を10倍程度向上できた。

なお、ガラス基材の風冷強化の有無による親水性や撥水性の耐久性の結果には違いが見られなかったが、スズ面に撥水膜を形成した場合には、  
15 非スズ面に形成した場合に比べ耐久性は悪かった。

#### （実施例4）

図4に示すように、シリケートグラス形成用溶液（例えば、信越化学工業社製のハードコーティング剤KP-1100Aまたは1100Bや東京応化工業社製のSi-8000等がある。これらのコーティング剤は、エタノールで薄めることが可能であった。）をエタノールで1/5程度に薄めてフロートガラス基板の両面にキャスト法で0.5μm程度の膜厚に塗布した後、温度：350℃で30分加熱処理で膜厚が約50nmのガラス状のシリカ下地層（酸化チタンを含めて於いても良い）4を両面に形成した。

25 次に、実施例1と同様の方法を用いて、前記シリカ被膜の形成された片一方の表面に酸化チタン被膜（親水性膜）2を形成し、さらに反対側

の前記シリカ被膜の表面に撥水性膜3を形成したガラス板を作製した(図4)。

この様にして製作したガラスを撥水面を屋外に、親水面を屋内になるように建物の窓に設置し、屋外から太陽光が照射される条件で、かつ室内で湿度を変化させてガラスの曇り状態を評価した。その結果、冬季でも太陽光が一日照射されると1週間後でも室内側のガラス面が曇ることはなかった。通常、ガラス表面は、空気中の有機物が付着して時間を経るに伴って撥水性になっていくものだが、この場合は、車内側は、ガラスを透過する紫外線と酸化チタン微粒子を含む被膜の光触媒効果により、付着した有機物が酸化分解されて常時親水性が保持された。

また、屋外での雨滴の付着状態を評価すると直径が3mm程度の雨滴は自然に流れ落ち、屋外視認性に優れた建物を実現できた。また、ウエザーメーターによる耐久性の試験でも、親水性及び撥水性とも約10年の耐久性が保障できた。

一方、自動車のサイドガラスとして装着し、雨天に車外の視認性を確認すると、窓ガラス車外側表面は極めて撥水性が高く（水に対する接触角で115度が得られた）付着する雨滴は順次ながれおち、また、窓ガラス車外側表面は極めて親水性が高く、エアコンディショナーを入れなくて、ガラス表面で水分が結露しても曇ることがなかった。さらに、内側に酸化チタン微粒子を含む被膜が形成されていることにより、ガラスを透過した紫外線をカットする効果も確認された。さらに、サンシャインカーボン式促進耐候性試験による耐久性の試験でも、実施例1のものに比べ、親水性及び撥水性とも約5～10倍の耐久性が保障できた。また、通常、ガラス表面は、空気中の有機物が付着して時間を経るに伴つて撥水性になっていくものだが、この場合は、車内側は、ガラスを透過する紫外線と酸化チタン微粒子を含む被膜の光触媒効果により、付着し

た有機物が酸化分解されて常時親水性が保持された。

したがって、このようなガラス窓を装着した自動車は、安全運転の上で極めて効果が高かった。

さらに、シリカ下地層により、基板の表面をサブミクロン乃至ミクロ  
5 オーダの凸凹に粗面化しておくと撥水性や親水性の効果を向上できた。  
この様なサブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹を形成する手段としては、シリカ下地層形成時にシリケートガラスに微粒子を混合しておく手段が実用的に利用できた。

また、シリカ下地層の作成に、前記シリケートガラス形成溶液の変わりに、  
10  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl} - (\text{SiCl}_2\text{O})_n - \text{SiCl}_3$ （nは整数）から選ばれる少なくとも一つの化合物を用い、ガラス基板に接触させて脱塩化水素反応を起こさせてシリカ下地層を形成する方法も使用できた。特に、この方法は、ナノメータレベルのシリカ被膜の形成に有効であった。

## 15 産業上の利用可能性

以上説明した通り、本発明の方法を用いて製作したガラス板を用い、ガラス板の親水性被膜面を内側に、撥水撥油性被膜面を外側に設置した窓を備えた自動車や建物を製作すると、雨天での屋外視認性が格段に向上し、耐久性もあり、その結果として安全性に優れた自動車や快適な建  
20 物を提供できる。

### 請求の範囲

1. 一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板であって、前記撥水撥油性被膜がペルフルオロアルキル・アルキル・シロキサンであり、前記親水性かつ防曇性を有する被膜が光触媒層であることを特徴とする透光性基板。  
5
2. 前記光触媒層の基板側に、さらにシリカ下地層が形成されている請求項1に記載の透光性基板。
3. 前記撥水撥油性被膜の基板側に、さらにシリカ下地層が形成されている請求項1に記載の透光性基板。
- 10 4. 前記ペルフルオロアルキル・アルキル・シロキサンが、一般式 $C_F_3 - (C_F_2)_n - R - SiX_p (-O-)_{3-p}$  (nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、またはSi、酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、pは0、1または2) で示される請求項1に記載の透光性基板。
- 15 5. 前記撥水撥油性被膜が、ポリマー状または単分子膜状である請求項1に記載の透光性基板。
6. 前記シリカ下地層及び前記光触媒層により、基板の表面が粗面化されている請求項2に記載の透光性基板。
- 20 7. 前記シリカ下地層の表面における粗面化の程度が、サブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹である請求項6に記載の透光性基板。
8. 前記シリカ下地層が、透光性基板表面に $SiCl_4$ 、 $SiHC_1_3$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、及び $Cl - (SiCl_2O)_n - SiCl_3$  (nは整数) から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応処理させて形成されている請求項2に記載の透光性基板。  
25
9. 前記光触媒層が、酸化チタン微粒子を含み、光励起に応じて表面に

付着した有機物を酸化分解する請求項 1 に記載の透光性基板。

10. 前記光触媒層が、酸化チタン微粒子を含み、さらにシリカを含んでいる請求項 1 に記載の透光性基板。

11. 前記酸化チタン微粒子を含む光触媒層がシリカとシリカ以外の無  
5 機酸化物を含んでいる請求項 10 に記載の透光性基板。

12. シリカ以外の無機酸化物が蛍光体を含んでいる請求項 11 に記載  
の透光性基板。

13. 前記蛍光体が 2 値の金属のアルミニン酸塩に希土類金属を添加した  
ものである請求項 12 に記載の透光性基板。

10 14. 前記 2 値の金属がカルシウムまたはストロンチウムであり、希土  
類金属がユーロピウム、プロセオジウム、ネオジウム、ジスプロシウム  
のいずれかである請求項 13 に記載の透光性基板。

15. 前記光触媒層の膜厚が 1 nm 以上 3 μm 以下である請求項 1 に記  
載の透光性基板。

16. 前記透光性基板が、ガラス板及びプラスチック板から選ばれる少  
なくとも一つである請求項 1 に記載の透光性基板。

17. 前記ガラス板が、紫外線を透す材質のガラス板である請求項 16  
に記載の透光性基板。

18. 前記紫外線を透す材質のガラス板が、350 ~ 400 nm の波長  
20 の光を透すガラスである請求項 17 に記載の透光性基板。

19. 一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇  
性を有する被膜で覆われている透光性基板の製造方法であって、

前記撥水撥油性被膜は、ペルフルオロアルキル・アルキル・シランを  
透光性基板の表面に処理して低分子脱離反応により化学結合させ、

25 前記親水性かつ防曇性を有する被膜は、光触媒能を有する酸化チタン  
を含む層で形成することを特徴とする透光性基板の製造方法。

20. 前記光触媒層の基板側に、さらにシリカ下地層を形成する請求項  
19記載の透光性基板の製造方法。
21. 前記撥水撥油性被膜の基板側に、さらにシリカ下地層を形成する  
請求項19記載の透光性基板の製造方法。
- 5 22. 片面をペルフルオロアルキル・アルキル・シランで処理する工程  
において、脱塩化水素反応、脱アルコール反応及び脱H N C O反応から  
選ばれる少なくとも一つの低分子脱離反応により撥水撥油性の膜を形成  
する請求項19に記載の透光性基板の製造方法。
23. 前記ペルフルオロアルキル・アルキル・シランが、一般式C F<sub>3</sub>  
10 -(C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R-S i X<sub>p</sub>C l<sub>3-p</sub> (nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、またはS i、酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、pは0、1または2)、C F<sub>3</sub>-(C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R-S i X<sub>q</sub>(O A)<sub>3-q</sub> (nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、またはS i、酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、O Aはアルコキシ基(ただし、AはHまたはアルキル基)、qは0、1または2)、及びまたはC F<sub>3</sub>-(C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R-S i X<sub>r</sub>Z<sub>3-r</sub> (nは0または整数、Rはアルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、またはS i、酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、Zはイソシアネート(-N C O)基、rは0、1または2)から選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項19に記載の透光性基板の製造方法。
- 25 24. 前記透光性基板が、ガラス板及びプラスチック板から選ばれる少  
なくとも一つである請求項19に記載の透光性基板の製造方法。

25. 前記ガラス基材表面にシリケートグラスを塗布し、さらに加熱処理またはプラズマアッシング処理することによりシリカ下地層を形成する請求項24に記載の透光性基板の製造方法。
26. 前記シリカ下地層形成時にシリケートグラスに微粒子を混合して  
5 おき、基板の表面を粗面化する請求項19に記載の透光性基板の製造方法。
27. 前記シリカ下地層として、透光性基板表面に $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、及び $\text{Cl} - (\text{SiCl}_2\text{O})_n - \text{SiCl}_3$ （nは整数）から選ばれる少なくとも一つのクロロシラン化合物を接触させ、  
10 脱塩化水素反応処理させて形成する請求項19に記載の透光性基板の製造方法。
28. 前記クロロシラン化合物に、さらに微粒子を混合しておき、基板の表面を粗面化する請求項27に記載の透光性基板の製造方法。
29. 前記光触媒層を、酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物を  
15 塗布焼結して形成する請求項19に記載の透光性基板の製造方法。
30. 前記酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物に、さらにシリカを含む請求項29に記載の透光性基板の製造方法。
31. 前記酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物に、さらにシリカとシリカ以外の無機酸化物を含める請求項29に記載の透光性基板の  
20 製造方法。
32. シリカ以外の無機酸化物が、蛍光体を含む請求項31に記載の透光性基板の製造方法。
33. 前記蛍光体が、2価の金属のアルミニン酸塩に希土類金属を添加した組成である請求項31に記載の透光性基板の製造方法。
- 25 34. 前記2価の金属がカルシウム及びストロンチウムから選ばれる少なくとも一つであり、希土類金属がヨーロピウム、プロセオジウム、ネ

オジウム、及びジスプロシウムから選ばれる少なくとも一つである請求項 3 3 に記載の透光性基板の製造方法。

3 5 . 前記酸化チタン微粒子を含む光触媒性塗膜組成物を塗布焼結する工程を、ガラス基板の風冷強化工程と同時に行う請求項 2 4 に記載の透光性基板の製造方法。

3 6 . 前記シリカ下地層の形成工程を、ガラス基板の風冷強化工程と同時に行う請求項 2 4 に記載の透光性基板の製造方法。

3 7 . 一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板からなる窓を備えた建物であって、前記撥水撥油性被膜がペルフルオロアルキル・アルキル・シロキサンであり、前記親水性かつ防曇性を有する被膜が光触媒層であり、

前記撥水撥油性被膜面を屋外側に設置し、前記光触媒層を室内側に設置したことを特徴とする建物。

3 8 . 室内が浴室、洗面所、ダイニング及びキッチンから選ばれる少なくとも一つの部屋である請求項 3 7 に記載の建物。

3 9 . 透光性基板の少なくともいずれか一方の膜面の表面が凸凹である請求項 3 7 に記載の建物。

4 0 . 表面の凸凹が可視光の波長以下の凸凹である請求項 3 9 に記載の建物。

20 4 1 . 一方の面が撥水撥油性被膜で覆われ、他方の面が親水性かつ防曇性を有する被膜で覆われている透光性基板からなる窓を備えた乗り物であって、前記撥水撥油性被膜がペルフルオロアルキル・アルキル・シロキサンであり、前記親水性かつ防曇性を有する被膜が光触媒層であり、

前記撥水撥油性被膜面を屋外側に設置し、前記光触媒層を室内側に設置したことを特徴とする乗り物。

4 2 . 透光性基板の少なくともいずれか一方の膜面の表面が凸凹である

請求項 4 1 に記載の乗り物。

4 3 . 表面の凸凹が可視光の波長以下の凸凹である請求項 4 2 に記載の乗り物。

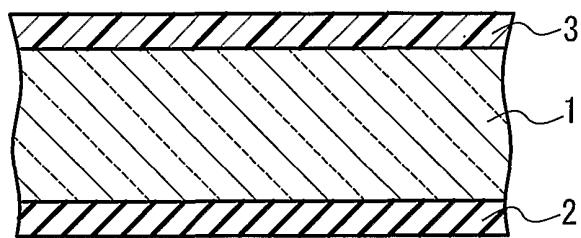


FIG. 1

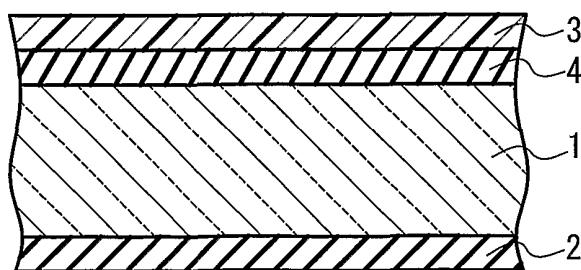


FIG. 2

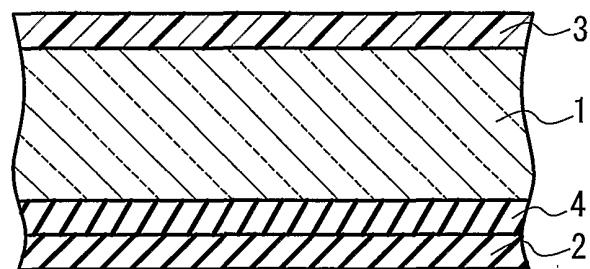


FIG. 3

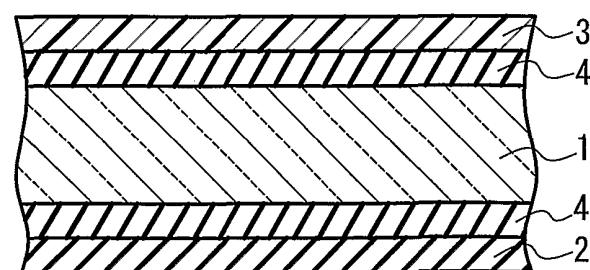


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09193

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>7</sup> C03C17/42, C09K3/18, B01J35/02,  
 B32B27/00, B60J1/00, B60S1/02

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<sup>7</sup> C03C17/00-17/42, B01J35/02,  
 B32B1/00-35/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0497189 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD), 05 August, 1992 (05.08.1992), Claims; page 2, line 10 to page 5, line 2; example 14, & JP 7-9608 A & JP 4-249146 A & JP 4-255343 A & JP 4-359031 A	1-43
Y	EP 0492545 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD), 01 July, 1992 (01.07.1992), Claims; page 3, line 9 to page 4, line 35 & JP 4-221630 A & JP 4-255345 A	1-43
Y	JP 2000-86933 A (Toto Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.2000), Claims (Family: none)	1-43
Y	EP 0842908 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD), 20 May, 1998 (20.05.1998), page 4, lines 17 to 22 & JP 10-194784 A, Par. No. [0038]	36
Y	JP 2000-103007 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.2000),	8,19-40

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 24 January, 2002 (24.01.02)	Date of mailing of the international search report 05 February, 2002 (05.02.02)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/09193

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims (Family: none)	

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/09193

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C 1. 7 C03C17/42, C09K3/18, B01J35/02,  
B32B27/00, B60J1/00, B60S1/02

## 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. C 1. 7 C03C17/00-17/42, B01J35/02,  
B32B1/00-35/00

## 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	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002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)

JICST (JOIS)

## 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 請求の範囲の番号
Y	E P 0 4 9 7 1 8 9 A 2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL C O., LTD) 1992. 08. 05, 特許請求の範囲, 第2頁第10 行-第5頁第2行, 実施例14& J P 7-9608 A& J P 4 -249146 A& J P 4-255343 A& J P 4-3 59031 A	1-43
Y	E P 0 4 9 2 5 4 5 A 2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL C O., LTD) 1992. 07. 01, 特許請求の範囲, 第3頁第9行- 第4頁第35行& J P 4-221630 A& J P 4-255 345 A	1-43

 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 24. 01. 02	国際調査報告の発送日 05.02.02
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) 武重 竜男  4 T 9728 電話番号 03-3581-1101 内線 3463

## C (続き) 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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 8 6 9 3 3 A (東陶機器株式会社) 2 0 0 0 . 0 3 . 2 8 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-43
Y	E P 0 8 4 2 9 0 8 A 1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD) 1 9 9 8 . 0 5 . 2 0 , 第 4 頁第 1 7 - 2 2 行 & J P 1 0 - 1 9 4 7 8 4 A, 第【0038】段落	36
Y	J P 2 0 0 0 - 1 0 3 0 0 7 A (松下電器産業株式会社) 2 0 0 0 . 0 4 . 1 1 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8, 19-40