

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6650368号
(P6650368)

(45) 発行日 令和2年2月19日 (2020.2.19)

(24) 登録日 令和2年1月22日 (2020.1.22)

(51) Int. Cl.

F I

G02B 1/111 (2015.01)
 B05D 3/00 (2006.01)
 B05D 3/02 (2006.01)
 B05D 5/06 (2006.01)
 B05D 7/00 (2006.01)

G02B 1/111
 B05D 3/00 D
 B05D 3/02 Z
 B05D 5/06 D
 B05D 7/00 E

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-148026 (P2016-148026)
 (22) 出願日 平成28年7月28日 (2016.7.28)
 (65) 公開番号 特開2018-17888 (P2018-17888A)
 (43) 公開日 平成30年2月1日 (2018.2.1)
 審査請求日 平成31年2月1日 (2019.2.1)

(73) 特許権者 000004008
 日本板硝子株式会社
 東京都港区三田三丁目5番27号
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (74) 代理人 100163463
 弁理士 西尾 光彦
 (72) 発明者 小用 瑞穂
 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板
 硝子株式会社内
 (72) 発明者 中澤 達洋
 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板
 硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低反射コーティング付ガラス板、低反射コーティング付基材を製造する方法、及び低反射コーティング付基材の低反射コーティングを形成するためのコーティング液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス板と、

シリカを主成分とするバインダー、前記バインダーによって固定されたシリカ微粒子、及び前記バインダーによって固定されたチタニア微粒子を含み、前記ガラス板の一方の主面の少なくとも一部に形成された低反射コーティングと、を備え、

前記低反射コーティングにおける、前記シリカ微粒子の含有率、前記チタニア微粒子の含有率、及び前記バインダーにおけるシリカの含有率を、それぞれ、 C_{SP} 質量%、 C_{TP} 質量%、及び C_{Binder} 質量%と定義したとき、前記低反射コーティングは以下の関係を満たし、

$$3.0 \text{ 質量\%} < C_{SP} < 6.8 \text{ 質量\%},$$

$$1.2 \text{ 質量\%} < C_{TP} < 5.0 \text{ 質量\%},$$

$$2.0 \text{ 質量\%} < C_{Binder} < 43.75 \text{ 質量\%},$$

$$C_{TP} / C_{Binder} = 0.6,$$

$$C_{SP} = 5.5 \text{ 質量\%} \text{ であるときに } C_{Binder} < 2.5 \text{ 質量\%}, \text{ 及び}$$

$$C_{SP} < 5.5 \text{ 質量\%} \text{ であるときに } C_{TP} > 2.0 \text{ 質量\%}$$

当該低反射コーティング付ガラス板における380nm～850nmの範囲の波長の光の平均透過率から前記低反射コーティングが形成されていない前記ガラス板における380nm～850nmの範囲の波長の光の平均透過率を差し引いた透過率ゲインが2.0%以上である、

低反射コーティング付ガラス板。

【請求項 2】

前記低反射コーティングは、 $C_{TP} / C_{Binder} > 0.8$ の関係をさらに満たす、請求項 1 に記載の低反射コーティング付ガラス板。

【請求項 3】

前記低反射コーティングは、以下の関係をさらに満たす、請求項 1 又は 2 に記載の低反射コーティング付ガラス板。

30 質量% $< C_{SP}$ 65 質量%、
15 質量% C_{TP} 40 質量%、及び
20 質量% $< C_{Binder}$ 30 質量%

10

【請求項 4】

前記低反射コーティングは、以下の関係をさらに満たす、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の低反射コーティング付ガラス板。

35 質量% C_{SP} 60 質量%、
15 質量% C_{TP} 40 質量%、及び
20 質量% $< C_{Binder} < 25$ 質量%

【請求項 5】

前記低反射コーティングの、日本工業規格 (JIS) R 1703-1:2007 に定められた水に対する限界接触角が 5° 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の低反射コーティング付ガラス板。

20

【請求項 6】

JIS R 1703-1:2007 に準拠して、前記低反射コーティングにオレイン酸を塗布した後に $1.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の強度の紫外線を照射したときに、前記紫外線の照射開始から前記低反射コーティングにおける水の接触角が 5° になるまでの時間が 40 時間以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の低反射コーティング付ガラス板。

【請求項 7】

低反射コーティング付基材を製造する方法であって、

前記低反射コーティング付基材は、

基材と、

シリカを主成分とするバインダー、前記バインダーによって固定されたシリカ微粒子、及び前記バインダーによって固定されたチタニア微粒子を含み、前記基材の一方の主面の少なくとも一部に形成された低反射コーティングと、を備え、

30

前記低反射コーティングにおける、前記シリカ微粒子の含有率、前記チタニア微粒子の含有率、及び前記バインダーにおけるシリカの含有率を、それぞれ、 C_{SP} 質量%、 C_{TP} 質量%、及び C_{Binder} 質量%と定義したとき、前記低反射コーティングは以下の関係を満たし、

30 質量% $< C_{SP} < 68$ 質量%、
12 質量% $C_{TP} < 50$ 質量%、
20 質量% $< C_{Binder} < 43.75$ 質量%、
 $C_{TP} / C_{Binder} 0.6$ 、
 $C_{SP} 55$ 質量%であるときに $C_{Binder} < 25$ 質量%、及び
 $C_{SP} < 55$ 質量%であるときに $C_{TP} > 20$ 質量%

40

当該低反射コーティング付基材における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率から前記低反射コーティングが形成されていない前記基材における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率を差し引いた透過率ゲインが 2.0% 以上であり、

コーティング液を前記基材に塗布してコーティング膜を形成し、前記コーティング膜を乾燥及び硬化させて前記低反射コーティングを形成し、

前記コーティング膜を乾燥及び硬化させるときの前記基材の表面の最高温度が 120 以上 350 以下である、

50

方法。

【請求項 8】

前記コーティング膜を乾燥及び硬化させるときの前記基材の表面の温度が 200 以上である時間が 5 分以下である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記コーティング膜を乾燥及び硬化させるときの前記基材の表面の温度が 120 以上である時間が 3 分以下である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記コーティング液は、シリカ微粒子、チタニア微粒子、前記バインダーの原料、及び溶媒を含み、

前記バインダーの原料は、シリコンアルコキシドを含み、

前記溶媒は、水と混和し、かつ、150 以下の沸点を有する有機溶媒を主成分として含む、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

低反射コーティング付基材の低反射コーティングを形成するためのコーティング液であって、

前記低反射コーティングは、シリカを主成分とするバインダー、前記バインダーによって固定されたシリカ微粒子、及び前記バインダーによって固定されたチタニア微粒子を含み、前記基材の一方の主面の少なくとも一部に形成されており、

前記低反射コーティングにおける、前記シリカ微粒子の含有率、前記チタニア微粒子の含有率、及び前記バインダーにおけるシリカの含有率を、それぞれ、 C_{SP} 質量%、 C_{TP} 質量%、及び C_{Binder} 質量%と定義したとき、前記低反射コーティングは以下の関係を満たし、

$30 \text{ 質量\%} < C_{SP} < 68 \text{ 質量\%}$ 、

$12 \text{ 質量\%} < C_{TP} < 50 \text{ 質量\%}$ 、

$20 \text{ 質量\%} < C_{Binder} < 43.75 \text{ 質量\%}$ 、

$C_{TP} / C_{Binder} \geq 0.6$ 、

$C_{SP} \geq 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{Binder} < 25 \text{ 質量\%}$ 、及び

$C_{SP} < 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{TP} \geq 20 \text{ 質量\%}$

当該低反射コーティング付ガラス板における 380 nm ~ 850 nm の範囲の波長の光の平均透過率から前記低反射コーティングが形成されていない前記ガラス板における 380 nm ~ 850 nm の範囲の波長の光の平均透過率を差し引いた透過率ゲインが 2.0 % 以上であり、

当該コーティング液は、シリカ微粒子、チタニア微粒子、前記バインダーの原料、及び溶媒を含み、

前記バインダーの原料は、シリコンアルコキシドを含み、

前記溶媒は、水と混和し、かつ、150 以下の沸点を有する有機溶媒を主成分として含む、

コーティング液。

【請求項 12】

前記シリコンアルコキシドの加水分解触媒として酸解離定数 pK_a が 2.5 以下である酸をさらに含む、請求項 11 に記載のコーティング液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低反射コーティング付ガラス板、低反射コーティング付基材を製造する方法、及び低反射コーティング付基材の低反射コーティングを形成するためのコーティング液に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

従来、ガラス板を透過する光量の増加又は眩惑防止などのガラス板の機能改善を目的として、ガラス板に低反射コーティングを形成することが行われている。ガラス板に低反射コーティングが形成された低反射コーティング付ガラス板は、例えば、薄膜型太陽電池などの光電変換装置に用いられる。この場合、低反射コーティング付ガラス板の太陽光が入射する側に低反射コーティングが位置していると、より多くの太陽光を光電変換装置の光電変換層又は太陽電池素子に導くことができる。これにより、光電変換装置における発電量を高めることができる。

【0003】

例えば、特許文献1には、反射抑制膜を有する光電変換装置用カバーガラスが記載されている。この反射抑制膜を有するカバーガラスは、シリカ微粒子及びバインダーの供給源となる化合物を含むコーティング液を所定の表面凹凸を有するガラス板にスプレー法により塗布した後に乾燥及び焼成することによって製造される。このカバーガラスは、反射抑制膜を有しないガラス板に比べて、波長380nm～1100nmの範囲の光の平均透過率を2.37%以上向上させることができる。

【0004】

特許文献2には、ガラスシートの上に多孔性反射防止層が形成されたガラス基板が記載されている。このガラス基板は、下塗のための配合物を浸漬被覆法により超透明ガラス板の一方面に付着させた後に乾燥させて得られた基板の上に、別の混合物を浸漬被覆法により付着させて所定の熱処理を行うことによって製造されている。下塗のための配合物の調製は、テトラエトキシシラン(TEOS)及びジルコニウムアセチルアセトネートを所定の溶液に添加することによって行われている。また、別の混合物の調製は、テトラエトキシシラン(TEOS)、アルミニウムアセチルアセトネート、及びコロイドシリカを所定の溶液に添加することによって行われている。このガラス基板では、波長300nm～1100nmの範囲において、2.2%～2.6%の光透過率の増加が観察されている。

【0005】

特許文献3には、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が添加されたPGME分散シリカゾルと、テトラエトキシシラン及び硝酸アルミニウム九水和物を添加して調製したバインダー溶液とを用いて調製されたコーティング組成物が記載されている。PGME分散シリカゾルにおいて、平均一次粒子径よりも大きい分散粒子径を有するコロイダルシリカの水分散液が用いられている。このコーティング組成物を用いて得られた被膜は、波長633nmにおいて、1.2656～1.2960の屈折率を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-032248号公報

【特許文献2】特表2013-537873号公報

【特許文献3】特開2014-015543号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

低反射コーティング付ガラス板において、透過率ゲインと呼ばれる性能が重要である。透過率ゲインとは、所定の範囲の波長の光の平均透過率に関し、低反射コーティングを形成することによって増加する平均透過率の増分を意味する。具体的に、透過率ゲインは、低反射コーティング付ガラス板における所定の範囲の波長の光の平均透過率から低反射コーティングが形成されていないガラス板における所定の範囲の波長の光の平均透過率を差し引くことによって求められる。

【0008】

また、低反射コーティング付ガラス板の使用環境によっては、低反射コーティング付ガラス板の低反射コーティングが高い光触媒活性を示すことが望ましい。しかし、特許文献1～3では、低反射コーティング付ガラス板の低反射コーティングの光触媒活性に関し具

10

20

30

40

50

体的な検討はなされていない。そこで、本発明は、高い透過率ゲインを有し、かつ、高い光触媒活性を発揮できる新規な低反射コーティング付ガラス板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】

【0009】

本発明は、
ガラス板と、

シリカを主成分とするバインダー、前記バインダーによって固定されたシリカ微粒子、及び前記バインダーによって固定されたチタニア微粒子を含み、前記ガラス板の一方の主面の少なくとも一部に形成された低反射コーティングと、を備え、

前記低反射コーティングにおける、前記シリカ微粒子の含有率、前記チタニア微粒子の含有率、及び前記バインダーにおけるシリカの含有率を、それぞれ、 C_{SP} 質量%、 C_{TP} 質量%、及び C_{Binder} 質量%と定義したとき、前記低反射コーティングは以下の関係を満たし、

$30 \text{ 質量\%} < C_{SP} < 68 \text{ 質量\%}$ 、

$12 \text{ 質量\%} < C_{TP} < 50 \text{ 質量\%}$ 、

$20 \text{ 質量\%} < C_{Binder} < 43.75 \text{ 質量\%}$ 、

$C_{TP} / C_{Binder} = 0.6$ 、

$C_{SP} = 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{Binder} < 25 \text{ 質量\%}$ 、及び

$C_{SP} < 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{TP} > 20 \text{ 質量\%}$

当該低反射コーティング付ガラス板における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率から前記低反射コーティングが形成されていない前記ガラス板における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率を差し引いた透過率ゲインが 2.0% 以上である、

低反射コーティング付ガラス板を提供する。

【0010】

また、本発明は、
低反射コーティング付基材を製造する方法であって、
前記低反射コーティング付基材は、
基材と、

シリカを主成分とするバインダー、前記バインダーによって固定されたシリカ微粒子、及び前記バインダーによって固定されたチタニア微粒子を含み、前記基材の一方の主面の少なくとも一部に形成された低反射コーティングと、を備え、

前記低反射コーティングにおける、前記シリカ微粒子の含有率、前記チタニア微粒子の含有率、及び前記バインダーにおけるシリカの含有率を、それぞれ、 C_{SP} 質量%、 C_{TP} 質量%、及び C_{Binder} 質量%と定義したとき、前記低反射コーティングは以下の関係を満たし、

$30 \text{ 質量\%} < C_{SP} < 68 \text{ 質量\%}$ 、

$12 \text{ 質量\%} < C_{TP} < 50 \text{ 質量\%}$ 、

$20 \text{ 質量\%} < C_{Binder} < 43.75 \text{ 質量\%}$ 、

$C_{TP} / C_{Binder} = 0.6$ 、

$C_{SP} = 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{Binder} < 25 \text{ 質量\%}$ 、及び

$C_{SP} < 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{TP} > 20 \text{ 質量\%}$

当該低反射コーティング付基材における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率から前記低反射コーティングが形成されていない前記基材における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率を差し引いた透過率ゲインが 2.0% 以上であり、

コーティング液を前記基材に塗布してコーティング膜を形成し、前記コーティング膜を乾燥及び硬化させて前記低反射コーティングを形成し、

前記コーティング膜を乾燥及び硬化させるときの前記基材の表面の最高温度が 120

以上 350 以下である、
方法を提供する。

【0011】

さらに、本発明は、

低反射コーティング付基材の低反射コーティングを形成するためのコーティング液であって、

前記低反射コーティングは、シリカを主成分とするバインダー、前記バインダーによって固定されたシリカ微粒子、及び前記バインダーによって固定されたチタニア微粒子を含み、前記基材の一方の主面の少なくとも一部に形成されており、

前記低反射コーティングにおける、前記シリカ微粒子の含有率、前記チタニア微粒子の含有率、及び前記バインダーにおけるシリカの含有率を、それぞれ、 C_{SP} 質量%、 C_{TP} 質量%、及び C_{Binder} 質量%と定義したとき、前記低反射コーティングは以下の関係を満たし、

$30 \text{ 質量\%} < C_{SP} < 68 \text{ 質量\%}$ 、

$12 \text{ 質量\%} < C_{TP} < 50 \text{ 質量\%}$ 、

$20 \text{ 質量\%} < C_{Binder} < 43.75 \text{ 質量\%}$ 、

$C_{TP} / C_{Binder} > 0.6$ 、

$C_{SP} > 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{Binder} < 25 \text{ 質量\%}$ 、及び

$C_{SP} < 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{TP} > 20 \text{ 質量\%}$

当該低反射コーティング付ガラス板における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率から前記低反射コーティングが形成されていない前記ガラス板における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率を差し引いた透過率ゲインが 2.0% 以上であり、

当該コーティング液は、シリカ微粒子、チタニア微粒子、前記バインダーの原料、及び溶媒を含み、

前記バインダーの原料は、シリコンアルコキシドを含み、

前記溶媒は、水と混和し、かつ、 150 以下の沸点を有する有機溶媒を主成分として含む、

コーティング液を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の低反射コーティング付ガラス板は、高い透過率ゲインを有し、かつ、高い光触媒活性を発揮できる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明に係る低反射コーティング付ガラス板は、ガラス板と、低反射コーティングとを備えている。低反射コーティングは、シリカを主成分とするバインダー、バインダーによって固定されたシリカ微粒子、及びバインダーによって固定されたチタニア微粒子を含む。低反射コーティングは、ガラス板の一方の主面の少なくとも一部に形成されている。低反射コーティングにおける、シリカ微粒子の含有率、チタニア微粒子の含有率、及びバインダーにおけるシリカの含有率を、それぞれ、 C_{SP} 質量%、 C_{TP} 質量%、及び C_{Binder} 質量%と定義する。低反射コーティングは、 $30 \text{ 質量\%} < C_{SP} < 68 \text{ 質量\%}$ 、 $12 \text{ 質量\%} < C_{TP} < 50 \text{ 質量\%}$ 、 $20 \text{ 質量\%} < C_{Binder} < 43.75 \text{ 質量\%}$ 、 $C_{TP} / C_{Binder} > 0.6$ 、 $C_{SP} > 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{Binder} < 25 \text{ 質量\%}$ 、及び $C_{SP} < 55 \text{ 質量\%}$ であるときに $C_{TP} > 20 \text{ 質量\%}$ という関係を満たす。低反射コーティング付ガラス板における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率から低反射コーティングが形成されていないガラス板における $380 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$ の範囲の波長の光の平均透過率を差し引いた透過率ゲインが 2.0% 以上である。これにより、低反射コーティング付ガラス板は、高い透過率ゲインを有するとともに、光照射によって高い光触媒活性を発揮できる。なお、本明細書において、「主成分」とは、質量基準で最も多く含まれる成分を意味する。

また、本明細書において「微粒子」とは、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子を意味する。また、本明細書において、「平均粒径」とは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて低反射コーティングの断面を観察することによって求められる。具体的に、粒子の全体を観察できる任意の50個の粒子について、その最大径及び最小径を測定してその平均値を各粒子の粒径とし、50個の粒子の粒径の平均値を「平均粒径」とする。

【0014】

低反射コーティングにおけるシリカを主成分とするバインダーの含有率が高いと、チタニア微粒子がバインダーによって覆われるので高い光触媒活性を発揮することが難しいように思われる。また、低反射コーティングにおけるシリカを主成分とするバインダーの含有率が高いことは、低反射コーティング付ガラス板の透過率ゲインを高めるうえで不利であるように思われる。このため、低反射コーティングにおけるシリカを主成分とするバインダーの含有率は、典型的には20質量%以下に定められている。しかし、意外なことに、本発明者らは、低反射コーティングのバインダーにおけるシリカの含有率を20質量%以上に高めても、低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有するとともに高い光触媒活性を発揮できる可能性があることを新たに見出した。低反射コーティングのバインダーにおけるシリカの含有率が高いと、低反射コーティングの機械的強度を高めるうえで有利である。本発明者らは、この新たな知見に基いて、低反射コーティングのバインダーにおけるシリカの含有率を高めつつ低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有するとともに高い光触媒活性を発揮できる条件について日夜検討を重ねた。その結果、本発明者らは、このような新たな知見に基いて本発明に係る低反射コーティング付ガラス板を案出した。

【0015】

より確実に、低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有するとともに高い光触媒活性を発揮できるために、低反射コーティングは、望ましくは $C_{TP}/C_{Binder} > 0.8$ の関係をさらに満たす。

【0016】

より確実に、低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有するとともに高い光触媒活性を発揮できるために、低反射コーティングは、望ましくは、 $30\text{質量}\% < C_{SP} \leq 65\text{質量}\%$ 、 $15\text{質量}\% \leq C_{TP} \leq 40\text{質量}\%$ 、及び $20\text{質量}\% < C_{Binder} \leq 30\text{質量}\%$ という関係を満たす。

【0017】

より確実に、低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有するとともに高い光触媒活性を発揮できるために、低反射コーティングは、より望ましくは、 $35\text{質量}\% \leq C_{SP} \leq 60\text{質量}\%$ 、 $15\text{質量}\% \leq C_{TP} \leq 40\text{質量}\%$ 、及び $20\text{質量}\% < C_{Binder} < 25\text{質量}\%$ という関係を満たす。

【0018】

例えば、低反射コーティングの、日本工業規格（JIS）R 1703-1:2007に定められた水に対する限界接触角が 5° 以下である。このように、低反射コーティングは低反射コーティングに付着した汚れを洗い流しやすい性能を有する。

【0019】

本発明に係る低反射コーティング付ガラス板において、例えば、時間 t_c が40時間以下である。ここで、時間 t_c は、JIS R 1703-1:2007に準拠して、低反射コーティングにオレイン酸を塗布した後に $1.0\text{ mW}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を照射したときに、紫外線の照射開始から低反射コーティングにおける水の接触角が 5° になるまでの時間である。時間 t_c が短いほど、低反射コーティング付ガラス板が高い光触媒活性を発揮できることを意味する。このように、本発明に係る低反射コーティング付ガラス板は、時間 t_c が40時間以下という高い光触媒活性を発揮できる。

【0020】

バインダーは、例えば、シリカ以外にアルミニウム化合物を含んでいてもよい。低反射コーティングにアルミニウム化合物が含まれる場合、そのアルミニウム化合物は、低反射

10

20

30

40

50

コーティングを形成するためのコーティング液に添加された水溶性の無機アルミニウム化合物に由来することが好ましく、ハロゲン化アルミニウム、硝酸アルミニウム、又はリン酸アルミニウムに由来することがより好ましい。この場合、好ましいハロゲン化アルミニウムは塩化アルミニウムである。低反射コーティングにおけるアルミニウム化合物の含有率は、アルミニウム化合物を Al_2O_3 に換算して、例えば 2 ~ 7 質量% であり、好ましくは 4 ~ 7 質量% である。低反射コーティングに上記の含有率でアルミニウム化合物が含有されることによって、低反射コーティングの化学的耐久性が向上しやすい。

【0021】

本発明に係る低反射コーティング付ガラス板の低反射コーティングには、その他の添加物が含まれていてもよい。他の添加物としては、チタニウム化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、及びニオブ化合物を挙げることができ、例えば、このような添加物を含んでいると、低反射コーティングの化学的耐久性、例えば、低反射コーティングのアルカリに対する耐久性を向上させることができる。また、例えば、低反射コーティングは、リン化合物を、 P_2O_5 に換算して、質量% 表示で 0 . 1 ~ 5 質量% 含んでいてもよい。

【0022】

バインダーにおけるシリカの供給源としては、シリコンアルコキシド等の加水分解性シリコン化合物を用いることができる。この場合、シリコンアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、又はテトライソプロポキシシランを用いることができる。また、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン（例えば、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、他のエポキシシラン類、アクリルシラン類、メタクリルシラン類、又はアミノシラン類等の 3 官能又は 2 官能のシリコンアルコキシドを用いることもできる。これらの加水分解性シリコン化合物がゾルゲル法によって加水分解及び縮重合されて、バインダーにおけるシリカが形成される。

【0023】

低反射コーティングにシリカ微粒子が含まれていることにより、光の反射が抑制される。低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有するために、隣り合うシリカ微粒子同士の間には適切な大きさの隙間が形成されていることが望ましい。この観点から、例えば $30 \text{ 質量}\% < C_{SP} < 68 \text{ 質量}\%$ であり、望ましくは $30 \text{ 質量}\% < C_{SP} < 65 \text{ 質量}\%$ であり、より望ましくは $35 \text{ 質量}\% < C_{SP} < 60 \text{ 質量}\%$ である。

【0024】

低反射コーティングに含まれるシリカ微粒子は、中実かつ実質的に球状である。「実質的に球状」とは、SEM で微粒子を観察したときに最小径に対する最大径の比率（最大径 / 最小径）が 1 . 5 以下であることを意味する。シリカ微粒子は、例えば、低反射コーティングにおいてバインダーによって完全に埋まってもよいが、低反射コーティングに含まれるシリカ微粒子の少なくとも一部は、低反射コーティングにおいて、バインダーによって完全に埋もれることなく部分的に露出していることが望ましい。低反射コーティングにおいてバインダーによってシリカ微粒子を強固に固定させる観点から、シリカ微粒子の平均粒径は、望ましくは 600 nm 以下であり、より望ましくは 500 nm 以下であり、さらに望ましくは 150 nm 以下である。また、低反射コーティングにおいてシリカ微粒子が凝集することを抑制する観点から、シリカ微粒子の平均粒径は、望ましくは 30 nm 以上であり、より望ましくは 70 nm 以上である。

【0025】

低反射コーティングにチタニア微粒子が含有されていることにより、低反射コーティング付ガラス板が光照射によって光触媒活性を発揮できる。光触媒活性の発揮のために、低反射コーティングにチタニア微粒子が適切な含有率で含有されている必要がある。この観点から、例えば $12 \text{ 質量}\% < C_{TP} < 50 \text{ 質量}\%$ であり、望ましくは $15 \text{ 質量}\% < C_{TP} < 40 \text{ 質量}\%$ であり、より望ましくは $15 \text{ 質量}\% < C_{TP} < 40 \text{ 質量}\%$ である。

【0026】

低反射コーティングに含まれるチタニア微粒子は、中実かつ実質的に球状である。チタニア微粒子が低反射コーティングに含まれることによって低反射コーティングに光触媒特性が付与される。また、チタニア微粒子の含有により、低反射コーティングに所定の波長（例えば、400 nm以下）を有する光が照射されることによって低反射コーティングが親水作用を示すようになる。シリカ微粒子の平均粒径は、ある態様では、望ましくは、チタニア微粒子の平均粒径の5倍以上である。これにより、隣り合うシリカ微粒子の表面及びガラス板の一方の主面によって形成される空間にチタニア微粒子が十分に入り込むことができる。また、低反射コーティング付ガラス板において光照射によって光触媒特性及び親水性が発現する機能が維持されやすい。ガラス板の一方の主面に接する低反射コーティングの領域にチタニア微粒子を入り込ませやすくする観点から、チタニア微粒子の平均粒径は、例えば50 nm以下であり、望ましくは30 nm以下であり、より望ましくは20 nm以下である。また、低反射コーティングを形成するためのコーティング液におけるチタニア微粒子の均一な分散を実現する観点から、チタニア微粒子の平均粒径は、例えば3 nm以上であり、望ましくは5 nm以上である。また、別の様態では、シリカ微粒子の平均粒径は、例えば、チタニア微粒子の平均粒径の2倍以上かつ9倍以下であり、望ましくは7倍以下である。これにより、十分な光触媒活性を保ったまま、膜の耐久性が向上する。その比（シリカ微粒子の平均粒径/チタニア微粒子の平均粒径）が大きすぎる場合、膜において、バインダーがチタニア微粒子間の隙間に毛管力で取り込まれやすいので、シリカ微粒子やガラス板と結合するバインダーが少なくなり、膜の耐久性が低下しがちである。その比が小さい場合、バインダーはチタニア微粒子間と、シリカ微粒子やガラス板との間に適切に分布してそれらを結合し、膜の耐久性が向上する。一方、その比が小さすぎると、膜におけるチタニア微粒子の表面積が小さくなり、光触媒活性が低下しがちである。この観点から、チタニア微粒子の平均粒径は、例えば30～70 nmであり、望ましくは30 nmを超えかつ60 nm以下であり、より望ましくは35～50 nmである。

【0027】

低反射コーティングは、上記の通り、ガラス板の一方の主面の少なくとも一部に形成されている。ガラス板の一方の主面の形態は特に制限されないが、ガラス板の算術平均粗さRaは、例えば、1 nm以下であり、望ましくは0.5 nm以下である。ここで、算術平均粗さRaは、JIS B 0601:1994に準拠する。

【0028】

一方で、ガラス板は、ガラス板の一方の主面に凹凸を有する型板ガラスであってもよく、その凹凸の平均間隔Smは0.3 mm以上2.5 mm以下、さらに0.3 mm以上、特に0.4 mm以上、とりわけ0.45 mm以上であることが望ましく、2.5 mm以下、さらに2.1 mm以下、特に2.0 mm以下、とりわけ1.5 mm以下であることが望ましい。ここで、平均間隔Smは、粗さ曲線が平均線と交差する点から求めた山谷一周期の間隔の平均値を意味する。さらには型板ガラス板の表面凹凸は、上記範囲の平均間隔Smとともに、0.5 μm～10 μm、特に1 μm～8 μmの最大高さRyを有することが望ましい。ここで平均間隔Smと最大高さRyは、JIS B 0601:1994に規定された値である。型板ガラスであるガラス板の表面凹凸は、上記範囲の平均間隔Sm、最大高さRyとともに、0.3 μm～5.0 μm、特に0.4 μm～2.0 μm、さらに0.5 μm～1.2 μmの算術平均粗さRaを有することが望ましい。上述の型板ガラスであれば、表面凹凸により防眩効果が十分に得られるが、他方、これら粗度が大きすぎると、面内で反射色調に色ムラが現れやすい。また、ガラス板の組成は特に制限されないが、ガラス板に着色成分ができるだけ含まれないことが望ましい。例えば、ガラス板において代表的な着色成分である酸化鉄の含有率は、Fe₂O₃に換算して、0.06質量%以下であることが望ましく、0.02質量%以下であることがより望ましい。

【0029】

低反射コーティング付ガラス板は、ガラス板の低反射コーティングが形成されるべき主面とは反対側の主面に形成された透明電極膜をさらに備えていてもよい。この場合、例えば、1層以上の下地層と、フッ素ドーパ酸化スズを主成分とする透明電極層とがこの順に

10

20

30

40

50

、ガラス板の低反射コーティングが形成されるべき主面とは反対側の主面に積層される。

【0030】

低反射コーティングの厚みは、特に制限されないが、例えば、80 nm ~ 500 nmであり、望ましくは100 nm ~ 300 nmであり、より望ましくは100 nm ~ 180 nmである。

【0031】

次に、本発明に係る低反射コーティング付ガラス板の製造方法の一例について説明する。低反射コーティング付ガラス板は、低反射コーティングを形成するためのコーティング液を、ガラス板の一方の主面の少なくとも一部に塗布して、コーティング液の塗膜を乾燥及び硬化させることによって製造することができる。

【0032】

コーティング液は、バインダーの供給源、シリカ微粒子、及びチタニア微粒子を含む液体である。バインダーの供給源は、例えば、所定の溶媒を攪拌しながら、加水分解触媒及びシリコンアルコキシド等の加水分解性シリコン化合物を順次添加することによって調製される。加水分解性シリコン化合物の加水分解は適宜実施されるが、シリカ微粒子が存在する溶液中で加水分解性シリコン化合物の加水分解を実施することが望ましい。なぜなら、シリカ微粒子の表面に存在するシラノール基と、加水分解性シリコン化合物の加水分解により生成されるシラノール基との縮重合反応が促進され、バインダーにおいて、シリカ微粒子の結合力に寄与する、シリカの割合が高まるからである。具体的に、コーティング液は、例えば、シリカ微粒子分散液を攪拌しながら、加水分解触媒及びシリコンアルコキシド等の加水分解性シリコン化合物を順次添加することによって調製される。場合によっては、加水分解性シリコン化合物の加水分解の後にシリカ微粒子を添加してコーティング液を調製してもよい。チタニア微粒子は、コーティング液の調製の任意の段階で添加してよい。コーティング液は、例えば、シリカ微粒子分散液とチタニア微粒子分散液とを混合した混合液を攪拌しながら、加水分解触媒及びシリコンアルコキシド等の加水分解性シリコン化合物を順次添加することによって調製される。低反射コーティングがアルミニウム化合物を含む場合には、例えば、アルミニウム化合物の前駆体である塩化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム又は硝酸アルミニウムがコーティング液に添加される。加水分解触媒としては、酸及び塩基のいずれをも用いることができるが、コーティング液の安定性の観点から、酸、特に無機酸、とりわけ塩酸を用いることが望ましい。また、加水分解触媒としては、水溶液中での電離度が大きい酸を用いることが望ましい。具体的には、酸解離定数 pK_a (酸が多塩基酸である場合には第一酸解離定数を意味する) が 2.5 以下の酸を用いることが望ましい。加水分解触媒として望ましい酸の例としては、(i) 塩酸及び硝酸などの揮発性の無機酸、(ii) トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、及び *p*-トルエンスルホン酸などの有機酸、(iii) マレイン酸、リン酸、及びシュウ酸などの多塩基酸、(iv) 硫酸、並びに(v) スルファミン酸を挙げることができる。酸性の加水分解触媒は、塩基性の加水分解触媒に比べて、シリカ微粒子及びチタニア微粒子を良好に分散させることができる。また、塩酸由来の塩素イオンによって、低反射コーティングにアルミニウム化合物が含まれる場合の効果(塩水噴霧に対する低反射コーティングの高い化学的耐久性)が発揮されやすくなる。

【0033】

コーティング液は溶媒を含み、その溶媒は、例えば、水と混和し、かつ、150 以下の沸点を有する有機溶媒を主成分として含む。溶媒に主成分として含まれる有機溶媒の沸点は、例えば、70 以上である。コーティング液は、望ましくは、水及び前述の主成分たる有機溶媒と混和し、かつ、150 を超える沸点を有する高沸点有機溶媒をさらに含む。高沸点有機溶媒の沸点は、望ましくは、200 以下である。例えば、高沸点有機溶媒としてプロピレングリコール(沸点: 187)、ジアセトンアルコール(沸点 168)、ヘキシレングリコール(沸点 198)、及び3-メトキシブタノール(沸点 161)を使用できる。コーティング液が高沸点溶媒を含む場合、欠陥のない均一な連続膜が容易に得られ、膜の耐久性が向上する。高沸点溶媒は、塗布したコーティング液からな

10

20

30

40

50

る液膜が乾燥する過程において、溶媒の揮発速度を低下させ、また面内での揮発速度を均質化させる作用がある。これにより、液膜中でチタニア微粒子やシリカ微粒子の分散安定性が保たれ、乾燥過程でそれら微粒子の凝集を抑制することができる。また、液膜の局所的な乾燥によるメニスカスの低下を抑制し、液膜のレベリングを促進する。高沸点溶媒の好ましい含有率は、コーティング液において1～20質量%である。

【0034】

ガラス板の主面にコーティング液を塗布する方法は、特に制限されないが、例えば、スピコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、又はスプレーコーティングを用いることができる。量産性及び塗膜外観の均質性の観点から、ロールコーティング又はバーコーティングによってコーティング液をガラス板の主面に塗布することが望ましい。また、量産性の観点からは、スプレーコーティングによってコーティング液をガラス板の主面に塗布してもよい。

【0035】

ガラス板の主面に塗布されたコーティング液の塗膜を乾燥及び硬化させる方法は特に制限されないが、例えば熱風乾燥によってコーティング液の塗膜を乾燥及び硬化させることができる。この場合のガラス板の温度の条件などは特に制限されない。例えば、熱風乾燥によってコーティング液の塗膜を乾燥及び硬化させる場合に、コーティング液が塗布されたガラス板の主面の最高温度が200℃以上かつ350℃以下であり、かつ、ガラス板のその主面の温度が200℃以上である時間が5分以下であることが望ましい。これにより、低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有しつつ高い光触媒活性を発揮しやすい。また、熱風乾燥によってコーティング液の塗膜を乾燥及び硬化させる場合に、コーティング液が塗布されたガラス板の主面の最高温度が120℃以上かつ250℃以下であり、かつ、ガラス板のその主面の温度が120℃以上である時間が3分以下であってもよい。

【実施例】

【0036】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。まず、実施例及び比較例に係る低反射コーティング付ガラス板に対して行った試験方法又は測定方法について説明する。

【0037】

(透過率ゲイン)

分光光度計(島津製作所社製、UV-3100PC)を用いて、各実施例及び各比較例に係る低反射コーティング付ガラス板の透過率スペクトルを測定した。この透過率スペクトルにおいて、波長380nm～850nmの範囲における透過率を平均化して、平均透過率を算出した。透過率スペクトルの測定のための入射光は、各実施例及び各比較例に係る低反射コーティング付ガラス板の低反射コーティングに入射させた。また、各実施例及び各比較例に用いられたガラス板について、低反射コーティングが形成されていない状態で、透過率スペクトルを測定して平均透過率を算出した。各実施例及び各比較例において、往復摩耗試験前の低反射コーティング付ガラス板の平均透過率から低反射コーティングが形成されていないガラス板の平均透過率を差し引いて、透過率ゲインを算出した。結果を表1に示す。

【0038】

(水に対する限界接触角)

各実施例及び各比較例に係る低反射コーティング付ガラス板について、ブラックライトを用いて低反射コーティングに紫外線(主波長:351nm、エネルギー密度:1mW/cm²)を16時間照射した。その後、接触角計(協和界面科学社製、製品名:ドロップマスター300)を用いて低反射コーティング表面における水滴の接触角を測定した。結果を表1に示す。なお、紫外線の照射前に、メタノールを含ませた布帛によって低反射コーティングの表面を拭いた。

【0039】

(光触媒活性)

JIS R 1703-1:2007に準拠して、各実施例の低反射コーティングにオレイン酸を塗布した後に $1.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の強度の紫外線を照射したときに、紫外線の照射開始から低反射コーティングにおける水の接触角が 5° になるまでの時間 t_c を計測した。低反射コーティングにおける水の接触角の測定には、接触角計 (協和界面科学社製、製品名: ドロップマスター 300) を用いた。結果を表 1 に示す。

【0040】

(SEM 観察)

実施例及び比較例に係る低反射コーティング付ガラス板の低反射コーティングを電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) (日立製作所社製、型式: S-4500) によって観察した。低反射コーティングの平均膜厚として、低反射コーティングの 30° 斜め上方からの断面における FE-SEM 写真から、測定点 5 点での低反射コーティングの厚みの平均値を求めた。結果を表 1 に示す。

【0041】

< 実施例 1 >

シリカ微粒子分散液 (扶桑化学工業社製、製品名: クォートロン PL-7、シリカ微粒子の一次粒子の平均粒径: 125 nm 、固形分濃度: $23 \text{ 重量}\%$) 30.1 質量部 、1-メトキシ-2-プロパノール (溶媒) 58.2 質量部 、及び 1 N 塩酸 (加水分解触媒) 1.0 質量部 を攪拌混合し、さらに攪拌しながらテトラエトキシシラン (正珪酸エチル、バインダーにおけるシリカの供給源) (多摩化学工業社製) 10.6 質量部 を添加して 40 に保温しながら 8 時間攪拌してテトラエトキシシランを加水分解させ、実施例 1 に係る原液を得た。原液 47.7 g 、プロピレングリコール (溶媒) 1.0 g 、1-メトキシ-2-プロパノール 47.2 g 、及びチタニア微粒子分散液 (石原産業社製、製品名: 光触媒酸化チタン STS-01、固形分濃度: $30 \text{ 質量}\%$ 、チタニア微粒子の一次粒子の平均粒径: 7 nm 、硝酸酸性の水分散体) 4.1 g を攪拌混合して、実施例 1 に係るコーティング液を得た。コーティング液における固形分の質量を、テトラエトキシシラン (バインダーにおけるシリカ、の供給源) を SiO_2 に換算した質量と、シリカ微粒子分散液の固形分の質量と、チタニア微粒子分散液の固形分の質量と、任意で添加するアルミニウム化合物を Al_2O_3 に換算した質量と、任意で添加するその他の添加物を金属酸化物に換算した質量との和と定義すると、実施例 1 に係るコーティング液全体に対する固形分の濃度は $6.0 \text{ 質量}\%$ であった。なお、実施例 1 に係るコーティング液には、アルミニウム化合物及びその他の添加物は添加されなかった。実施例 1 に係るコーティング液の固形分において、シリカ微粒子が $55.1 \text{ 質量}\%$ 含まれ、チタニア微粒子が $20.5 \text{ 質量}\%$ 含まれ、 SiO_2 に換算したテトラエトキシシランが $24.4 \text{ 質量}\%$ 含まれていた。

【0042】

透明導電膜を有するガラス板を準備した。このガラス板は、通常のソーダライムシリケート組成からなり、オンライン CVD 法を用いて、透明導電層を含む透明導電膜が一方の主面に形成されている、厚み 3.2 mm の日本板硝子社製のガラス板であった。このガラス板は、オンライン CVD 法によって透明導電膜が形成されているので、透明導電膜が被着されているガラス板は、フロート法により形成されたガラス板であった。また、透明導電膜は、フロートバスにおいて熔融スズに触れなかったガラスによって形成されたガラス板の主面 (いわゆる、「トップ面」) に形成されていた。このガラス板を $200 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ に切断し、アルカリ溶液 (レイボルド社製、アルカリ性洗浄液 LBC-1) に浸漬して超音波洗浄機を用いて洗浄し、脱イオン水で水洗した後常温で乾燥させた。このようにして、低反射コーティングを形成するためのガラス板を作製した。このガラス板の透明導電膜が形成されている主面と反対側の主面にロールコータを用いて、塗膜の厚さが $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ になるように、実施例 1 に係るコーティング液を塗布した。次に、このガラス板に塗布したコーティング液をベルト搬送式の熱風乾燥装置を用いて乾燥及び硬化させた。熱風の設定温度を 300°C 、熱風吐出ノズルとガラス板との距離を 5 mm 、搬送速度を 0.5 m/分 に設定し、熱風乾燥装置の内部でガラス板を 2 回往復させて、熱風吐出

ノズルの下を4回通過させた。このとき、コーティング液が塗布されたガラス板が熱風に触れている時間は140秒であり、コーティング液が塗布されたガラス板の主面の最高温度は199であった。その後、ガラス板を室温まで放冷し、実施例1に係る低反射コーティング付ガラス板を得た。このように、実施例1において、フロートバスにおいて熔融スズに触れていたガラスによって形成されたガラス板の主面（いわゆる、「ボトム面」）に低反射コーティングが形成された。

【0043】

<実施例2～8>

実施例2～8に係るコーティング液の固形分における、シリカ微粒子、チタニア微粒子、及び SiO_2 に換算したテトラエトキシシラン（バインダーにおけるシリカ、の供給源）のそれぞれの含有率が、表1に示す通りになるように、各原料の添加量を調整した以外は、実施例1と同様にして、実施例2～8に係るコーティング液を調製した。なお、実施例2～8に係るコーティング液における固形分濃度は、5質量%であった。また、実施例1に係るコーティング液の代わりに実施例2～8に係るコーティング液を用いた以外は、実施例1と同様にして実施例2～8に係る低反射コーティング付ガラス板を作製した。

【0044】

<比較例1～3>

比較例1～3に係るコーティング液の固形分における、シリカ微粒子、チタニア微粒子、及び SiO_2 に換算したテトラエトキシシラン（バインダーにおけるシリカ、の供給源）のそれぞれの含有率が、表1に示す通りになるように、各原料の添加量を調整した以外は、実施例1と同様にして、比較例1～3に係るコーティング液を調製した。なお、比較例1～3に係るコーティング液における固形分濃度は、5質量%であった。また、実施例1に係るコーティング液の代わりに比較例1～3に係るコーティング液を用いた以外は、実施例1と同様にして比較例1～3に係る低反射コーティング付ガラス板を作製した。

【0045】

表1に示す通り、各実施例に係る低反射コーティング付ガラス板における透過率ゲインは2.0%以上であった。これに対し各比較例に係る低反射コーティング付ガラス板における透過率ゲインは2.0%未満であった。このため、各実施例に係る低反射コーティング付ガラス板が高い透過率ゲインを有することが示唆された。

【0046】

表1に示す通り、各実施例の低反射コーティング付ガラス板における低反射コーティングの水に対する限界接触角は 5° 以下（実際には、 3.0° 以下）であった。このため、各実施例の低反射コーティング付ガラス板の低反射コーティングに付着した汚れが洗い流されやすいことが示唆された。

【0047】

表1に示す通り、各実施例の低反射コーティング付ガラス板の光触媒活性を示す時間 t_c は40時間以下（実際には35時間以下）であった。このため、各実施例の低反射コーティング付ガラス板は高い光触媒活性を発揮できることが示唆された。

【0048】

【表 1】

	低反射コーティングにおける 各成分の含有率			低反射 コーティング の平均膜厚 [nm]	C_{TP}/C_{Binder}	透過率 ゲイン [%]	tc [時間]	水に対する 限界接触角 [°]
	シリカ 微粒子 C_{SP} [質量%]	チタニア 微粒子 C_{TP} [質量%]	バインダー における シリカ C_{Binder} [質量%]					
実施例1	55.1	20.5	24.4	180	0.84	2.35	32	1.9
実施例2	50.0	25.6	24.4	160	1.05	2.33	20	1.6
実施例3	46.3	29.4	24.3	130	1.21	2.21	12	1.2
実施例4	40.7	34.9	24.4	130	1.43	2.17	7	0.9
実施例5	35.6	40.0	24.4	130	1.64	2.09	6	1.0
実施例6	40.1	39.4	20.5	130	1.92	2.22	5	0.9
実施例7	40.0	30.0	30.0	140	1.00	2.02	25	2.6
実施例8	59.7	15.9	24.4	150	0.65	2.51	35	3.0
比較例1	30.0	30.0	40.0	140	0.75	1.69	—	3.1
比較例2	20.0	30.0	50.0	130	0.60	0.83	—	3.9
比較例3	30.0	40.0	30.0	130	1.33	1.90	—	2.3

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>B 0 5 D</i>	<i>7/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 5 D</i>	<i>7/24</i> <i>3 0 3 B</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>17/25</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>17/25</i> <i>A</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>5/00</i> <i>Z</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/62</i>	<i>(2018.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>7/62</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>183/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>183/04</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>

(72)発明者 河津 光宏
東京都港区三田三丁目 5 番 2 7 号 日本板硝子株式会社内

審査官 森内 正明

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 0 2 1 3 8 3 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 1 5 8 6 8 3 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 3 2 2 4 8 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 3 7 8 7 3 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 1 5 5 4 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 2 1 4 0 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

<i>B 0 5 D</i>	<i>3 / 0 0</i>	-	<i>3 / 0 2</i>
<i>B 0 5 D</i>	<i>5 / 0 6</i>		
<i>B 0 5 D</i>	<i>7 / 0 0</i>		
<i>C 0 3 C</i>	<i>1 5 / 0 0</i>	-	<i>2 3 / 0 0</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5 / 0 0</i>		
<i>C 0 9 D</i>	<i>7 / 6 2</i>		
<i>C 0 9 D</i>	<i>1 8 3 / 0 0</i>	-	<i>1 8 3 / 1 6</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>2 0 1 / 0 0</i>	-	<i>2 0 1 / 1 0</i>
<i>G 0 2 B</i>	<i>1 / 1 0</i>	-	<i>1 / 1 8</i>