(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3940825号
(P3940825)
(45)発行日　平成19年7月4日(2007.7.4)　(24)登録日　平成19年4月13日(2007.4.13)

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

請求項の数 7　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平9-69844
(22)出願日　平成9年3月24日(1997.3.24)
(65)公開番号　特開平10-265242
(43)公開日　平成10年10月6日(1998.10.6)
審査請求日　平成16年3月19日(2004.3.19)

(73)特許権者　000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門１丁目１３番９号
(74)代理人　100060874
弁理士　岸本　瑛之助
(74)代理人　100024418
弁理士　岸本　守一
(74)代理人　100079038
弁理士　渡邊　彰
(74)代理人　100083149
弁理士　日比　紀彦
(72)発明者　西森　秀樹
堺市海山町６丁２２４番地　昭和アルミニウム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明はっ水皮膜、および透明はっ水皮膜を表面に形成したガラス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

$R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$（但し式中R^1はアルキル基、フェニル基等の疎水基であり、R^2はアルキル基であり、ｎ＝１、２である。）と、溶媒と、水と、酸触媒とよりなる液組成物に、SiO_2粒子を４０ｗｔ％以下混ぜ合わせたものを攪拌することにより得たゾルを基材に塗布して乾燥させることによりゲル膜とし、その後焼成して酸化物膜を形成し、この酸化物膜は、緻密層と、緻密層上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなり、かつ酸化物膜は、膜厚が０．１～１０μｍ、酸化物膜の凹凸層の表面粗さが最大高さR_{max}で０．０２～０．２μｍであり、凹部から最近接の凹部あるいは凸部から最近接の凸部までの間隔が０．０２～０．２μｍとなされており、この酸化物膜上に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤と、アルコールと、水と、酸触媒とよりなる液組成物を攪拌することにより得たゾルを塗布した後乾燥させ、４００℃以下の温度で熱処理してはっ水性が付与されたコーティング層が形成されているとともに、表面硬度が鉛筆硬度で９Ｈ以上となされていることを特徴とする、透明はっ水皮膜。

【請求項２】

酸化物膜の凹凸層の表面に、微細な凹凸に加え、さらに相当直径０．０２～０．２μｍ、深さ０．０２～０．２μｍの孔が形成されている請求項１に記載の透明はっ水皮膜。

【請求項３】

フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤がフルオロアルキルシランである請求項１ま

たは２に記載の透明はっ水皮膜。
【請求項４】
フルオロアルキルシランが、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(Cl)_3$、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(CH_3)(Cl)_2$（但し式中ｎ＝０、１、２、３、４・・７である。）からなる群から選ばれた少なくとも１つの物質である請求項３に記載の透明はっ水皮膜。
【請求項５】
透明基板の表面に形成したさいの光透過率の低下が１０％未満である請求項１～４のうちのいずれか一項に記載の透明はっ水皮膜。
【請求項６】
水に対する接触角が１２０°以上である請求項１～５のうちのいずれか一項に記載の透明はっ水皮膜。
【請求項７】
請求項１～６のうちのいずれか一項に記載の透明はっ水皮膜が表面に形成されていることを特徴とする、透明はっ水皮膜を表面に形成したガラス。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、ガラスの表面にはっ水性を付与するために形成される透明はっ水皮膜、および透明はっ水皮膜を表面に形成したガラスに関する。
【０００２】
【従来の技術と発明が解決しようとする課題】
たとえばガラス板には、視界向上のための水滴付着防止、曇り止め、あるいは凍結防止等を目的としてはっ水性を付与して水との接触角を大きくすることが求められている。しかも、はっ水性が付与された後のガラス板は透明性を有するとともに、その表面が耐候性や耐磨耗性等の耐久性に優れていることも要求される。
【０００３】
従来、ガラス板の表面にはっ水性を付与する方法として、洗浄またはエッチングを施したガラス板の表面に透明はっ水コーティングを施して透明はっ水皮膜を形成する方法と、下地となる酸化物膜を作製した後はっ水処理して透明はっ水皮膜を形成する方法がある。一般に、透明はっ水皮膜のはっ水性と耐久性とを考慮した場合、下地となる酸化物膜を作製する後者の方法のほうが優れている。下地となる酸化物膜は、金属アルコキシドの加水分解およびその後の重縮合により得られるゾルを用いるゾルーゲル法によるコーティング、あるいはプラズマＣＶＤ、スパッタリング、真空蒸着などの気相析出法により形成される。そして、形成された酸化物膜に、フルオロアルキルシランをそのままあるいはアルコール存在下で加水分解、重縮合させた後塗布するか、ハロゲン等をイオン注入する方法等により透明はっ水皮膜が形成される。このような透明はっ水皮膜は、表面硬度が鉛筆硬度で８Ｈ以上であり、透明性にも優れているが、水に対する接触角は通常１１０°前後であり、十分なはっ水性を得られない。
【０００４】
また、凹凸を持った表面にはっ水コーティングを施すか、あるいははっ水性を有する物質を用いて凹凸を持った表面を得ることにより、水に対する接触角が１５０°以上の優れたはっ水性を得る例が多数報告されているが、ガラスへのコーティングに適した、硬さと透明性を有した例はない。
【０００５】
この発明の目的は、上記問題を解決し、透明性に優れているとともに、水との接触角が大きくてはっ水性に優れ、しかも表面硬度が大きくて耐久性に優れた透明はっ水皮膜、および透明はっ水皮膜を表面に形成したガラスを提供することにある。
【０００６】

【課題を解決するための手段】

この発明による透明はっ水皮膜は、$R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$（但し式中R^1はアルキル基、フェニル基等の疎水基であり、R^2はアルキル基であり、ｎ＝１、２である。）と、溶媒と、水と、酸触媒とよりなる液組成物に、SiO_2粒子を４０ｗｔ％以下混ぜ合わせたものを攪拌することにより得たゾルを基材に塗布して乾燥させることによりゲル膜とし、その後焼成して酸化物膜を形成し、この酸化物膜は、緻密層と、緻密層上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなり、かつ酸化物膜は、膜厚が０．１～１０μｍ、酸化物膜の凹凸層の表面粗さが最大高さR_{max}で０．０２～０．２μｍであり、凹部から最近接の凹部あるいは凸部から最近接の凸部までの間隔が０．０２～０．２μｍとなされており、この酸化物膜上に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤と、アルコールと、水と、酸触媒とよりなる液組成物を攪拌することにより得たゾルを塗布した後乾燥させ、４００℃以下の温度で熱処理してはっ水性が付与されたコーティング層が形成されているとともに、表面硬度が鉛筆硬度で９Ｈ以上となされているものである。

【０００７】

上記において、酸化物膜に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤を主成分とするゾルをコーティングすると、酸化物膜の表面が改質され、はっ水性が付与される。

【０００８】

この発明の透明はっ水皮膜によれば、表面硬度が鉛筆硬度で９Ｈ以上となされているので、耐磨耗性等の耐久性に優れている。また、酸化物膜が、緻密層と、緻密層上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなるので、緻密層により液体の侵入が防止され、ガラス板等の透明基材の浸蝕が防止される。また、透明基材がソーダガラスからなる場合には、アルカリの透明はっ水皮膜表面への溶出によるはっ水成分の劣化を防止することができる。さらに、酸化物膜に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤と、アルコールと、水と、酸触媒とよりなる液組成物を攪拌することにより得たゾルを塗布した後乾燥させ、４００℃以下の温度で熱処理してはっ水性が付与されたコーティング層が形成され、酸化物膜の凹凸層の微細な凹凸による形状効果によって、従来のはっ水ガラスより優れたはっ水性が得られ、水に対する接触角が１２０°以上となる。

【０００９】

上記透明はっ水皮膜において、酸化物膜の膜厚が０．１～１０μｍである。

上記透明はっ水皮膜において、酸化物膜の凹凸層の表面粗さが最大高さR_{max}で０．０２～０．２μｍであり、凹部から最近接の凹部あるいは凸部から最近接の凸部までの間隔が０．０２～０．２μｍとなされている。また、酸化物膜の凹凸層の表面に、微細な凹凸に加え、さらに相当直径０．０２～０．２μｍ、深さ０．０２～０．２μｍの孔が形成されていることが好ましい。ここで、相当直径とは、孔の横断面積と等しい面積を有する円の直径を意味する。

【００１０】

上記透明はっ水皮膜において、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤は、たとえばフルオロアルキルシランである。フルオロアルキルシランには、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(Cl)_3$、$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(CH_3)(Cl)_2$（但し式中ｎ＝０、１、２、３、４・・７である。）等がある。

【００１１】

上記透明はっ水皮膜において、透明基板の表面に形成したさいの光透過率の低下が１０％未満であることが好ましい。この程度であれば、透明性は十分である。なお、これは透明基板の表面が鏡面である場合であって、透明基板の表面に微細な疵が存在している場合には、この疵が酸化物膜で埋められるので、光透過率が逆に向上する場合がある。

【００１２】

上記透明はっ水皮膜において、水に対する接触角は１２０°以上である。

【００１３】

この発明による透明はっ水皮膜を製造する方法は、$R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$（但し式中R^1はアルキル基、フェニル基等の疎水基であり、R^2はアルキル基であり、ｎ＝１、２である。）と、溶媒と、水と、酸触媒とよりなる液組成物に、酸化物粒子を混ぜ合わせたものを攪拌することにより得たゾルを基材に塗布して乾燥させることによりゲル膜とし、その後焼成して酸化物膜を形成する工程と、酸化物膜上に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤と、アルコールと、水と、酸触媒とよりなる液組成物を攪拌することにより得たゾルを塗布した後乾燥させ、４００℃以下の温度で熱処理してはっ水性を付与する工程とを含むものである。

【００１４】

上記製造方法において、酸化物膜を形成するための溶媒としては、イソプロパノール、エタノール、メタノール等の低級アルコールが単独もしくは混合して用いられ、またはこれらにブタノールやブタノールより炭素数の多いアルコールを適量添加して用いられる。あるいは、これらにエーテル、ケトン、アミド等の有機溶媒が添加される場合もある。

【００１５】

上記製造方法において、酸化物膜を形成するために主として用いられる酸化物粒子はSiO_2であり、目的に応じて他の金属酸化物を適量添加しても良い。酸化物粒子の粒径は５ｎｍ～０．２μｍであることが好ましい。

【００１６】

上記製造方法において、酸化物膜を形成するさいの$R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$と、溶媒と、水と、酸触媒との混合比は、好ましくはモル比で１：１～２０：１～２０：０．０００１～０．３である。

【００１７】

上記製造方法において、酸化物膜を形成するための原料全体中の酸化物粒子（SiO_2）の量は４０ｗｔ％以下が好ましい。４０ｗｔ％を越えると、酸化物粒子を液組成中に分散できなくなるおそれがある。

【００１８】

上記製造方法において、酸化物膜を形成するさいの焼成は３００～８００℃で３０秒～６０分間加熱することにより行う。

【００１９】

上記製造方法において、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤を主成分とするゾルを塗布するさいのフッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤と、アルコールと、水と、酸触媒との混合比は、好ましくはモル比で１：１～１００：０．１～５０：０．００００１～０．１である。

【００２０】

上記製造方法において、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤を主成分とするゾルを塗布した後、熱処理を４００℃以下で行うのは、４００℃を越える高温で焼成すると、フッ化炭素鎖のＣ－Ｆ結合が熱分解するおそれがあり、このＣ－Ｆ結合の熱分解が水に対する接触角の低下を招くからである。このさい、熱処理は４００℃以下で１時間以下、あるいは１００～２００℃で一定時間保持した後、２００～４００℃で１時間以下の条件で行うのが好ましい。

【００２１】

また、上記製造方法において、各工程におけるゾルの塗布は、ディッピング、スピンコート、スプレーコートなど如何なる方法でも可能である。スピンコートとは、基材表面にゾルを滴下した後、遠心力により塗布する方法である。また、酸化物膜上の余分なフルオロアルキルシランからの生成物は熱処理により除去できるため、塗布は何度行ってもよい。

【００２２】

上記の透明はっ水皮膜の製造方法によれば、２つの工程によって、上述したような特徴

を有するこの発明の透明はっ水皮膜を製造することができる。
【００２３】
【発明の実施の形態】
以下、この発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。
【００２４】
図１はこの発明による透明はっ水皮膜の酸化物膜を示す。
【００２５】
この発明による透明はっ水皮膜は、ゾルーゲル法により形成されかつSiO_2を主成分とする酸化物膜に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤を主成分とするゾルをコーティングすることにより形成されているとともに、表面硬度が鉛筆硬度で９H以上となされているものである。透明はっ水皮膜を透明基板の表面に形成したさいの光透過率の低下は１０％未満である。また、透明はっ水皮膜の水に対する接触角は１２０°以上である。
図１に示すように、酸化物膜（１）は、緻密層（２）と、緻密層（２）上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層（３）とからなる。
【００２６】
酸化物膜（１）の膜厚（Ｔ）は、０．１～１０μmである。また、酸化物膜（１）の凹凸層（３）の表面粗さは最大高さR_{max}で０．０２～０．２μmであり、凹部（４）から最近接の凹部（４）あるいは凸部（５）から最近接の凸部（５）までの間隔（Ｗ）が０．０２～０．２μmとなされている。
【００２７】
図２は酸化物膜の変形例を示す。図２において、酸化物膜（１０）は、図１に示す酸化物膜（１）の場合の凹凸層（３）の表面に、微細な凹凸に加え、さらに相当直径（Ｄ）０．０２～０．２μm、深さ（Ｓ）０．０２～０．２μmの孔（１１）が形成されたものである。
【００２８】
【実施例と比較例】
以下、この発明の具体的実施例を比較例とともに説明する。
【００２９】
実施例１
透明はっ水皮膜の酸化物膜の原料として、メチルトリエトキシシランと、溶媒である２－プロパノールと、水と、塩酸と、２－プロパノールに分散させた粒径０．０１～０．０２μmのSiO_2粒子を原料として用意した。なおSiO_2粒子を分散させている２－プロパノールは溶媒の一部として用いた。メチルトリエトキシシラン、２－プロパノール、水、塩酸のモル比が１：５：４：０．００５、粒子濃度が１０ｗｔ％となるように原料を混合し、メチルトリエトキシシランを加水分解、縮合重合させることによりゾルを得た。ついで、このゾル中にガラス板を浸漬し、２０mm／秒の引き上げ速度で引き上げ、乾燥させた後、５５０℃で５分間焼成し、ガラス板の両面に酸化物膜を形成した。
【００３０】
ガラス板の両面に形成された酸化物膜をＳＥＭにより観察したところ、膜厚は２．７μmであり、緻密層に上に、表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層が一体に形成されていた。凹凸層の表面粗さは最大高さR_{max}で０．０２～０．１５μmであり、凹部から最近接の凹部あるいは凸部から最近接の凸部までの間隔は０．０２～０．１５μmであった。さらに、凹凸層の表面に、相当微細な凹凸に加えて相当直径０．０２～０．１μm、深さ０．０２～０．１μmの孔が5×10^9個／cm^2以上形成されていた。
【００３１】
次に、フルオロアルキルシランとして$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$を用い、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、２－プロパノール、水、塩酸のモル比が１：４０：４：０．００５となるように原料を混合し、攪拌することによりはっ水コーティング用ゾルを得た。ついで、はっ水コーティング用ゾルを酸化物膜

表面に刷毛を用いて塗布し、２００℃で５分間熱処理した後、さらに４００℃で５分間熱処理することによりはっ水処理を施してガラス板の両面に透明はっ水皮膜を形成した。

【００３２】

両面に透明はっ水皮膜が形成されたガラス板の水に対する接触角を測定したところ、１３４°であった。

【００３３】

両面に透明はっ水皮膜が形成された上記ガラス板の透過率を、測定波長域４００～７００ｎｍで測定したところ、９４～９５％であった。なお、用いたガラス板自体の透過率は測定波長域４００～７００ｎｍで９０～９１％である。

【００３４】

また、ガラス板に形成された透明はっ水皮膜の鉛筆硬度は９Ｈであった。

【００３５】

なお、透明はっ水皮膜が形成されたガラス板の透過率がガラス板自体の透過率を上回るのは、用いたガラス板自体の粗面を酸化物膜が埋めるためと考えられる。

【００３６】

実施例２

ガラス板の引き上げ速度が５ｍｍ／秒であること以外は実施例１と同様にしてガラス板の両面に透明はっ水皮膜の酸化物膜を形成した。

【００３７】

ガラス板の両面に形成された酸化物膜をＳＥＭにより観察したところ、膜厚は１．５μｍであり、緻密層上に、表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層が一体に形成されていた。凹凸層の表面粗さは最大高さR_{max}０．０２～０．１μｍであり、凹部から最近接の凹部あるいは凸部から最近接の凸部までの間隔は０．０２～０．１μｍであった。さらに、凹凸層の表面に、微細な凹凸に加えて相当直径０．０２～０．０７μｍ、深さ０．０２～０．０７μｍの孔が５×１０^{9}個／$ｃｍ^{2}$以上形成されていた。

【００３８】

次に、実施例１と同様にしてはっ水処理を施し、ガラス板の両面に透明はっ水皮膜を形成した。

【００３９】

両面に透明はっ水皮膜が形成されたガラス板の水に対する接触角を測定したところ、１２６°であった。

【００４０】

両面に透明はっ水皮膜が形成された上記ガラス板の透過率を、測定波長域４００～７００ｎｍで測定したところ、９３～９５％であった。

【００４１】

また、ガラス板に形成された透明はっ水皮膜の鉛筆硬度は９Ｈであった。

【００４２】

実施例３

ガラス板の引き上げ速度が２ｍｍ／秒であること以外は実施例１と同様にしてガラス板の表面に透明はっ水皮膜の酸化物膜を形成した。

【００４３】

ガラス板の両面に形成された酸化物膜をＳＥＭにより観察したところ、膜厚は０．７μｍであり、緻密層上に、表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層が一体に形成されていた。凹凸層の表面粗さは最大高さR_{max}で０．０２～０．０８μｍであり、凹部から最近接の凹部あるいは凸部から最近接の凸部までの間隔は０．０２～０．０８μｍであった。さらに、凹凸層の表面に、微細な凹凸に加えて相当直径０．０２～０．０５μｍ、深さ０．０２～０．０５μｍの孔が５×１０^{9}個／$ｃｍ^{2}$以上形成されていた。

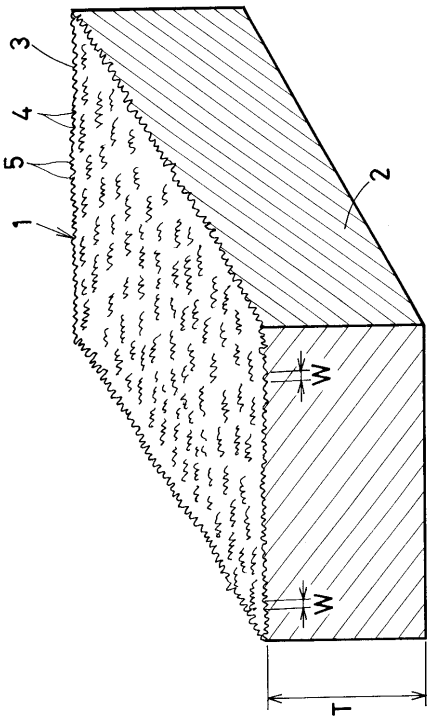
【００４４】

次に、実施例１と同様にしてはっ水処理を施し、ガラス板の両面に透明はっ水皮膜を形成した。

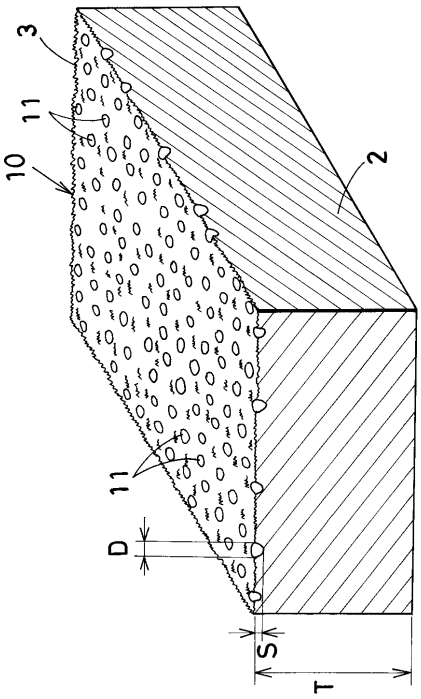
【００４５】
両面に透明はっ水皮膜が形成されたガラス板の水に対する接触角を測定したところ、１２４°であった。
【００４６】
両面に透明はっ水皮膜が形成された上記ガラス板の透過率を、測定波長域４００～７００ｎｍで測定したところ、９２～９５％であった。
【００４７】
また、ガラス板に形成された透明はっ水皮膜の鉛筆硬度は９Ｈであった。
【００４８】
実施例４
焼成条件が５００℃で１０分であること以外は実施例１と同様にしてガラス板の両面に透明はっ水皮膜の酸化物膜を形成した。
【００４９】
ガラス板の両面に形成された酸化物膜をＳＥＭにより観察したところ、膜厚は２．７μｍであり、緻密層上に、表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層が一体に形成されていた。凹凸層の形態は実施例１と同様であった。
【００５０】
次に、熱処理を４００℃で１０分間の条件で１度だけ行うこと以外は実施例１と同様にしてはっ水処理を施し、ガラス板の両面に透明はっ水皮膜を形成した。
【００５１】
両面に透明はっ水皮膜が形成されたガラス板の水に対する接触角を測定したところ、１２８°であった。
【００５２】
両面に透明はっ水皮膜が形成された上記ガラス板の透過率を、測定波長域４００～７００ｎｍで測定したところ、９３～９５％であった。
【００５３】
また、ガラス板に形成された透明はっ水皮膜の鉛筆硬度は９Ｈであった。
【００５４】
比較例
透明はっ水皮膜の酸化物膜の原料として、テトラエトキシシランと、メチルトリエトキシシランと、２－プロパノールと、水と、塩酸を原料として用意した。テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、２－プロパノール、水、塩酸のモル比が０．９：０．１：５：４：０．００５となるように原料を混合し、メチルトリエトキシシランおよびテトラエトキシシランを加水分解、縮合重合させるこにとよりゾルを得た。ついで、このゾル中にガラス板を浸漬し、１ｍｍ／秒の引き上げ速度で引き上げ、乾燥させた後、５００℃で１０分間焼成し、ガラス板の表面に酸化物膜を形成した。
【００５５】
ガラス板の両面に形成された酸化物膜をＳＥＭにより観察したところ膜厚は０．０７μｍであった。酸化物膜表面は平滑で凹凸は存在しなかった。
【００５６】
次に実施例４と同様にしてはっ水処理を施し、ガラス板の両面に透明はっ水皮膜を形成した。
【００５７】
両面に透明はっ水皮膜が形成されたガラス板の水に対する接触角を測定したところ、１０９°であった。
【００５８】
両面に透明はっ水皮膜が形成された上記ガラス板の透過率を、測定波長域４００～７００ｎｍで測定したところ、９３～９５％であった。
【００５９】
また、ガラス板に形成された透明はっ水皮膜の鉛筆硬度は９Ｈであった。

【００６０】
【発明の効果】
この発明の透明はっ水皮膜は、上述のように、$R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$（但し式中R^1はアルキル基、フェニル基等の疎水基であり、R^2はアルキル基であり、ｎ＝１、２である。）と、溶媒と、水と、酸触媒とよりなる液組成物に、SiO_2粒子を４０ｗｔ％以下混ぜ合わせたものを攪拌することにより得たゾルを基材に塗布して乾燥させることによりゲル膜とし、その後焼成して酸化物膜を形成し、この酸化物膜は、緻密層と、緻密層上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなり、かつ酸化物膜は、膜厚が０．１～１０μｍ、酸化物膜の凹凸層の表面粗さが最大高さR_{max}で０．０２～０．２μｍであり、凹部から最近接の凹部あるいは凸部から最近接の凸部までの間隔が０．０２～０．２μｍとなされており、この酸化物膜上に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤と、アルコールと、水と、酸触媒とよりなる液組成物を攪拌することにより得たゾルを塗布した後乾燥させ、４００℃以下の温度で熱処理してはっ水性が付与されたコーティング層が形成されているとともに、表面硬度が鉛筆硬度で９Ｈ以上となされているもので、この発明の透明はっ水皮膜によれば、酸化物膜が、緻密層と、緻密層上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなるので、緻密層により液体の侵入が防止され、ガラス板等の透明基材の浸蝕が防止される。また、この発明の透明はっ水皮膜によれば、表面硬度が鉛筆硬度で９Ｈ以上となされているので、耐磨耗性等の耐久性に優れている。
【００６１】
また、透明基材がソーダガラスからなる場合には、アルカリの透明はっ水皮膜表面への溶出によるはっ水成分の劣化を防止することができる。さらに、酸化物膜に、フッ化炭素鎖を持つシランカップリング剤を主成分とするゾルをコーティングすることにより、酸化物膜の凹凸層の微細な凹凸による形状効果によって、従来のはっ水ガラスより優れたはっ水性が得られ、水に対する接触角が１２０°以上となる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　この発明による透明はっ水皮膜の酸化物膜を示す一部切欠き拡大斜視図である。
【図２】　この発明による透明はっ水皮膜の酸化物膜の変形例を示す一部切欠き拡大斜視図である。
【符号の説明】
（１）：酸化物膜
（２）：緻密層
（３）：凹凸層
（１０）：酸化物膜

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　橋本　明
堺市海山町６丁２２４番地　昭和アルミニウム株式会社内
(72)発明者　多田　清志
堺市海山町６丁２２４番地　昭和アルミニウム株式会社内
(72)発明者　宗宮　和久
堺市海山町６丁２２４番地　昭和アルミニウム株式会社内

審査官　時田　稔

(56)参考文献　特開平０４－２８８３４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１９１３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１００１４１（ＪＰ，Ａ）

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