

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年11月25日 (25.11.2004)

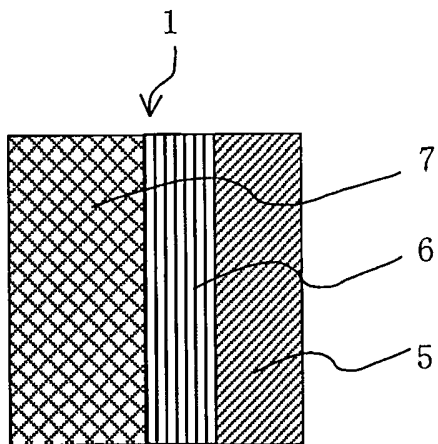
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/100731 A1

- (51) 国際特許分類: A47G 1/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005925
- (22) 国際出願日: 2004年4月23日 (23.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-135907 2003年5月14日 (14.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
村上開明堂 (MURAKAMI CORPORATION) [JP/JP];
〒4228569 静岡県静岡市宮本町1 2番2 5号 Shizuoka
(JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池 英幸
(KIKUCHI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒4268601 静岡県藤枝
市兵太夫7 4 8 株式会社村上開明堂 藤枝事業所
内 Shizuoka (JP). 持塚 多久男 (MOCHIZUKA, Takuo)
[JP/JP]; 〒4268601 静岡県藤枝市兵太夫7 4 8 株式
会社村上開明堂 藤枝事業所内 Shizuoka (JP). 小林 正
樹 (KOBAYASHI, Masaki) [JP/JP]; 〒4268601 静岡県
藤枝市兵太夫7 4 8 株式会社村上開明堂 藤枝事業
所内 Shizuoka (JP).
- (54) Title: ANTI-FOG MIRROR
- (54) 発明の名称: 防曇鏡
- (57) Abstract: An anti-fog mirror in which the reflection color has a neutral color tone (where the a* value and b* value on L*a*b* color model chromaticity diagram exist in the region of achromatic color tone). The anti-fog mirror (1) comprises a composite function layer (7) including a metal reflective film (6), a photocatalytic substance layer (8) and a light transmitting hydrophilic function layer (9) formed sequentially over the surface of a substrate (5) wherein the film thickness of the composite function layer (7) is set such that the a* value and b* value on L*a*b* color model chromaticity diagram fall in the range from 20 to -20.
- (57) 要約: 本発明は、反射色がニュートラルな色調を呈する (L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値で無色の色調の領域にある) 防曇鏡を提供することを課題とする。本発明では、基材5の表面に、この基材5側から金属反射膜6と光触媒性物質層8と光を透過する親水機能層9とを含む複合機能層7を具備した防曇鏡1であって、複合機能層7の膜厚は、L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値がそれぞれ、20から-20になるように設定される防曇鏡1として

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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。



構成する。

WO 2004/100731 A1

明 細 書

防曇鏡

技術分野

本発明は、防曇鏡に係り、特に、反射色がニュートラルな色調を呈する防曇鏡に関する。

背景技術

防曇鏡とはミラー表面に付着する水滴を除去する性質を備えた反射鏡である。従来の防曇鏡は、ミラー表面に撥水処理を施して水の撥水性を高め、付着する水滴を玉状にして除去するもの、あるいは、ミラー表面に親水処理を施して水の濡れ性を高め、付着する水滴を薄い膜状に広げて除去するものに大別される。前記ミラー表面に撥水処理を施した防曇鏡では表面に付着した水が玉状（曲率の小さな半球状）の水滴となり、レンズ効果で水滴に映る後方像が上下反転するため、空、街灯等の明るい像が水滴の下半分に映し出されて見にくさを増長する。

したがって、近時では、ミラー表面に親水処理を施した防曇鏡が主流となっている。このような防曇鏡としては、本出願人が提案した、透明基板部材の表面に、光触媒反応を呈する透明な光触媒反応物質膜と、透明な多孔質状の無機酸化膜とを備えた防曇鏡がある（特開平10-36144号公報参照）。

このような従来の防曇鏡は、図5の部分拡大断面図に示すように、透明ガラス基板の前面に基板側から光触媒性物質たる TiO_2 膜、多孔質状無機酸化膜たる SiO_2 膜が順次成膜され、透明ガラス基板の背面に Cr 、 Al 等の金属反射膜が成膜されて構成されている。

この防曇鏡によれば、多孔質状 SiO_2 膜の表面に付着した水がこの多孔質状 SiO_2 膜の多孔質の開口（図示省略）で毛細管現象を呈して表面の濡れ性が向上するので、親水性が高められ、防曇性機能が得られる。したがって、この防曇鏡を自動車用アウターミラー、バスルーム用鏡、自動車用ウインドウ、窓ガラス等に適用すれば、水滴が玉状に付着しにくくなり視認性が良好なものとなる。

このような防曇鏡は、金属反射膜、例えばCrの上に、光触媒性物質たるTiO₂を成膜すると、このTiO₂の膜厚に依存して反射特性が変化して種々の反射色を呈する。図6(1)、(2)、(3)はそれぞれ、TiO₂の膜厚が異なる防曇鏡が有する分光反射率特性を、これらが呈する色調(青味、黄味、赤味)であるL*a*b*表色系色度図のa*値、b*値とともに示すグラフである。このうち、図6(1)に示すような青味の色調を呈する防曇鏡は防眩性の効果も備えており、自動車用アウターミラーに好適なものである。

また、ガラス基板の上に光触媒性の被膜と親水性の被膜とをこの順に設けて構成することにより、約550nm~580nmの波長領域における光の表面反射率を低減させる効果を発現させるとともに、表面反射光の色彩が白色系となるように光触媒性被膜の膜厚を設定することにより、仮に、表面反射光により形成される像及び表面反射光に干渉された金属反射膜からの反射光により形成される像を目視してもその残像が残りにくくなる効果を具現した防曇鏡が提案されている(特開2000-318581号公報参照)。

一方、近時では、歯科用の口内確認ミラーをはじめとする「医療用ミラー」、あるいは洗面台や化粧台等に備えられる、いわゆる「化粧用ミラー」等の分野で前記防曇鏡のニーズが増大している。前記防曇鏡を「医療用ミラー」や「化粧用ミラー」に適用する際には、各種の物質が呈する色をそのままの色で視認できるように、反射色が無色を呈するように構成することが要望されている。

しかし、前記従来防曇鏡においては、反射色をニュートラルな色調に近づけることができる(反射色が少なく反射色を抑えることができる)、すなわち、L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値を指標として反射色の無色に近い色調を具現する技術や、反射色がニュートラルな色調、すなわち、L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値を指標として反射色の無色の色調を具現する技術、について、なんらの開示も示唆もされていない。

そこで、本発明は、反射色をニュートラルな色調に近づけることができる(L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値で反射色が無色に近い色調の領域にある)防曇鏡を提供することを目的とし、さらには、反射色がニュートラルな色調を呈する(L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値で反射色が無色の色調の

領域にある) 防曇鏡を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、前記した構成を有する防曇鏡で、反射色がL*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値を指標として無色の色調を呈するために必要な条件について種々の検討を行った。

ここで、「反射色が無色」とは、防曇鏡の反射色がL*a*b*表色系(JIS Z 8729)のa*値およびb*値で無色の色調を呈する領域にある、換言すれば、前記防曇鏡の反射光の分光反射率(反射率と反射光の波長との関係)が可視光領域で特段のピークをもたず、反射光が物質の色をそのまま再現することを意味する。

また、「反射色が無色に近い色調を呈する」とは、防曇鏡の反射色がL*a*b*表色系(JIS Z 8729)のa*値およびb*値で無色に近い色調を呈する領域にある、換言すれば、前記防曇鏡の反射光の分光反射率(反射率と反射光の波長との関係)が可視光領域で特段のピークをもたず、反射光が物質の色をほぼ再現することを意味する。

さらに、本発明者らは、前記防曇鏡の反射光の分光反射率に影響を及ぼすパラメータについて調査し、この分光反射率は、前記防曇鏡に備わる親水機能層および光触媒機能層の膜厚、特に、光触媒機能層の膜厚に大きく依存することを明らかにした。さらに、この分光反射率と親水機能層および光触媒機能層の膜厚との関係を究明し、この関係に基づき防曇鏡の反射色を無色にするL*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値(若しくはc*値)が得られるように前記光触媒機能層の膜厚を設定することにより、前記目的を達成できることを見出し本発明を創作するに至った。

すなわち、前記目的を達成するための本発明に係る防曇鏡は、基材の表面に、この基材側から金属反射膜と、光触媒機能及び親水機能を有する複合機能層を具備した防曇鏡であって、前記複合機能層の膜厚は、L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値がそれぞれ、25から-25になるように設定される(構成1)。

また、本発明に係る防曇鏡は、基材の表面に、前記基材側から金属反射膜と、光触媒機能及び親水機能を有する複合機能層とを具備した防曇鏡であって、前記複合機能層の膜厚は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図における下記式（1）で表される彩度 c^* 値が3.5以下となるように設定される（構成2）。

$$\text{彩度}(C^*) = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

上記のように構成すれば、この防曇鏡の表面に水が付着しても、この表面を構成する複合機能層に含まれる親水機能（層）により、水が濡れ広がるので玉状の水滴になりにくく、しかも前記複合機能層に含まれる光触媒性物質（層）の光触媒反応により、親水性の低下が防止され、長期間にわたり防曇性を維持することができる。なおかつニュートラルな色調近い反射光が得られるように、或いはニュートラルな色調の反射光が得られるように、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値（若しくは c^* 値）を設定したので、反射色がニュートラルな色調に近い防曇鏡、ひいては反射色がニュートラルな色調を呈する防曇鏡が具現される。

反射色をよりニュートラルな色調に近づける（反射色を抑える）ためには、前記複合機能層の膜厚は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値がそれぞれ、20から-20、15から-15、10から-10、になるように設定することが好ましい。同様に、前記複合機能層の膜厚は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図における上記式（1）で表される彩度 c^* 値が3.0以下、2.5以下、2.0以下、1.5以下、1.0以下となるように設定することが好ましい。

なお、本発明では、前記複合機能層の膜厚が、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値（若しくは c^* 値）が上記のように設定されることによって、鏡表面の色調は、 $L^*a^*b^*$ 表色系における「明度と彩度の色調図」における「くすんだ色調」（無彩色な色調であって反射色を抑えることができる色調）を呈する態様から、実質的に無色透明と呼べる態様（より好ましい態様）までが含まれる。

なお、前記光触媒反応とは、 TiO_2 等の半導体をそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長で励起すると、半導体内部に電子・正孔対が生成され、この

電子・正孔対が半導体表面に取り出されて、半導体表面に付着した物質に酸化還元反応を生じさせる現象を意味する。光励起された TiO_2 の正孔は非常に強い酸化力を持ち、表面に付着した有機物は光触媒反応によって分解されて除去される。

また、本発明は、前記防曇鏡の複合機能層が、光触媒機能層の上に親水機能層が積層されて構成されることができる（構成3）。

このように構成すれば、前記防曇鏡の表面に設けられた親水機能層に水が付着しても、前記親水機能層により水滴は形成されにくく、かつこの下に設けられた光触媒機能層における光触媒反応により、親水性の低下が防止され、長期間にわたり防曇性を維持することができる防曇鏡が具現される。

ここで、光触媒機能層は光触媒性物質を含む層、または光触媒性物質から実質的になる層である。親水機能層は親水性物質を含む層、または親水性物質から実質的になる層である。

また、本発明は、前記防曇鏡において、金属反射膜と複合機能層（光触媒機能層）との間に、複合機能層（光触媒機能層）より低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層を設けることができる（構成4）。

このように構成すれば、前記反射率調整層の膜厚を適宜調整することにより反射率を補償することができるので、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値（若しくは c^* 値）が「0」に近づいて反射色がさらに無色に近くなり、反射色をよりニュートラルな色調にすることができる。

さらに、本発明は、前記防曇鏡において、親水機能層を SiO_2 を主成分として構成する（実質的に SiO_2 で構成する）ことが好ましく（構成5）、光触媒機能層を TiO_2 を主成分として構成する（実質的に TiO_2 で構成する）ことが好ましい（構成6）。

このように構成すれば、前記した多孔質の開口が光触媒反応物質膜の表面にまで達していなくても（すなわち、光触媒反応物質膜の表面に達する途中で塞がれていても）、光触媒反応を生じさせる光線（ TiO_2 の場合、主に紫外線）は透明な多孔質状無機酸化膜を透過し、また光触媒機能層で生じた電子や正孔は多孔質状無機酸化膜を透過するので、多孔質の開口に入り込んで付着した有機物やN

O_x を光触媒反応によって分解して除去することができる。

そして、本発明は、前記防曇鏡において、金属反射膜を、Cr、Cr-Rh合金、Al、Rh、Ti-Rh合金、及びAgからなる群の中から選ばれた1種または2種以上で構成することができ（構成7）、金属反射膜と複合機能層（光触媒機能層）との間に設けられた前記複合機能層（光触媒機能層）より低い屈折率を有する物質を、Ta₂O₅、ZrO₂、SnO₂、In₂O₃、SiO₂、ZnO、Al₂O₃、ITO、Y₂O₃、MgO、WO₃、ZrO₂、およびTiO₂からなる群の中から選ばれた1種または2種以上で構成することができる（構成8）。

このように構成すれば、本発明で所要の効果を発揮する防曇鏡が具現される。

なお、本発明に係る防曇鏡あつては、後記するように金属反射膜と鏡表面との間の距離を短く設定することができるので、目視における2重像の発生を防止することができる。

さらに、本発明は、前記のように構成される防曇鏡を自動車用アウターミラーに適応させる（構成9）、あるいは、歯科用ミラーに適応させることができる（構成10）。

以上のように構成すれば、反射色がニュートラルな色調を呈し、しかも目視での2重像の発生を防止した自動車用アウターミラーまたは歯科用ミラーを具現することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る第1実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図である。

図2は、本発明に係る第2実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図である。

図3は、本発明に係る第3実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図である。

図4は、本発明に係る第4実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図である。

図5は、従来の防曇素子の構成例を模式的に示した部分拡大断面図である。

図6は、 TiO_2 の膜厚が異なる防曇鏡の分光反射率特性を各防曇鏡が呈する $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値、 b^* 値とともに示すグラフであって、図6(a)、(b)、(c)はそれぞれ、青味、黄味、赤味の色調の a^* 値、 b^* 値に対応するものである。

発明を実施するための最良の形態

図1は本発明に係る第1実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図であり、図2は本発明に係る第2実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図であり、図3は本発明に係る第3実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図であり、図4は本発明に係る第4実施形態の防曇鏡の構成を模式的に示す断面図である。なお、以下の説明で、同一条件を備える部材には同じ番号を付して重複する説明を省略する。

(第1実施形態)

本発明に係る第1実施形態は、構成1に対応するものであって、図1に示すように、基材5と、基材5の表面に設けられた金属反射膜6と、金属反射膜6の上に設けられた光触媒機能及び親水機能を有する複合機能層7とを具備する防曇鏡1として構成される。そして、複合機能層7の膜厚は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値がそれぞれ、25から-25（好ましくは20から-20）となるように設定されている。あるいは複合機能層7の膜厚は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図における上述した式(1)で表される彩度 c^* 値が35以下（好ましくは30以下）となるように設定されている。

(複合機能層)

防曇鏡1は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値がそれぞれ、25から-25（あるいは彩度 c^* 値が35以下）となるように複合機能層7の膜厚が設定されることにより、反射光の分光反射率（反射光の波長と反射率との関係）が可視光領域で特段のピークをもたず、したがって、ミラー表面がニュートラルに近い色彩を呈するように構成されている。その結果、防曇鏡1は、反射色が無色に近くなり、物質の色そのものをほぼ正確に視認することができる。

また、防曇鏡1は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値がそれぞれ、

20から-20（あるいは彩度 c^* 値が30以下）となるように複合機能層7の膜厚が設定されることにより、反射光の分光反射率（反射光の波長と反射率との関係）が可視光領域で特段のピークをもたず、したがって、ミラー表面がニュートラルな色彩を呈するように構成されている。その結果、防曇鏡1は、反射色が実質的に無色となり、物質の色そのものを正確に視認することができる。

また、複合機能層7は、この中に含まれる親水機能層により親水性を呈するので、付着した水滴を薄い膜状に広げて防曇効果を発揮する。また、この表面にワックス等の有機物、バクテリア、あるいは大気中の NO_x 等（以下「有機物等」という）が付着した場合には、太陽光やその他の光線（紫外線等）が複合機能層7に含まれる光触媒性物質に照射されて、光触媒性物質が光励起される。この光励起によって複合機能層7（光触媒機能層）内に電子・正孔対が生成され、これが表面に付着した有機物等と反応し、酸化還元反応が進行して有機物等を分解して除去させる。したがって、親水性の低下が防止され、長期間にわたり防曇性を維持することができる。

本発明では、このような親水機能および光触媒機能の効果とコストとを調和させるために、複合機能層7に含まれる親水性物質を SiO_2 で構成することが好ましく、また、光触媒性物質を TiO_2 で構成することが好ましい。そして、複合機能層7が多孔質状に形成されることにより、親水機能をより高めることができる。さらに、本発明は、この複合機能層7の形態について特に限定するものではなく、例えば、親水機能を備えた光触媒物質の単独、光触媒性物質と親水機能物質との混合物〔光触媒性物質と親水機能物質がランダムに混合された構造や、親水性物質（例えば SiO_2 ）中に光触媒性物質（例えば TiO_2 ）が分散された単一層構造など〕、光触媒性物質と親水機能物質とが交互に積層された多層膜構造、等で構成することができる。

このような複合機能層7の形成には従来公知の成膜法を用いることができる。例えば、スパッタリング法で、前記 TiO_2 のターゲットのみを用いて前記の親水機能を備えた光触媒物質の単独の層を形成する、あるいは、 SiO_2 および TiO_2 のターゲットを用いて前記両者を順次または交互に形成する、あるいは蒸着させることにより前記の多層膜構造を形成して、本発明の効果を奏する複合機

能層 7 を成膜することが可能である。

($L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値の設定方法)

本発明に係る防曇鏡 1 は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値が 2.5 から -2.5 (あるいは彩度 c^* 値が 3.5 以下) となるように、好ましくは a^* 値および b^* 値が 2.0 から -2.0 (あるいは彩度 c^* 値が 3.0 以下) となるように、複合機能層 7 の膜厚が調整されて、色調がニュートラルに近くなって反射色が無色に近くなるように構成され、好ましくは色調がニュートラルとなって反射色が無色を呈するように構成される。複合機能層 7 の膜厚の調整は、この複合機能層 7 が光触媒性機能層と親水機能層の 2 層からなる場合には、両者またはいずれか一方の膜厚を適宜に調整することによって行うことができる。

(金属反射膜)

本発明に係る防曇鏡に含まれる金属反射膜 6 としては、主にコスト面から、Cr、Cr-Rh 合金、Al、Rh、Ti-Rh 合金、及び Ag からなる群の中から選ばれた 1 種または 2 種以上で構成されることが好ましい。他の実施の形態においても同様である。

(基材)

本発明に係る防曇鏡 1 は、基材について特に限定するものではなく、強度や、平滑度、あるいはコスト等の要求特性を適宜調和させるように、従来公知の各種のガラス板、または各種の金属板等の素材の中から選択することができる。本発明に係る自動車用アウターミラーまたは医療用ミラーにあつては、基材として、例えば、従来公知のソーダライムガラスを用いることが可能である。他の実施の形態においても同様である。

(第 2 実施形態)

本発明に係る第 2 実施形態は、構成 3 に対応するものであつて、図 2 に示すように、基材 5 と、基材 5 の表面に設けられた金属反射膜 6 と、金属反射膜 6 の上に設けられた、光触媒機能層 8 と親水機能層 9 とが順次形成されてなる複合機能層 7 とを具備する防曇鏡 2 として構成される。そして、複合機能層 7 の膜厚は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値がそれぞれ 2.5 から -2.5 (あるいは彩度 c^* 値が 3.5 以下) となるように、好ましくは a^* 値および b^* 値がそれ

ぞれ20から-20（あるいは彩度c*値が30以下）となるように、設定されている。

なお、本発明者らは、前記防曇鏡の反射光の分光反射率に影響を及ぼすパラメータについて調査し、この分光反射率は、複合機能層7が光触媒性機能層と親水機能層の2層からなる場合（図2参照）には、特に、光触媒機能層8の膜厚に大きく依存することを明らかにした。したがって、本発明にあっては、後記する実施例のように、予め、所望の前提条件を設定して実験やシミュレーション等を行うことにより、この光触媒機能層の膜厚とL*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値（若しくはc*値）との関係を明らかにし、この関係から防曇鏡の反射色がニュートラルに近い色調となるa*値およびb*値（25から-25）若しくはc*値（35以下）が得られる光触媒機能層8の膜厚を求め、あるいは防曇鏡の反射色がニュートラルな色調となるa*値およびb*値（20から-20）若しくはc*値（30以下）が得られる光触媒機能層8の膜厚を求めて、前記した本発明で必要とされる条件を比較的容易に決定することができる。

防曇鏡2は、L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値が25から-25（あるいは彩度c*値が35以下）となるように、好ましくはa*値およびb*値が20から-20（あるいは彩度c*値が30以下）となるように、光触媒機能層8および親水機能層9の膜厚が設定されることにより、色調がニュートラルに近くなって反射色が無色に近くなる（ミラー表面も無色に近くなる）ように構成され、好ましくは色調がニュートラルとなって反射色が無色を呈する（ミラー表面も無色になる）ように構成されている。その結果、防曇鏡2は、反射色が無色に近くなり、物質の色そのものをほぼ正確に視認することができるようになり、より好ましい結果として、防曇鏡2は、反射色が無色となり、物質の色そのものを正確に視認することができる。

また、防曇鏡2は、親水機能層9により親水性を呈するので、付着した水滴を薄い膜状に広げて防曇効果を発揮するとともに、表面に有機物等が付着しても、太陽光その他の光線（紫外線等）が光触媒機能層8に照射されると、光触媒機能層8で前記したような光触媒反応が進行して有機物等を分解して除去させる。したがって、親水性の低下が防止され、長期間にわたり防曇性を維持することがで

きる。

本発明では、このような効果とコストとを調和させるために、親水機能層 9 を SiO_2 で構成することが好ましく、また、光触媒機能層 8 を TiO_2 で構成することが好ましい。そして、親水機能層 9 が多孔質状に形成されることにより、親水機能をより高めることができる。

本発明では、前記親水機能層が透明な多孔質状無機酸化膜であることが好ましく、さらに好ましくは前記多孔質状無機酸化膜の多孔質の開口は、光触媒反応物質膜の表面にまで達するようにする。この場合、多孔質の形態は光干渉作用に影響のない程度の形状および大きさであることが必要である。このように構成すれば、前記親水機能層の表面の多孔質状により、より高度な親水機能を得ることができる。

なお、本発明にあつては、多孔質の開口が光触媒反応物質膜の表面にまで達していなくても（すなわち、光触媒反応物質膜の表面に達する途中で塞がれていても）、光触媒反応を生じさせる光線（ TiO_2 の場合、主に紫外線）が透明な多孔質状無機酸化膜を透過することにより、光触媒機能層で生じた電子や正孔が多孔質状無機酸化膜を透過するので、多孔質の開口に入り込んで付着した有機物や NO_x を光触媒反応によって分解して除去することができる。

（第 3 実施形態）

本発明に係る第 3 実施形態は、構成 4 に対応するものであつて、図 3 に示すように、基材 5 と、基材 5 の上に設けられた金属反射膜 6 と、金属反射膜 6 の上に設けられた、複合機能層 7（光触媒性物質）より低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層 10 と、この反射率調整層 10 の上に設けられた、光触媒機能と親水機能層の双方の作用を兼ね備えた複合機能層 7（例えば TiO_2 単独からなる複合機能層 7）とを具備した防曇鏡 3 として構成される。そして、複合機能層 7 の膜厚は、 $L^* a^* b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値がそれぞれ 25 から -25（あるいは彩度 c^* 値が 35 以下）となるように、好ましくは a^* 値および b^* 値がそれぞれ 20 から -20（あるいは彩度 c^* 値が 30 以下）となるように、設定されている。

なお、この防曇鏡 3 は、前記第 1 実施形態の防曇鏡 1 の金属反射膜 6 と複合機

能層7との間に、この複合機能層7（複合機能層7に含まれる光触媒性物質）よりも低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層10が付加されたものである。既に説明した、第1実施形態の構成要素と同一番号を有する部分の説明は省略する。

（反射率調整層）

反射率調整層10は、その膜厚を適宜設定することにより反射率を調整してL*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値（若しくはc*値）が「0」に近づいて反射色がさらに無色に近くなり、反射色をよりニュートラルな色調にするために付加されるものである。本発明にあつては、この反射率調整層10が、Ta₂O₅、ZrO₂、SnO₂、In₂O₃、SiO、ZnO、Al₂O₃、ITO、Y₂O₃、MgO、WO₃、ZrO₂、およびTiO₂からなる群の中から選ばれた1種または2種以上で構成することが好ましい。前記反射率の調整は、反射率調整層10の膜厚を適宜設定することにより行われる。表1に、本発明で用いられる各種反射率調整層の屈折率を示す。

表1

各種無機酸化物の屈折率

無機酸化物	屈折率
TiO ₂	2.35
SiO ₂	1.46
Ta ₂ O ₅	2.10
ZrO ₂	2.05
SnO ₂	2.00
In ₂ O ₃	2.00
SiO	1.90
ZnO	2.10
Al ₂ O ₃	1.60
ITO* ¹⁾	2.00
Y ₂ O ₃	1.87
MgO	1.72
WO ₃	1.70
ZrO ₂ +TiO ₂	2.10
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	1.70

* 1) インジウム錫酸化物

(第4実施形態)

本発明に係る第4実施形態は、構成4に対応するものであって、図4に示すように、基材5と、基材5の上に金属反射膜6が設けられた、光触媒機能層8（光触媒性物質）より低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層10と、この反射率調整層10の上に設けられた、光触媒機能層8と親水機能層9とが順次形成されてなる複合機能層7とを具備した防曇鏡4として構成される。そして、複合機能層7の膜厚は、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値がそれぞれ25から-25（あるいは彩度 c^* 値が35以下）となるように、好ましくは a^* 値および b^* 値がそれぞれ20から-20（あるいは彩度 c^* 値が30以下）となるように、設定されている。

なお、この防曇鏡4は、前記第2実施形態の防曇鏡2の金属反射膜6と光触媒機能層8との間に、この光触媒機能層8（光触媒性物質）よりも低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層10が付加されたものであり、前記第2実施形態、第3実施形態で説明した効果を奏するものである。

実施例

以下、本発明を、第1～第4実施例を用いて詳細に説明する。

《実施例1》

実施例1-1～実施例1-4は、図1に示す前記第1実施形態に対応する構成を有するものである。

(実施例1-1)

ガラスからなる基材5（図1参照）の上に、Crからなる金属反射膜6（膜厚100nm）を設け、金属反射膜6の上にTiO₂単独からなる複合機能層7を膜厚50～300nmの範囲で10nm刻みに成膜して作製された防曇鏡1である。表2にTiO₂からなる複合機能層7の膜厚と、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値（以下、単に「 a^* 値および b^* 値」という）、彩度 c^* 値（以下、単に「 c^* 値」という）との関係を示す。

表 2

基材(ガラス)/金属反射膜(Cr;100nm)/TiO₂;50~300nmのa*値、b*値、c*値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
1101	50	11.66	-47.03	48.45
1102	60	-8.82	-38.13	39.14
1103	70	-11.75	-24.50	27.17
1104	80	-9.57	-14.13	17.07
1105	90	-7.89	-5.47	9.60
1106	100	-8.07	5.05	9.52
1107	110	-9.69	21.10	23.22
1108	120	-7.57	37.46	38.22
1109	130	5.45	31.70	32.17
1110	140	26.53	3.16	26.72
1111	150	42.68	-25.31	49.62
1112	160	39.29	-43.04	58.28
1113	170	11.43	-45.60	47.01
1114	180	-21.78	-35.07	41.28
1115	190	-38.79	-17.28	42.46
1116	200	-39.77	2.96	39.88
1117	210	-32.38	20.40	38.27
1118	220	-19.84	27.17	33.64
1119	230	-3.69	19.94	20.28
1120	240	13.12	5.82	14.35
1121	250	27.33	-8.00	28.48
1122	260	35.82	-18.40	40.27
1123	270	35.15	-23.83	42.47
1124	280	22.71	-23.26	32.51
1125	290	0.01	-16.93	16.93
1126	300	-25.03	-7.16	26.03

本発明に係る実施例1-1は、表2に示す通り、a*値およびb*値の両方が25~-25となっているNo. 1104、1105、1106、1119、1120、1124、1125 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、80、90、100、230、240、280、290nm) である。好ましくは、a*値およびb*値の両方が20~-20となっているNo. 1104、1105、1106、1119、1125 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、80、90、100、230、290nm) である。

また、c*値が35以下となっているNo. 1103、1104、1105、1

106、1107、1109、1110、1118、1119、1120、1121、1124、1125、1126 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、70、80、90、100、110、130、140、220、230、240、250、280、290、300 nm) である。好ましくは、c*値が30以下となっているNo. 1103、1104、1105、1106、1107、1110、1119、1120、1121、1125、1126 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、70、80、90、100、110、140、230、240、250、290、300 nm) である。No. 1104、1105、1106、1119、1125 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、80、90、100、230、290 nm) である。

(実施例1-2)

実施例1-2は、ガラスからなる基材1 (図1参照) の上に、Rhからなる金属反射膜6 (膜厚100 nm) を設け、この金属反射膜6の上にTiO₂単独からなる複合機能層7を膜厚50~300 nmの範囲で10 nm刻みに成膜した防曇鏡1である。表3にTiO₂単独の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表 3

基材(ガラス)/金属反射膜(Rh;100nm)/TiO₂;50~300nmのa*値、b*値、c*値

No.	TiO ₂ 膜厚 (nm)	a*	b*	c*
1201	50	7.52	-23.66	24.83
1202	60	-4.79	-19.71	20.28
1203	70	-5.84	-11.38	12.79
1204	80	-4.32	-4.89	6.52
1205	90	-3.51	0.92	3.63
1206	100	-4.12	8.96	9.86
1207	110	-6.22	22.76	23.59
1208	120	-5.43	38.28	38.66
1209	130	5.14	34.63	35.01
1210	140	22.68	10.14	24.84
1211	150	34.55	-13.47	37.08
1212	160	29.65	-26.79	39.96
1213	170	8.30	-28.06	29.26
1214	180	-14.07	-19.83	24.31
1215	190	-24.91	-5.86	25.59
1216	200	-25.71	10.67	27.84
1217	210	-21.26	25.34	33.08
1218	220	-12.71	30.90	33.41
1219	230	-0.48	23.92	23.92
1220	240	12.78	10.87	16.78
1221	250	23.78	-1.33	23.82
1222	260	29.70	-9.82	31.28
1223	270	27.93	-13.43	30.99
1224	280	17.3	-11.59	20.82
1225	290	0.14	-5.04	5.04
1226	300	-17.34	3.89	17.77

本発明に係る実施例1-2は、表3に示す通り、a*値およびb*値の両方が25~-25となっているNo. 1201、1202、1203、1204、1205、1206、1207、1210、1214、1215、1219、1220、1221、1224、1225、1226 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、50、60、70、80、90、100、110、140、180、190、230、240、250、280、290、300nm) である。好ましくはa*値およびb*値の両方が20~-20となっているNo. 1202、1203、1204、1205、1206、1214、1220、1224、1225、122

6 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、60、70、80、90、100、180、240、280、290、300 nm) である。

また、c*値が35以下となっているNo. 1201、1202、1203、1204、1205、1206、1207、1210、1213、1214、1215、1217、1218、1219、1220、1221、1222、1223、1224、1225、1226 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、50、60、70、80、90、100、110、140、170、180、190、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300 nm) である。好ましくはc*値が30以下となっているNo. 1201、1202、1203、1204、1205、1206、1207、1210、1213、1214、1215、1219、1220、1221、1224、1225、1226 (TiO₂膜の膜厚はそれぞれ、50、60、70、80、90、100、110、140、170、180、190、230、240、250、280、290、300 nm) である。

(実施例1-3)

実施例1-3は、ガラスからなる基材5 (図1参照) の上に、Alからなる金属反射膜6 (膜厚100 nm) を設け、この金属反射膜6の上にTiO₂単独からなる複合機能層7を膜厚50~300 nmの範囲で10 nm刻みに成膜した防曇鏡1である。表4にTiO₂の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表 4

基材(ガラス)/金属反射膜(Al;100nm)/TiO₂;50~300nmのa*値、b*値、c*値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
1301	50	0.61	-12.22	12.24
1302	60	-4.74	-10.29	11.33
1303	70	-4.48	-6.27	7.71
1304	80	-3.08	-3.36	4.56
1305	90	-2.24	-1.11	2.50
1306	100	-2.23	1.68	2.79
1307	110	-3.15	6.43	7.16
1308	120	-3.28	11.44	11.90
1309	130	0.68	10.21	10.23
1310	140	7.75	2.09	8.03
1311	150	12.47	-6.45	14.04
1312	160	10.49	-11.08	15.26
1313	170	2.15	-12.65	12.83
1314	180	-6.96	-9.95	12.14
1315	190	-11.73	-4.70	12.64
1316	200	-12.04	1.61	12.15
1317	210	-10.01	7.00	12.21
1318	220	-6.48	9.18	11.24
1319	230	-1.52	7.19	7.35
1320	240	3.89	2.83	4.81
1321	250	8.41	-1.58	8.56
1322	260	10.93	-4.82	11.95
1323	270	10.41	-6.34	12.19
1324	280	6.46	-5.90	8.75
1325	290	-0.02	-3.84	3.84
1326	300	-6.89	-0.92	6.95

本発明に係る実施例1-3は、表4に示す通り、a*値およびb*値の両方が20~-20となっている、またc*値が30以下となっている、No. 1301~1326の全て(TiO₂膜の膜厚が50~300nmの範囲)である。

(実施例1-4)

実施例1-4は、ガラスからなる基材1(図1参照)の上に、Agからなる金属反射膜6(膜厚100nm)を設け、この金属反射膜6の上にTiO₂単独からなる複合機能層7を膜厚50~300nmの範囲で10nm刻みに成膜した防

曇鏡1である。表5にTiO₂の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表5

基材(ガラス)/金属反射膜(Ag;100nm)/TiO₂;50~300nmのa*値、b*値、c*値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
1401	50	-0.57	-1.01	1.16
1402	60	-0.67	-0.44	0.80
1403	70	-0.52	0.09	0.53
1404	80	-0.51	0.66	0.83
1405	90	-0.77	1.66	1.83
1406	100	-1.44	3.60	3.88
1407	110	-1.75	5.43	5.71
1408	120	-0.54	4.85	4.88
1409	130	1.54	2.26	2.73
1410	140	2.80	-0.12	2.80
1411	150	2.45	-1.38	2.81
1412	160	0.78	-1.53	1.72
1413	170	-1.13	-0.72	1.34
1414	180	-2.44	0.91	2.60
1415	190	-2.98	2.89	4.15
1416	200	-2.83	4.40	5.23
1417	210	-2.00	4.68	5.09
1418	220	-0.60	3.68	3.73
1419	230	0.89	2.13	2.31
1420	240	1.98	0.82	2.14
1421	250	2.42	0.13	2.42
1422	260	2.03	0.16	2.04
1423	270	0.90	0.81	1.21
1424	280	-0.61	1.77	1.87
1425	290	-1.98	2.70	3.35
1426	300	-2.72	3.18	4.18

本発明に係る実施例1-4は、表5に示す通り、a*値およびb*値の両方が20~-20となっている、またc*値が30以下となっている、No. 1401~1426の全て(TiO₂膜の膜厚が50~300nmの範囲)である。

《実施例2》

実施例2-1~実施例2-4は、図2に示すような前記第2実施形態と対応す

るものである。基材5の上に金属反射膜6を設け、この金属反射膜6の上にTiO₂からなる光触媒機能層8及びSiO₂からなる親水機能層9が順次積層されて構成されている。

(実施例2-1)

実施例2-1は、ガラスからなる基材1(図2参照)の上に、Crからなる金属反射膜6(膜厚100nm)を設け、この金属反射膜6の上にTiO₂からなる光触媒機能層8及びSiO₂からなる親水機能層9が順次積層し、TiO₂からなる光触媒機能層8を膜厚50~300nmの範囲で10nm刻みに成膜した防曇鏡2である。表6にTiO₂の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表 6

基材(ガラス)/Cr;100nm/TiO₂;50~300nm/SiO₂;20nmのa*値、b*値、c*値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
2101	50	-1.52	-41.98	42.01
2102	60	-10.89	-29.80	31.73
2103	70	-10.27	-18.40	21.07
2104	80	-8.25	-9.48	12.57
2105	90	-7.44	-0.61	7.46
2106	100	-8.35	11.83	14.48
2107	110	-8.75	28.61	29.92
2108	120	-1.94	36.40	36.45
2109	130	15.33	18.05	23.68
2110	140	34.70	-11.31	36.50
2111	150	42.01	-34.64	54.45
2112	160	26.02	-44.81	51.82
2113	170	-6.37	-40.42	40.92
2114	180	-31.37	-26.13	40.83
2115	190	-39.07	-7.23	39.73
2116	200	-35.42	11.76	37.32
2117	210	-25.73	24.58	35.58
2118	220	-11.63	24.38	27.01
2119	230	4.79	13.19	14.03
2120	240	20.31	-1.03	20.34
2121	250	31.79	-13.25	34.44
2122	260	35.96	-21.33	41.81
2123	270	29.56	-23.91	38.02
2124	280	11.75	-20.45	23.59
2125	290	-12.80	-12.17	17.66
2126	300	-33.75	-2.61	33.85

本発明に係る実施例2-1は、表6において、a*値およびb*値の両方が25~-25（好ましくは20~-20）となっている、またc*値が35以下（好ましくは30以下）となっている、試料No.に該当するTiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例2-2)

実施例2-2は、ガラスからなる基材5（図2参照）の上に、Rhからなる金属反射膜6（膜厚100nm）を設け、この金属反射膜6の上にTiO₂からな

る光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO₂ からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層した防曇鏡 2 である。表 7 に TiO₂ の膜厚と、a* 値および b* 値、c* 値との関係を示す。

表 7

基材(ガラス)/Rh;100nm/TiO₂;50~300nm/SiO₂;20nm の a* 値、b* 値、c* 値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
2201	50	-0.37	-21.09	21.09
2202	60	-5.49	-14.28	15.30
2203	70	-4.72	-7.34	8.73
2204	80	-3.56	-1.65	3.92
2205	90	-3.42	4.69	5.80
2206	100	-4.70	14.77	15.50
2207	110	-5.87	29.83	30.40
2208	120	-0.91	38.03	38.04
2209	130	13.38	23.00	26.61
2210	140	28.73	-1.79	28.79
2211	150	32.67	-20.24	38.43
2212	160	19.01	-27.36	33.32
2213	170	-3.76	-23.67	23.97
2214	180	-19.94	-12.66	23.62
2215	190	-24.86	2.36	24.97
2216	200	-22.85	18.03	29.11
2217	210	-16.70	28.78	33.27
2218	220	-6.57	28.15	28.91
2219	230	6.13	17.72	18.75
2220	240	18.26	4.92	18.91
2221	250	26.79	-5.46	27.34
2222	260	29.01	-11.61	31.25
2223	270	22.88	-12.58	26.11
2224	280	8.84	-8.38	12.18
2225	290	-8.79	-0.49	8.80
2226	300	-22.84	7.90	24.17

本発明に係る実施例 2-2 は、表 7 において、a* 値および b* 値の両方が 25 ~ -25 (好ましくは 20 ~ -20) となっている、また c* 値が 35 以下 (好ましくは 30 以下) となっている、試料 No. に該当する TiO₂ 膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例 2 - 3)

実施例 2 - 3 は、ガラスからなる基材 5 (図 2 参照) の上に、Al からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に TiO_2 からなる光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO_2 からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 2 である。表 8 に TiO_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 8

基材(ガラス)/Al;100nm/TiO₂;50~300nm/SiO₂;20nmのa*値、b*値、c*値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
2301	50	-2.78	-11.14	11.48
2302	60	-4.66	-7.79	9.08
2303	70	-3.56	-4.51	5.75
2304	80	-2.49	-2.13	3.28
2305	90	-2.06	0.15	2.07
2306	100	-2.44	3.58	4.33
2307	110	-3.16	8.59	9.15
2308	120	-1.60	11.05	11.17
2309	130	3.98	6.26	7.42
2310	140	10.09	-2.25	10.34
2311	150	11.58	-9.08	14.72
2312	160	6.25	-12.11	13.63
2313	170	-2.72	-11.20	11.53
2314	180	-9.51	-7.29	11.98
2315	190	-11.67	-1.61	11.78
2316	200	-10.67	4.21	11.47
2317	210	-8.04	8.12	11.43
2318	220	-3.95	8.25	9.15
2319	230	1.16	5.02	5.15
2320	240	6.07	0.62	6.10
2321	250	9.59	-3.19	10.11
2322	260	10.63	-5.60	12.01
2323	270	8.43	-6.17	10.45
2324	280	3.20	-4.94	5.89
2325	290	-3.51	-2.44	4.27
2326	300	-9.28	0.34	9.29

本発明に係る実施例 2-3 は、表 8 において、a* 値および b* 値の両方が 2.5 ~ -2.5 (好ましくは 2.0 ~ -2.0) となっている、また c* 値が 3.5 以下 (好ましくは 3.0 以下) となっている、No. 2301 ~ 2326 の全て (TiO₂ 膜の膜厚が 50 ~ 300 nm の範囲) である。

(実施例 2-4)

実施例 2-4 は、ガラスからなる基材 5 (図 2 参照) の上に、Ag からなる金

属反射膜6（膜厚100nm）を設け、この金属反射膜6の上にTiO₂からなる光触媒機能層8を膜厚50～300nmの範囲で10nm刻みに成膜し、この上にSiO₂からなる親水機能層9（膜厚20nm）を積層させた防曇鏡2である。表9にTiO₂の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表9

基材(ガラス)/Ag;100nm/TiO₂;50~300nm/SiO₂;20nmのa*値、b*値、c*値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
2401	50	-0.66	0.60	0.89
2402	60	-0.57	-0.08	0.58
2403	70	-0.49	0.41	0.64
2404	80	-0.58	1.10	1.24
2405	90	-1.00	2.43	2.63
2406	100	-1.57	4.40	4.67
2407	110	-1.23	5.20	5.34
2408	120	0.45	3.56	3.59
2409	130	2.16	1.05	2.40
2410	140	2.61	-0.72	2.71
2411	150	1.57	-1.41	2.11
2412	160	-0.23	-1.10	1.12
2413	170	-1.78	0.06	1.78
2414	180	-2.64	1.83	3.21
2415	190	-2.82	3.58	4.56
2416	200	-2.37	4.52	5.10
2417	210	-1.30	4.18	4.38
2418	220	0.13	2.91	2.91
2419	230	1.41	1.48	2.04
2420	240	2.17	0.49	2.22
2421	250	2.21	0.14	2.21
2422	260	1.47	0.46	1.54
2423	270	0.15	1.26	1.27
2424	280	-1.30	2.20	2.56
2425	290	-2.36	2.93	3.76
2426	300	-2.65	3.13	4.10

本発明に係る実施例2-4は、表9において、a*値およびb*値の両方が2.5～-2.5（好ましくは2.0～-2.0）となっている、またc*値が3.5以下（好ましくは3.0以下）となっている、No. 2401～2426の全て（TiO₂膜

の膜厚が50～300nmの範囲)である。

《実施例3》

実施例3-1～実施例3-11は、それぞれ図4に示す前記第4実施形態の防曇鏡4に対応するものである。

(実施例3-1)

実施例3-1は、ガラスからなる基材5(図4参照)の上に、Crからなる金属反射膜6(膜厚100nm)を設け、この金属反射膜6の上に Ta_2O_5 からなる反射率調整層10(膜厚30nm)を設け、この反射率調整層10の上に TiO_2 からなる光触媒機能層8を膜厚50～300nmの範囲で10nm刻みに成膜し、この上に SiO_2 からなる親水機能層9(膜厚20nm)を積層させた防曇鏡4である。表10に TiO_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 10

基材(ガラス)/Cr;100nm/Ta₂O₅;30nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値,b*値,c*値

No.	TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
3101	50	-7.64	-11.70	13.97
3102	60	-6.22	-4.77	7.84
3103	70	-6.32	4.01	7.48
3104	80	-7.50	17.63	19.16
3105	90	-4.76	30.22	30.59
3106	100	8.44	22.04	23.60
3107	110	27.66	-4.55	28.03
3108	120	38.44	-29.37	48.38
3109	130	28.40	-42.59	51.19
3110	140	-0.32	-41.62	41.62
3111	150	-25.43	-30.40	39.63
3112	160	-34.60	-14.11	37.37
3113	170	-32.93	3.63	33.13
3114	180	-25.95	18.20	31.70
3115	190	-14.68	22.71	27.04
3116	200	0.07	15.00	15.00
3117	210	15.37	1.61	15.45
3118	220	27.79	-11.20	29.66
3119	230	34.00	-20.63	39.77
3120	240	30.57	-25.07	39.54
3121	250	15.86	-23.55	28.39
3122	260	-6.86	-16.71	18.06
3123	270	28.63	-7.19	29.52
3124	280	-39.23	0.52	39.23
3125	290	-35.50	3.12	35.64
3126	300	-22.72	1.22	22.75

本発明に係る実施例3-1は、表10において、a*値およびb*値の両方が25~-25（好ましくは20~-20）となっている、またc*値が35以下（好ましくは30以下）となっている、試料No. に該当するTiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例3-2)

実施例3-2は、ガラスからなる基材5（図4参照）の上に、Crからなる金属反射膜6（膜厚100nm）を設け、この金属反射膜6の上にTa₂O₅からな

る反射率調整層10（膜厚40nm）を設け、TiO₂からなる光触媒機能層8を膜厚50～300nmの範囲で10nm刻みに成膜し、この上にSiO₂からなる親水機能層9（膜厚20nm）を積層させた防曇鏡4である。表11にTiO₂の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表11

基材(ガラス)/Cr;100nm/Ta₂O₅;40nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値,b*値,c*値

No.	TiO ₂ 膜厚 (nm)	a*	b*	c*
3201	50	-6.04	-5.65	8.27
3202	60	-5.85	2.13	6.23
3203	70	-7.04	14.43	16.06
3204	80	-5.86	28.59	29.18
3205	90	5.02	25.84	26.32
3206	100	23.95	0.93	23.97
3207	110	37.23	-25.35	45.04
3208	120	30.52	-40.82	50.97
3209	130	3.55	-41.86	42.01
3210	140	-22.62	-31.94	39.14
3211	150	-33.23	-16.49	37.10
3212	160	-32.54	0.96	32.55
3213	170	-26.95	16.45	31.27
3214	180	-16.55	23.38	28.64
3215	190	-2.58	17.60	17.79
3216	200	12.73	4.51	13.51
3217	210	25.81	-8.85	27.29
3218	220	33.22	-19.13	38.33
3219	230	31.45	-24.59	39.92
3220	240	18.35	-24.07	30.27
3221	250	-3.62	-17.89	18.25
3222	260	-26.10	-8.39	27.42
3223	270	-38.66	0.18	38.66
3224	280	-36.75	3.87	36.95
3225	290	-24.79	2.55	24.92
3226	300	-9.82	-1.25	9.90

本発明に係る実施例3-2は、表11において、a*値およびb*値の両方が25～-25（好ましくは20～-20）となっている、またc*値が35以下（好ましくは30以下）となっている、試料No. に該当するTiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例 3 - 3)

実施例 3 - 3 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に Ta_2O_5 からなる反射率調整層 10 (膜厚 50 nm) を設け、 TiO_2 からなる光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO_2 からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 4 である。表 1 2 に TiO_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 1 2

基材(ガラス)/Cr;100nm/ Ta_2O_5 ;50nm/ TiO_2 ;50-300nm/ SiO_2 ;20nmの a^* 値, b^* 値, c^* 値

No.	TiO_2 膜厚(nm)	a^*	b^*	c^*
3301	50	-5.63	1.07	5.73
3302	60	-6.73	12.35	14.06
3303	70	-6.67	27.39	28.19
3304	80	1.92	29.88	29.94
3305	90	20.20	7.38	21.51
3306	100	35.73	-20.50	41.19
3307	110	32.91	-38.58	50.71
3308	120	8.05	-41.94	42.71
3309	130	-19.54	-33.32	38.63
3310	140	-32.16	-18.51	37.11
3311	150	-32.56	-1.17	32.58
3312	160	-27.47	15.18	31.39
3313	170	-18.47	24.42	30.62
3314	180	-5.28	20.80	21.46
3315	190	10.04	8.11	12.91
3316	200	23.82	-5.89	24.54
3317	210	32.48	-17.09	36.70
3318	220	32.42	-23.60	40.10
3319	230	21.03	-24.11	31.99
3320	240	-0.12	-18.63	18.63
3321	250	-23.35	-9.20	25.10
3322	260	-38.01	0.15	38.01
3323	270	-38.16	5.01	38.49
3324	280	-27.15	4.35	27.50
3325	290	-12.14	0.57	12.15
3326	300	1.77	3.56	3.98

本発明に係る実施例 3-3 は、表 12 において、 a^* 値および b^* 値の両方が $25 \sim -25$ (好ましくは $20 \sim -20$) となっている、また c^* 値が 35 以下 (好ましくは 30 以下) となっている、試料 No. に該当する TiO_2 膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例 3-4)

実施例 3-4 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に ZrO_2 からなる反射率調整層 10 (膜厚 30 nm) を設け、 TiO_2 からなる光触媒機能層 8 を膜厚 $50 \sim 300\text{ nm}$ の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO_2 からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 4 である。表 13 に TiO_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 1 3

基材(ガラス)/Cr;100nm/ZrO₂;30nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値, b*値, c*値

No.	TiO ₂ 膜厚 (nm)	a*	b*	c*
3401	50	-7.56	-11.87	14.07
3402	60	-6.02	-5.25	7.99
3403	70	-5.95	2.84	6.59
3404	80	-7.16	15.57	17.14
3405	90	-5.30	28.67	29.16
3406	100	6.56	23.05	23.97
3407	110	25.54	-2.03	25.62
3408	120	37.08	-26.76	45.73
3409	130	28.95	-40.76	49.99
3410	140	1.90	-40.97	41.01
3411	150	-23.34	-30.97	38.64
3412	160	-33.28	-15.28	36.62
3413	170	-32.33	2.01	32.29
3414	180	-25.87	16.75	30.82
3415	190	-15.35	22.21	27.00
3416	200	-1.25	15.56	15.61
3417	210	13.70	2.74	13.97
3418	220	26.13	-9.90	27.94
3419	230	32.81	-19.46	38.15
3420	240	30.38	-24.28	38.89
3421	250	16.96	-23.32	28.84
3422	260	-4.71	-17.01	17.65
3423	270	-26.33	-7.79	27.46
3424	280	-37.81	0.03	37.81
3425	290	-35.28	3.00	35.41
3426	300	-23.35	1.45	23.39

本発明に係る実施例 3-4 は、表 1 3 において、a*値およびb*値の両方が25~-25（好ましくは20~-20）となっている、またc*値が35以下（好ましくは30以下）となっている、試料No. に該当するTiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例 3-5)

実施例 3-5 は、ガラスからなる基材 5（図 4 参照）の上に、Cr からなる金属反射膜 6（膜厚 100 nm）を設け、この金属反射膜 6 の上に ZrO₂ からな

る反射率調整層10（膜厚40nm）を設け、TiO₂からなる光触媒機能層8を膜厚50～300nmの範囲で10nm刻みに成膜し、この上にSiO₂からなる親水機能層9（膜厚20nm）を積層させた防曇鏡4である。表14にTiO₂の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表14

基材(ガラス)/Cr;100nm/ZrO₂;40nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値,b*値,c*値

TiO ₂ 膜厚 (nm)	a*	b*	c*
50	-5.87	-6.23	8.56
60	-5.43	0.76	5.48
70	-6.51	11.79	13.47
80	-6.32	26.09	26.84
90	2.52	26.96	27.08
100	20.37	4.85	20.94
110	34.76	-21.21	40.72
120	31.27	-37.89	49.13
130	7.12	-40.82	41.44
140	-19.28	-32.49	37.78
150	-31.35	-18.17	36.23
160	-31.65	-1.37	31.68
170	-26.54	14.27	30.13
180	-17.52	22.51	28.52
190	-4.52	18.44	18.99
200	10.25	6.32	12.04
210	23.34	-6.78	24.30
220	31.42	-17.23	35.83
230	31.11	-23.36	38.90
240	19.98	-23.58	30.91
250	-0.34	-18.23	18.23
260	-22.49	-9.25	24.32
270	-36.36	-0.59	36.36
280	-36.38	3.66	36.56
290	-25.81	2.91	25.97
300	-11.44	-0.59	11.46

本発明に係る実施例3-5は、表14において、a*値およびb*値の両方が25～-25（好ましくは20～-20）となっている、またc*値が35以下（好ましくは30以下）となっている、試料No. に該当するTiO₂膜の膜厚を有

する各試料である。

(実施例 3-6)

実施例 3-6 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に ZrO_2 からなる反射率調整層 10 (膜厚 50 nm) を設け、 TiO_2 からなる光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO_2 からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 4 である。表 15 に TiO_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 15

基材(ガラス)/Cr;100nm/ ZrO_2 ;50nm/ TiO_2 ;50-300nm/ SiO_2 ;20nmの a^* 値, b^* 値, c^* 値

TiO_2 膜厚(nm)	a^*	b^*	c^*
50	-5.22	-0.45	5.24
60	-6.05	9.26	11.06
70	-6.91	23.82	24.80
80	-0.95	30.63	30.64
90	15.43	12.78	20.04
100	32.06	-14.50	35.19
110	33.54	-34.23	47.92
120	13.07	-40.33	42.39
130	-14.53	-34.04	37.01
140	-29.52	-20.75	36.08
150	-31.51	-4.31	31.80
160	-27.50	12.15	30.06
170	-19.75	23.02	30.33
180	-7.84	21.86	23.22
190	6.71	10.69	12.62
200	20.47	-2.93	20.68
210	29.99	-14.37	33.26
220	31.84	-21.63	38.49
230	23.12	-23.29	32.82
240	4.35	-18.99	19.48
250	-18.24	-10.36	20.98
260	-34.59	-0.98	34.60
270	-37.51	4.63	37.79
280	-28.58	4.82	28.98
290	-14.48	1.52	14.56
300	-0.69	-2.55	2.64

本発明に係る実施例 3-6 は、表 15 において、 a^* 値および b^* 値の両方が $25 \sim -25$ (好ましくは $20 \sim -20$) となっている、また c^* 値が 35 以下 (好ましくは 30 以下) となっている、試料 No. に該当する TiO_2 膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例 3-7)

実施例 3-7 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に ITO (インジウム錫酸化物) からなる反射率調整層 10 (膜厚 40 nm) を設け、 TiO_2 からなる光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO_2 からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 4 である。表 16 に TiO_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 1 6

基材(ガラス)/Cr;100nm/ITO;40nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値,b*値,c*値

TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
50	-6.53	-4.62	8.00
60	-6.41	3.30	7.21
70	-7.78	15.67	17.50
80	-7.38	30.86	31.73
90	1.96	31.19	31.25
100	20.19	7.67	21.60
110	35.10	-19.49	40.15
120	32.02	-36.88	48.84
130	7.51	-40.00	40.70
140	-20.02	-31.24	37.10
150	-33.02	-16.06	36.72
160	-33.52	1.62	33.56
170	-28.06	17.82	33.24
180	-18.54	26.02	31.95
190	-5.12	21.35	21.96
200	9.96	8.57	13.14
210	23.27	-4.97	23.79
220	31.49	-15.55	35.12
230	31.51	-21.46	37.83
240	19.78	-21.50	29.21
250	-0.95	-15.84	15.87
260	-23.56	-6.61	24.47
270	-37.66	2.11	37.72
280	-37.61	6.19	38.12
290	-26.81	5.16	27.30
300	-12.22	1.48	12.31

本発明に係る実施例 3-7 は、表 1 6 において、a*値およびb*値の両方が 25~-25 (好ましくは 20~-20) となっている、またc*値が 35 以下 (好ましくは 30 以下) となっている、試料 No. に該当する TiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例 3-8)

実施例 3-8 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に ITO (インジ

ウム錫酸化物) からなる反射率調整層 10 (膜厚 50 nm) を設け、TiO₂ からなる光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO₂ からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 4 である。表 17 に TiO₂ の膜厚と、a* 値および b* 値、c* 値との関係を示す。

表 17

基材(ガラス)/Cr;100nm/ITO;50nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値,b*値,c*値

TiO ₂ 膜厚 (nm)	a*	b*	c*
50	-6.34	2.50	6.82
60	7.60	13.91	15.85
70	-8.29	29.88	31.01
80	-1.63	36.38	36.42
90	15.30	16.73	22.67
100	32.57	-12.12	34.75
110	34.72	-32.94	47.86
120	14.00	-39.46	41.87
130	-15.06	-32.75	36.05
140	-31.49	-18.40	36.47
150	-33.95	-0.74	33.96
160	-29.56	16.57	33.89
170	-21.14	27.60	34.77
180	-8.63	25.81	27.21
190	6.34	13.74	15.13
200	20.46	-0.52	20.47
210	30.23	-12.25	32.62
220	32.12	-19.46	37.56
230	23.16	-20.82	31.14
240	3.86	-16.14	16.60
250	-19.40	-7.13	20.67
260	-36.21	2.42	36.29
270	-39.15	7.91	39.94
280	-29.95	7.78	30.94
290	-15.52	4.21	16.08
300	-1.48	0.07	1.48

本発明に係る実施例 3-8 は、表 17 において、a* 値および b* 値の両方が 25 ~ -25 (好ましくは 20 ~ -20) となっている、また c* 値が 35 以下 (好ましくは 30 以下) となっている、試料 No. に該当する TiO₂ 膜の膜厚を有

する各試料である。

(実施例 3-9)

実施例 3-9 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に ITO (インジウム錫酸化物) からなる反射率調整層 10 (膜厚 200 nm) を設け、TiO₂ からなる光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO₂ からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 4 である。表 18 に TiO₂ の膜厚と、a* 値および b* 値、c* 値との関係を示す。

表 18

基材(ガラス)/Cr;100nm/ITO;200nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値,b*値,c*値

TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
50	-7.01	37.50	38.15
60	8.18	23.37	24.76
70	23.11	7.00	24.15
80	34.07	-6.61	34.71
90	36.19	-14.88	39.13
100	24.99	-16.10	29.73
110	1.12	-10.11	10.17
120	-26.07	0.78	26.08
130	-42.75	11.90	44.38
140	-42.46	18.25	46.22
150	-30.25	18.23	35.32
160	-14.25	14.29	20.18
170	0.54	9.63	9.65
180	12.22	6.00	13.61
190	20.05	3.79	20.41
200	23.20	2.99	23.39
210	20.83	3.60	21.14
220	13.00	4.99	13.92
230	1.37	6.04	6.19
240	-10.83	6.01	12.39
250	-19.98	5.28	20.67
260	-23.67	4.69	24.13
270	-21.55	4.76	22.07
280	-15.06	5.55	16.05
290	-6.56	6.88	9.51
300	1.63	8.43	8.59

本発明に係る実施例3-9は、表18において、a*値およびb*値の両方が25~-25（好ましくは20~-20）となっている、またc*値が35以下（好ましくは30以下）となっている、試料No. に該当するTiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

（実施例3-10）

実施例3-10は、ガラスからなる基材5（図4参照）の上に、Crからなる金属反射膜6（膜厚100nm）を設け、この金属反射膜6の上にY₂O₃からなる反射率調整層10（膜厚30nm）を設け、TiO₂からなる光触媒機能層8を膜厚50~300nmの範囲で10nm刻みに成膜し、この上にSiO₂から

なる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 4 である。表 19 に T_i O_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 1 9

基材(ガラス)/Cr;100nm/Y₂O₃;30nm/TiO₂;50-300nm/SiO₂;20nmのa*値,b*値,c*値

TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
50	-7.89	-12.40	14.44
60	-5.62	-6.58	8.65
70	-5.03	0.31	5.07
80	-5.98	9.42	11.16
90	-5.96	22.05	22.84
100	1.91	23.14	23.22
110	18.31	3.78	18.70
120	31.79	-19.92	37.52
130	28.93	-35.55	45.83
140	6.89	-38.75	39.36
150	-17.83	-31.44	36.14
160	-29.40	-18.38	34.67
170	-29.67	-3.00	29.82
180	-24.85	11.29	27.29
190	-16.58	19.05	25.25
200	-4.68	15.89	16.56
210	8.97	5.24	10.39
220	21.18	-6.67	22.21
230	28.90	16.36	33.21
240	28.94	-22.15	36.44
250	19.04	-22.81	29.71
260	0.56	-18.30	18.31
270	-19.95	-10.33	22.47
280	-33.30	-2.40	33.39
290	-34.08	1.80	34.13
300	-24.78	1.53	24.83

本発明に係る実施例 3-10 は、表 1 9 において、a* 値および b* 値の両方が 25 ~ -25 (好ましくは 20 ~ -20) となっている、また c* 値が 35 以下 (好ましくは 30 以下) となっている、試料 No. に該当する TiO₂ 膜の膜厚を有する各試料である。

(実施例 3-11)

実施例 3-11 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に Y₂O₃ からなる反射率調整層 10 (膜厚 40 nm) を設け、TiO₂ からなる光触媒機能層 8

を膜厚50～300nmの範囲で10nm刻みに成膜し、この上にSiO₂からなる親水機能層9（膜厚20nm）を積層させた防曇鏡4である。表20にTiO₂の膜厚と、a*値およびb*値、c*値との関係を示す。

表20

基材(ガラス)/Cr:100nm/Y₂O₃:40nm/TiO₂:50-300nm/SiO₂:20nmのa*値,b*値,c*値

TiO ₂ 膜厚(nm)	a*	b*	c*
50	-5.53	-7.73	9.50
60	-4.56	-2.59	5.24
70	-4.92	4.68	6.79
80	-6.01	16.23	17.31
90	-2.49	24.22	24.35
100	10.69	12.61	16.53
110	26.20	-10.63	28.27
120	29.96	-29.34	41.93
130	14.19	-36.75	39.39
140	-10.52	32.81	34.46
150	-25.53	-21.98	33.69
160	-28.11	-8.02	29.23
170	-24.85	6.37	25.65
180	-18.65	16.94	25.19
190	-8.93	18.09	20.17
200	3.63	9.83	10.48
210	16.12	-1.82	16.22
220	25.41	-12.30	28.23
230	28.37	-19.52	34.44
240	22.27	-22.12	31.39
250	6.94	-19.46	20.66
260	-12.90	-12.64	18.06
270	-28.83	-4.37	29.16
280	-33.75	1.46	33.78
290	-27.53	2.76	27.67
300	-15.48	0.58	15.49

本発明に係る実施例3-11は、表20において、a*値およびb*値の両方が25～-25（好ましくは20～-20）となっている、またc*値が35以下（好ましくは30以下）となっている、試料No. に該当するTiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

（実施例3-12）

実施例 3-12 は、ガラスからなる基材 5 (図 4 参照) の上に、Cr からなる金属反射膜 6 (膜厚 100 nm) を設け、この金属反射膜 6 の上に Y_2O_3 からなる反射率調整層 10 (膜厚 50 nm) を設け、 TiO_2 からなる光触媒機能層 8 を膜厚 50 ~ 300 nm の範囲で 10 nm 刻みに成膜し、この上に SiO_2 からなる親水機能層 9 (膜厚 20 nm) を積層させた防曇鏡 3B である。表 21 に TiO_2 の膜厚と、 a^* 値および b^* 値、 c^* 値との関係を示す。

表 21

基材(ガラス)/Cr;100nm/ Y_2O_3 ;50nm/ TiO_2 ;50-300nm/ SiO_2 ;20nmの a^* 値, b^* 値, c^* 値

TiO_2 膜厚 (nm)	a^*	b^*	c^*
50	-4.41	-3.99	5.95
60	-4.26	1.67	4.58
70	-5.41	11.15	12.39
80	-5.06	22.74	23.30
90	3.69	20.73	21.06
100	19.45	0.26	19.45
110	29.22	-21.33	36.18
120	21.18	-33.43	39.57
130	-1.66	-33.56	33.60
140	-20.70	-25.14	32.57
150	-26.67	-12.57	29.48
160	-25.02	1.60	25.07
170	-20.42	14.18	24.86
180	-12.81	19.72	23.52
190	-1.68	14.84	14.93
200	10.84	3.88	11.51
210	21.49	-7.36	22.72
220	27.18	-16.00	31.54
230	24.89	-20.52	32.26
240	13.16	-19.89	23.85
250	-5.28	-14.47	15.40
260	-23.18	-6.36	24.04
270	-32.44	0.89	32.45
280	-30.05	4.03	30.32
290	-19.76	2.93	19.98
300	-7.22	0.36	7.23

本発明に係る実施例 3-12 は、表 21 において、 a^* 値および b^* 値の両方が 25 ~ -25 (好ましくは 20 ~ -20) となっている、また c^* 値が 35 以下

(好ましくは30以下)となっている、試料No. に該当するTiO₂膜の膜厚を有する各試料である。

以上、本発明に係る防曇鏡は、金属反射膜6の上に複合機能層7を形成し、この複合機能層7が光触媒機能と親水機能層とを兼ねるTiO₂で構成され、その膜厚が50～300nmの範囲にある実施例1(図1参照)、または、複合機能層7が光触媒機能層8と親水機能層9とから構成され、それぞれの膜厚が20nm、50～300nmである実施例2(図2参照)、あるいは、前記実施例2の金属反射膜6と複合機能層7の間に反射率調整層10を形成した実施例3(図4参照)で説明したように、反射色がニュートラルな色調を呈する或いはニュートラルに近い色調を呈する(L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値で無色の色調の領域にある或いは無色の色調に近い領域にある)ように構成することができる。これらの本発明に係る防曇鏡の実施例は、いずれも目視における2重像の発生が防止されたものであった。したがって、本発明に係る防曇鏡は、複合機能層7の膜厚を適宜設定することにより反射色がニュートラルな色調を呈するとともに、金属反射膜6と鏡表面(複合機能層7)との間の距離、すなわち、複合機能層7の膜厚(光触媒機能層8の膜厚と親水機能層9の膜厚)と反射率調整層10の膜厚との合計を適宜短く設定することにより、目視における2重像の発生を防止することができる。

つぎに、前記実施例3-2の防曇鏡4の試料(実施例A、B、C)で、以下の構成を有するものを作製し、光触媒性能、密着性について評価した。

表 2 2

実施例	親水機能層	光触媒機能層	反射率調整層	金属反射膜	基板
A	SiO ₂ 膜厚 20 nm	TiO ₂ 膜厚 70 nm	Ta ₂ O ₅ 膜厚 40 nm	Cr 膜厚 70 nm	ガラス
B	SiO ₂ 膜厚 20 nm	TiO ₂ 膜厚 60 nm	Ta ₂ O ₅ 膜厚 40 nm	Cr 膜厚 70 nm	ガラス
C	SiO ₂ 膜厚 20 nm	TiO ₂ 膜厚 300 nm	Ta ₂ O ₅ 膜厚 40 nm	Cr 膜厚 70 nm	ガラス

(光触媒性能評価)

光触媒性能は、表 2 2 に示す実施例 A、B、C の各試料にエンジンオイルを滴下した後、紫外線を 1.0 mW/cm² の強度で照射し、続いてこれらの試料に水を滴下し、その接触角を測定して評価した。その結果を表 2 3 に示す。

表 2 3

実施例 ¹⁾	エンジンオイル塗布直後の水滴の接触角 (°)	紫外線照射直後の水滴の接触角 (°)	
		紫外線照射時間 1 h r	紫外線照射時間 4 h r
A	60	15	2
B	55	10	3
C	75	10	2

1) 表 2 2 参照

表 2 3 に示す通り、本発明に係る実施例 A、B、C は、いずれもエンジンオイル塗布直後の水滴の接触角は、55~75° と大きく表面に形成された親水機能層における水の親水性（濡れ性）は低くなっているが、紫外線照射時間 1 h r で水滴の接触は 10~15° と小さくなり、さらに紫外線照射時間 4 h r で水滴の接触は 5° 以下と著しく小さくなって親水性が顕著に高められていることがわかる。このことから、本発明に係る実施例 A、B、C の防曇鏡にあっては、光触媒機能層の光触媒性能によって十分な親水性の向上の効果が発揮されることが明らかである。

(密着性評価)

つぎに、前記の本発明に係る各実施例の試料を水道水に浸漬し、煮沸させる煮

沸試験を2時間行い、この試験後、前記各試料の外観評価を行って、その膜と基材（ガラス）との密着性を評価した。これと同時に、前記煮沸試験を行った試料に対して、紫外線を強度1.0 mW/cm²で24時間照射した後に、この試料表面に水滴を滴下して接触角を測定し、親水性能について評価した。その結果、表24に示す。

表24

膜の密着性と煮沸試験後の親水性能

実施例 ¹⁾	煮沸試験後の膜の状態	煮沸試験後に24時間、紫外線を照射した後の水滴の接触角(°)
A	密着性良好	6
B	密着性良好	6
C	密着性良好	7

1) 表22参照

表24に示す通り、本発明に係る実施例A、B、Cはいずれも、前記の水道水を用いた煮沸試験後でも、膜（SiO₂およびTiO₂）の剥離は全く見られず、膜と基材（ガラス）との密着性は良好であった。また、この煮沸試験後に24時間紫外線を照射して水滴を滴下したところ、接触角は10°以下であることが確認された。

なお、前記の紫外線照射前に、各試料に水滴を滴下して接触角を測定したところ、いずれの試料も接触角は20°以上となっており、前記の紫外線照射後に比べて親水性が劣るものであった。したがって、本発明に係る実施例A、B、Cは、いずれも膜と基材との密着性に優れるとともに、紫外線照射により親水性能が高められることが明らかとなった。

以上、本発明に係る第1実施形態、第2実施形態、第4実施形態の構成を備えた実施例1、実施例2、実施例3の防曇鏡について説明したが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、前記の本発明に係る第3実施形態の構成を備えるたものでもこれら実施例と同様の効果を奏する。

以上説明した通りに構成される本発明によれば以下の効果を奏する。

すなわち、本発明に係る構成1又は2によれば、基材の表面に、この基材側から金属反射膜と、光触媒性機能及び親水機能層とを有する複合機能層を具備した防曇鏡であるので、この防曇鏡の表面に水が付着しても、この表面を構成する複合機能層に含まれる親水機能により、水が濡れ広がるので玉状の水滴になりにくく、しかも前記複合機能層に含まれる光触媒性物質又は光触媒機能層の光触媒反応により、親水性の低下が防止され、長期間にわたり防曇性を維持することができる。なおかつニュートラルな色調近い反射光が得られるように、或いはニュートラルな色調の反射光が得られるように、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値（若しくは c^* 値）を設定したので、反射色がニュートラルな色調に近い防曇鏡、ひいては反射色がニュートラルな色調を呈する防曇鏡が具現される。

また、構成3の発明によれば、光触媒機能層の上に親水機能層が積層されて構成されるので、前記防曇鏡の表面に設けられた親水機能層に水が付着しても、前記親水機能層により水滴は形成されにくく、かつこの下に設けられた光触媒機能層における光触媒反応により、親水性の低下が防止され、長期間にわたって防曇性を維持することができる防曇鏡を提供することができる。

また、構成4の発明によれば、金属反射膜と複合機能層（光触媒機能層）との間に、複合機能層（光触媒機能層）より低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層を設けて構成したので、前記反射率調整層の膜厚を適宜調整することにより反射率を補償することができ、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値（若しくは c^* 値）が「0」に近づいて反射色がさらに無色に近くなって、反射色をよりニュートラルな色調にすることができる防曇鏡を提供することができる。

さらに、構成5の発明によれば、親水機能層が SiO_2 で構成されているので、光触媒反応を生じさせる光線は透明な SiO_2 の膜を透過し、また、光触媒機能層（光触媒性物質）で生じた電子や正孔は SiO_2 の膜を透過するので、 SiO_2 の膜の微細な開口に入り込んで付着した有機物や NO_x を光触媒反応によって分解して除去することが可能な防曇鏡を提供することができる。

また、構成6の発明によれば、光触媒機能層又は光触媒性物質が TiO_2 で構成されているので、光触媒反応を生じさせる主に紫外線は透明な SiO_2 の層

を透過すると、 TiO_2 の層又は TiO_2 で電子や正孔が生じ、この電子や正孔が SiO_2 の層を透過して、 SiO_2 の層に付着した有機物や NO_x を光触媒反応によって分解して除去することが可能な防曇鏡を提供することができる。

さらに、構成7の発明によれば、金属反射膜が、Cr、Cr-Rh合金、Al、Rh、Ti-Rh合金、及びAgからなる群の中から選ばれた1種または2種以上で構成されているので、本発明の所期の効果を発揮し得る防曇鏡を提供することができる。

さらにまた、構成8の発明によれば、金属反射膜と複合機能層（光触媒機能層）との間に設けられた前記複合機能層（光触媒機能層）より低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層が、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 SiO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、ITO、 Y_2O_3 、 MgO 、 WO_3 、 ZrO_2 、および TiO_2 からなる群の中から選ばれた1種または2種以上で構成されるので、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図の a^* 値および b^* 値（若しくは c^* 値）が「0」に近づいて反射色がさらに無色に近くなり、反射色をよりニュートラルな色調にすることが可能な防曇鏡を提供することができる。

そして、構成9、または構成10の発明によれば、前記した反射色がニュートラルな色調を呈する自動車用アウターミラー、または歯科用ミラーを提供することができる。

以上の本発明に係る防曇鏡は、金属反射膜と鏡表面との間の距離を短く設定することができるので、目視における2重像の発生を防止することができる。

請求の範囲

1. 基材の表面に、前記基材側から金属反射膜と、光触媒機能及び親水機能を有する複合機能層とを具備した防曇鏡であって、

前記複合機能層の膜厚は、L*a*b*表色系色度図のa*値およびb*値がそれぞれ、25から-25となるように設定されたことを特徴とする防曇鏡。

2. 基材の表面に、前記基材側から金属反射膜と、光触媒機能及び親水機能を有する複合機能層とを具備した防曇鏡であって、

前記複合機能層の膜厚は、L*a*b*表色系色度図における下記式(1)で表される彩度c*値が35以下となるように設定されたことを特徴とする防曇鏡。

$$\text{彩度 (C*)} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

3. 前記複合機能層は、前記光触媒機能層の上に前記親水機能層が積層されて構成される請求項1または2に記載の防曇鏡。

4. 前記金属反射膜と前記複合機能層との間に、前記複合機能層より低い屈折率を有する物質からなる反射率調整層が設けられて構成される請求項3に記載の防曇鏡。

5. 前記親水機能層がSiO₂を主成分として構成された請求項3または4に記載の防曇鏡。

6. 前記光触媒機能層がTiO₂を主成分として構成された請求項3から請求項5のいずれか1項に記載の防曇鏡。

7. 前記金属反射膜が、Cr、Cr-Rh合金、Al、Rh、Ti-Rh合金、及びAgからなる群の中から選ばれた1種または2種以上で構成された請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の防曇鏡。

8. 前記金属反射膜と前記複合機能層との間に設けられる反射率調整層は、Ta₂O₅、ZrO₂、SnO₂、In₂O₃、SiO、ZnO、Al₂O₃、ITO、Y₂O₃、MgO、WO₃、ZrO₂、およびTiO₂からなる群の中から選ばれた1種ま

たは2種以上で構成された請求項4から請求項7のいずれか1項に記載の防曇鏡

。

9. 請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の防曇鏡が自動車用アウターミラーとして構成された防曇鏡。

10. 請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の防曇鏡が歯科用ミラーとして構成された防曇鏡。

図 1

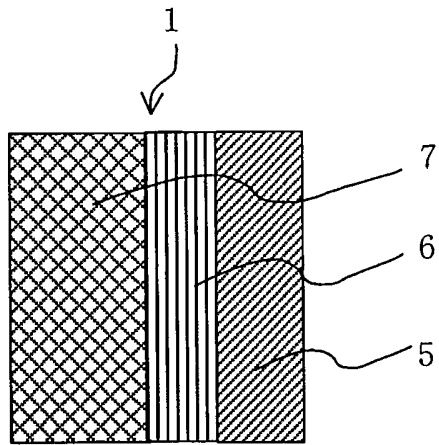


図 2

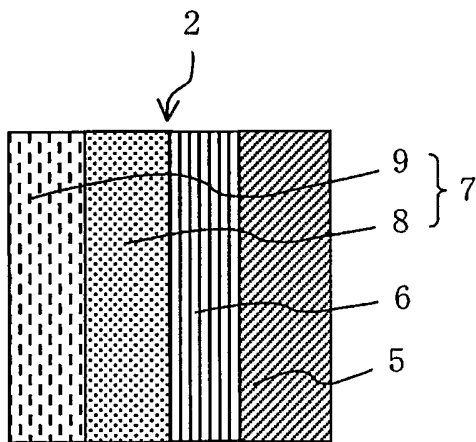


図 3

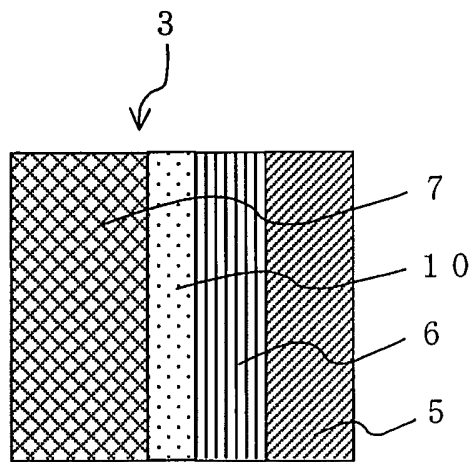


図 4

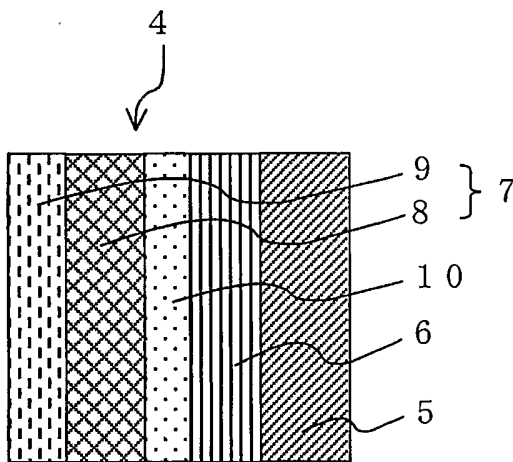


図 5

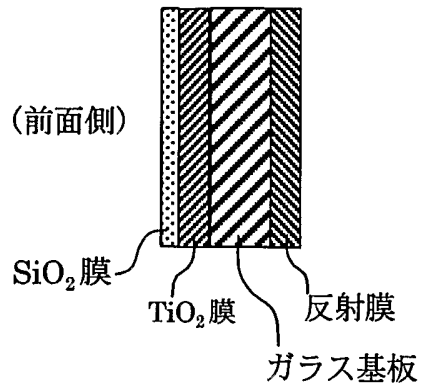
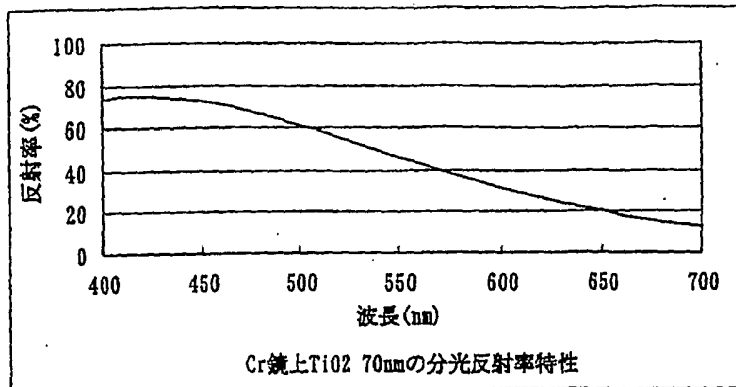


図 6

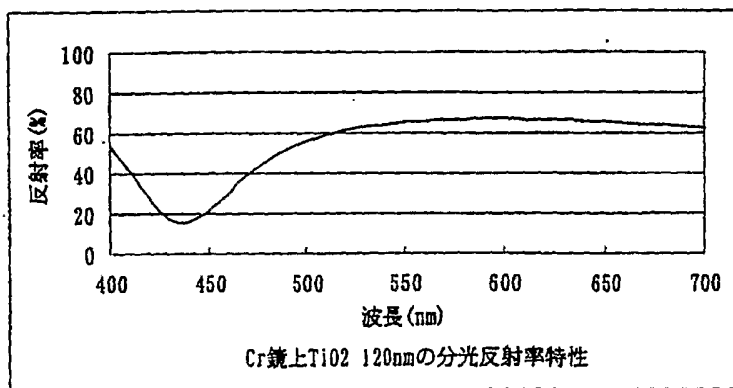
(1)



a* -11.75
b* -24.50

青味の色調

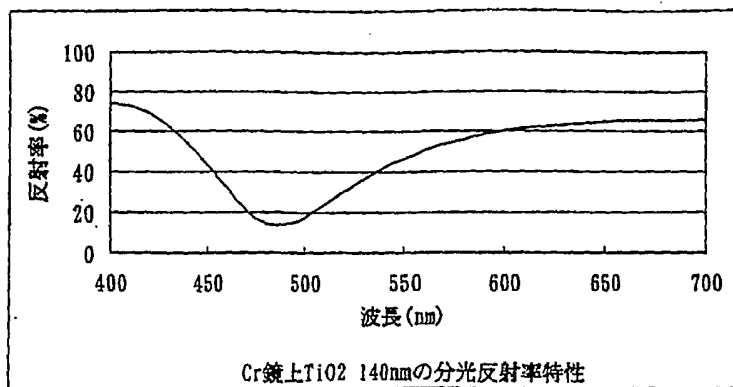
(2)



a* -7.57
b* 37.46

黄味の色調

(3)



a* 26.53
b* 3.16

赤味の色調

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ A47G1/00

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.⁷ A47G1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-141916 A (Murakami Corp.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full text; Figs. 1 to 15 & EP 1099671 A1 & US 6425670 B1	1-10
Y	JP 4-285034 A (Tokai Rika Co., Ltd.), 09 October, 1992 (09.10.92), Page 2, column 2, lines 14 to 42; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-10
Y	JP 62-108207 A (Tokai Rika Co., Ltd.), 19 May, 1987 (19.05.87), Page 2, upper right column, line 10 to lower left column, line 8; Figs. 1 to 7 (Family: none)	4-10

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2004 (03.08.04)

Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005925

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-245765 A (Toto Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01), Page 3, column 4, lines 44 to 49; Figs. 1 to 5 (Family: none)	10
A	JP 10-36144 A (Murakami Corp.), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text; Figs. 1 to 14 & EP 820967 A1 & US 5854708 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ A47G 1/00		
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. Cl ⁷ A47G 1/00		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004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)		
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	JP 2001-141916 A (株式会社村上開明堂) 2001.05.25, 全文, 第1-15図 & EP 1099 671 A1 & US 6425670 B1	1-10
Y	JP 4-285034 A (株式会社東海理化電機製作所) 1992.10.09, 第2頁第2欄第14-第42行, 第1-6 図 (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	03.08.2004	国際調査報告の発送日
		17.8.2004
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	3R 3218
日本国特許庁 (ISA/JP)	岩田 洋一	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3384
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

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	JP 62-108207 A (株式会社東海理化電機製作所) 1987.05.19, 第2頁右上欄第10行-左下欄第8行, 第 1-7図 (ファミリーなし)	4-10
Y	JP 2001-245765 A (東陶機器株式会社) 2001.09.11, 第3頁第4欄第44-49行, 第1-5図 (ファミリーなし)	10
A	JP 10-36144 A (株式会社村上開明堂) 1998.02.10, 全文, 第1-14図 & EP 8209 67 A1 & US 5854708 A1	1-10