

「防曇鏡 ミエミラー・アクアビュー，シャインビュー」

セントラル硝子株式会社 硝子研究所

山崎 誠 司

「Anti-Fog Mirror Glass」

SEIJI YAMAZAKI

CENTRAL GLASS CO.,LTD. GLASS RESEARCH CENTER

1. はじめに

一般家庭やホテルで使用されている浴室用鏡および洗面化粧台用鏡には、曇りを防止するために鏡の裏面にシート状の面熱ヒーターの採用が開始されてから20年以上経過するが、応答性が悪い、熱割れや漏電を防止するための鏡裏面側への防水加工によるコスト高、ランニングコストおよびヒーター面積（晴れ面積）が小さいなど、実用面でのさまざまな問題点があった。一方、住設機器メーカーでも裏面側の配線、スイッチの取り付けが必要など、設計面での自由度に制約があり、これら数多くの問題を解決できる防曇鏡の開発は多くのユーザーのみならず住設機器メーカーの設計者からも強く望まれていた。当社では、鏡表面に耐久性が高く、防曇性を長期にわたり維持することができる特殊な膜を施して、鏡本来の鮮明な像を映す機能は損なわず、鏡全面の曇りを防止する表面処理タイプのRoHS (Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment・電気電子機器の特定有害物

〒515-0001 三重県松坂市大口町 1510 番地

TEL 0598-53-3087

FAX 0598-53-3180

E-mail: seiji.yamazaki@cgco.co.jp

質使用規制) 指令に対応した完全無鉛塗料を使用した、浴室用防曇鏡「ミエミラー・アクアビュー」および洗面化粧台用防曇鏡「ミエミラー・シャインビュー」を、一般ユーザー向けに発売した。

2. 防曇処理技術

ガラスおよびプラスチックなど透明な基板の表面に防曇機能を付与するニーズは数十年以上前からあるが、防曇処理技術は実用的な色彩がきわめて強いため、学術雑誌への記載や論文投稿はされず大部分が特許となっている。現実には、ある特殊な用途(たとえば、カメラレンズ、光学レンズなど)を除いて、実用的レベルの防曇技術はいまだ開発されていないといっても過言ではない。以下に、ガラス基板表面の防曇処理技術の基本的な考え方について簡単に述べる。

1) 結露しない表面構造の形成

暖かい湿った空気が冷たいガラスに触れたとき、ガラス表面で結露する(図1)。このガラス表面に付着した無数の小さな水滴が、光を乱反射するために曇りが発生する。そこで、ガラス表面に熱線あるいは透明導電膜を施し、ガラス表面を露点以上に加熱して結露を防止する方

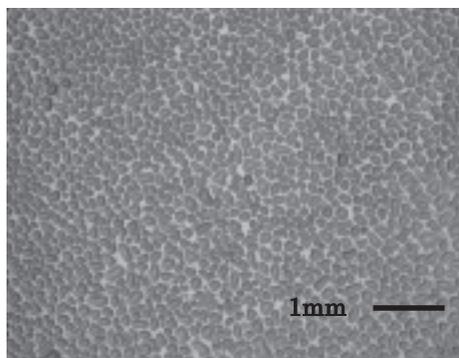


図1 結露したガラス表面の顕微鏡写真

法が一般的に採用されている。応用例としては、洗面化粧台や浴室用の鏡，自動車のリアウインドウ，航空機の窓などがある。

2) 親水性表面構造の形成

ガラス表面の自由エネルギーを水より高くするために、解離基（イオン性基）をガラス表面に密に並べる方法で、界面活性剤の塗布が一般的であると考えられる。しかし、界面活性剤が有効であるためには、界面活性剤がガラス表面に不動化していること、つまり、水滴と空気の界面を移動できるように界面活性剤分子は自由でなければならない。このことは逆に、界面活性剤が容易に水に溶解除去されることを意味する。すなわち、界面活性剤の塗布は防曇性付与には極めて優れているが、防曇性を長期間維持するためには、絶えず界面活性剤を塗布しなければならない。市販されている親水性または防曇性フィルムはこのタイプで、防曇維持性は実用レベルにはない。

3) 吸水性表面構造の形成

水蒸気がガラス表面に凝集して結露する前に、水分子が表面から内部側に速やかに吸水される層をガラス表面に形成することである。すなわち、光の乱反射の原因となる微小な水滴がガラス表面から消失し、曇らない表面となる。代表的な例はセロハンフィルムで、瞬間的な湿度にも長時間の水蒸気暴露でも曇らず、界面活

性剤とは異なり、半永久防曇が実現できる。しかしながら、水分を吸収するとともに膨潤するため、機械的強度の低下が大きく実用レベルにはない。

顕著な防曇性を付与するためには、ガラス表面に施した膜がある程度多量の水分を吸水できるようにする必要がある。そのためには、個々の細孔を小さく保って膜の気孔率を高くし、膜の厚みを1～10μm程度にする必要がある。このためには、自己組織化による多孔質膜作製手法を利用して気孔率を上げる方法もある。

多孔質はもともと材料の細孔表面積が大きい。ため、化学的耐久性は著しく低下することが推察される。そこで、化学的耐久性を増大させるためには、SiO₂膜であれば、シリカ骨格中にZrO₂やTiO₂成分を導入する必要がある。SiO₂膜やシリカに基づく有機無機ハイブリッド膜は、アルカリ耐性が不足しているために、ガラス表面に防曇膜を施す場合は、防曇膜とガラス基板の間に緻密なシリカ層を形成して、ガラス中のアルカリイオンが膜中に拡散するのを防ぐ必要がある。また、SiO₂でなく、アルカリ耐性のあるAl₂O₃、TiO₂、ZrO₂またはこれら2成分からなる膜で防曇膜を設計することを考慮する必要がある¹⁾。

Al₂O₃、TiO₂およびZrO₂の膜を形成するためには、非加水分解型の反応も有効であるかも知れないが、期待する水分の吸収作用の点から考えた場合、加水分解反応を利用するゾルゲル法が適当であると考えられる。

「ミエミラー・アクアビュー」は本概念を応用した浴室用防曇鏡である。

ガラス（鏡）基板表面に形成した膜の電子顕微鏡による表面形状の写真を図2に、高湿度環境下での防曇性発現の様子を図3に示す。

4) 親水性と吸水性を併せ持った表面構造の形成

親水性表面においては、親水基は最外面層のみでなく表面近くの内部にも存在しているた

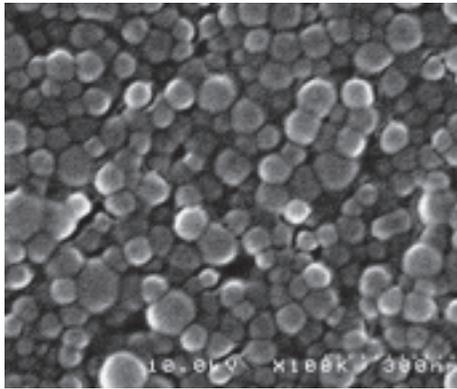


図2 膜表面の電子顕微鏡写真 (×100,000倍)

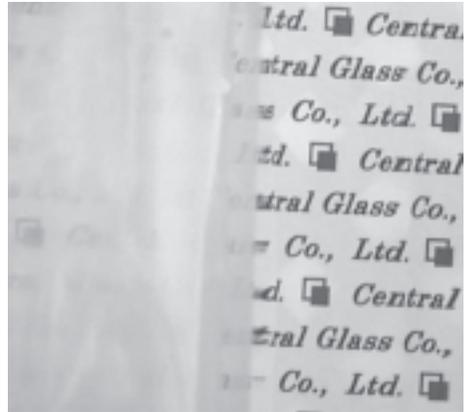


図3 「ミエミラー・アクアビュー」の高湿度環境下での防曇性発現の様子
右半域が防曇処理を施した部分

め、多少の吸水性を持つことになる。「自由エネルギーが低いほど安定である」という熱力学的法則にもとづいた場合、水酸基の一部が内部に潜り込むものと推察される。したがって、極度に架橋密度が高く分子運動が束縛されないかぎり、親水基が表面のみに存在しているというのは起こりにくいいため、多少の吸水性になる。この概念を利用した防曇膜に、エチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサライドの共重合体とイソシアネートを反応させたウレタン系の防曇膜がある。たとえば、オキシアルキレン系ポリオール、ポリエステルポリオール、低分子量の短鎖ポリオール、ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマーなどを出発原料として、イソシアネート基と反応活性な界面活性剤とを組合せ、NCO/OH比を最適化することで、親

水性と吸水性を併せもち、かつ、機械的強度を有する防曇膜が形成される²⁾。

「ミエミラー・シャインビュー」は本概念を応用した洗面化粧台用防曇鏡である。防曇性発現機構を図4に示す。

親水性と吸水性を併せ持った膜は、加湿環境下に曝露された場合、初期の段階では水分を吸水し結露を防止するため防曇性が発揮され、吸水能が飽和した時点で膜表面に均一な厚みの水膜が形成され防曇性が維持される。周囲の湿度変化によって水分の吸着、脱着が繰り返し起こるため、長期にわたって防曇性を発現することができる。

表面に防曇膜を施した鏡（「ミエミラー・シャインビュー」）を高温高湿環境下に曝露した際の防曇効果の様子を図5に示す。

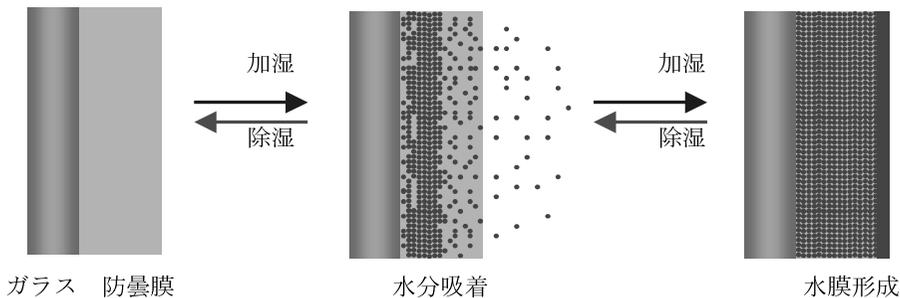


図4 親水性と吸水性を併せ持った防曇膜の防曇性発現機構



図5 「ミエミラー・シャインビュー」の防曇効果の様子
右半域が防曇処理を施した部分

通常鏡（左半域）では曇りのため映像がみえないが、防曇膜を施した鏡（右半域）は像が鮮明に映し出されている。表1に「ミエミラー・シャインビュー」の実用耐久性評価結果、表2に「ミエミラー・シャインビュー」と通常鏡（裏面ヒータータイプ）の応答性、防曇面積など商品性を比較した結果を示す。冬場を想定した低温でも十分な防曇性を発揮し、ヒーター方式で懸念される鏡の熱割れや漏電の恐れがなく、日

表1 耐久性試験結果

試験項目	外観	防曇性
防曇耐久性試験 (43℃ 蒸気⇄23℃)	変化なし	問題なし
防曇耐久性試験 (4℃ ⇄25℃,70%RH)	変化なし	問題なし
摩耗試験 (荷重4.9N/4 cm ² , 5,000 往復)	変化なし	問題なし
耐湿性試験 (50℃、95%RH、240h)	変化なし	問題なし
耐アルカリ性試験 (1N-NaOH、24h)	変化なし	問題なし

常の使用でも安心して使えるものである。また、ランニングコストが掛からずに鏡全面が曇りにくい点は、ユーザーニーズを的確に捉えたきわめて商品性が高いものであると言える。

表2 「ミエミラー・シャインビュー」と通常鏡（裏面ヒータータイプ）の比較

	ミエミラー・シャインビュー	通常鏡（裏面ヒータータイプ）
応答性	即応答	スイッチON後、2～3 min
防曇面積	全面	ヒーター部分（約350×300mm）
ヒートショック	熱割れなし	熱割れの心配あり
ランニングコスト	0円/年	3,000～4,000円/年

3. おわりに

当社は、これまでに蓄積してきたガラス基板表面への成膜技術および膜設計ノウハウを駆使し、浴室用防曇鏡「ミエミラー・アクアビュー」と洗面化粧台用防曇鏡「ミエミラー・シャインビュー」の2つの鏡製品の開発に成功した。

「アクアビュー」は、鏡表面に施した特殊な機能膜の保水効果によって、湯または水を鏡表面に掛けるだけで水膜を形成して曇りの発生を防ぐ。一方、「シャインビュー」は、鏡表面に施した特殊な機能膜が、曇りの原因である結露水を「吸収→表面水膜形成」することで曇りを防ぐ鏡である。いずれも、現在さまざまな方向から開発が進められている防曇処理技術の中で、実用レベルにあると考えられる。

発売当初は、一部の住設メーカーでの採用であったが、一般ユーザーへの認知度が高まるにつれて、採用する住設メーカーも徐々に増えてきている。

参考資料

- 1) S.Yamazaki, et al., J.Sol-Gel Sci.Tech.,27,237 (2003).
- 2) N.Itakura, et al., Proceedings XX International Congress on Glass (2004)