



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203391 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380016681.4

(72)发明人 龟野优

(22)申请日 2013.02.26

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104203391 A

代理人 李英

(43)申请公布日 2014.12.10

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2012-069662 2012.03.26 JP

B01J 13/14(2006.01)

B01J 13/20(2006.01)

C09D 5/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.26

G02B 1/118(2015.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/001114 2013.02.26

(56)对比文件

CN 101282907 A, 2008.10.08, 全文.

CN 102046522 A, 2011.05.04, 全文.

EP 2386590 A1, 2011.11.16, 全文.

CN 102196996 A, 2011.09.21,

US 2007/0036705 A1, 2007.02.15, 全文.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/145548 EN 2013.10.03

审查员 曾小青

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

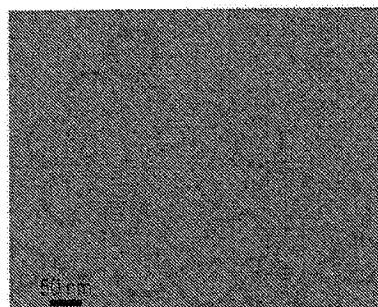
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

中空颗粒的制备方法、减反射涂层的制备方法和光学元件的制备方法

(57)摘要

本发明提供用于使减反射涂层中的光散射减少的中空颗粒的制备方法。该方法包括在水性介质中合成核-壳颗粒,该核-壳颗粒包括含有有机化合物作为主要成分的核和含有无机系化合物作为主要成分的壳,将该核-壳颗粒分散在有机溶剂中,和通过将该分散在有机溶剂中的核-壳颗粒加热以从中除去该核而制备中空颗粒。



1. 中空颗粒的制备方法,包括:

在水性介质中合成核-壳颗粒,该核-壳颗粒包括含有有机化合物作为主要成分的核和含有无机系化合物作为主要成分的壳;

将该核-壳颗粒分散在有机溶剂中;和

通过将该分散在有机溶剂中的核-壳颗粒加热以从中除去该核而制备中空颗粒,

其中在该中空颗粒的制备中,在密闭容器中的350-500℃的温度和4.0-30MPa的压力下加热该核-壳颗粒,

所述有机溶剂在分子中不具有氧原子并且在水中不混溶。

2. 根据权利要求1的中空颗粒的制备方法,其中在该中空颗粒的制备中,在加热前使该核-壳颗粒与疏水性化合物反应。

3. 根据权利要求1-2的任一项的中空颗粒的制备方法,其中在该中空颗粒的制备中加热的核-壳颗粒中含有的无机系化合物为 $R_yS_iO_z$,其中R为烃基,y大于或等于0且小于或等于1,和z大于或等于1且小于或等于2。

4. 根据权利要求1-2的任一项的中空颗粒的制备方法,其中在该中空颗粒的制备中加热的核-壳颗粒具有10-200nm的粒径。

5. 根据权利要求1-2的任一项的中空颗粒的制备方法,其中该无机系化合物为硅氧烷。

6. 根据权利要求1-2的任一项的中空颗粒的制备方法,其中该中空颗粒具有0.200以下的多分散指数。

7. 减反射涂层的制备方法,包括:

采用根据权利要求1-6的任一项的方法制备中空颗粒;和

通过施涂该中空颗粒而形成减反射涂层。

8. 光学元件的制备方法,包括:

采用根据权利要求1-6的任一项的方法制备中空颗粒;和

通过施涂该中空颗粒而制备光学元件。

中空颗粒的制备方法、减反射涂层的制备方法和光学元件的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有低折射率的中空颗粒的制备方法。本发明还涉及减反射涂层的制备方法和光学元件的制备方法。

背景技术

[0002] 存在通过在光学元件的表面上形成具有低折射率的材料膜,即低折射率膜来减少光学元件的表面的光反射的通常已知的方法。典型的方法是干式沉积,其中通过例如溅射或蒸镀在真空中沉积低折射率材料。另一方法是湿式沉积,其中在液相中合成低折射率颗粒,与涂布溶液混合,和通过例如浸涂或旋涂来沉积。在单位低折射率膜的沉积成本方面,后者的方法更有利,并且许多报道已可利用。

[0003] 用于湿式沉积的低折射率颗粒的实例为中空颗粒例如中空二氧化硅颗粒。报道了通过制备核-壳颗粒并且从其中将核除去而制备中空颗粒的方法。例如,PTL 1公开了如下方法,包括:形成无机颗粒例如氧化铝或碳酸钙颗粒作为核,在该核上合成二氧化硅以制备核-壳颗粒,和通过离子化将该核从中除去。PTL 2公开了如下方法,包括形成有机聚合物颗粒作为核,在该核上合成二氧化硅以制备核-壳颗粒,和通过烘焙将该核从中除去。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] PTL 1:日本专利No.4046921

[0007] PTL 2:日本专利公开No.2009-234848

发明内容

[0008] 本发明提供通过在由有机化合物形成的核颗粒上形成壳以制备核-壳颗粒和在几乎无凝聚或无凝聚的情况下将该核从中除去而制备中空颗粒的方法。本发明还提供减反射涂层的制备方法,包括施涂采用上述方法制备的中空颗粒,和光学元件的制备方法,包括在光学部件的表面上形成减反射涂层。

[0009] 根据本发明的方面,提供中空颗粒的制备方法。该方法包括:在水性介质中合成核-壳颗粒,该核-壳颗粒包括含有有机化合物作为主要成分的核和含有无机系化合物作为主要成分的壳,将该核-壳颗粒分散在有机溶剂中,和通过加热该在有机溶剂中分散的核-壳颗粒以将该核从中除去来制备中空颗粒。

[0010] 根据本发明的另一方面,提供减反射涂层的制备方法。该方法包括采用上述方法制备中空颗粒和通过施涂该中空颗粒来形成减反射涂层。

[0011] 根据本发明的另一方面,提供光学元件的制备方法。该方法包括采用上述方法制备中空颗粒和通过施涂该中空颗粒来制备光学元件。

[0012] 通过上述方法,能够几乎无凝聚或无凝聚地制备中空二氧化硅颗粒分散体。

[0013] 能够将采用上述方法制备的中空二氧化硅颗粒施涂以形成具有低折射率和减少

的光散射的减反射涂层。

[0014] 由以下参照附图对例示实施方案的说明,本发明进一步的特点将变得清楚。

附图说明

[0015] 图1是实施例1中得到的中空颗粒的透射电子显微照片。

[0016] 图2是比较例6中得到的核-壳颗粒的透射电子显微照片。

具体实施方式

[0017] 现在对本发明的实施方案进行说明。

[0018] 本发明的实施方案涉及能够减少光散射的中空颗粒的制备方法。

[0019] 根据本实施方案的中空颗粒的制备方法包括:在水性介质中合成核-壳颗粒,该核-壳颗粒包括含有有机化合物作为主要成分的核和含有无机系化合物作为主要成分的壳;将该核-壳颗粒分散在有机溶剂中;和通过将该在有机溶剂中分散的核-壳颗粒加热以从中将该核除去来制备中空颗粒。本文中使用的术语“核-壳颗粒”是指包括具有不同组成的核(内核)和壳(外壳)的颗粒。

[0020] 根据本实施方案,中空颗粒的制备方法包括:在水性介质中由有机化合物合成核颗粒的第一步骤;通过在该核颗粒上形成壳而合成核-壳颗粒的第二步骤;将该核-壳颗粒分散在有机溶剂中的第三步骤;和通过在密闭容器中加热而将该核除去的第四步骤。根据本发明的另一实施方案,减反射涂层的制备方法,在第一至第四步骤后,包括通过施涂该中空颗粒而形成减反射涂层的第五步骤。现在对第一至第五步骤详细地说明。

[0021] 第一步骤(合成核颗粒的步骤)

[0022] 第一步骤中,在水性介质中由有机化合物合成核颗粒。通过在水性介质中将单体聚合能够合成该核颗粒。

[0023] 能够通过乳液聚合来合成该核颗粒,该乳液聚合形成具有较均匀的粒径的胶乳颗粒。用于乳液聚合的单体的实例包括苯乙烯单体、丙烯酸酯单体和醋酸乙烯酯单体。对于水性介质中的高稳定性,能够使用不含氧原子的苯乙烯单体。用于乳液聚合的表面活性剂的实例包括水溶性阳离子表面活性剂例如四烷基铵盐。聚合引发剂的实例包括水溶性聚合引发剂。如果使用阳离子表面活性剂,能够使用相同类型的水溶性聚合引发剂,即阳离子聚合引发剂以致反应稳定地进行。

[0024] 核颗粒能够具有10-200nm的数均粒径。如果核颗粒具有小于10nm的数均粒径,它们倾向于显示大的相对于数均粒径的变动。如果核颗粒具有大于200nm的数均粒径,它们倾向于在第五步骤中形成的减反射涂层中引起光散射并因此在用于光学元件时导致性能降低。优选地,核颗粒具有10-50nm的数均粒径。核颗粒能够为具有0.200以下的多分散指数的单分散颗粒。

[0025] 本文中的粒径如下计算。拍摄颗粒的透射电子显微照片。随机选择显微照片中的至少30个颗粒。作为水平方向上的最大弦长,测定颗粒的粒径,并且计算其数均粒径。通过使用动态光散射装置的粒径分布分析中由散射强度的经时变化得到的自相关函数的累积分析来确定多分散指数。如果颗粒具有大于0.200的多分散指数,由于它们大的粒径变动,它们倾向于在第五步骤中形成的减反射涂层中引起光散射并因此用于光学元件时导致性

能降低。

[0026] 第二步骤(合成核-壳颗粒的步骤)

[0027] 第二步骤中,通过在水性介质中在第一步骤中合成的核颗粒上形成壳而合成核-壳颗粒。该壳能够含无机系化合物作为主要成分。术语“壳的主要成分”是指在壳中以51质量%以上的量含有的成分。壳中无机系化合物的含量优选为80质量%以上,更优选地90质量%以上。本文中使用的术语“无机系化合物”是指无机化合物和含无机成分的化合物。含无机成分的化合物的实例包括有机-无机混合材料。无机化合物的实例为二氧化硅。无机系化合物的实例为硅氧烷。硅氧烷的实例为聚硅氧烷。

[0028] 例如,通过在水性介质中由硅烷合成硅氧烷而在核颗粒上形成壳。术语“水性介质”是指含有至少50质量%的水的介质。水性介质中水的含量优选为80质量%-100质量%,更优选地90质量%-100质量%。

[0029] 壳能够由用式 R_ySiO_z (其中R为烷基,y大于或等于0且小于或等于1,和z大于或等于1且小于或等于2)表示的材料形成。

[0030] 使用硅的醇盐作为硅烷,将该硅的醇盐水解并将得到的硅烷醇缩合,能够合成 R_ySiO_z 成分。硅的醇盐的实例包括四烷氧基硅烷例如四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷,烷基三烷氧基硅烷例如甲基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷,和其混合物。由于反应性控制容易,能够使用烷基三烷氧基硅烷。为了抑制起因于交联的壳的凝聚,能够在40℃以下的温度下在弱碱性水溶液中将烷基三烷氧基硅烷水解。

[0031] 通过透射电子显微镜确定在核上形成壳。由于有机材料通常具有比无机材料高的电子束透射率并因此提供高对比度,因此能够通过它们之间的对比度来区别核和壳。如果在透射电子显微分析过程中进行元素分析,也能够通过检测成分例如硅和氧来确定壳的构成成分。

[0032] 大于核颗粒的核-壳颗粒,能够具有200nm以下的数均粒径。如果核-壳颗粒具有大于200nm的数均粒径,它们倾向于在第五步骤中形成的减反射涂层中引起光散射并因此用于光学元件时导致性能降低。

[0033] 第三步骤(将核-壳颗粒分散在溶剂中的步骤)

[0034] 第三步骤中,将第二步骤中合成的核-壳颗粒分散在溶剂中。溶剂能够为有机溶剂。水性溶剂(水性介质)在后述的第四步骤中密闭容器中加热的过程中显示高氧化力并因此有助于壳的分解。因此,有机溶剂能够为在其分子中不具有氧原子并且在水中不混溶的有机溶剂。有机溶剂的实例包括苯、二甲苯、甲苯、异丙苯、苯乙烯、正己烷、环己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯和石蜡烃族溶剂(paraffinic solvents)。例如,有机溶剂能够为正庚烷、异庚烷、正辛烷或异辛烷。

[0035] 为了将第二步骤中合成的核-壳颗粒分散在有机溶剂中,核-壳颗粒能够与疏水性材料反应。疏水性材料的实例包括硅烷偶联剂和硅烷化试剂。反应后,能够将水性介质分离。

[0036] 第四步骤(通过加热将核除去的步骤)

[0037] 第四步骤中,通过将该分散于有机溶剂中的核-壳颗粒加热以从中除去该核而制备中空颗粒。通过将含有该有机溶剂的容器密闭并加热,能够从该核-壳颗粒将该核除去。如果没有密闭而加热该容器,有机溶剂蒸发,干燥后核-壳颗粒或中空颗粒凝聚,这导致第

五步骤中形成的减反射涂层中的光散射增加。

[0038] 第四步骤中,能够在350–500℃的温度和4.0–30MPa的压力下在密闭容器中将核-壳颗粒加热。如果温度或压力低于上述范围,可能无法将该核除去。如果温度或压力高于上述范围,有机溶剂可能分解并且与中空颗粒反应。通过将第四步骤前后的颗粒清洁后由傅立叶变换红外分光法得到的光谱进行比较,能够确定核成分已被除去。如果核成分已被除去,没有检测到核成分特有的吸收峰。中空颗粒能够为具有0.200以下的多分散指数的单分散颗粒。

[0039] 第五步骤(形成减反射涂层的步骤)

[0040] 通过将第四步骤中合成的中空颗粒施涂于基材以在该基材上形成凹凸表面,能够形成具有低折射率的减反射涂层。如果使用挥发性有机溶剂施涂该中空颗粒,得到的减反射涂层只由被空气包围的中空二氧化硅颗粒组成,因此具有显著低的折射率。为了改善强度,能够使用低折射率溶剂例如形成二氧化硅骨架的溶胶-凝胶溶液。能够将采用根据本实施方案的方法合成的中空颗粒分散在这样的溶剂中并且施涂以形成具有进一步改善的强度的减反射涂层。

[0041] 能够采用作为简单且低成本方法的溶液涂布,例如旋涂、棒涂或浸涂来将中空颗粒施涂。或者,能够采用方法例如溅射或蒸镀来沉积采用根据本实施方案的方法合成的中空颗粒并且用作减反射涂层。

[0042] 基材能够是塑料或玻璃基材。能够在透明基材例如塑料或玻璃基材上形成减反射涂层以制备具有显著低的表面反射率的光学元件。

[0043] 实施例

[0044] 由下述的非限制性的实施例,对本发明进行说明。

[0045] 实施例1

[0046] (第一步骤)

[0047] 该步骤中,通过下述程序由苯乙烯合成聚苯乙烯核颗粒。在240mL可拆式烧瓶中加入235g的水和5g的0.01g/mL十六烷基三甲基溴化铵水溶液(以下记为“CTAB”)。用氮气填充该烧瓶。在氮气气氛中将该溶液加热到80℃的温度。加热后,添加2mL的苯乙烯,并且将该溶液搅拌5分钟。作为水溶性聚合引发剂,添加1mL的0.1g/mL 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐水溶液(以下记为“AIBA”),并且将该溶液搅拌4小时以得到具有82nm的数均粒径的聚苯乙烯核颗粒的分散体。该聚苯乙烯核颗粒具有多分散指数为0.006的单分散粒径分布。

[0048] (第二步骤)

[0049] 向14mL的第一步骤中得到的聚苯乙烯核颗粒分散体中添加10mL的水、1.5mL的0.01g/mL L(+)-赖氨酸、10mL的正辛烷和1.24mL的三乙氧基甲基硅烷。将该分散体搅拌16小时以得到包括聚硅氧烷壳并且具有103nm的数均粒径的核-壳颗粒的水分散体。该核-壳颗粒具有多分散指数为0.019的单分散粒径分布。

[0050] (第三步骤)

[0051] 向10mL的第二步骤中得到的具有103nm的数均粒径的核-壳颗粒的水分散体中添加10mL的正辛烷和1mL的正辛基二甲基甲硅烷基氯。以800rpm将该分散体搅拌2小时以得到核-壳颗粒在正辛烷中的分散体。

[0052] (第四步骤)

[0053] 在50mL容器中密闭25mL的核壳颗粒分散体。以400rpm搅拌的同时,在400℃的温度和6.8MPa的压力下将该分散体加热1小时。加热后,将该分散体干燥并且在透射电子显微镜下考察。结果,观察到具有103nm的数均粒径的聚硅氧烷中空颗粒。图1表示中空颗粒的透射电子图像。

[0054] 分散体中颗粒的多分散指数测定为0.023。将第四步骤前后的颗粒清洁并且在硅片上干燥并且通过傅立叶变换红外分光法分析。第四步骤前的颗粒显示归因于聚苯乙烯中的碳-碳双键的峰和归因于聚硅氧烷中的硅-碳键和硅-氧键的峰,而第四步骤后的颗粒显示归因于聚硅氧烷中的键的峰而没有显示归因于聚苯乙烯中的键的峰。

[0055] 实施例2

[0056] (第一步骤)

[0057] 除了用6mL的AIBA代替1mL的AIBA以外,重复实施例1中的程序以得到具有30nm的数均粒径的聚苯乙烯核颗粒的分散体。该聚苯乙烯核颗粒具有多分散指数为0.009的单分散粒径分布。

[0058] (第二步骤)

[0059] 重复实施例1中的程序。得到的核-壳颗粒具有38nm的粒径和0.023的多分散指数。

[0060] (第三步骤)

[0061] 重复实施例1中的程序。

[0062] (第四步骤)

[0063] 在容器中密闭5mL的核壳颗粒辛烷分散体和20mL的辛烷。以400rpm搅拌的同时,在400℃下将该分散体加热2小时。冷却后,将该分散体干燥并且在透射电子显微镜下考察。结果,观察到具有38nm的粒径的中空颗粒。于是,得到了中空颗粒分散体。

[0064] 分散体中颗粒的多分散指数测定为0.026。在傅立叶变换红外分光法中,第四步骤后的颗粒显示归因于聚硅氧烷的峰并且没有检测到归因于聚苯乙烯的峰。

[0065] 实施例3

[0066] (第一至第四步骤)

[0067] 重复实施例2中的程序。

[0068] (第五步骤)

[0069] 将得到的中空颗粒分散体中的溶剂用二氧化硅溶胶-凝胶溶液(ELCOM CN-1013,来自JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)置换。通过旋涂将该分散体在BK-7玻璃上施涂为110nm的厚度。使用分光椭偏仪(VASE,来自J.A.Woollam Co.,Inc.)测定的得到的减反射涂层的折射率为1.26。使用分光光度计(U-4000,来自Hitachi High-Tech Fielding Corporation)在589nm的波长下测定的反射率为0.05%。这些结果表明该减反射涂层能够用于光学元件。

[0070] 接下来,如下评价散射。设置基材支架以致BK-7玻璃保持在相同的位置。基材支架装备有照度计(T-10M,来自Konica Minolta Sensing,Inc.)。在基材侧用白光照射基材支架,同时测定照度以致垂直方向上的照度为4,000lux。设置具有实施例3的减反射涂层的基材以致基材上的涂层为用白光照射侧。将基材倾斜45度。在照射侧的相反侧,在法线方向上使用照相机(具有EF 50mm F2.5 Compact Macro透镜的EOS-7D,来自CANON KABUSHIKI KAISHA)拍摄基材的图像。照相机拍摄条件如下:ISO为400,白色平衡设置为日光,f-光阑

(f-stop)为20,并且快门速度为10秒。作为在拍摄图像中基材上大小为700像素×700像素的四个区域中测定的平均亮度,评价散射(以下称为“散射值”)。散射值为12.5。结果表明该减反射涂层具有比通过施涂在空气中加热的颗粒而形成的比较例6的减反射涂层显著低的散射值。

[0071] 比较例1

[0072] (第一和第二步骤)

[0073] 重复实施例1中的程序。

[0074] (第三步骤)

[0075] 没有进行第三步骤。

[0076] (第四步骤)

[0077] 在0.1MPa下空气中将得到的核壳颗粒分散体干燥并且在大气压下加热到500℃的温度以将形成核颗粒的聚苯乙烯除去。在透射电子显微镜(HD2300,来自Hitachi High-Technologies Corporation)下考察得到的颗粒。结果,在透射电子图像中观察到聚硅氧烷中空颗粒。在水中混合时干燥和加热的中空颗粒没有分散而是保持着凝聚。

[0078] 比较例2

[0079] (第一和第二步骤)

[0080] 重复实施例1中的程序。

[0081] 得到的聚苯乙烯颗粒具有30nm的数均粒径。得到的核-壳颗粒具有38nm的数均粒径。

[0082] (第三步骤)

[0083] 没有进行第三步骤。

[0084] (第四步骤)

[0085] 重复比较例1中的程序以将形成核颗粒的聚苯乙烯除去。尽管比较例2中得到了中空颗粒,但在水中混合时它们没有分散而是保持着凝聚。

[0086] 比较例3

[0087] (第一和第二步骤)

[0088] 除了第二步骤中的搅拌时间为120小时以外,重复比较例1中的程序。得到的聚苯乙烯颗粒具有82nm的数均粒径。得到的核-壳颗粒具有180nm的数均粒径。

[0089] (第三步骤)

[0090] 没有进行第三步骤。

[0091] (第四步骤)

[0092] 在50mL容器中将25mL的核壳颗粒分散体密闭。以400rpm搅拌下在380℃的温度和23MPa的压力下将该分散体加热1小时。冷却后,将该分散体干燥并且在透射电子显微镜下考察。结果,没有观察到颗粒。

[0093] 比较例4

[0094] (第一和第二步骤)

[0095] 重复比较例3中的程序。得到的聚苯乙烯颗粒具有82nm的数均粒径。得到的核-壳颗粒具有180nm的数均粒径。

[0096] (第三步骤)

[0097] 没有进行第三步骤。

[0098] (第四步骤)

[0099] 除了加热温度为150℃,压力为0.4MPa,并且加热时间为2小时以外,重复比较例3中的程序。冷却后,将分散体干燥并且在透射电子显微镜下考察。结果,观察到具有115nm的粒径的核-壳颗粒。聚苯乙烯核颗粒残留,只是壳变薄。因此,没有得到中空颗粒。

[0100] 比较例5

[0101] (第一和第二步骤)

[0102] 重复比较例3中的程序。得到的分散体含有具有180nm的数均粒径的核-壳颗粒。

[0103] (第三步骤)

[0104] 没有进行第三步骤。

[0105] (第四步骤)

[0106] 除了加热温度为100℃,压力为0.2MPa,并且加热时间为2小时以外,重复比较例3中的程序。冷却后,将分散体干燥并且在透射电子显微镜下考察。结果,观察到具有180nm的粒径的核-壳颗粒。因此,没有得到中空颗粒。

[0107] 比较例6

[0108] (第一和第二步骤)

[0109] 重复实施例1中的程序。得到的聚苯乙烯颗粒具有82nm的数均粒径。得到的核-壳颗粒具有103nm的数均粒径。

[0110] (第三步骤)

[0111] 向第二步骤中得到的10mL的核壳颗粒水分散体中添加10mL的辛烷和1mL的正辛基二甲基甲硅烷基氯。将该分散体在800rpm下搅拌2小时以得到辛烷中的核-壳颗粒的分散体。

[0112] (第四步骤)

[0113] 在容器中密闭5mL的核壳颗粒辛烷分散体和20mL的辛烷。以400rpm搅拌下在300℃的温度和3.0MPa的压力下将该分散体加热2小时。冷却后,将该分散体干燥并且在透射电子显微镜下考察。结果,观察到具有103nm的粒径的核-壳颗粒。因此,没有得到中空颗粒。图2表示颗粒的透射电子图像。图2中所示的颗粒中的核具有较低的透射光强度,因此具有比实施例1的中空颗粒中的核低的与壳的对比度。观察图像中的颗粒的元素分析检测到硅和氧。

[0114] 比较例7

[0115] (第一至第四步骤)

[0116] 重复比较例2中的程序。

[0117] (第五步骤)

[0118] 将得到的凝聚的中空颗粒添加到二氧化硅溶胶-凝胶溶液(ELCOM CN-1013,来自JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)中并且通过旋涂施涂于BK-7玻璃。

[0119] 采用与实施例3中相同的程序评价散射。散射值为160。

[0120] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0121] 本申请要求于2012年3月26日提交的日本专利申请No.2012-069662的权益,在此

通过引用将其全文并入本文。

[0122] 工业实用性

[0123] 采用根据本发明的实施方案的方法制备的中空颗粒适合不需要由与空气的界面反射的光的器件,包括在成像设备例如照相机和摄像机以及投影设备例如液晶投影仪和电子照相设备用的光学扫描器上安装的光学元件。

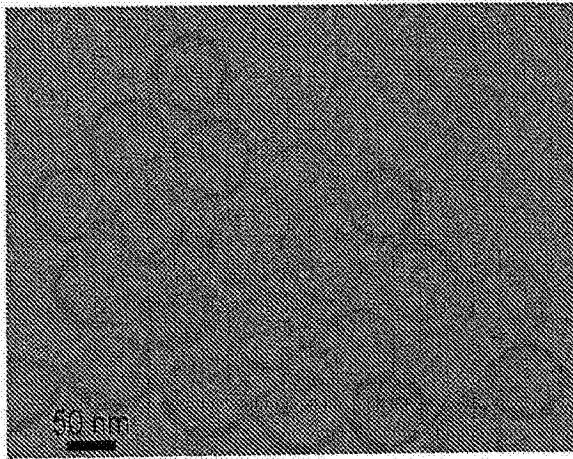


图1

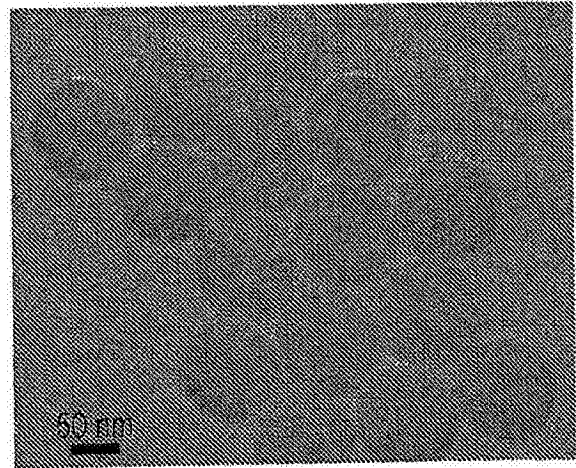


图2