



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108698917 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201680079313.8

(22)申请日 2016.11.28

(30)优先权数据

2016-009191 2016.01.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/085231 2016.11.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/126230 JA 2017.07.27

(71)申请人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 森一伦 池田徹 竹田洋介

桑原雄一

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 温剑 张佳鑫

(51)Int.Cl.

G03C 17/23(2006.01)

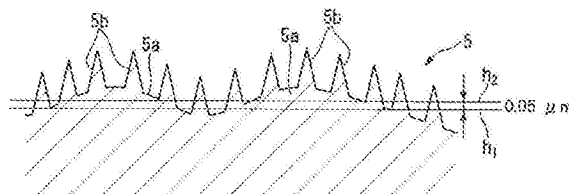
权利要求书1页 说明书28页 附图5页

(54)发明名称

具有非透视膜的透明基材

(57)摘要

具有非透视膜的透明基材,其具备透明基材和形成于所述透明基材上的非透视膜,所述非透视膜包含用激光显微镜测定(101 μm~111 μm)×(135 μm~148 μm)的区域而得的表面形状的承载部高度+0.05 μm的高度处的截面中的直径(正圆换算)超过10 μm的第一凸部、和所述表面形状的承载部高度+0.5 μm的高度处的截面中的直径(正圆换算)在1 μm以上10 μm以下的第二凸部,所述第一凸部中,以所述区域内的最低部分的高度为基准的最大高度为8.0~30.0 μm,所述第二凸部的数量在每1 μm²中为0.001~0.05个,所述第二凸部的以所述承载部高度为基准的平均高度为1.50~5.00 μm。



1. 具有非透视膜的透明基材,其具备透明基材和在所述透明基材上形成的非透视膜,所述非透视膜包含在用激光显微镜测定(101 μm ~111 μm) \times (135 μm ~148 μm)的区域而得的表面形状的承载部高度+0.05 μm 的高度处的截面的直径(正圆换算)超过10 μm 的第一凸部、和在所述表面形状的承载部高度+0.5 μm 的高度处的截面的直径(正圆换算)在1 μm 以上10 μm 以下的第二凸部,

所述第一凸部中,以所述区域内的最低部分的高度为基准的最大高度为8.0~30.0 μm ,

所述第二凸部的数量在每1 μm^2 中为0.001~0.05个,所述第二凸部的以所述承载部高度为基准的平均高度为1.50~5.00 μm 。

2. 如权利要求1所述的具有非透视膜的透明基材,其特征在于,透明度在0.25以下。

3. 如权利要求1或2所述的具有非透视膜的透明基材,其特征在于,雾度在70%以上。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的具有非透视膜的透明基材,其特征在于,所述非透视膜含有90质量%以上的二氧化硅。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的具有非透视膜的透明基材,其特征在于,所述第一凸部的所述最大高度的标准偏差在10 μm 以下。

6. 如权利要求5所述的具有非透视膜的透明基材,其特征在于,所述第一凸部最多占所述区域的面积的65%。

7. 如权利要求5或6所述的具有非透视膜的透明基材,其特征在于,所述第一凸部的密度为0.00030个/ μm^2 ~0.76个/ μm^2 的范围。

具有非透视膜的透明基材

技术领域

[0001] 本发明涉及具有非透视膜的透明基材。

背景技术

[0002] 磨砂玻璃是对透明玻璃实施了可透射光但不可透视的加工而得的玻璃,由于遮蔽视线的功能和装饰效果而用于住宅和建筑物的窗以及店铺等。

[0003] 实施非透视加工时,有利用喷砂加工等的机械加工和利用蚀刻的化学加工(参照专利文献1)。

[0004] 但是,如果按照专利文献1通过蚀刻实施非透视加工,则具有在基材上产生污损(日文:ヤケ)的问题以及在生成过程中发生的基材表面的细微损伤导致即使进行风冷强化也无法提高强度的问题。

[0005] 污损是指,在基材(玻璃)存在于湿气多的环境中时,玻璃的碱成分溶出至玻璃表面所吸附的水分中,玻璃表面的水分变为碱性并与空气中的碳酸气体(CO₂)和亚硫酸气体(SOX)等酸性气体反应,使玻璃的表面产生白色浑浊。

[0006] 另外有通过涂布来实现高雾度的方法(参照专利文献2)。该文献中,每1重量份的树脂粘合剂溶解于0.5重量份以上的溶剂而形成溶液,在其中分散粒径1~5 μ m的多孔质颜料而形成涂料,将该涂料涂布于基体表面并干燥,藉此伴随着溶剂的蒸发而在该部分形成大量的空隙并同时形成膜厚在多孔质颜料的粒径的1.5倍以上3倍以下的层,从而实现了高雾度涂层。

[0007] 但是,如果对按照专利文献2通过涂布实现了高雾度的基材实施风冷强化,则需要将基材的表面加热至玻璃的软化点温度附近(例如600~700 $^{\circ}$ C),存在树脂粘合剂溶出而涂层剥离、无法实现高雾度的问题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利特开2012-166994号公报

[0011] 专利文献2:日本专利特开平10-130537号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的技术问题

[0013] 本发明的目的在于提供雾度高且不发生污损、并能够进行基材的强化的具有非透视膜的透明基材。

[0014] 解决技术问题所采用的技术方案

[0015] 本发明具有以下技术内容。

[0016] [1]具有非透视膜的透明基材,其具备透明基材和在所述透明基材上形成的非透视膜,

[0017] 所述非透视膜包含在用激光显微镜测定(101 μ m~111 μ m) \times (135 μ m~148 μ m)的区

域而得的表面形状的承载部(日文:ベアリング)高度+0.05 μm 的高度处的截面的直径(正圆换算)超过10 μm 的第一凸部、和在所述表面形状的承载部高度+0.5 μm 的高度处的截面的直径(正圆换算)在1 μm 以上10 μm 以下的第二凸部,

[0018] 所述第一凸部中,以所述区域内的最低部分的高度为基准的最大高度为8.0~30.0 μm ,

[0019] 所述第二凸部的数量在每1 μm^2 中为0.001~0.05个,所述第二凸部的以所述承载部高度为基准的平均高度为1.50~5.00 μm 。

[0020] [2]如[1]所述的具有非透视膜的透明基材,其中,透明度在0.25以下。

[0021] [3]如[1]或[2]所述的具有非透视膜的透明基材,其中,雾度在70%以上。

[0022] [4]如[1]~[3]中任一项所述的具有非透视膜的透明基材,其中,所述非透视膜含有90质量%以上的二氧化硅。

[0023] [5]如[1]~[3]中任一项所述的具有非透视膜的透明基材,其中,所述第一凸部的所述最大高度的标准偏差在10 μm 以下。

[0024] [6]如[5]所述的具有非透视膜的透明基材,其中,所述第一凸部最多占所述区域的面积的65%。

[0025] [7]如[5]或[6]所述的具有非透视膜的透明基材,其中,所述第一凸部的密度为0.00030个/ μm^2 ~0.76个/ μm^2 的范围。

[0026] 发明效果

[0027] 通过本发明能够提供雾度高且不发生污损、并能够进行基材的强化的具有非透视膜的透明基材。

附图说明

[0028] 图1是表示本发明的具有非透视膜的透明基材的一种实施方式的剖面示意图。

[0029] 图2是说明图1的具有非透视膜的透明基材的膜的表面形状的承载部高度+0.05 μm 的高度的剖面示意图。

[0030] 图3是说明图1的具有非透视膜的透明基材的膜的表面形状的承载部高度+0.5 μm 的高度的剖面示意图。

[0031] 图4是表示静电涂装装置的一例的简图。

[0032] 图5是图4的静电涂装装置所具备的静电涂装枪的剖面示意图。

[0033] 图6是从前方观察图5的静电涂装枪时的正面示意图。

[0034] 图7是作为非透视性的一个指标的目视评价的说明图。

具体实施方式

[0035] 以下术语的定义适用于本说明书和权利要求书。

[0036] “承载部高度”是指从由激光显微镜测定而得的表面形状的xyz数据求出的高度分布直方图中最具优势的高度z的值。xyz数据中的高度z是以具有非透视膜的透明基材的表面(设置有膜的面)的最低点为基准的高度(从测定高度z的位置向与透明基材的表面平行且包括最低点的平面所引垂线的长度),以下未特别规定基准时的表面形状的高度的含义也相同。计算承载部高度时的直方图的刻度(bin)设定为1000。

[0037] 观察区域在 $(101\mu\text{m}\sim 111\mu\text{m})\times(135\mu\text{m}\sim 148\mu\text{m})$ 的范围内。即,观察区域最小为 $101\mu\text{m}\times 135\mu\text{m}$,最大为 $111\mu\text{m}\times 148\mu\text{m}$ 。另外,纵 \times 横比(长边的长度/短边的长度)通常在约1.21~1.46的范围内。

[0038] 此处,以范围来记载观察区域的原因在于,即使使用相同倍率的物镜,也会因透镜的个体之间的差别而导致观察区域的不同。测定结果以观察区域内的最大、最小以及平均值表示,因此,即使观察区域有略微的差别,如果选定相同倍率的物镜($\times 100$),则结果几乎没有差别。

[0039] “以二氧化硅为主要成分”是指, SiO_2 的含量在90质量%以上。

[0040] “二氧化硅前体”是指,能够通过烧成来形成以二氧化硅为主要成分的基质的物质。

[0041] “与硅原子结合的水解性基团”是指,能够通过水解转换为与硅原子结合的OH基的基团。

[0042] “鳞片状粒子”是指具有扁平形状的粒子。粒子的形状可采用透射型电子显微镜(以下也记为TEM)来确认。

[0043] “平均粒径”是在将由体积基准算出的粒度分布的总体积记作100%时的累计体积分布曲线中,达到50%的点的粒径、即体积基准累计50%径(D50)。粒度分布通过用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定的频率分布和累积体积分布曲线求出。

[0044] “长宽比”是指粒子的最长长度与厚度之比(最长长度/厚度)，“平均长宽比”是随机选取的50个粒子的长宽比的平均值。粒子的厚度由原子力显微镜(以下也记为AFM)测定,最长长度由TEM测定。

[0045] 《具有非透视膜的透明基材》

[0046] 图1是表示本发明的具有非透视膜的透明基材的第一实施方式的剖面示意图。

[0047] 该例的具有非透视膜的透明基材1具备透明基材3和在透明基材3上形成的非透视膜5。

[0048] (透明基材)

[0049] 透明基材3中的透明是指,400~1100nm的波长范围的光平均透过80%以上。

[0050] 作为透明基材3的材料,可例举例如玻璃、树脂等。

[0051] 作为玻璃,可例举例如钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、无碱玻璃等。

[0052] 作为树脂,可例举例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、三乙酰基纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯等。

[0053] 作为透明基材3的形态,可例举例如板、膜等。

[0054] 透明基材3的形状不仅是如图所示的平坦的形状,也可以是具有曲面的形状。

[0055] 透明基材3具有曲面的情况下,透明基材3的表面可整体由曲面构成,也可由曲面部分和平坦部分构成。作为表面整体由曲面构成的情况的示例,可例举例如透明基材的截面为圆弧状的情况。

[0056] 作为透明基材3,优选玻璃板。

[0057] 玻璃板可以通过浮法、熔融(溢流下拉)法、狭槽下拉法(日文:スロットダウンドロ一法)等成形的平滑的玻璃板,也可以是通过辊压法等形成的表面具有凹凸的压花玻璃。此外,不仅可以是平坦形状的玻璃板,也可以是具有曲面形状的玻璃板。

[0058] 作为强化处理,通常已知有在玻璃板表面形成压缩应力层的处理。玻璃板表面的压缩应力层能够提高玻璃板对损伤和冲击耐受的强度。作为在玻璃板表面形成压缩应力层的方法,代表性的有风冷强化法(物理强化法)和化学强化法。

[0059] 风冷强化法中,通过风冷等使加热至玻璃的软化点温度附近(例如600~700℃)的玻璃板表面急冷。藉此,玻璃板的表面与内部之间产生温度差,在玻璃板表层产生压缩应力。

[0060] 化学强化法中,以玻璃的应变点温度以下的温度将玻璃板浸渍于熔融盐,将玻璃板表层的离子(例如钠离子)交换为离子半径更大的离子(例如钾离子)。藉此,在玻璃板表层产生压缩应力。

[0061] 玻璃板的厚度如果变薄(例如低于2mm),则在风冷强化法中玻璃板内部与表层之间不易产生温度差,无法充分强化玻璃板,因此优选使用化学强化法。

[0062] 实施了化学强化处理的玻璃板只要是具有能够化学强化的组成的玻璃板则无特别限定,可使用各种组成的玻璃板,可例举例如钠钙玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、其他各种玻璃。

[0063] 以上玻璃的物理强化处理和化学强化处理可在玻璃板表面形成膜之前进行,也可在形成之后进行。

[0064] 透明基材3也可以是透明基材主体的表面具有功能层的基材。

[0065] 透明基材主体与上述作为透明基材3而例举的材料相同。

[0066] 作为功能层,可例举着色层、金属层、密合性改善层、保护层等。

[0067] (非透视膜)

[0068] 图2是说明非透视膜5的表面形状的承载部高度+0.05 μm 的高度的剖面示意图。图3是将图2的承载部高度+0.05 μm 的高度换为承载部高度+0.5 μm 的高度进行说明的剖面示意图。

[0069] 非透视膜5由第一凸部5a和第二凸部5b构成。

[0070] 第一凸部5a是在用激光显微镜测定107 \times 143 μm 的区域而得的表面形状的承载部高度 $h_1+0.05\mu\text{m}$ 的高度 h_2 处的截面的直径(正圆换算)超过10 μm 的凸部。即,所述表面形状的高度 h_2 处的截面中的切割面待观察的凸部,由该切割面的面积算出的直径(正圆换算)超过10 μm 。

[0071] 第二凸部5b包括在所述表面形状的承载部高度 $h_1+0.5\mu\text{m}$ 的高度 h_3 处的截面的直径(正圆换算)在1 μm 以上10 μm 以下的凸部,优选为1~20 μm 的凸部。即,包括所述表面形状的高度 h_3 处的截面中的切割面待观察的凸部,由该切割面的面积算出的直径(正圆换算)在1 μm 以上10 μm 以下。

[0072] 非透视膜5中,在所述表面形状的承载部高度 $h_1+0.05\mu\text{m}$ 的高度处的截面的第一凸部5a的平均直径(正圆换算)优选超过10 μm 且在143 μm 以下,更优选超过10 μm 且在140 μm 以下,进一步优选在20 μm 以上135 μm 以下。第一凸部5a的所述平均直径如果在所述范围内,则使光发生散射的效果得到提高,非透视性优良。

[0073] 非透视膜5中的第一凸部5a的最大高度为8.0~30.0 μm ,更优选为10.0~30.0 μm 。第一凸部5a的最大高度如果在所述范围的下限值以上,则非透视性效果更好。通常,第一凸部5a的最大高度在所述范围内越高,则非透视性越好。第一凸部5a的最大高度越高,则凸部

斜面的面积也越大,因此膜表面空气界面处的光的散射增加,非透视性提高。

[0074] 所述最大高度是以所述区域内的最低部分的高度为基准的值。即,由下述 h_p-h_v 求得的价值(以下也记为“P至V”)。

[0075] h_v :激光显微镜测定的区域内的最低部分的高度。

[0076] h_p :将以高度 h_v 、沿着与透明基材3的表面平行的面切割所述表面形状而得的截面作为基准面,不断提高该截面的高度的情况下,刚好无法观察到直径(正圆换算)在 $10\mu\text{m}$ 以上的凸部的切割面时的截面的高度。

[0077] 在非透视膜5中,仅对所述表面形状的承载部高度 $+0.5\mu\text{m}$ 的高度处的截面中的第二凸部5b的平均直径(正圆换算)在 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下的第二凸部进行计数并求出平均值,不对直径低于 $1\mu\text{m}$ 以及超过 $10\mu\text{m}$ 的第二凸部进行计数,但是可以存在直径低于 $1\mu\text{m}$ 以及超过 $10\mu\text{m}$ 的第二凸部。在所述表面形状的承载部高度 $+0.5\mu\text{m}$ 的高度处的截面中的第二凸部5b的平均直径(正圆换算)优选在 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选在 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下,特别优选在 $3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下。第二凸部5b的所述平均直径如果在所述范围内,则随着第二凸部的密度的增加,非透视性更为优良。

[0078] 非透视膜5中的第二凸部5b的平均高度为 $1.50\sim 5.00\mu\text{m}$,优选为 $2.00\sim 5.00\mu\text{m}$,特别优选为 $3.00\sim 4.10\mu\text{m}$ 。第二凸部5b的平均高度如果在所述范围的下限值以上,则非透视优良,进而抑制外光映入的效果优良。第二凸部5b的平均高度如果在所述范围的上限值以下,则非透视膜5在耐磨耗性等方面的耐久性优良。

[0079] 所述平均高度是以所述表面形状的承载部高度 h_1 为基准的值,仅对在所述表面形状的高度 h_3 处的截面中的直径(正圆换算)在 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下的凸部进行计数,求出平均值而得。即,以承载部高度 h_1 为0,对所述区域内的各个第二凸部5b中的在所述表面形状的高度 h_3 处的截面的直径(正圆换算)在 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下的凸部的高度进行测定并取平均而得的值。

[0080] 非透视膜5中的第二凸部5b的数量在每 $1\mu\text{m}^2$ 中优选为 $0.0010\sim 0.0500$ 个,特别优选为 $0.0020\sim 0.0500$ 个。每 $1\mu\text{m}^2$ 中的第二凸部5b的数量(第二凸部5b的密度)如果在所述范围的下限值以上且在上限值以下,则非透视性优良。如果该数量是所述范围内的较大的值,则容易防止被第一凸部5a折射的光之间的干涉,提高非透视性的效果更好。

[0081] 所述每 $1\mu\text{m}^2$ 中的第二凸部5b的数量是仅对在所述表面形状的高度 h_3 处的截面的直径(正圆换算)在 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下的凸部进行计数而得的值。

[0082] 从具有非透视膜的透明基材1的非透视膜5侧的表面随机选取所述激光显微镜所要测定的区域。

[0083] 承载部高度 h_1 、承载部高度 $h_1+0.05\mu\text{m}$ 的高度 h_2 处的截面、承载部高度 $h_1+0.5\mu\text{m}$ 的高度 h_3 处的截面各自的凸部的切割面的直径(正圆换算)、第一凸部5a的最大高度(P至V)、第二凸部5b的平均高度、第二凸部5b的数量分别通过使用图像处理软件(Image Metorology公司(イメージメトロロジー社)制的“SPIP”)解析由激光显微镜测定的表面形状的数据而求出。

[0084] 折射率:

[0085] 非透视膜5的折射率优选为 $1.40\sim 1.46$,特别优选为 $1.43\sim 1.46$ 。非透视膜5的折射率如果在所述范围的上限值以下,则非透视膜5的表面处的外光的反射率变低,通过高反

射膜化而抑制了外光的映入。非透视膜5的折射率如果在所述范围的下限值以上,则非透视膜5的致密性足够高,与玻璃板等透明基材3的密合性优良。

[0086] 能通过非透视膜5的基质材质、非透视膜5的孔隙率、向基质中添加具有任意折射率的物质等来调整非透视膜5的折射率。例如,通过提高非透视膜5的孔隙率能够降低折射率。另外,通过在基质中添加折射率低的物质(实心二氧化硅粒子、中空二氧化硅粒子等)能够降低非透视膜5的折射率。

[0087] 可考虑折射率等适当设定非透视膜5(第一凸部5a、第二凸部5b等)的材质。非透视膜5的折射率为1.40~1.46时,作为非透视膜5的材质可例举二氧化硅、二氧化钛等。

[0088] 非透视膜5优选以二氧化硅为主成分。如果以二氧化硅为主成分,则容易降低非透视膜5的折射率(反射率)。另外,非透视膜5的化学稳定性等也良好。另外,透明基材3的材质为玻璃的情况下,与透明基材3的密合性良好。

[0089] 以二氧化硅为主成分的情况下,非透视膜5既可仅由二氧化硅构成,也可少量含有除二氧化硅以外的成分。作为该成分,可例举选自Li、B、C、N、F、Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pt、Au、Bi和镧系元素的1个或多个离子和/或氧化物等化合物。

[0090] 作为非透视膜5,例如可例举由含有二氧化硅前体(A)和粒子(C)中的至少一方和液态介质(B)的涂料组合物形成的非透视膜。该涂料组合物中也可根据需要含有除二氧化硅前体(A)以外的其他粘合剂(D)和其他添加剂(E)等。

[0091] 涂料组合物含有二氧化硅前体(A)的情况下,非透视膜5的基质以来源于二氧化硅前体(A)的二氧化硅为主成分。非透视膜5也可由粒子(C)构成。该情况下,粒子(C)优选为二氧化硅粒子。非透视膜5也可以是粒子(C)分散在所述基质中而得的非透视膜。

[0092] 关于使用该涂料组合物的非透视膜5的形成方法在后文详细说明。

[0093] 作为以二氧化硅为主成分的膜,可例举由含有所述二氧化硅前体(A)的涂布组合物形成的膜、由含有作为所述粒子(C)的二氧化硅粒子的涂布组合物形成的膜等。

[0094] <作用效果>

[0095] 以上说明的具有非透视膜的透明基材1具备具有第一凸部5a和第二凸部5b的结构,被第一凸部5a散射的光进一步被第二凸部5b散射,藉此提高非透视性。在具有第一凸部5a和第二凸部5b的结构中,第一凸部5a的高度越高则非透视性越高,或者第二凸部5b的密度在0.0010个/ μm^2 以上的情况下,密度越高非透视性越高,第二凸部5b的平均高度越高则非透视性越高。在第一凸部5a的高度低的情况下,第二凸部5b的密度和高度越大则非透视性越高。非透视性由所述第一凸部5a的高度以及第二凸部5b的密度和高度这两种因素决定。

[0096] 认为在具有非透视膜的透明基材1中,主要通过第一凸部5a使透射光散射,藉此赋予非透视性。

[0097] <具有非透视膜的透明基材的制造方法>

[0098] 具有非透视膜的透明基材1例如可通过具有下述工序的制造方法制造:准备含有二氧化硅前体(A)及粒子(C)中的至少一方和液态介质(B)、且液态介质(B)中沸点150℃以下的液态介质(B1)的含量相对于所述液态介质(B)的总量在86质量%以上的涂料组合物的工序(以下也记为涂料组合物制备工序),

[0099] 通过使用配备了具备旋转雾化头的静电涂装枪的静电涂装装置使所述涂料组合物带电后进行喷雾,以在透明基材3上涂布所述涂料组合物而形成涂膜的工序(以下也记为涂布工序),以及

[0100] 通过对所述涂膜进行烧成来形成非透视膜5的工序(以下也记为烧成工序)。

[0101] 根据需要,该制造方法可在形成非透视膜5之前具有在透明基材主体的表面形成功能层来制作透明基材3的工序,也可在形成非透视膜5之后具有实施公知的后加工的工序。

[0102] (涂料组合物制备工序)

[0103] 涂料组合物含有二氧化硅前体(A)和粒子(C)中的至少一方以及液态介质(B)。

[0104] 涂料组合物不含二氧化硅前体(A)而含有粒子(C)的情况下,粒子(C)的平均粒径优选在600nm以下。

[0105] 在不损害本发明的效果的范围内,涂料组合物也可根据需要含有除二氧化硅前体(A)以外的其他粘合剂(D)以及其他添加剂(E)等。

[0106] (二氧化硅前体(A))

[0107] 作为二氧化硅前体(A),可例举具有与硅原子结合的烃基和水解性基团的硅烷化合物(A1)及其水解缩合物、烷氧基硅烷(但是,硅烷化合物(A1)除外)及其水解缩合物(溶胶凝胶二氧化硅)、硅氮烷等。

[0108] 硅烷化合物(A1)中,与硅原子结合的烃基可以是与1个硅原子结合的1价烃基,也可以是与2个硅原子结合的2价烃基。作为1价烃基,可例举烷基、烯基、芳基等。作为2价烃基,可例举亚烷基、亚烯基、亚芳基等。

[0109] 烃基的碳原子间可具有选自-O-、-S-、-CO-以及-NR'- (其中,R'是氢原子或1价烃基)的一个基团或两个以上组合而得的基团。

[0110] 作为与硅原子结合的水解性基团,可例举烷氧基、酰氧基、酮肟基、烯氧基、氨基、氨基氧基、酰胺基、异氰酸酯基、卤原子等。其中,从硅烷化合物(A1)的稳定性与容易水解之间的平衡的角度考虑,优选烷氧基、异氰酸酯基和卤原子(特别是氯原子)。

[0111] 作为烷氧基,优选碳数1~3的烷氧基,更优选为甲氧基和乙氧基。

[0112] 硅烷化合物(A1)中具有多个水解性基团的情况下,水解性基团可相同或不同,从容易获得的角度考虑,优选是相同的基团。

[0113] 作为硅烷化合物(A1),可例举由后述式(I)所示的化合物、具有烷基的烷氧基硅烷(甲基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷等)、具有乙烯基的烷氧基硅烷(乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等)、具有环氧基的烷氧基硅烷(2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷等)、具有丙烯酰氧基的烷氧基硅烷(3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)等。

[0114] 作为硅烷化合物(A1),从即使膜较厚也不易发生非透视膜5的开裂和膜剥离的角度考虑,优选下式(I)所示的化合物。

[0115] $R_{3-p}L_pSi-Q-SiL_pR_{3-p} \cdots (I)$

[0116] 式(I)中,Q是2价烃基(碳原子间可具有选自-O-、-S-、-CO-以及-NR'- (其中,R'是氢原子或1价烃基)的一个基团或两个以上组合而得的基团)。作为2价烃基,可例举上述基

团。

[0117] 作为Q,从容易获得且即使膜较厚也不易发生非透视膜5的开裂和膜剥离的角度考虑,优选碳数2~8的亚烷基,更优选碳数2~6的亚烷基。

[0118] 式(I)中,L是水解性基团。作为水解性基团,可例举上述的基团,优选的形态也相同。

[0119] R是氢原子或1价的烃基。作为1价烃基,可例举上述基团。

[0120] p为1~3的整数。从反应速度不变得过慢的角度考虑,优选p为2或3,特别优选为3。

[0121] 作为烷氧基硅烷(但是,所述硅烷化合物(A1)除外),可例举四烷氧基硅烷(四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等)、具有全氟聚醚基的烷氧基硅烷(全氟聚醚基三乙氧基硅烷等)、具有全氟烷基的烷氧基硅烷(全氟乙基三乙氧基硅烷等)等。

[0122] 硅烷化合物(A1)和烷氧基硅烷(但是,硅烷化合物(A1)除外)的水解和缩合可通过公知的方法实施。

[0123] 例如,在四烷氧基硅烷的情况下,使用四烷氧基硅烷的摩尔数的4倍以上的水以及作为催化剂的酸或碱来实施。

[0124] 作为酸,可例举无机酸(HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 等)、有机酸(甲酸、草酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸等)。作为碱,可例举氨、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为催化剂,从硅烷化合物(A)的水解缩合物的长期保存性的角度考虑,优选酸。

[0125] 作为二氧化硅前体(A),可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0126] 从防止非透视膜5的开裂和膜剥离的角度考虑,二氧化硅前体(A)优选含有硅烷化合物(A1)及其水解缩合物中的任一方或含有这两者。

[0127] 从非透视膜5的耐磨耗强度的角度考虑,二氧化硅前体(A)优选含有四烷氧基硅烷及其水解缩合物中的任一方或含有这两者。

[0128] 二氧化硅前体(A)特别优选含有硅烷化合物(A1)及其水解缩合物中的任一者或两者、以及四烷氧基硅烷及其水解缩合物中的任一者或两者。

[0129] (液态介质(B))

[0130] 在涂料组合物含有二氧化硅前体(A)的情况下,液态介质(B)是溶解或分散二氧化硅前体(A)的介质,在涂料组合物含有粒子(C)的情况下,是分散粒子(C)的介质。在涂料组合物含有二氧化硅前体(A)和粒子(C)这两者的情况下,液态介质(B)可具有作为溶解或分散二氧化硅前体(A)的溶剂或分散介质的功能以及作为分散粒子(C)的分散介质的功能。

[0131] 液态介质(B)至少含有沸点在 150°C 以下的液态介质(B1)。液态介质(B1)的沸点优选为 $50\sim 145^\circ\text{C}$,更优选为 $55\sim 140^\circ\text{C}$ 。

[0132] 液态介质(B1)的沸点如果在 150°C 以下,则使用配备了具备旋转雾化头的静电涂装枪的静电涂装装置在透明基材3上涂布涂料组合物并烧成而得的膜具有防眩性能。液态介质(B1)的沸点如果在所述范围的下限值以上,则在涂料组合物的液滴附着在透明基材3上后,能够在充分保持液滴形状的情况下形成凹凸结构。

[0133] 作为液态介质(B1),例如可例举水、醇类(甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、1-戊醇等)、酮类(丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮等)、醚类(四氢呋喃、1,4-二噁烷等)、溶纤剂类(甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等)、酯类(乙酸甲酯、乙酸乙酯等)、二醇醚类(乙二醇单甲醚、乙

二醇单乙醚等)等。

[0134] 液态介质(B1)可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0135] 液态介质(B)还可根据需要含有液态介质(B1)以外的其他液态介质,即沸点超过150℃的液态介质。

[0136] 作为其他液态介质,可例举例如醇类、酮类、醚类、溶纤剂类、酯类、二醇醚类、含氮化合物、含硫化合物等。

[0137] 作为醇类,可例举双丙酮醇、1-己醇、乙二醇等。

[0138] 作为含氮化合物,可例举N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

[0139] 作为二醇醚类,可例举乙二醇单丁醚等。

[0140] 作为含硫化合物,可例举二甲亚砷等。

[0141] 其他液态介质可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0142] 二氧化硅前体(A)中的烷氧基硅烷等的水解需要水,因此只要在水解后不进行液体介质的置换,液态介质(B)中至少包含水作为液态介质(B1)。

[0143] 这种情况下,液态介质(B)可以仅为水,也可以是水和其他液体的混合液。作为其他液体,既可以是水以外的液态介质(B1),也可以是其他液态介质,可例举例如醇类、酮类、醚类、溶纤剂类、酯类、二醇醚类、含氮化合物、含硫化合物等。其中,作为二氧化硅前体(A)的溶剂,优选醇类,特别优选甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇。

[0144] (粒子(C))

[0145] 粒子(C)单独构成膜,或与来源于二氧化硅前体(A)的基质共同构成膜。

[0146] 涂料组合物不含二氧化硅前体(A)而含有粒子(C)的情况下,粒子(C)的平均粒径优选在600nm以下。

[0147] 作为粒子(C),可例举鳞片状粒子(C1)、鳞片状粒子(C1)以外的其他粒子(C2)等。

[0148] 鳞片状粒子(C1):

[0149] 鳞片状粒子(C1)的“厚度”和“与厚度垂直方向的粒径”的平均长宽比优选50~650,更优选60~350,进一步优选65~240。鳞片状粒子(C1)的平均长宽比如果在50以上,则即使膜较厚也可充分抑制膜的开裂和膜剥离。鳞片状粒子(C1)的平均长宽比如果在650以下,则在涂料组合物中的分散稳定性良好。

[0150] 鳞片状粒子(C1)的平均粒径优选0.08~0.60 μm ,更优选0.17~0.55 μm 。鳞片状粒子(C1)的平均粒径如果在0.08 μm 以上,则即使膜较厚也可充分抑制膜的开裂和膜剥离。鳞片状粒子(C1)的平均粒径如果在0.60 μm 以下,则在涂料组合物中的分散稳定性良好。

[0151] 作为鳞片状粒子(C1),可例举鳞片状二氧化硅粒子、鳞片状氧化铝粒子、鳞片状氧化钛粒子、鳞片状氧化锆粒子等,从能够抑制膜的折射率上升、降低反射率的角度考虑,优选鳞片状二氧化硅粒子。

[0152] 鳞片状二氧化硅粒子是薄片状的二氧化硅1次粒子、或多片薄片状的二氧化硅1次粒子彼此以面间平行的方式取向、重叠而形成的二氧化硅2次粒子。二氧化硅2次粒子通常具有层叠结构的粒子形态。

[0153] 鳞片状二氧化硅粒子可以仅为二氧化硅1次粒子和二氧化硅2次粒子中的任一种,也可以是这两者。

[0154] 二氧化硅1次粒子的厚度优选 $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 。二氧化硅1次粒子的厚度如果在所述范围内,则可彼此以面间平行的方式取向,形成1片或多片重叠的鳞片状的二氧化硅2次粒子。

[0155] 二氧化硅2次粒子的厚度优选为 $0.001\sim 3\mu\text{m}$,更优选为 $0.005\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0156] 二氧化硅2次粒子优选以不熔接而是相互独立的方式存在。

[0157] 鳞片状二氧化硅粒子的 SiO_2 纯度优选在95.0质量%以上,更优选在99.0质量%以上。

[0158] 涂料组合物的配制中,使用作为多片鳞片状二氧化硅粒子的集合体的粉体、或将该粉体分散于液态介质而得的分散体。分散体中的二氧化硅浓度优选1~80质量%。

[0159] 粉体或分散体中不仅包含鳞片状二氧化硅粒子,有时还包含在鳞片状二氧化硅粒子的制造时产生的无定形二氧化硅粒子。鳞片状二氧化硅粒子通过例如将各个鳞片状二氧化硅粒子凝集、不规则地重叠而形成的具有间隙的凝集体形状的二氧化硅3次粒子(以下也记为二氧化硅凝集体)碎解并分散化而得。无定形二氧化硅粒子是二氧化硅凝集体处于一定程度微粒化的状态,但并没有到微粒化到成为各个鳞片状二氧化硅粒子的状态,而是多个鳞片状二氧化硅粒子形成块的形状。如果含有无定形二氧化硅粒子,则有可能容易发生所形成的非透视膜的致密性下降而开裂和膜剥离。因此,粉体或分散体中的无定形二氧化硅粒子的含量越少则越优选。

[0160] 无定形二氧化硅粒子及二氧化硅凝集体在TEM下观察时均为黑色状。另一方面,薄片状的二氧化硅1次粒子或二氧化硅2次粒子在TEM下观察时,呈现淡黑色状或半透明状。

[0161] 鳞片状二氧化硅粒子可使用市售的产品,也可使用制造而得的产品。

[0162] 作为鳞片状粒子,优选通过日本专利特开2014-94845号公报记载的制造方法制造而得的粒子。该制造方法包括下述工序:在pH2以下对包含鳞片状二氧化硅粒子凝集而得的二氧化硅凝集体的二氧化硅粉体进行酸处理的工序;在pH8以上对上述酸处理后的二氧化硅粉体进行碱处理,将二氧化硅凝集体解胶的工序;对上述碱处理后的二氧化硅粉体进行湿式碎解,得到鳞片状二氧化硅粒子的工序。根据该制造方法,与公知的制造方法(例如日本专利第4063464号公报记载的方法)相比,可抑制制造工序中的无定形二氧化硅粒子的产生,得到无定形二氧化硅粒子的含量少的粉体或分散体。

[0163] 粒子(C2):

[0164] 作为鳞片状粒子(C1)以外的其他粒子(C2),可例举金属氧化物粒子、金属粒子、颜料类粒子、树脂粒子等。

[0165] 作为金属氧化物粒子的材料,可例举 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、含Sb的 SnO_x (ATO)、含Sn的 In_2O_3 (ITO)、 RuO_2 等。 SiO_2 折射率与基质相同,因此优选。

[0166] 作为金属粒子的材料,可例举金属(Ag、Ru等)、合金(AgPd、RuAu等)等。

[0167] 作为颜料类粒子,可例举无机颜料(钛黑、炭黑等)、有机颜料。

[0168] 作为树脂粒子的材料,可例举丙烯酸树脂、聚苯乙烯、三聚氰胺树脂等。

[0169] 作为粒子(C2)的形状,可例举球状、椭圆状、针状、板状、棒状、圆锥状、圆柱状、立方体状、长方体状、钻石状、星状、无定形状等。关于其他粒子,各粒子可以独立的状态存在,也可各粒子连接成链状,还可以各粒子凝集。

[0170] 粒子(C2)可以是实心粒子,也可以是中空粒子,还可以是多孔质粒子等开孔粒子。

[0171] 作为粒子(C2),优选球状二氧化硅粒子、棒状二氧化硅粒子、针状二氧化硅粒子等二氧化硅粒子(但是鳞片状二氧化硅粒子除外)。其中,从具有非透视膜的透明基材1的雾度变得足够高的角度考虑,优选球状二氧化硅粒子,更优选多孔质球状二氧化硅粒子。

[0172] 粒子(C2)的平均粒径优选 $0.03\sim 2\mu\text{m}$,更优选 $0.05\sim 1.5\mu\text{m}$ 。粒子(C2)的平均粒径如果在 $2\mu\text{m}$ 以下,则在涂料组合物中的分散稳定性良好。

[0173] 多孔质球状二氧化硅粒子的BET比表面积优选为 $200\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0174] 多孔质球状二氧化硅粒子的细孔容积优选为 $0.5\sim 1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0175] 作为多孔质球状二氧化硅粒子的市售品,可例举日产化学工业株式会社(日産化学工業社)制造的ライトスター(注册商标)系列。

[0176] 粒子(C)可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0177] 粒子(C)优选含有鳞片状粒子(C1),还可含有粒子(C2)。通过含有鳞片状粒子(C1),非透视膜5的雾度值变高,可得到更为优良的非透视性能。另外,与粒子(C2)相比,使非透视膜5的膜厚变厚时不易发生开裂和膜剥离。

[0178] (粘合剂(D))

[0179] 作为粘合剂(D)(但是,二氧化硅前体(A)除外),可例举在液体介质(B)中溶解或分散的无机物和树脂等。

[0180] 作为无机物,可例举例如除二氧化硅以外的金属氧化物前体(金属:钛、锆等)。

[0181] 作为树脂,可例举热塑性树脂、热固化性树脂、紫外线固化性树脂等。

[0182] (添加剂(E))

[0183] 作为添加剂(E),可例举例如具有极性基团的有机化合物(E1)、紫外线吸收剂、红外线反射剂/红外线吸收剂、防反射剂、用于提高平整性的表面活性剂、用于提高耐久性的金属化合物等。

[0184] 涂料组合物含有粒子(C)的情况下,通过使涂料组合物包含具有极性基团的有机化合物(E1),能够抑制涂料组合物中由静电力导致的粒子(C)的凝集。

[0185] 作为具有极性基团的有机化合物(E1),从粒子(C)的凝集抑制效果的角度考虑,优选分子中具有羟基和/或羰基,更优选分子中具有选自羟基、醛基(-CHO)、酮基(-C(=O)-)、酯键(-C(=O)O-)、和羧基(-COOH)的一种以上的基团,进一步优选分子中具有选自羧基、羟基、醛基和酮基的一种以上的基团。

[0186] 作为具有极性基团的有机化合物(E1),可例举不饱和羧酸聚合物、纤维素衍生物、有机酸(其中,不饱和羧酸聚合物除外)、萜烯化合物等。有机化合物(E1)可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0187] 作为不饱和羧酸聚合物,可例举聚丙烯酸。

[0188] 作为纤维素衍生物,可例举多羟基烷基纤维素(日文:ポリヒドロキシアルキルセルロース)。

[0189] 作为有机酸(其中,不饱和羧酸聚合物除外),可例举甲酸、草酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、柠檬酸、酒石酸、马来酸等。

[0190] 另外,在烷氧基硅烷等的水解中使用有机酸作为催化剂的情况下,该有机酸也包括在作为有机化合物(E1)的有机酸中。

[0191] 萜烯是指以异戊二烯(C_5H_8)作为结构单元的 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ (其中, n 为1以上的整数)的组

成的烃。萜烯化合物是指具有由萜烯衍生的官能团的萜烯类。萜烯化合物也包括具有不同的不饱和度的萜烯化合物。

[0192] 另外,萜烯化合物有时也作为液态介质发挥作用,但“以异戊二烯作为结构单元的 $(C_5H_8)_n$ 的组成的烃”相当于萜烯衍生物,而不相当于液态介质。

[0193] 作为萜烯衍生物,可例举萜烯醇(α -萜品醇、萜品烯-4-醇、L-薄荷醇、(±)香茅醇、桃金娘烯醇、冰片、橙花醇、法呢醇、叶绿醇等)、萜烯醛(柠檬醛、 β -环柠檬醛、紫苏醛等)、萜烯酮((±)樟脑、 β -紫罗酮等)、萜烯羧酸(香茅酸、松香酸等)、萜烯酯(乙酸萜品酯、乙酸孟酯等)等。

[0194] 作为用于提高平整性的表面活性剂,可例举硅油类表面活性剂、丙烯酸类表面活性剂等。

[0195] 作为用于提高耐久性的金属化合物,优选锆螯合物、钛螯合物、铝螯合物等。作为锆螯合物,可例举四乙酰丙酮根合锆、三丁氧基硬脂酸根合锆等。

[0196] (组成)

[0197] 涂料组合物中的二氧化硅前体(A)和粒子(C)的总含量优选占涂料组合物中的固体成分(100质量%) (其中,二氧化硅前体(A)换算为 SiO_2)的30~100质量%,更优选占40~100质量%。二氧化硅前体(A)和粒子(C)的总含量如果在所述范围的下限值以上,则与透明基材3的密合性优良。二氧化硅前体(A)和粒子(C)的总含量如果在所述范围的上限值以下,则非透视膜5的开裂和膜剥离得到抑制。

[0198] 在涂料组合物含有二氧化硅前体(A)的情况下,涂料组合物中二氧化硅前体(A) (换算为 SiO_2)的含量优选占涂料组合物中的固体成分(100质量%) (其中,二氧化硅前体(A)换算为 SiO_2)的35~95质量%,更优选占50~90质量%。二氧化硅前体(A)的含量如果在所述范围的下限值以上,则与透明基材3能够实现充分的密合强度。二氧化硅前体(A)的含量如果在所述范围的上限值以下,则即使膜较厚也可充分抑制非透视膜5的开裂和膜剥离。

[0199] 涂料组合物含有二氧化硅前体(A)且二氧化硅前体(A)含有硅烷化合物(A1)及其水解缩合物中的任一方或这两者的情况下,二氧化硅前体(A)中硅烷化合物(A1)及其水解缩合物的比例相对于二氧化硅前体(A)的 SiO_2 换算固体成分(100质量%)优选为5~100质量%。硅烷化合物(A1)及其水解缩合物的比例如果在所述范围的下限值以上,则即使膜较厚也可充分抑制非透视膜5的开裂和膜剥离。

[0200] 涂料组合物含有二氧化硅前体(A)且二氧化硅前体(A)含有四烷氧基硅烷及其水解缩合物中的任一方或这两者的情况下,二氧化硅前体(A)中四烷氧基硅烷及其水解缩合物中任一方或这两者的比例相对于二氧化硅前体(A)的 SiO_2 换算固体成分(100质量%)优选为60~100质量%。四烷氧基硅烷及其水解缩合物中的任一方或这两者的比例如果在所述范围的下限值以上,则非透视膜5的耐磨耗强度更为优良。

[0201] 二氧化硅前体(A)含有硅烷化合物(A1)及其水解缩合物中的任一方或这两者、以及四烷氧基硅烷及其水解缩合物中的任一方或这两者的情况下,相对于二氧化硅前体(A)的 SiO_2 换算固体成分(100质量%),优选硅烷化合物(A1)及其水解缩合物中的任一方或这两者的比例超过0质量%且在50质量%以下、四烷氧基硅烷及其水解缩合物中的任一方或这两者的比例在60质量%以上且低于100质量%。

[0202] 涂料组合物中液态介质(B)的含量是根据涂料组合物的固体成分浓度而定的量。

[0203] 涂料组合物的固体成分浓度优选在涂料组合物的总量(100质量%)中为1~12质量%,更优选为1.5~10质量%。如果固体成分浓度在所述范围的下限值以上,则能够减少涂料组合物的液体量。如果固体成分浓度在所述范围的上限值以下,则膜的膜厚的均一性得到提高。

[0204] 涂料组合物的固体成分浓度是涂料组合物中的液态介质(B)以外的所有成分的含量总量。其中,二氧化硅前体(A)的含量是SiO₂换算值。

[0205] 涂料组合物中沸点在150℃以下的液态介质(B1)的含量相对于液态介质(B)的总量在86质量%以上。通过以86质量%以上的比例含有液态介质(B1),则在使用配备了具备旋转雾化头的静电涂装枪的静电涂装装置在透明基材上涂布涂料组合物并进行烧成时形成膜。液态介质(B1)的比例如果低于86质量%,则存在溶剂挥发干燥前发生平滑化而无法形成凹凸结构的可能性。

[0206] 液态介质(B1)的含量相对于液态介质(B)的总量优选在90质量%以上。液态介质(B1)的含量相对于液态介质(B)的总量可为100质量%。

[0207] 在涂料组合物含有粒子(C)的情况下,粒子(C)的含量优选占涂料组合物中的固体成分(100质量%)(其中,二氧化硅前体(A)换算为SiO₂)的0~40质量%,更优选占0~30质量%。粒子(C)的含量如果在所述范围的下限值以上,则具有膜的透明基材的雾度足够高、且膜的表面的60°镜面光泽度足够低,从而能够充分发挥防眩效果。粒子(C)的含量如果在所述范围的上限值以下,则可获得充分的耐磨耗强度。

[0208] 在涂料组合物含有粒子(C)且粒子(C)包含鳞片状粒子(C1)的情况下,鳞片状粒子(C1)的含量优选是粒子(C)的总量(100质量%)的20质量%以上,更优选是30质量%以上。上限无特别限定,也可为100质量%。鳞片状粒子(C1)的比例如果在所述下限值以上,则非透视效果更为优良。另外,即使膜较厚,也可充分抑制膜的开裂和膜剥离。

[0209] (粘度)

[0210] 涂料组合物在其涂布温度下的粘度(以下也记为“液粘度”)优选在0.01Pa·s以下、特别优选为0.001~0.008Pa·s。液粘度如果在所述上限值以下,则喷雾涂料组合物时形成的液滴更细微,容易形成具有所需表面形状的膜。液粘度如果在所述下限值以上,则膜的表面凹凸形状均一。

[0211] 涂料组合物的粘度是通过B型粘度计测定而得的值。

[0212] (配制方法)

[0213] 例如可通过配制二氧化硅前体(A)溶解于液体介质(B)而得的溶液、根据需要与追加的液态介质(B)、粒子(C)的分散液等混合来配制涂料组合物。

[0214] 粒子(C)包含鳞片状粒子(C1)、二氧化硅前体(A)含有四烷氧基硅烷的水解缩合物的情况下,从能够以良好的再现性制造具有所需性能的膜的角度考虑,优选将四烷氧基硅烷的溶液、或四烷氧基硅烷及其水解缩合物的混合物的溶液与鳞片状粒子(C1)的分散液混合后,在鳞片状粒子(C1)的存在下使四烷氧基硅烷水解并缩合。

[0215] (涂布工序)

[0216] 通过使用配备了具备旋转雾化头的静电涂装枪的静电涂装装置使涂料组合物带电后进行喷雾来实施所述涂料组合物在透明基材上的涂布。藉此,在透明基材上形成所述涂料组合物的涂膜。

[0217] (静电涂装装置)

[0218] 图4是表示静电涂装装置的一个示例的示意图。

[0219] 静电涂装装置10具备涂装室11、链式输送带12、多个静电涂装枪17、高压电发生装置18和废气箱20。

[0220] 链式输送带12贯穿涂装室11,将导电性基板21及在其上载置的透明基材3沿规定方向搬运。

[0221] 在链式输送带12的上方的涂装室11内,在与透明基材3的搬运方向相交的方向并列配置多个静电涂装枪17,分别与高电压电缆13、涂料组合物的供给管路14、涂料组合物的回收管路15和两系统的空气的供给管路16a、16b连接。

[0222] 高电压发生装置18通过高电压电缆13与静电涂装枪17连接并接地。

[0223] 废气箱20配置在静电涂装枪17和链式输送带12的下方,且与废气管道19连接。

[0224] 静电涂装枪17固定于未图示的喷嘴设置框(日文:ノズルセットフレーム)。通过喷嘴设置框,能够调整从静电涂装枪17的喷嘴前端到透明基材3为止的距离、静电涂装枪17相对于透明基材3的角度、相对于透明基材3的搬运方向的多个静电涂装枪17的排列方向等。

[0225] 对静电涂装枪17的喷嘴前端部以及涂料组合物的供给管路14、以及回收管路15施加有高电压,因此对静电涂装枪17、供给管路14以及回收管路15、与金属(例如喷嘴设置框、涂装室11的侧壁贯通部分等)的连接部分用树脂等实施了绝缘处理。

[0226] 链式输送带12由多个塑料链构成,多个塑料链的一部分是导电性塑料链。导电性塑料链通过嵌入塑料链的金属链(未图示)及其驱动电动机(未图示)的接地线缆(未图示)接地。

[0227] 使用导电性基板21以使在其上载置的透明基材3通过链式输送带12的导电性塑料链、金属链以及驱动电动机的接地线缆充分接地。通过使透明基材3充分接地,涂料组合物均匀地附着在透明基材3上。

[0228] 作为导电性基板21,从抑制透明基材3的温度下降且能够使温度分布均匀化的角度来看,优选金属网托盘(日文:金属メッシュトレイ)。

[0229] (静电涂装枪)

[0230] 图5是静电涂装枪17的剖面示意图。图6是从前方观察静电涂装枪17时的正面示意图。

[0231] 静电涂装枪17具备枪主体30和旋转雾化头40。旋转雾化头40配置在枪主体30的前端部且轴线朝向前后方向。

[0232] 静电涂装枪17通过旋转驱动旋转雾化头40,利用离心力将供给于旋转雾化头40的涂料组合物雾化并放出(喷雾)。

[0233] 另外,静电涂装枪17的说明中,前方、前端等中的“前”表示涂料组合物的喷雾方向,其相反方向表示后方。图5、6中的下方是静电涂装枪17中的前方。

[0234] 枪主体30内,在旋转雾化头40的同轴上固定并容纳有涂料供给管31。

[0235] 枪主体30内设置有未图示的空气涡轮电动机(日文:エアタービンモータ),该空气涡轮电动机上设置有旋转轴32。另外,空气涡轮电动机与两系统的空气供给管路16a、16b中的一个系统(例如供给管路16a)连接,能够通过来自供给管路16a的气压来控制旋转轴32的转速。旋转轴32以包围涂料供给管31的方式与旋转雾化头40同轴地配置。

[0236] 另外,此处示出了使用空气涡轮电动机作为旋转轴32的旋转驱动元件的示例,但是也可使用空气涡轮电动机以外的旋转驱动元件。

[0237] 枪主体30中形成有多个成型空气(日文:シェーピングエア)的吹出口33,多个吹出口33中分别形成有用于供给成型空气的空气供给路35。另外,空气供给路35与两系统的空气供给管路16a、16b中的一个系统(例如供给管路16a)连接,能够通过空气供给路35向吹出口33供给空气(成型空气)。

[0238] 在主视观察静电涂装枪17时,多个吹出口33在以轴心为中心的同心圆上等间隔开口的方式形成。另外,在侧视观察静电涂装枪17时,多个吹出口33以朝向静电涂装枪17的前方并远离轴心的方式形成。

[0239] 旋转雾化头40具备第1构件41和第2构件42。第1构件41和第2构件42分别为筒状。

[0240] 第1构件41是轴安装部43、从轴安装部43向前方延伸形态的保持部44、从保持部44向前方延伸形态的周壁45、从周壁45向前方延伸形态的扩径部47、和在周壁45与扩径部47的边界位置将第1构件41的中心孔划分为前后的形态的前面壁49一体形成的构件。

[0241] 保持部44使第2构件42相对于第1构件41保持为同轴状。

[0242] 周壁45的内周面在旋转雾化头40的轴线方向的整个范围内,形成为向前方逐渐扩径的锥状的引导面46。

[0243] 扩径部47向前方扩径成杯状形态,扩径部47的前面是向前方逐渐扩径的形态的扩散面48。

[0244] 扩散面48(扩径部47)的外周缘48a的全周大致等间隔地设置有多个用于将涂料组合物微粒化的细微的切口(日文:切り込み)。

[0245] 前面壁49形成有前后贯通前面壁49的外周缘的形态的流出孔50。在周向上以等角度间隔形成多个呈圆形的流出孔50。另外,流出孔50的贯通方向与周壁45的引导面46的倾斜方向平行。

[0246] 前面壁49的后面的中央部分是向后方突出的圆锥状。另外,该中央部分中形成有从前面壁49的前面的中心部向后方延伸、途中分支成三个的在圆锥状部分的周面上开口的贯通孔53。

[0247] 第2构件42是筒状部51与后面壁52一体成形而得的构件。后面壁52配置在筒状部51的前端部。后面壁52的中央形成有圆形的贯通孔,涂料供给管31的前端部能够插入所述贯通孔。

[0248] 旋转雾化头40中,前面壁49、周壁45和后面壁52围成的空间作为储存室S。该储存室S通过多个流出孔50与扩散面48连通。

[0249] 静电涂装枪17中,涂料供给管31的前端部插入后面壁52的中央的贯通孔,使得涂料供给管31的前端的排出口31a在储存室S内开口。藉此,能够通过涂料供给管31向储存室S内供给涂料组合物。

[0250] 另外,静电涂装装置和静电涂装枪不限于图示的示例。关于静电涂装装置,只要配备了具有旋转雾化头的静电涂装枪,则能够采用公知的静电涂装装置。关于静电涂装枪,只要具有旋转雾化头,则能够采用公知的静电涂装枪。

[0251] (涂布方法)

[0252] 在静电涂装装置10中,按以下方式在透明基材3上涂布涂料组合物。

[0253] 将透明基材3设置在导电性基板21上。另外,通过高电压发生装置18向静电涂装枪17施加高电压。同时,从涂料组合物的供给管路14向静电涂装枪17供给涂料组合物的同时,分别从两系统的空气供给管路16a、16b向静电涂装枪17供给空气。

[0254] 从空气供给管路16b供给的空气被供给于枪主体30内的空气供给路35,作为成型空气从吹出口33的开口排出。

[0255] 从空气供给管路16a供给的空气驱动枪主体30内的空气涡轮电动机,使旋转轴32旋转。藉此,从涂料组合物的供给管路14通过涂料供给管31被供给入储存室S的涂料组合物利用离心力沿着周壁45的引导面46向前方移动,通过流出孔50被供给于扩散面48。涂料组合物的一部分可通过中央部分的贯通孔53被供给于扩散面48。此处,周壁45的引导面46形成朝向流出孔50的扩径的锥状,因此储存室S内的涂料组合物利用离心力确保到达流出孔50且在储存室S内无残留。

[0256] 然后,供给于扩散面48的涂料组合物利用离心力沿着扩散面48扩散的同时向外周缘48a侧移动,在扩散面48上形成涂料组合物的液膜,在扩散面48(扩径部47)的外周缘48a处被微粒化,形成液滴并以放射状飞散。

[0257] 从旋转雾化头40飞散的涂料组合物的液滴随着成型空气的流动被导向透明基材3的方向。另外,所述液滴带负电荷,通过静电引力被吸引向接地的透明基材3。因此,在透明基材3的表面以良好的效率附着。

[0258] 未从静电涂装枪17喷雾的一部分涂料组合物通过涂料组合物的回收管路15被回收至涂料组合物容器(未图示)。另外,从静电涂装枪17喷雾但未附着于透明基材3的一部分涂料组合物被吸引至废气箱20,通过废气管道19被回收。

[0259] 透明基材3的表面温度较好在60℃以下,优选为15~50℃,更优选为20~40℃。透明基材3的表面温度如果在所述范围的下限值以上,则涂料组合物的液态介质(B)快速蒸发,容易形成充分的凹凸。

[0260] 透明基材3的搬运速度优选为0.6~20.0m/分钟,更优选为1.5~15.0m/分钟。透明基材3的搬运速度如果在0.6m/分钟以上,则生产性得到提高。透明基材3的搬运速度如果在20.0m/分钟以下,则容易控制涂布于透明基材3上的涂料组合物的膜厚。

[0261] 透明基材3的搬运次数、即透明基材3通过静电涂装枪17的下方来涂布涂料组合物的次数可根据所需的雾度值、透明度(Clarity)等进行适当设定。从非透视性的角度考虑,优选在1次以上,更优选在2次以上。

[0262] 静电涂装枪17的旋转雾化头40的外周缘48a的直径(扩散面48的最大直径,以下也记为“杯径”)Dc较好在50mm以上,优选为55~90mm,特别优选为60~80mm。杯径如果在所述下限值以上,则旋转雾化头40在旋转时的离心力大,从旋转雾化头40飞散的涂料组合物的液滴更为细微,容易形成具有所需表面形状的非透视膜。杯径如果在所述范围的上限值以下,则能够稳定地旋转杯。

[0263] 静电涂装枪17的喷嘴前端(涂料组合物的喷雾方向的旋转雾化头40的前端)到透明基材3为止的距离(以下也记为喷嘴高度)可根据透明基材3的宽度、涂布在透明基材3上的涂料组合物的膜厚等进行适当调整。通常为150~450mm。如果到透明基材3的距离减小,则涂布效率高,但如果过于接近则发生放电的可能性增高,会产生安全上的问题。另一方面,随着到基材3的距离增加则涂布区域扩大,但如果过度远离则会有涂布效率下降的问

题。

[0264] 施加于静电涂装枪17的电压可根据在透明基材3上涂布的涂料组合物的涂布量等进行适当调整,通常为-30kV~-90kV的范围。存在电压的绝对值越大则涂布效率越高的倾向。另外,涂布效率虽然受液体特性、涂布环境和涂布条件影响,但如果施加达到一定程度的高电压,则涂布效率达到饱和。

[0265] 供给至静电涂装枪17的涂料组合物的供给量(以下也记为涂布液量)可根据在透明基材3上所涂布的涂料组合物的涂布量等进行适当调整。优选少于70mL/分钟,更优选为10~50mL/分钟。涂布液量如果在所述上限值以下,则从旋转雾化头40飞散的涂料组合物的液滴更细微,容易形成具有所需表面形状的膜。涂布液量如果在所述下限值以上,则膜呈均一性。

[0266] 分别从两系统的空气供给管16a、16b供给于静电涂装枪17的压力的压力可根据在透明基材3上涂布的涂料组合物的涂布量等进行适当调整,通常为0.01MPa~0.5MPa。

[0267] 根据分别从两系统的空气供给管16a、16b供给于静电涂装枪17的气压,能够控制涂料组合物的涂布图案。

[0268] 涂料组合物的涂布图案是指,从静电涂装枪17喷雾的涂料组合物的液滴在透明基材上形成的图案。

[0269] 如果提高供给于静电涂装枪17内的空气涡轮电动机的空气的气压,则旋转轴32的旋转速度上升、旋转雾化头40的旋转速度上升,从而存在使从旋转雾化头40飞散的液滴的大小变小而涂布图案变大的倾向。

[0270] 如果提高供给于静电涂装枪17内的供给路35的空气的气压、提高从吹出口33吹出的空气(成型空气)的气压,则存在从旋转雾化头40飞散的液滴的扩散得到抑制、涂布图案变小的倾向。

[0271] 供给于空气涡轮电动机的空气的气压根据旋转雾化头40的旋转速度(以下也记为杯转速)进行设定。该气压越高,则杯转速越高。

[0272] 杯转速优选在30000rpm以上,更优选为30000~80000rpm,特别优选32000~80000rpm。杯旋转数如果在所述下限值以上,则从旋转雾化头40飞散的涂料组合物的液滴更细微,容易形成具有所需表面形状的非透视膜。杯转速如果在所述范围的上限值以下,则涂装效率优良。

[0273] 杯转速能够通过静电涂装装置10附带的测定仪(图示略)进行测定。

[0274] 供给于空气供给路35的空气的气压优选为使成型空气的气压(以下也记为成型压)落入0.01~0.3MPa的范围内的压力。成型压更优选0.01~0.25MPa,特别优选0.01~0.2MPa。如果成型压在所述范围的下限值以上,则通过提高防止液滴飞散的效果而使提高涂装效率的效果优良。成型压如果在所述范围的上限值以下,则能够确保涂布宽度。

[0275] (烧成工序)

[0276] 在烧成工序中,对由涂布工序在透明基材上形成的涂料组合物的涂膜进行烧成而形成膜。

[0277] 可通过将涂料组合物涂布于透明基材时对透明基材加热而在涂布的同时实施烧成,也可在将涂料组合物涂布于透明基材后对涂膜加热来实施烧成。

[0278] 烧成温度优选在30℃以上,例如在透明基材为玻璃的情况下更优选为100~750

℃,进一步优选为150~700℃。

[0279] 以上说明的制造方法中,通过使用配备了旋转雾化头的静电涂装枪来喷雾规定的涂料组合物,能够形成包含第一凸部5a和第二凸部5b的非透视膜5。

[0280] 另外,所述制造方法中,通过涂料组合物的粘度、涂布工序的涂布条件(杯径、涂布液量、杯转速等)、烧成工序的温度等,能够控制所形成的非透视膜5的表面形状。例如,存在涂料组合物的粘度越低、或杯径越大、或涂布液量越少、或杯转速越大,则使涂料组合物带电后进行喷雾时形成的液滴越小的倾向。存在该液滴的大小越小则第二凸部5b在每 $1\mu\text{m}^2$ 中的数量越多的倾向。

[0281] <用途>

[0282] 本发明的具有膜的透明基材的用途无特别限定。作为具体例,可例举建筑物用外装玻璃、建筑物用内装玻璃(橱柜、台面、淋浴门、玻璃隔墙等)、装饰玻璃、车辆用防烟罩玻璃·装潢玻璃等。

[0283] 实施例

[0284] 以下示出实施例对本发明进行详细说明。但是,本发明不限于以下的记载。

[0285] 后述的例1~14中,例1~4是实施例,例5~7是比较例。另外,例11~例13是实施例,例14是比较例。

[0286] 各例中使用的材料和评价方法在以下示出。

[0287] <评价方法>

[0288] (液粘度测定)

[0289] 使用英弘精机株式会社(英弘精機社)制的B型粘度计测定了液粘度。

[0290] (表面形状测定)

[0291] 使用基恩士株式会社(キーエンス社)制的激光显微镜VK-X100(使用“×100”的物镜,观察区域 $109\times 145\mu\text{m}$,倍率:1000倍)对表面形状进行了测定。

[0292] 测定结果以观察区域内的最大、最小以及平均值表示,因此,即使观察区域有略微的差别,如果选定×100的物镜,则结果几乎没有差别。测定模式为“表面形状”,测定质量为“高精度(2048×1536)”、间隔为“0.01 μm ”。

[0293] (表面形状解析)

[0294] 使用Image Meteorology公司(イメージメトロロジー社)制的图像处理软件SPIP(版本6.4.3)解析由表面形状测定而得的表面形状的xyz数据,算出了以下项目。

[0295] 第一凸部的最大高度(P至V),

[0296] 第一凸部的平均直径(承载部高度+0.05 μm 的高度处的截面中存在的凸部切割面中的直径(正圆换算)超过10 μm 的凸部切割面的直径(正圆换算)的平均值),

[0297] 第二凸部的平均直径(承载部高度+0.5 μm 的高度处的截面中存在的凸部切割面中的直径(正圆换算)为1~10 μm 的凸部切割面的直径(正圆换算)的平均值),

[0298] 第二凸部的最大直径和最小直径(承载部高度+0.5 μm 的高度处的截面中存在的直径(正圆换算)为1~10 μm 的凸部切割面中、最小凸部切割面的直径(正圆换算)和最大凸部切割面的直径(正圆换算)),

[0299] 观察区域(109×145 μm 的范围)中第二凸部的数量(承载部高度+0.5 μm 的高度处的截面中存在的直径(正圆换算)在1 μm 以上的凸部切割面的数量),

[0300] 第二凸部的密度(观察区域中第二凸部的数量换算为每 $1\mu\text{m}^2$ 中的值而得的值),

[0301] 第二凸部的平均高度(以承载部高度为基准对测定区域内存在的第二凸部的高度进行测定并取平均而得的值)。

[0302] 具体按照以下步骤算出的各项目。

[0303] 第一凸部的最大高度(P至V)的计算中,倾斜修正中选择模式:“自定义(日文:カスタム)”、整体面修正法:“多项式面拟合法”、次数:“3”、Z偏移法(日文:Zオフセット法):“最小值为0”,检测方法为“粒子检测”,在形状形成中选择“形状完全保存(日文:形状のホールを保存)”,选择“形状轮廓平滑化”,“滤片·尺寸(日文:フィルタ・サイズ)”设定为51点。滤光过程中选择“包含成像端的形状(日文:イメージ端の形状を含む)”,直径最小值设定为 $10.0\mu\text{m}$,增加阈值水平,无法检测出直径 $10\mu\text{m}$ 以上的形状时的阈值水平作为第一凸部的最大高度(P至V)。

[0304] 第一凸部的平均直径的计算中,倾斜修正中选择模式:“质量优先”、整体面修正法:“多项式面拟合法”、次数:“3”、Z偏移法:“承载部高度为0”,检测方法为“粒子检测”,在形状形成中选择“形状完全保存”,选择“形状轮廓平滑化”,“滤片·尺寸”设定为51点。阈值水平设定为 $0.05\mu\text{m}$,在滤光中选择“包含成像端的形状”,直径最小值设定为 $10.0\mu\text{m}$ 。

[0305] 第二凸部的平均直径、第二凸部的最大直径及最小直径、观察区域中第二凸部的数量和第二凸部的平均高度的计算中,倾斜修正中选择模式:“质量优先”、整体面修正法:“多项式面拟合法”、次数:“3”、Z偏移法:“承载部高度为0”,检测方法为“粒子检测”,在形状形成中除去“形状完全保存”,选择“形状轮廓平滑化”,“滤片·尺寸”设定为51点。阈值水平设定为 $0.05\mu\text{m}$,在滤光中选择“包含成像端的形状”,直径最小值设定为 $1.0\mu\text{m}$,直径最大值设定为 $10.0\mu\text{m}$ 。

[0306] (非透视性评价)

[0307] (评价方法1:透明度测定)

[0308] 透明度(Clarity)的测定使用日本电色工业株式会社(日本電色工業株式会社)制的变角光度仪GC5000L按以下步骤进行。

[0309] 在将与透明基体的厚度方向平行的方向设为角度 $\theta=0^\circ$ 时,从透明基体的第1表面侧向角度 $\theta=0^\circ\pm 0.5^\circ$ 的方向(以下也记为“角度 0° 的方向”)照射第1光。第1光透过透明基体,从第2表面射出。接收从第2表面向角度 0° 的方向射出的 0° 透射光,测定其亮度,记为“ 0° 透射光的亮度”。

[0310] 然后,使从第1表面射出的光的接收角度 θ 在 $-30^\circ\sim+30^\circ$ 的范围内变化,实施同样的操作。藉此测定透过透明基体并从第2表面射出的光的亮度分布,合计作为“总透射光的亮度”。

[0311] 然后,从下式(1)计算透明度(Clarity)(分辨率指标值T):

[0312] Clarity(分辨率指标值T) =

[0313] $1 - \{(\text{总透射光的亮度} - 0^\circ\text{透射光的亮度}) / (\text{总透射光的亮度})\}$ 式(1)

[0314] 确认该Clarity值(分辨率指标值T)与观察者的目视分辨率的判断结果相关,表示与人的视觉感受接近的举动。例如,分辨率指标值T为低值(接近0)的透明基体的分辨率差,反之,分辨率指标值T为高值的透明基体具有良好的分辨率。从而,能够将该分辨率指标值T用作判断透明基体的分辨率时的定量指标。

- [0315] (评价方法2:雾度测定)
- [0316] 使用雾度仪(村上色彩研究所株式会社(村上色彩研究所社)制的HR-100型)按照JIS K7136:2000规定的方法测定了具有非透视膜的透明基材的雾度。
- [0317] (评价方法3:目视评价)
- [0318] 如图7所示,将具有膜的透明基材设置在离文字板(文字尺寸:100mm²)前方200mm远的位置,确认了透过具有膜的透明基材能够观察到的文字的识别度。
- [0319] 按照以下基准评价了非透视性。
- [0320] ×:在200mm远的位置能够识别(非透视性不充分的水平)
- [0321] ○:在200mm远的位置无法识别
- [0322] (污损评价)
- [0323] 将玻璃试料放入温度60℃、湿度95%的恒温恒湿槽,暴露168小时,确认了暴露后的外观(基材表面如果发生污损,则会形成白色浑浊、不均、点状缺陷等)。
- [0324] 无外观变化:○
- [0325] 有外观变化(形成白色浑浊、不均、点状缺陷):×
- [0326] (涂布液(C)的配制)
- [0327] 将下述基液(A)与下述硅烷化合物溶液(B)混合,配制了涂布液(C)。甲基三甲氧基硅烷(信越有机硅株式会社(信越シリコン社)制、KBM-13)、鳞片状二氧化硅粒子分散液(按日本专利第4063464号公报中记载的方法制作,25℃时的粘度:0.220Pa·s)、1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷(信越化学工业株式会社(信越化学工業社)制、KBM-3066)的固体成分浓度比为75:15:10,固体成分总浓度为1.5%。
- [0328] 基液(A)的配制:
- [0329] 在改性醇(日本醇贩卖株式会社(日本アルコール販売社)制,ソルシクス(注册商标)AP-11,以乙醇为主剂的混合溶剂)中加入甲基三甲氧基硅烷和鳞片状二氧化硅粒子分散液,搅拌了30分钟。向其中加入离子交换水和硝酸水溶液(硝酸浓度:61质量%)的混合液,搅拌60分钟,配制了基液(A)。
- [0330] 硅烷化合物溶液(B)的配制:
- [0331] 向改性乙醇中加入离子交换水和硝酸水溶液(硝酸浓度:61质量%)的混合液,搅拌了5分钟。加入1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷,在水浴中以60℃搅拌15分钟,配制了硅烷化合物溶液(B)。
- [0332] (例1)
- [0333] (透明基材的清洗)
- [0334] 作为透明基材,准备了钠钙玻璃(旭硝子株式会社(旭硝子社)制,FL5,尺寸:100mm×100mm,厚度:5.0mm的玻璃板)。用碳酸氢钠水将该玻璃的表面清洗后,用离子交换水冲洗并干燥。
- [0335] (静电涂装装置)
- [0336] 准备了与图4所示的静电涂装装置10的构成相同的静电涂装装置(液体静电涂布机,旭灿纳克株式会社(旭サナック社)制)。准备了旋转雾化式自动静电枪(旭灿纳克株式会社制,サンベル、ESA120、杯径70mm)作为静电涂装枪。
- [0337] 为了使透明基材更容易接地,准备了金属网托盘作为导电性基板。

[0338] (静电涂装)

[0339] 将涂装装置的涂装室内的温度调节至 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的范围内,湿度调节至 $50\% \pm 10\%$ 的范围内。

[0340] 在静电涂装装置的链式输送带上隔着导电性基板放置了预先加热至 $30^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 的清洗过的透明基材。用链式输送带匀速搬运的同时,在透明基材的T面(浮法制造时与熔融锡接触的面的相反侧的面)上以表1所示的涂布条件(涂布液量、杯转速、喷嘴高度、电压、涂布次数)通过静电涂装法涂布了 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的范围内的温度的涂布液(C)后,以表1所示的加热温度条件烧成30分钟,得到了具有非透视膜的透明基材。

[0341] 对所得的具有非透视膜的透明基材实施所述评价。结果示于表2。

[0342] (例2~例5)

[0343] 按表1所示的涂布条件与例1同样地制作了例2~5的具有非透视膜的透明基材。

[0344] 对所得的具有非透视膜的透明基材实施所述评价。结果示于表2。

[0345] [表1]

[0346]

	制造方法	涂布后的 热处理温度 (°C)	涂布液量 (ml/分钟)	杯转速 (krpm)	喷嘴高度 (mm)	电压 (kV)	涂布次数 (次)
例1	喷雾涂布	200	25	35	255	60	4
例2	喷雾涂布	200	25	35	255	60	8
例3	喷雾涂布	650	25	35	255	60	4
例4	喷雾涂布	650	25	35	255	60	8
例5	喷雾涂布	200	25	35	255	60	2
例6	蚀刻A	-	-	-	-	-	-
例7	蚀刻B	-	-	-	-	-	-

[0347] [表2]

[0348]

	制造方法	第一凸部		第二凸部						折射率	非透視性			污垢防止	风冷强化
		最大高度P至V (μm)	平均直径 (μm)	平均直径 (μm)	最小直径 (μm)	最大直径 (μm)	观察区域中的个数 (个)	密度 (个/μm ²)	平均高度 (μm)		Clarity (透明度)	雾度 (%)	目视		
例1	喷雾涂布	8.39	27.366	3.469	1.034	9.928	82	0.00516	3.175	0.05	90.8	○	○	○	○
例2	喷雾涂布	17.25	24.980	3.742	1.013	9.606	47	0.00297	3.388	0.04	92.7	○	○	○	○
例3	喷雾涂布	8.04	33.012	3.080	1.012	9.680	80	0.00759	2.975	0.11	85.6	○	○	○	○
例4	喷雾涂布	12.25	30.980	3.749	1.022	9.680	67	0.00559	2.885	0.06	90.3	○	○	○	○
例5	喷雾涂布	5.51	34.638	3.887	1.027	9.703	55	0.00348	1.292	0.38	50.9	×	○	○	○
例6	蚀刻A	12.01	34.942	6.721	6.439	7.003	2	0.00009	1.991	0.04	91.1	○	×	×	×
例7	蚀刻B	5.93	37.068	3.125	1.223	6.564	6	0.00035	0.866	0.14	54.0	×	×	×	×

[0349] (例6)

[0350] (蚀刻A)

[0351] 用洗涤剂和水清洗了玻璃板,然后干燥。

[0352] 在660ml的纯水中溶解170ml的40%氟化氢水溶液、100g的Na₂CO₃、170ml的乙酸,制

备了蒙砂处理液(日文:フロスト处理液)。

[0353] 在所述蒙砂处理液中将玻璃板浸渍8分钟,藉此实施蚀刻处理,从而在作为透明基材的玻璃板表面形成了细微的凹凸形状。

[0354] 对所得的具有非透视膜的透明基材实施所述评价。结果示于表2。

[0355] (例7)

[0356] (蚀刻B)

[0357] 在2.5质量%的氢氟酸中将玻璃板浸渍30秒,实施了预备清洗。在700ml的纯水中溶解150g的氟化钾、300ml的50质量%的氟化氢水溶液,制备了蒙砂处理液。

[0358] 在所述蒙砂处理液中将玻璃板浸渍30秒,实施了预蚀刻处理。

[0359] 从所述蒙砂处理液中取出玻璃板,用流动水清洗10分钟后,在5质量%的氟化氢水溶液中浸渍8分钟,藉此实施蚀刻处理,从而在作为透明基材的玻璃板表面形成了细微的凹凸形状。

[0360] 对所得的具有非透视膜的透明基材实施所述评价。结果示于表2。

[0361] 如上述结果所示,例1~4的具有非透视膜的透明基材具有透明度在0.25以下的优良的非透视性,以及雾度在70%以上的优良的非透视性。另外,例1~4中,非透视膜也起到碱屏障的作用,因此具有不发生污损的效果。另外,例3、4的高温烧成也具有优良的非透视性,因此在例1~4中可实施风冷强化处理。

[0362] (例11)

[0363] 通过与上述例1相同的方法制造了具有非透视膜的透明基材。

[0364] 其中,该例11中,按以下方法配制涂布液,并用其实施了涂布工序。

[0365] (涂布液的配制)

[0366] 在改性醇(日本醇贩卖株式会社制,ソルミックス(注册商标)AP-11,以乙醇为主剂的混合溶剂)中依次加入四乙氧基硅烷(信越有机硅株式会社制,KBE-04)、甲基三甲氧基硅烷(信越有机硅株式会社制,KBM-13)和鳞片状二氧化硅粒子分散液(按日本专利第4063464号公报中记载的方法制作),搅拌了30分钟。向其中加入离子交换水和硝酸水溶液(硝酸浓度:61质量%)的混合液,搅拌60分钟,配制了基液(A)。四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、鳞片状二氧化硅粒子分散液的固体成分浓度比为41:41:18,固体成分总浓度为6.0%。

[0367] (涂布工序)

[0368] 然后,使用上述静电涂装装置,将所得的涂布液(Y)涂布于所述透明基材的T面。

[0369] 将涂装装置的涂装室内的温度调节至 $25 \pm 1^\circ\text{C}$,湿度调节至 $50\% \pm 10\%$ 。另外,链式输送带上的透明基材的温度为 $30^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。透明基材的搬运速度为3m/分钟。涂布液量为30ml/分钟,杯转速为25000rpm,喷嘴高度为245mm,杯径为70mm,电压为40kV,涂布次数为4次。

[0370] 然后,在 230°C 的温度下将透明基材烧成30分钟,得到了具有非透视膜的透明基材。

[0371] (例12~例14)

[0372] 通过与例11相同的方法制造了具有非透视膜的透明基材。但是,例12~例14中,涂布液(Y)中含有的固体成分的浓度和/或涂布工序的条件与例11不同。

[0373] 在以下的表3中汇总示出例11~例14中使用的涂布液(Y)中含有的固体成分的浓

度和涂布条件。

[0374] [表3]

	涂布液的 固体成分浓度 (wt%)	涂布条件		涂布后的 热处理温度 (°C)
		涂布液量 (ml/分钟)	涂布次数 (次)	
例11	6	30	4	230
例12	6	75	4	230
例13	20	60	1	230
例14	24	60	1	230

[0375]

[0376] (评价)

[0377] 对各个具有非透视膜的透明基材实施所述评价。另外,计算了各个具有非透视膜的透明基材的第一凸部的高度的标准偏差、面积比率和密度。进一步评价了非透视膜的手指滑动性。

[0378] 此处,使用上述图像处理软件分别测定观察区域(109×145μm的范围)的第一凸部的最大高度并求出其标准偏差,藉此计算了第一凸部的高度的标准偏差。

[0379] 使用上述图像处理软件测定观察区域(109×145μm的范围)的第一凸部的承载部高度+0.05μm处的切割面面积并除以观察区域,藉此计算了第一凸部的面积比率。

[0380] 使用上述图像处理软件测定观察区域(109×145μm的范围)的第一凸部的个数并除以观察区域,藉此计算了第一凸部的密度。

[0381] (非透视膜的手指滑动性评价)

[0382] 将手指按在各个具有非透视膜的透明基材的非透视膜的表面并移动手指,藉此实施了手指滑动性评价。

[0383] 关于结果,手指移动中完全没有拖拽感则判定为○,有轻微的拖拽感则判定为△,手指移动过程中有令人不快的拖拽感则记判定为×。

[0384] 各评价结果汇总示于表4。

[0385] [表4]

[0386]

	第一凸部					第二凸部		评价结果				
	最大高度 (μm)	高度标准偏差 (μm)	面积比率 (%)	密度 (个/ μm^2)	平均高度 (μm)	密度 (个/ μm^2)	雾度 (%)	透明度	手指滑动性			
例11	11.9	2.7	41.8	0.00055	2.9	0.00183	88.2	0.06	○			
例12	15.6	7.2	62.8	0.00044	4.2	0.00186	80.1	0.15	○			
例13	26.0	11.5	58.0	0.00033	4.3	0.00231	88.9	0.10	×			
例14	30.2	13.2	67.2	0.00017	5.4	0.00040	92.3	0.09	×			

[0387] 由这些结果可知,例11和例12的具有非透视膜的透明基材中,第一凸部的高度的标准偏差远远低于 $10\mu\text{m}$,面积比率在65%以下,而且密度高于 0.0003 个/ μm^2 。进一步,非透视膜的手指滑动性良好。

[0388] 另一方面,例14的具有非透视膜的透明基材中,第一凸部的高度的标准偏差超过 $10\mu\text{m}$,面积比率超过65%,而且密度低于 0.0003 个/ μm^2 。进一步,非透视膜的手指滑动性差。

[0389] 另外,本申请的作为实施例的例13的具有非透视膜的透明基材中,第一凸部的高度的标准偏差也超过 $10\mu\text{m}$,非透视膜的手指滑动性差。

[0390] 由此确认,在具有非透视膜的透明基材中,通过使非透视膜的第一凸部的高度的标准偏差在 $10\mu\text{m}$ 以下,则可提高非透视膜的手指滑动性。

[0391] 本申请要求基于2016年1月20日提出的日本国专利申请2016-009191号的优先权,将该专利申请的全部内容引用至本申请作为参考。

[0392] 符号说明

[0393]	1	具有非透视膜的透明基材
[0394]	3	透明基材
[0395]	5	非透视膜
[0396]	5a	第一凸部
[0397]	5b	第二凸部
[0398]	10	静电涂装装置
[0399]	11	涂装室
[0400]	12	链式输送带
[0401]	13	高压线缆
[0402]	14	涂料组合物的供给管路
[0403]	15	涂料组合物的回收管路
[0404]	16a,16b	空气的供给管路
[0405]	17	静电涂装枪
[0406]	18	高压电发生装置
[0407]	19	废气管道
[0408]	20	废气箱
[0409]	21	导电性基板
[0410]	30	枪主体
[0411]	31	涂料供给管
[0412]	32	旋转轴
[0413]	33	吹出口
[0414]	35	空气供给路
[0415]	40	旋转雾化头
[0416]	41	第1构件
[0417]	42	第2构件
[0418]	43	轴安装部
[0419]	44	保持部
[0420]	45	周壁
[0421]	46	引导面
[0422]	47	扩径部
[0423]	48	扩散面
[0424]	49	前面壁

[0425]	50	流出孔
[0426]	51	筒状部
[0427]	52	后面壁
[0428]	53	贯通孔
[0429]	S	储存室

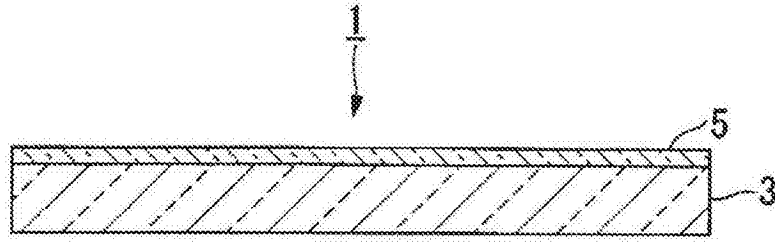


图1

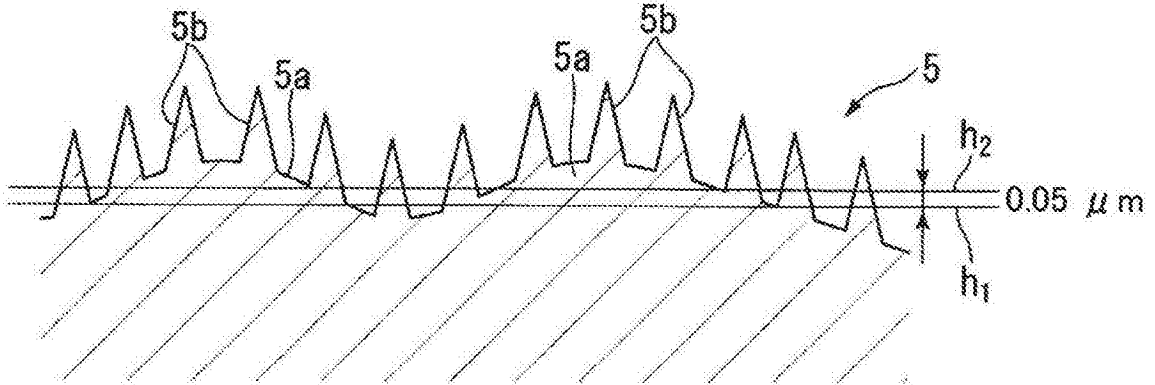


图2

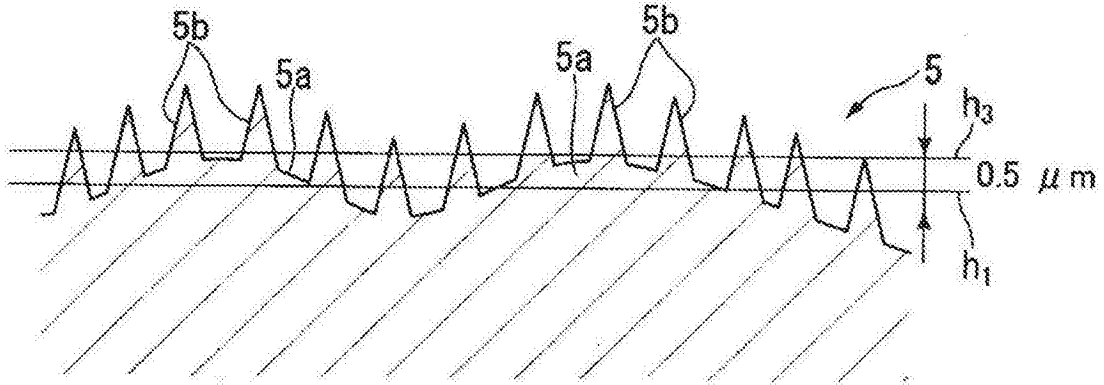


图3

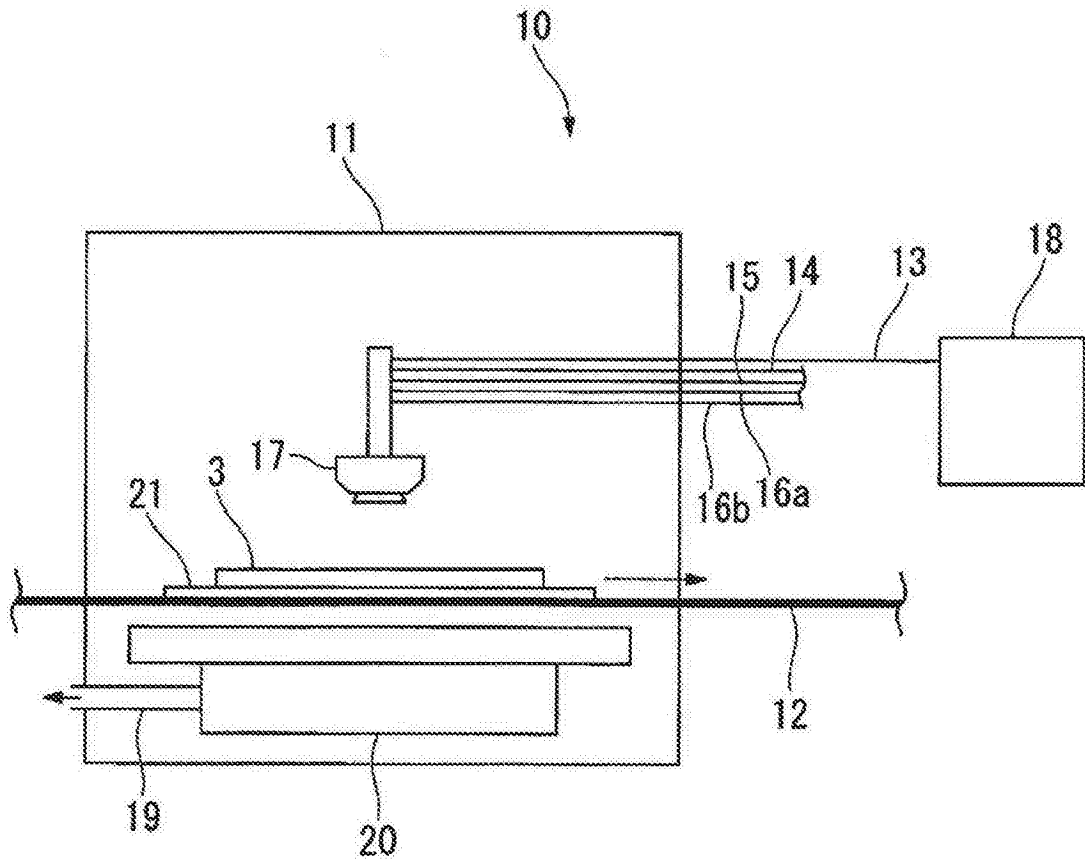


图4

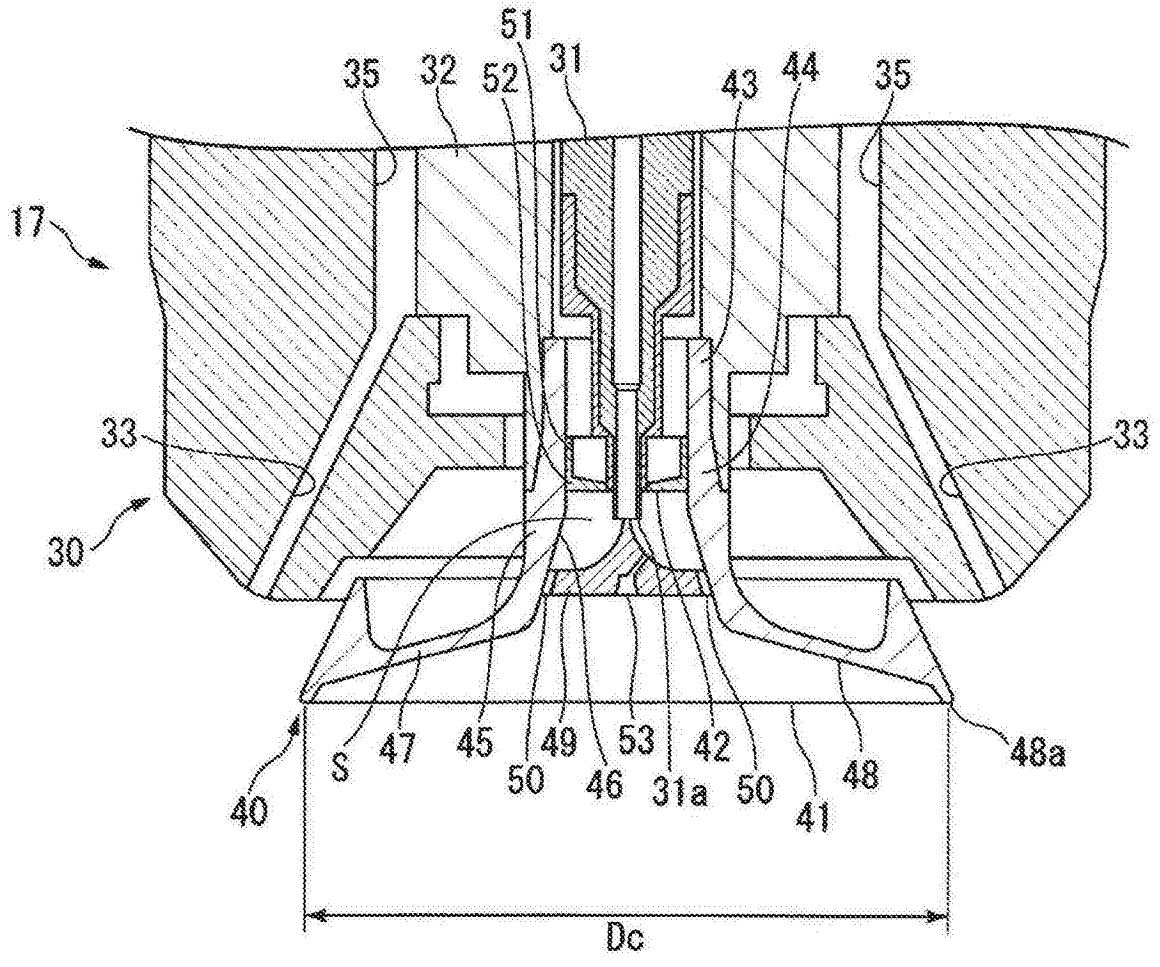


图5

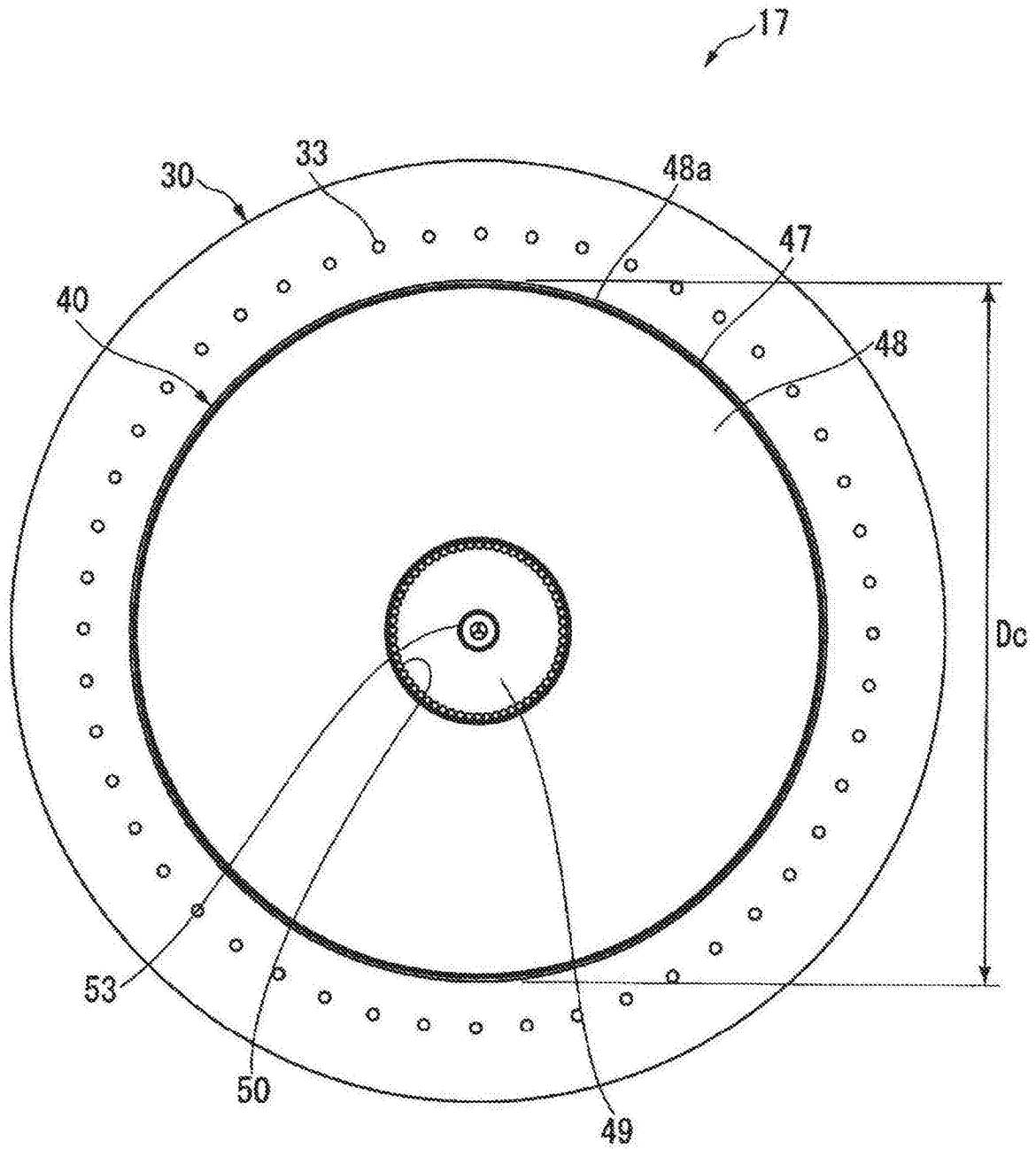
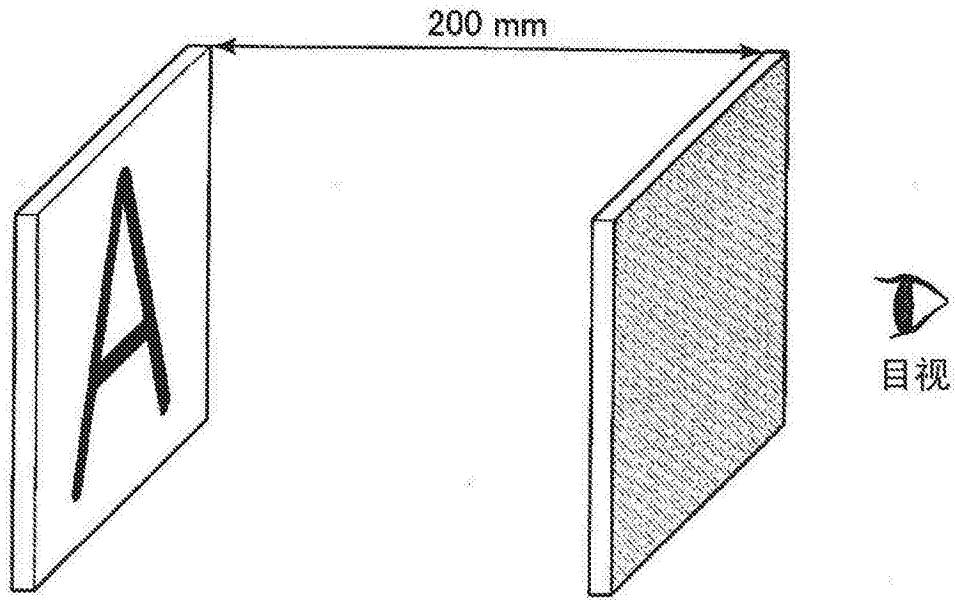


图6



文字板

具有膜的透明基材

图7