



(21) 申请号 202410739480.7

(22) 申请日 2020.07.17

(62) 分案原申请数据

202080104820.9 2020.07.17

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 森原润美

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

专利代理师 陈彦 孔博

(51) Int. Cl.

B22F 1/06 (2022.01)

B22F 9/24 (2006.01)

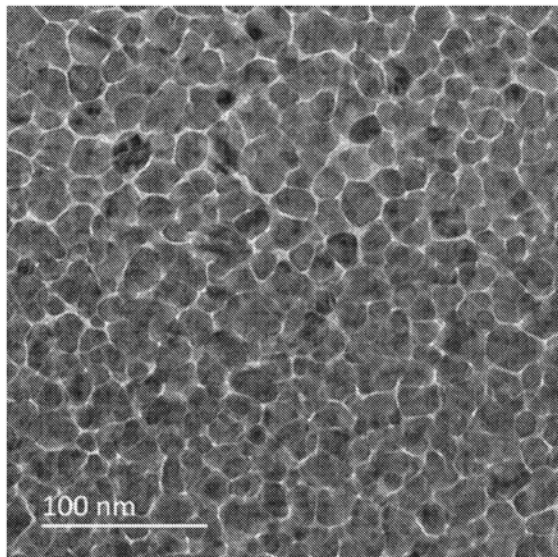
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

层叠体的制造方法和层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种层叠体的制造方法和层叠体。本发明的层叠体的制造方法具有在基材上形成银粒子层的工序,所述工序包括使氨性硝酸银水溶液与还原剂水溶液接触,所述还原剂水溶液包含酚化合物作为还原剂,所述银粒子层的表面电阻率大于或等于 $10^5 \Omega/\square$,所述氨性硝酸银水溶液所含的硝酸银的浓度小于或等于10质量%,所述还原剂水溶液是将包含酚化合物的还原成分和强碱成分溶解于水中而获得的水溶液,所述还原剂水溶液所含的还原剂的浓度小于或等于10质量%。



1. 一种层叠体的制造方法,其具有在基材上形成银粒子层的工序,
所述工序包括使氨性硝酸银水溶液与还原剂水溶液接触,所述还原剂水溶液包含酚化合物作为还原剂,
所述银粒子层的表面电阻率大于或等于 $10^5 \Omega/\square$,
所述氨性硝酸银水溶液所含的硝酸银的浓度小于或等于10质量%,
所述还原剂水溶液是将包含酚化合物的还原成分和强碱成分溶解于水中而获得的水溶液,
所述还原剂水溶液所含的还原剂的浓度小于或等于10质量%。
2. 根据权利要求1所述的制造方法,所述酚化合物包含苯二醇。
3. 根据权利要求2所述的制造方法,所述苯二醇包含氢醌、邻苯二酚或间苯二酚。
4. 根据权利要求1所述的制造方法,所述银粒子层的厚度小于或等于300nm。
5. 一种层叠体,通过权利要求1~4中任一项所述的制造方法制得。

层叠体的制造方法和层叠体

[0001] 本发明是申请号为202080104820.9(国际申请号为PCT/JP2020/027896)、申请日为2020年7月17日、发明名称为“层叠体的制造方法”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及层叠体的制造方法。

背景技术

[0003] 在近年来的汽车中,安全装置的进步显著,例如自动防撞系统的装备逐渐变得普遍。

[0004] 自动防撞系统是使用车载摄像头的图像数据和由毫米波雷达得到的与对象物的相对距离信息来自动地实施制动的系统。

[0005] 构成自动防撞系统的毫米波雷达的发射器、接收器期望配置在汽车的前方中央。在汽车的前方中央通常配置有汽车标志。因此,期望在汽车标志的后侧配置毫米波雷达的发射器、接收器。

[0006] 汽车标志通常是在树脂等基材上形成用于表现金属光泽的金属膜而得的。例如,日本特开2003-019765号公报中记载了在基材上通过银镜反应来形成金属膜的方法。

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 在日本特开2003-019765号公报中记载的发明中,对于金属膜的毫米波雷达的透过性并未研究。

[0009] 本公开是鉴于上述情况而完成的发明,其目的在于提供一种具有金属光泽、且毫米波雷达的透过性优异的层叠体的制造方法。

[0010] 用于解决课题的方法

[0011] 用于实现上述课题的具体方法如下所述。

[0012] <1>一种层叠体的制造方法,其具有在基材上形成银粒子层的工序,上述工序包括使氨性硝酸银水溶液与还原剂水溶液接触,上述还原剂水溶液包含酚化合物作为还原剂。

[0013] <2>根据<1>所述的层叠体的制造方法,上述酚化合物包含氢醌。

[0014] <3>根据<1>或<2>所述的层叠体的制造方法,上述银粒子层的表面电阻率大于或等于 $10^5 \Omega/\square$ 。

[0015] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的层叠体的制造方法,其用于制造汽车用部件。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本公开,可提供一种具有金属光泽、且毫米波雷达的透过性优异的层叠体的制造方法。

附图说明

- [0018] 图1是实施例1中获得的银粒子层的电子显微镜照片。
[0019] 图2是实施例1中获得的银粒子层的电子显微镜照片。
[0020] 图3是比较例1中获得的银粒子层的电子显微镜照片。
[0021] 图4是比较例1中获得的银粒子层的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0022] 以下,对用于实施本公开的方式进行详细说明。但是,本公开不限于以下的实施方式。在以下的实施方式中,其构成要素(也包含要素步骤等)除了特别明示的情况以外都不是必须的。关于数值及其范围也同样,不限制本公开。

[0023] 本公开中,使用“~”来表示的数值范围包含“~”前后所记载的数值分别作为最小值和最大值。

[0024] 本公开中阶段性记载的数值范围中,一个数值范围所记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本公开中记载的数值范围中,其数值范围的上限值或下限值也可以替换为实施例所示的值。

[0025] 本公开中,各成分中可以包含多种相当于各成分的物质。在组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,各成分的含有率或含量就是指组合物中存在的该多种物质的合计的含有率或含量。

[0026] 本公开中,相当于各成分的粒子可以包含多种粒子。在组合物中存在多种相当于各成分的粒子的情况下,只要没有特别说明,各成分的粒径就是指针对组合物中存在的该多种粒子的混合物的值。

[0027] 本公开中,关于“层”或“膜”一词,除了在观察存在该层或膜的区域时形成于该区域整体的情况以外,还包含仅形成于该区域的一部分的情况。

[0028] <层叠体的制造方法>

[0029] 本公开的层叠体的制造方法是具有在基材上形成银粒子层的工序(以下记为银粒子层形成工序)的层叠体的制造方法,上述工序包括使氨性硝酸银水溶液与还原剂水溶液接触,上述还原剂水溶液包含酚化合物作为还原剂。

[0030] 通过上述方法制造的层叠体具有金属光泽、且毫米波雷达的透过性优异。其理由虽不清楚,但可以如下推测。

[0031] 使用电子显微镜观察通过上述方法形成在基材上的银粒子层时,大小比较一致的银粒子成排列的状态。因此,认为毫米波雷达容易透过银粒子的间隙。

[0032] 进一步认为,通过使用酚化合物作为还原剂,从而容易形成大小比较一致的银粒子成排列状态的银粒子层。其理由虽不清楚,但例如可认为:作为还原剂使用酚化合物的情况与使用其他还原剂的情况相比,还原反应的进行缓慢,银粒子的生长速度容易一致等。

[0033] 上述方法也可以不使用分散剂而进行。如果在银粒子层的形成中使用分散剂,则银粒子的表面被分散剂涂覆而抑制粒子彼此的凝聚,获得能够透过毫米波雷达的银粒子层,但有时由于银粒子表面的等离子体激元现象的出现而不能实现所期望的色调。

[0034] 根据本发明人等的研究结果可知,在使用酚化合物作为还原剂的情况下,即使不使用分散剂也能够形成能够透过毫米波雷达的银粒子层。

[0035] 以下,对本公开的方法中使用的各构件进行说明。

[0036] -基材-

[0037] 基材的材质没有特别限定,可以使用玻璃等无机材料、树脂等有机材料等。作为树脂,可列举热固性树脂或热塑性树脂。

[0038] 作为热塑性树脂,可列举聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯基系聚合物、聚酯、聚酰胺、ABS树脂(丙烯腈(Acrylonitrile)-丁二烯(Butadiene)-苯乙烯(Styrene)共聚树脂)、聚酯、热塑性弹性体等。

[0039] 作为热固性树脂,可列举有机硅树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、酚醛树脂、尿素树脂等。

[0040] 在将层叠体用于标志等汽车部件的情况下,作为基材的材质,优选使用聚丙烯、聚碳酸酯、ABS树脂等。聚丙烯在树脂中比重轻,容易加工,拉伸强度、冲击强度和压缩强度高,耐候性和耐热性也优异。ABS树脂在塑料材料中比较容易实施表面处理,因此是在基材成形后容易实施涂装等的树脂,耐药品性和刚性优异,耐冲击性、耐热性和耐寒性也非常优异。聚碳酸酯在塑料材料中耐冲击性高,耐候性和耐热性也优异,透明性也非常优异。另外,聚碳酸酯也容易加工,在塑料材料中是较轻且耐用的材料。

[0041] 为了提高基材与银粒子层的密合性、使基材表面平滑化等,基材也可以具备底涂层。

[0042] 底涂层的材料没有特别限制,可以根据底涂层的目的进行选择。例如可以使用氟树脂、聚酯树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂、丙烯酸有机硅树脂、丙烯酸氨基甲酸酯树脂等。这些树脂也可以是添加了溶剂等的涂料的状态。

[0043] 底涂层的厚度没有特别限制,从确保平滑面的观点考虑,优选为 $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 程度。

[0044] 为了提高底涂层与基材主体的密合性,也可以在底涂层与基材主体之间设置底漆层。

[0045] 基材的厚度可以根据层叠体的用途适当设计。基材的形状也没有特别限制。

[0046] -银粒子层-

[0047] 在本公开的方法中,银粒子层的形成是通过使氨性硝酸银水溶液与还原剂水溶液接触来进行的。

[0048] 在本公开的某个实施方式中,氨性硝酸银水溶液通过将硝酸银、氨、以及选自氨基醇化合物、氨基酸和氨基酸盐组成的组中的至少一种胺化合物溶解于水中而获得。

[0049] 作为胺化合物的具体例,可列举单乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺等氨基醇化合物、甘氨酸、丙氨酸、甘氨酸钠等氨基酸或其盐等。

[0050] 氨性硝酸银水溶液中所含的硝酸银、氨和胺化合物的含有率没有特别限定。

[0051] 氨性硝酸银水溶液中所含的硝酸银的浓度没有特别限制,但从控制反应速度的观点考虑,优选在0.1质量%~10质量%的范围内进行调节。

[0052] 氨性硝酸银水溶液的pH优选调节为10~13之间,更优选调节为11~12之间。

[0053] 在本公开的某个实施方式中,还原剂水溶液通过将包含酚化合物的还原剂和强碱成分溶解于水中而获得。

[0054] 作为还原剂中所含的酚化合物,可列举氢醌、邻苯二酚、间苯二酚等苯二醇化合物,其中优选氢醌。

[0055] 还原剂可以仅为酚化合物,也可以为酚化合物与除酚化合物以外的化合物的组合。作为除酚化合物以外的化合物,可列举硫酸胼、碳酸胼、胼水合物等胼化合物、亚硫酸钠等亚硫酸盐化合物、硫代硫酸钠等硫代硫酸盐化合物等。

[0056] 在还原剂包含酚化合物和除酚化合物以外的化合物的情况下,酚化合物的比例优选大于或等于还原剂整体的50质量%,更优选大于或等于70质量%,进一步优选大于或等于90质量%。

[0057] 作为还原剂水溶液中所含的强碱成分的具体例,可列举氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0058] 还原剂水溶液也可以根据需要含有上述胺化合物。

[0059] 还原剂水溶液也可以根据需要含有包含甲酰基的化合物。作为包含甲酰基的化合物的具体例,可列举葡萄糖、乙二醛等。

[0060] 还原剂水溶液所含的还原剂、强碱成分、根据需要含有的胺化合物、和根据需要含有的包含甲酰基的化合物的含有率没有特别限定。

[0061] 还原剂水溶液所含的还原剂的浓度没有特别限制,但从控制反应速度的观点考虑,优选在0.1质量%~10质量%的范围内进行调节。

[0062] 还原剂水溶液的pH优选调节为10~13之间,更优选调节为10.5~11.5之间。

[0063] (银粒子层形成工序)

[0064] 银粒子层形成工序中,使氨性硝酸银水溶液与还原剂水溶液接触的方法没有特别限制。例如可列举将这些水溶液以混合的状态或不混合的状态供给至基材表面的方法。

[0065] 将氨性硝酸银水溶液和还原剂水溶液供给至银镜反应处理面的方法没有特别限制。其中,优选不挑基材形状而能够形成均匀的银粒子层的喷涂。喷涂可以使用气刷(airbrush)、喷枪(spray gun)等公知的方法来进行。

[0066] (表面活化处理工序)

[0067] 根据需要,也可以对形成银粒子层之前的基材表面进行表面活化处理。

[0068] 在本公开的某个实施方式中,作为表面活化处理,将含有无机锡化合物的表面活化处理液供给至基材的表面。由此,在基材的表面存在锡。通过在银粒子层与基材之间存在锡,从而存在基材与银粒子的密合性提高的倾向。

[0069] 作为表面活化处理液中所含的无机锡化合物,可列举氯化锡(II)、氧化锡(II)、硫酸锡(II)等无机锡化合物。

[0070] 表面活化处理液除了无机锡化合物还可以根据需要包含氯化氢、过氧化氢、多元醇等。

[0071] 表面活化处理液中含有的这些成分的含有率没有特别限定。

[0072] 表面活化处理液的pH优选调节为0.5~3.0之间,更优选调节为0.5~1.5之间。

[0073] 作为将表面活化处理液供给至基材表面的方法,可列举将基材浸渍于表面活化处理液中的方法;在基材的表面涂布表面活化处理液的方法等。其中,优选不挑基材形状而能够均匀地供给的喷涂。

[0074] 表面活化处理后,优选除去附着于基材表面的多余的表面活化处理液。例如,优选使用去离子水或精制蒸馏水清洗基材表面。

[0075] (前处理工序)

[0076] 根据需要也可以对形成银粒子层之前的基材表面进行前处理。

[0077] 在本公开的某个实施方式中,作为前处理,在上述表面活化处理后,将硝酸银水溶液供给至基材的表面。由此,在基材的表面存在银。通过在银粒子层与基材之间存在银,从而存在大小一致的银粒子容易析出的倾向。

[0078] 前处理液的pH优选调节为4.0~8.0之间,更优选调节为6.0~7.0之间。

[0079] 作为将前处理液供给至基材表面的方法,可列举将基材浸渍于前处理液中的方法;在基材的表面涂布前处理液的方法等。其中,优选不挑基材形状而能够均匀地供给的喷涂。

[0080] (非活化处理工序)

[0081] 根据需要也可以在基材的表面形成银粒子层后进行非活化处理。

[0082] 在本公开的某个实施方式中,作为非活化处理,使包含氢氧化钾等强碱成分和亚硫酸钠等亚硫酸盐的水溶液即非活化处理液与银粒子层接触。由此,能够降低银粒子层中的银与氯化物离子、硫化物离子等残留离子的反应活性。

[0083] 非活化处理液中含有的成分的含有率没有特别限定。

[0084] 非活化处理液的pH优选调节为4.0~8.0之间,更优选调节为7.0~8.0之间。

[0085] 作为使非活化处理液与银粒子层接触的方法,可列举将形成有银粒子层的基材浸渍于非活化处理液中的方法;在银粒子层上涂布非活化处理液的方法等。其中,优选不挑基材形状而能够均匀地涂布的喷涂。

[0086] 优选在非活化处理的前后用去离子水或精制蒸馏水清洗银粒子层。

[0087] 形成于基材上的银粒子层的厚度没有特别限制。从获得充分的金属光泽的观点考虑,优选大于或等于50nm,从获得充分的毫米波雷达透过性的观点考虑,优选小于或等于300nm。

[0088] 观察银粒子层的厚度方向的截面时,银粒子在银粒子层中所占的比例优选小于或等于95%。如果银粒子在银粒子层中所占的比例小于或等于95%,则存在毫米波雷达的透过性进一步提高的倾向。从获得充分的金属光泽的观点考虑,银粒子在银粒子层中所占的比例优选大于或等于80%。

[0089] 银粒子在银粒子层中所占的比例是指如下操作所测定的值。

[0090] 对于装饰品中的银粒子层的厚度方向的截面,以30万倍的倍率拍摄透过型电子显微镜照片。对于所获得的电子显微镜照片,确定通过银粒子层的厚度方向中央的中央线。接着,求出中央线与银粒子重复的部分的长度。将中央线与银粒子重复的部分的长度除以整个中央线的长度所得的值的百分率定义为银粒子在银粒子层中所占的比例。

[0091] 银粒子层的表面电阻率优选大于或等于 $10^5 \Omega/\square$,更优选大于或等于 $10^7 \Omega/\square$ 。

[0092] 如果银粒子层的表面电阻率为上述范围内,则可以判断实现了充分的毫米波雷达的透过性。

[0093] 银粒子层的表面电阻率的上限没有特别限定。

[0094] 银粒子层的表面电阻率是指依据JIS K6911:2006测定的值。

[0095] -顶涂层-

[0096] 层叠体可以根据需要具有除基材和银粒子层以外的层。例如,以银粒子层的保护为目的,也可以在银粒子层上具有顶涂层。

[0097] 顶涂层优选具有不隐藏银粒子层的金属光泽、且不遮挡毫米波雷达的程度的透明

性,可以是无色透明(无色透明),也可以是经着色的有色透明(有色透明)。

[0098] 顶涂层的材料没有特别限制,例如可以从作为基材的底涂层材料的上述树脂中选择。

[0099] 顶涂层的厚度没有特别限定,优选为 $20\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 程度。如果顶涂层的厚度大于或等于 $20\mu\text{m}$,则存在能够充分保护银粒子层的倾向,如果小于或等于 $40\mu\text{m}$,则存在不易发生因经时变化引起的龟裂、剥离、密合不良等的倾向。

[0100] (层叠体的用途)

[0101] 本公开的层叠体具有金属光泽,且毫米波雷达的透过性优异。因此,能够特别适合作为标志等汽车用部件。具体地说,在将层叠体作为汽车标志配置于车身后方的情况下,能够在不妨碍配置在标志后方的毫米波雷达的发射器、接收器进行的毫米波雷达的发射接收的情况下实现作为标志的功能。另外,也可以扩展到其他内外饰品的部件。

[0102] 实施例

[0103] 以下,基于实施例来说明本公开,但本公开并不限于以下实施例。

[0104] <实施例1>

[0105] (1) 基材的准备

[0106] 用含异丙醇的抹布擦拭厚度为 2mm 的聚碳酸酯基材的表面,从而除去油膜、污垢和尘埃,然后将基材干燥。

[0107] (2) 表面活化工序

[0108] 用纯水将形成有底涂层的基材进行喷雾清洗后,喷涂表面活化处理液(三菱制纸株式会社制,MSPS-Sa1A)。然后,用纯水进行喷雾清洗。所使用的表面活化处理液为包含氯化锡(II)、氯化氢、过氧化氢和多元醇的 $\text{pH}1.0$ 的水溶液。

[0109] (3) 前处理工序

[0110] 在表面活化处理后的基材表面喷涂前处理液(三菱制纸株式会社制,MSPS-Sa2A)。然后,用纯水进行喷雾清洗。所使用的前处理液为 $\text{pH}6.8$ 的硝酸银水溶液。

[0111] (4) 银粒子层形成工序

[0112] 同时用不同的气刷在前处理后的基材表面喷涂氨性硝酸银水溶液和还原剂水溶液。气刷的排出量分别设为 $1.0\text{g}/10\text{秒}$ ~ $1.5\text{g}/10\text{秒}$ 。此时,通过银镜反应在基材的表面析出银粒子,形成具有银光泽的银粒子层(厚度: $0.2\mu\text{m}$)。然后,用纯水进行喷雾清洗。

[0113] 所使用的氨性硝酸银水溶液为包含硝酸银、氨和三乙醇胺的 $\text{pH}11.5$ 的水溶液(硝酸银浓度: 0.5 质量%)。

[0114] 所使用的还原剂水溶液为包含氢醌、三乙醇胺、氢氧化钠、氨基醇的 $\text{pH}10.8$ 的水溶液(氢醌浓度: 4.5 质量%)。

[0115] (5) 非活化处理工序

[0116] 在银粒子层形成工序后的基材表面喷涂非活化处理液(三菱制纸株式会社制,MSPS-R1A)。然后,用纯水进行喷雾清洗。所使用的非活化处理液为包含氢氧化钾和亚硫酸盐的 $\text{pH}7.5$ 的水溶液。

[0117] <比较例1>

[0118] 作为还原剂水溶液,使用代替氢醌而包含硫酸肼的水溶液($\text{pH}10.1$),除此以外,与实施例1同样地操作,在基材上形成银粒子层(厚度: $0.13\mu\text{m}$)。

[0119] <评价>

[0120] (1) 电子显微镜观察

[0121] 图1示出使用透过型电子显微镜(日本电子株式会社制, JEM-2100)从正面拍摄实施例1中制作的层叠体的银粒子层的照片。进一步, 图2示出使用透过型电子显微镜(日本电子株式会社制, JEM-2100)拍摄银粒子层的截面的照片。

[0122] 图3示出使用透过型电子显微镜(日本电子株式会社制, JEM-2100)从正面拍摄比较例1中制作的层叠体的银粒子层的照片。进一步, 图4示出使用透过型电子显微镜(日本电子株式会社制, JEM-2100)拍摄银粒子层的截面的照片。

[0123] 如图1和图2所示, 确认到实施例1的银粒子层为大小比较一致的银粒子成排列的状态。

[0124] 如图3和图4所示, 观察到比较例1的银粒子层为银粒子凝聚而没有间隙的块状。

[0125] (2) 表面电阻率的测定

[0126] 使用低电阻率计(商品名: LORESTA EP, Dia Instruments公司)通过四探针法测定实施例1中制作的层叠体的银粒子层的表面电阻率, 结果为 $2.2 \times 10^5 \Omega/\square$ 。

[0127] 使用低电阻率计(商品名: LORESTA EP, Dia Instruments公司)通过四探针法测定比较例1中制作的层叠体的银粒子层的表面电阻率, 结果为 $1.1 \times 10^0 \Omega/\square$ 。

[0128] (3) 毫米波透过衰减量的测定

[0129] 将大桥化学工业株式会社制的MSPS用顶涂清除剂M、MSPS用顶涂稀释剂P-7和MSPS用顶涂固化剂W以20:20:5(质量份基准)配合而调制顶涂层用组合物。将该组合物喷涂在实施例1和比较例中制作的层叠体的银粒子层上, 形成厚度 $25\mu\text{m}$ 的顶涂层。

[0130] 对于形成有顶涂层的实施例1的层叠体, 通过下述方法测定透过毫米波(77.0125GHz)时的衰减量, 结果透过衰减量为0.99dB。

[0131] 对于形成有顶涂层的比较例1的层叠体进行同样的测定, 结果透过衰减量为50.05dB。

[0132] 透过衰减量如下算出: 根据由JIS R1679:2007(电波吸收体的毫米波段的电波吸收特性测定方法)所规定的、通过在发射天线与接收天线之间放置试样并对试样垂直照射电磁波的自由空间法求出的透过波(透过系数)来算出。

[0133] 这里, 透过衰减量可以使用透过系数(绝对值)并通过下式算出。

[0134] 透过衰减量 = $20 \log_{10} |(\text{透过系数})|$

[0135] 根据以上的结果可知: 在形成银粒子层时使用酚化合物作为还原剂的情况与使用与酚化合物不同的化合物作为还原剂的情况相比, 可获得毫米波雷达的透过性优异的银粒子层。

[0136] 本说明书所记载的全部文献、专利申请和技术标准, 与具体且分别记载了通过参照而引入各个文献、专利申请和技术标准的情况相同程度地, 被引入本说明书中。

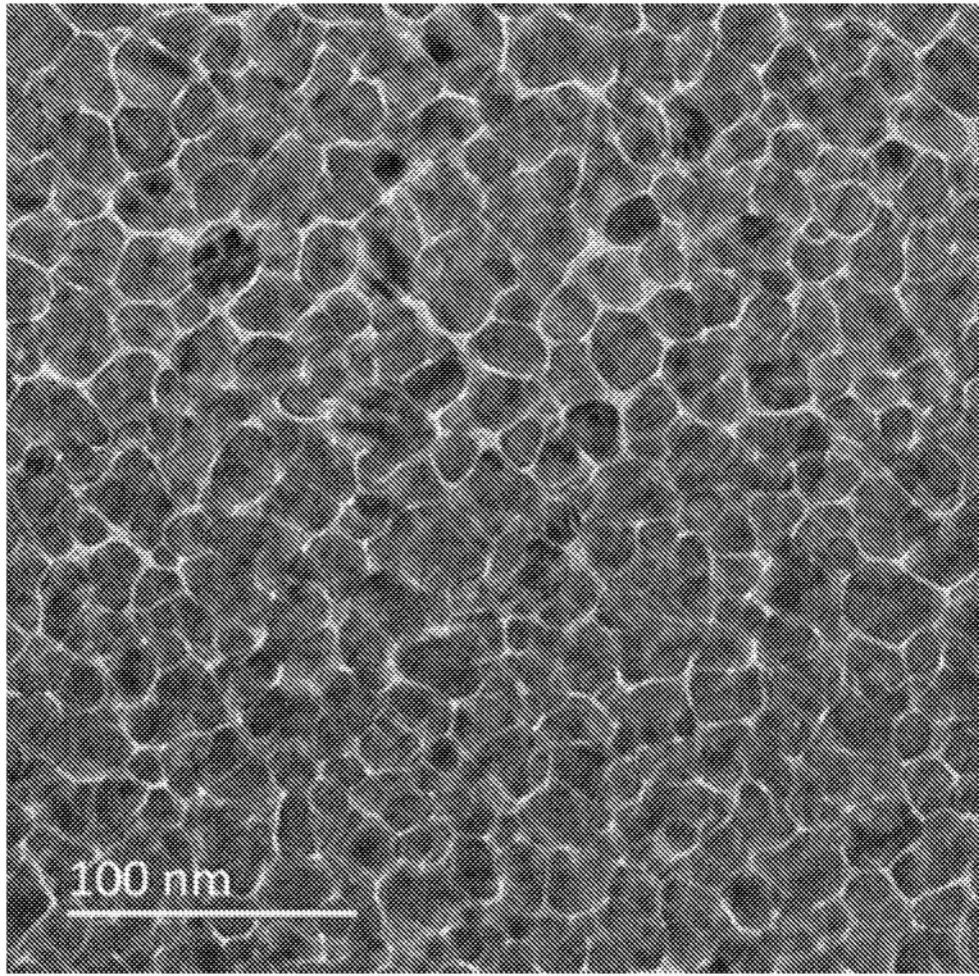


图1

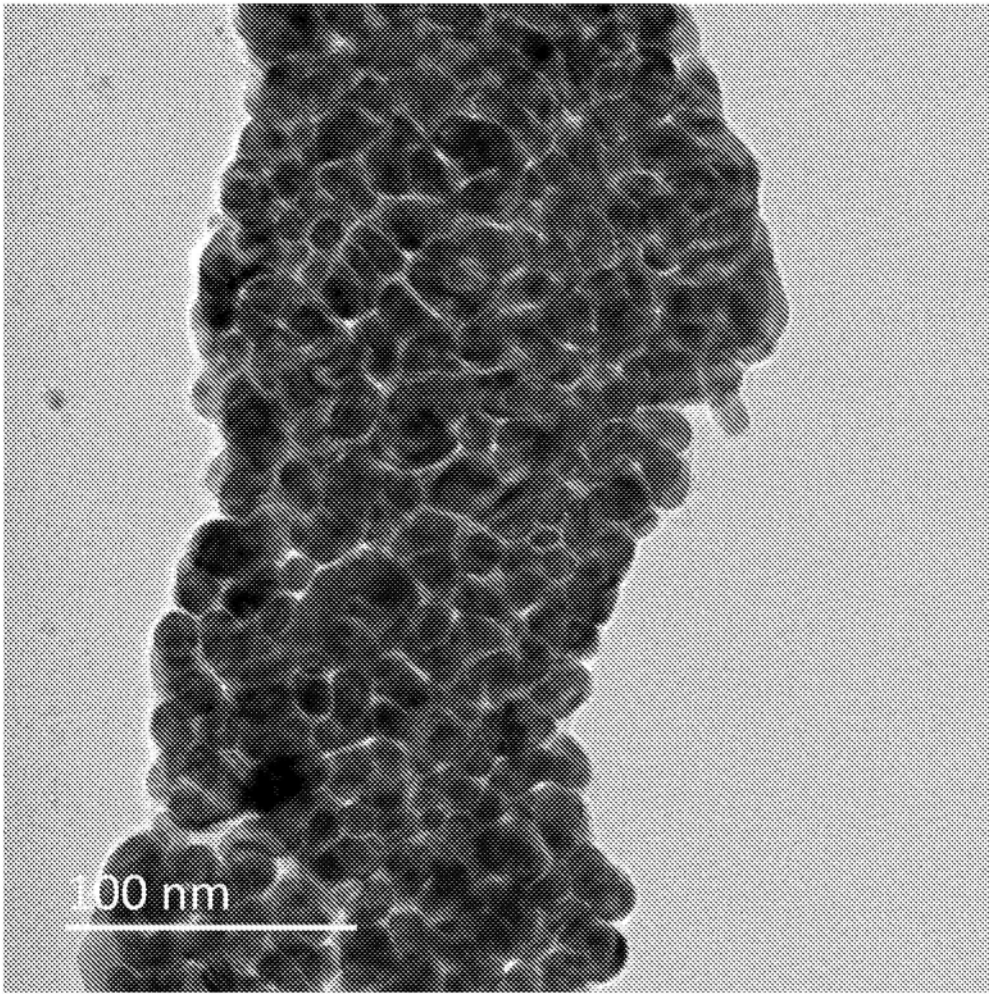


图2

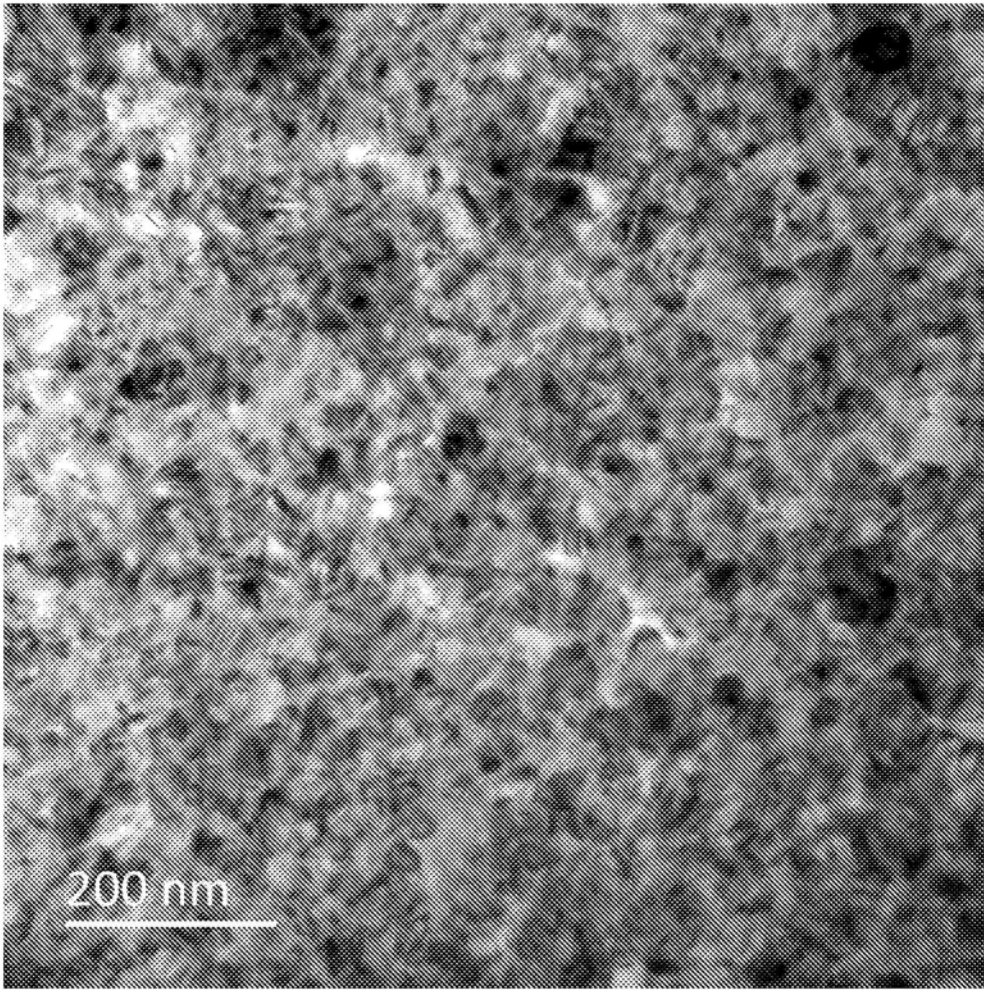


图3

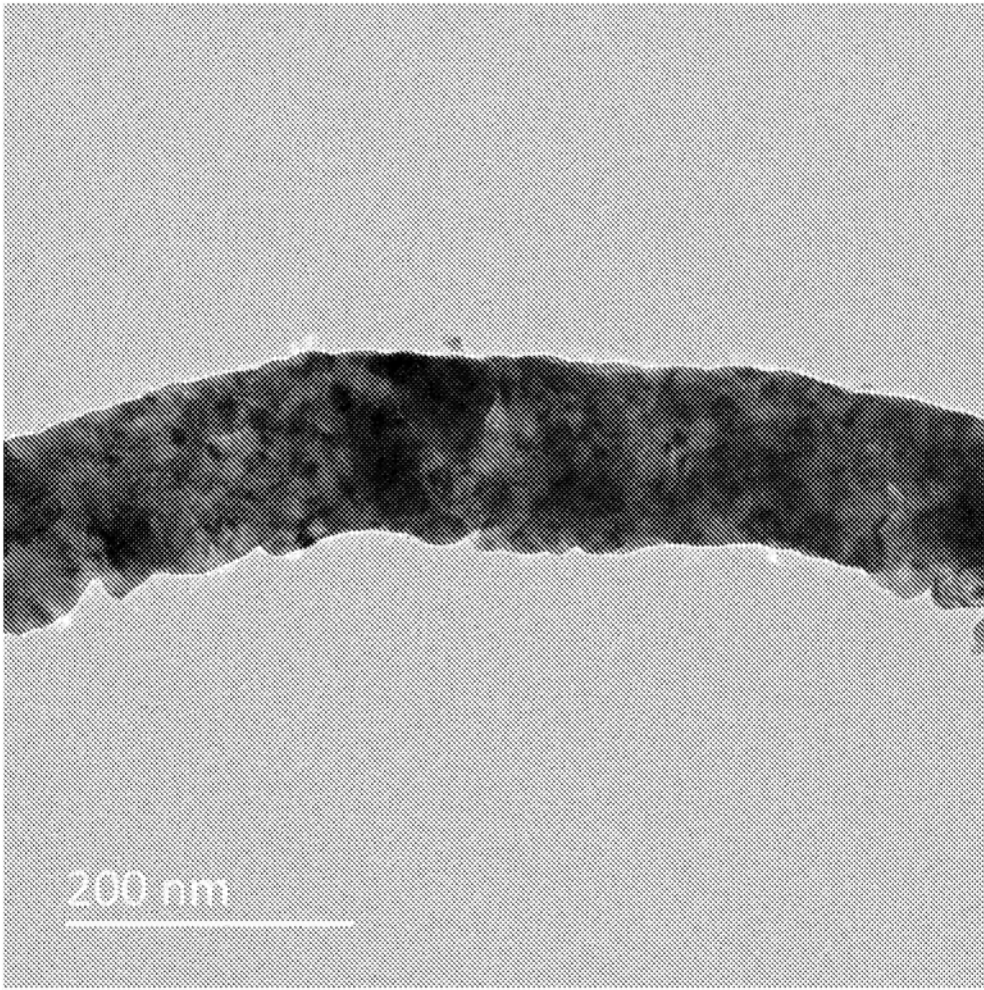


图4