

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880021163.0

[51] Int. Cl.

C03B 19/12 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

C03C 17/02 (2006.01)

C04B 35/14 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/624 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679096A

[22] 申请日 2008.6.11

[21] 申请号 200880021163.0

[30] 优先权

[32] 2007.6.26 [33] JP [31] 167522/2007

[86] 国际申请 PCT/US2008/066548 2008.6.11

[87] 国际公布 WO2009/002708 英 2008.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.21

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 笠井纪宏

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 樊卫民

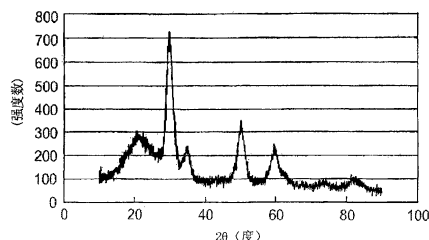
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称

制备独立玻璃膜的方法

[57] 摘要

用于制备独立的玻璃陶瓷膜的方法，包括以下步骤：在约 50℃或更低温度下混合具有约 4 或更低 pH 值的胶态二氧化硅溶胶、含锆的化合物、粘结剂、以及能够交联所述粘结剂的交联剂以制备混合液体；将所述混合液体涂覆至基底上；干燥所涂覆的混合液体以在所述基底上形成前体膜；将所述前体膜从基底上分离；烘烤所分离的前体膜。还公开了一种前体液体，其包括具有约 4 或更低 pH 值的胶态二氧化硅溶胶、含锆的化合物、粘结剂、以及能够在约 50℃或更低温度下交联所述粘结剂的交联剂。



1. 一种制备独立的玻璃陶瓷膜的方法，包括：
混合如下物质：
 胶态二氧化硅溶胶，其具有约 4 或更低 pH 值；
 含锆的化合物；
 粘结剂；以及
 能够在约 50℃或更低温度下交联所述粘结剂的交联剂，以制备混合液体；
 将所述混合液体涂覆至基底上；
 干燥所涂覆的混合液体以在所述基底上形成前体膜；
 将所述前体膜从所述基底上分离；以及
 烘烤所述分离的前体膜以制备独立的玻璃陶瓷膜。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述交联剂可以与所述粘结剂在约 20℃至约 30℃下交联。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法，其中所述粘结剂包括聚乙烯醇，所述交联剂包括二醛、N-羟甲基化合物、碳酸锆铵或它们的组合。
4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述交联剂包括乙二醛。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法，其中所述含锆的化合物包括硝酸氧锆、醋酸氧锆或它们的组合。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法，其中所述混合液体还包括碱金属化合物、碱土金属化合物或它们的组合。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法，其中所述混合液体

还包括与水相容并具有约 100℃或更高沸点的有机溶剂。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述有机溶剂包括链烷醇胺、乳酸、多元醇或它们的组合。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所涂覆的混合液体在室温下干燥。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述烘烤是使用多于一个的温度斜坡完成的。

11. 一种用于制备独立的玻璃陶瓷膜的前体混合物,包括:
经调节具有 4 或更低 pH 值的胶态二氧化硅溶胶;
含锆的化合物;
粘结剂;以及
交联剂,其能够在约 50℃或更低温度下交联所述粘结剂。

12. 根据权利要求 11 所述的前体混合物,其中所述交联剂可以在约 20℃至约 30℃下与所述粘结剂交联。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的前体混合物,其中所述粘结剂包括聚乙烯醇,所述交联剂包括二醛、N-羟甲基化合物、碳酸锆铵或它们的组合。

14. 根据权利要求 13 所述的前体混合物,其中所述交联剂包括乙二醛。

15. 根据权利要求 11 至 14 中任一项所述的前体混合物,其中所述含锆的化合物包括硝酸氧锆、醋酸氧锆或它们的组合。

16. 根据权利要求 11 至 15 中任一项所述的前体混合物，其中所述混合液体还包括碱金属化合物、碱土金属化合物或它们的组合。

17. 根据权利要求 11 至 16 中任一项所述的前体混合物，其中所述混合液体还包括与水相容并具有约 100℃或更高沸点的有机溶剂。

18. 根据权利要求 17 所述的前体混合物，其中所述有机溶剂包括链烷醇胺、乳酸、多元醇或它们的组合。

制备独立玻璃膜的方法

相关申请

本申请要求 2007 年 6 月 26 提交的待审日本专利申请 No. 2007-167522 的优先权，该专利的公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

本发明涉及制备玻璃膜的方法。

背景技术

溶胶凝胶方法常常被用于通过胶凝溶胶和随后加热凝胶从包含有机金属化合物或无机化合物的溶液（例如金属醇盐）中制备金属氧化物或氢氧化物溶胶，以生产陶瓷或玻璃。

使用溶胶凝胶技术制备 SiO_2 玻璃的方法对于本领域的技术人员也是已知的。然而此类方法中的许多种仅仅能够制备集成到基底（如玻璃或导电基底）的 1 微米(μm)或更薄涂层。一般来讲，使用溶胶凝胶方法制备可与基底分离的 SiO_2 玻璃膜，为了防止在干燥过程中形成破裂需要非常特殊的干燥（如超临界干燥）。如果不使用超临界干燥，则干燥必须非常缓慢的进行。

例如，日本未经审查的专利公布 (Kokai) No. 61-236619 描述了一种使用溶胶凝胶方法制备石英玻璃的方法，其中溶胶在 20°C 干燥一个晚上然后进一步使用具有预定打开比率的盖子的干燥容器在 60°C 干燥 10 天。

另外，日本未经审查的专利公布(Kokai)No. 4-292425 提出一种使用溶胶凝胶方法制备二氧化硅玻璃的方法，其中原料溶胶被放置在培

养皿内，并在室温下胶凝，然后培养皿的盖子被打孔的盖子取代，然后凝胶在 60℃干燥 100 天。

这样的长干燥时间使得此类制备方法不可行。即使使用此类方法制备的膜可以从其形成的基底上分离，其也不是自立式的而需要载体。以上所讨论的方法通常要求膜在干燥后烘烤从而获得最终的膜。烘烤通常引起膜收缩，进而又引起玻璃膜变形或破裂。烘烤过程中的收缩还可以导致膜卷曲。

出于以上考虑，仍然需要以下方法：用于制备不需要载体的并且不破裂不变形的 SiO₂ 膜（本文称为“独立”膜）的方法。

发明内容

在一个实施例中，制备独立的玻璃陶瓷膜的示例性方法包括步骤：在 50℃或更低温度下，混合 pH 值调整为 4 或更低的胶态二氧化硅溶胶、含锆的化合物、粘结剂以及能够与粘结剂交联的交联剂，以制备混合液体；将所述混合液体涂覆至基底上；干燥所涂覆的混合液体从而在基底上形成前体膜；将前体膜从基底分离；以及烘烤所分离的前体膜。

在一个实施例中，提供用于制备独立的玻璃陶瓷膜的前体混合物。所述前体混合物可以通过在 50℃或更低温度下混合 pH 值调整为 4 或更低的胶态二氧化硅溶胶、含锆的化合物、粘结剂和能够与粘结剂交联的交联剂而获得。

附图说明

图 1 示出实例 1 中膜的 X 射线衍射(XRD)图案；

图 2 示出首先在 600℃至 1300℃范围内的各种温度下实例 16 中膜的 XRD 图案；

图 3 示出参考例 1 中膜的 XRD 图案；

图 4 示出描述烘烤温度与参考例 1 至 3 中所形成膜的收缩百分比

之间的关系图；以及

图 5 示出烤温度与参考例 4 至 8 和比较参考例 1 中形成的膜的收缩百分比之间的关系。

具体实施方式

本文所公开的是一种制备包含 SiO_2 基质玻璃和分散于基质玻璃的微晶体 ZrO_2 粒子的独立的玻璃陶瓷膜的方法。

本文所公开的方法是溶胶凝胶方法。在一些实施例中，不需要长的干燥时间。在一些实施例中，一般不发生由于收缩引发的破裂或变形。在一些实施例中，制备的膜可以有利地非常平坦。在一些实施例中，制备的膜不需要载体。在一些实施例中，本文制备的膜具有增强的耐候性、耐热性、耐腐蚀性和耐刮擦性。

本文所公开的方法使用调节为酸性的胶态二氧化硅溶胶来制备混合液体，所述胶态二氧化硅溶胶与含锆的化合物（例如硝酸氧锆）、粘结剂和交联剂相混合。然后混合液体被涂覆至基底上并被干燥从而在基底上形成前体膜。然后，从基底上分离前体膜并烘烤该膜，形成具有其中分散有 ZrO_2 微晶体的 SiO_2 玻璃的玻璃陶瓷。

在一个实施例中，将二氧化硅溶胶的 pH 值在与含锆化合物混合之前调整为 4 或更低。在加入其它组分之前形成上述二者的分散体系被认为有助于制备具有较少破裂的透明独立膜。在约 50°C 或更低的温度下用交联剂交联粘结剂，从而抑制干燥和烘烤过程中的收缩。收缩又可以抑制该膜的变形或破裂。由于该膜不需要依赖基底来获得强度，所以该膜具有薄膜的柔韧性并且因此可以层合到各种基底上。

本文所公开的方法的第一步骤是制备前体混合物。将胶态二氧化硅溶胶、含锆的化合物、粘结剂、针对粘结剂的交联剂和（如果需要的话）添加剂混合，以制备前体混合物。本文中所述前体混合物也被

称为混合液体。所述混合液体的每一组分在下文有述。

一般来讲，胶态二氧化硅溶胶是具有稳定分散于分散介质的细二氧化硅颗粒的胶态二氧化硅溶胶。可使用本领域技术人员通常使用的分散介质。在分散介质为水的实施例中，二氧化硅溶胶通常可被称为水性二氧化硅溶胶。通常使用的二氧化硅粒径是大约 550nm 或更小。在一个实施例中，二氧化硅粒径是大约 300nm 或更小。在一个实施例中，二氧化硅粒径是大约 100nm 或更小。如果二氧化硅细颗粒的粒径非常大，那么膜通常是不透明的。过大的粒径可以降低分散体系的稳定性，其可产生不均匀溶胶并可以使得颗粒之间的孔穴变大；通常需要更高的致密化温度。在一个实施例中，二氧化硅细颗粒的粒径是大约 4nm 或更大。过小的粒径可以形成破裂，其往往会使得难以形成独立膜。

二氧化硅溶胶在被添加到混合液体之前被制成 pH 值酸性。在一个实施例中，二氧化硅溶胶的 pH 值被调整为约 4 或更低 pH 值。在一个实施例中，二氧化硅溶胶的 pH 值被调整为约 3 或更低 pH 值。一般来讲，酸性二氧化硅溶胶阻碍含锆化合物的胶凝或沉淀，因此保持锆均匀分散于二氧化硅溶胶中。

在一个实施例中，可使用事先被调整为酸性的市售胶态二氧化硅。在使用中性或碱性胶态二氧化硅的实施例中，胶态二氧化硅溶胶的 pH 值，在其与含锆的化合物混合之前，可以通过添加酸性水溶液（例如盐酸、硝酸或乙酸）被制成酸性的。在胶态二氧化硅溶胶据称具有特定 pH 值的实施例中，可以在临将溶胶与含锆溶液混合之前测定 pH 值。

在制备混合液体过程中，胶态二氧化硅溶胶与含锆化合物混合。含锆化合物通常是在烘烤后可产生锆氧化物(ZrO_2)微晶体的化合物。在一个实施例中，例如可以使用硝酸氧锆或醋酸氧锆。在一个实施例中，使用硝酸氧锆是因为其可产生致密、透明膜。

含锆化合物可以是固体，例如粉末。固体含锆化合物可以直接与混合液体中的其它组分混合或者可以先溶解于水中形成水溶液然后再与其它组分混合。

在一个实施例中，含锆化合物的量，以 ZrO_2 质量计，为所得二氧化硅-锆氧化物 ($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$) 独立的玻璃陶瓷膜质量的至少约 10% 且不超过约 60%。如本文所用，术语“独立的玻璃陶瓷膜”是指烘烤膜。在一个实施例中，含锆化合物的量，以 ZrO_2 质量计，为所得二氧化硅-锆氧化物 ($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$) 独立的玻璃陶瓷膜质量的至少约 15% 且不超过约 55%。在一个实施例中，含锆的化合物的量，以 ZrO_2 质量计，为所得二氧化硅-锆氧化物 ($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$) 独立的玻璃陶瓷膜质量的至少约 20% 且不超过约 50%。如果所加 ZrO_2 的量过大，那么膜在干燥或烘烤过程中容易破裂。

混合液体还包含粘结剂。粘结剂可以包括水溶性聚合物，例如聚乙烯醇、甲基纤维素、羟丙基纤维素或聚乙烯基吡咯烷酮。

添加过量的粘结剂可以提高前体膜烘烤前的强度，但是同样可以因此导致在烘烤过程中过度收缩而产生破裂。过量的粘结剂还会增加产品成本。在一个实施例中，以粘结剂质量计的粘结剂量，为所得二氧化硅-锆氧化物 ($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$) 独立的玻璃陶瓷膜质量的约 100% 或更小。在一个实施例中，以粘结剂质量计的粘结剂量，为所得二氧化硅-锆氧化物 ($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$) 独立的玻璃陶瓷膜质量的约 80% 或更小。在一个实施例中，以粘结剂质量计的粘结剂量，为所得二氧化硅-锆氧化物 ($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$) 独立的玻璃陶瓷膜质量的约 50% 或更小。另一方面，如果没有足够的粘结剂，烘烤前的膜（本文称为“绿色膜”）强度不足，并且在烘烤之前从基底分离时膜更容易断裂。因此，在一个实施例中，添加的粘结剂量，以粘结剂质量计，通常为所得二氧化硅-锆氧化物 ($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$) 独立的玻璃陶瓷膜整体的约 100%。在一个实施例中，添加

的粘结剂量，以粘结剂质量计，通常为所得二氧化硅-锆氧化物($\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$)独立的玻璃陶瓷膜整体的约 5 至约 50%。

混合液体还包括能够交联粘结剂的交联剂。交联剂可以在本方法的任何时间交联粘结剂。例如，交联剂可以在制备混合液体或干燥过程中交联粘结剂。在一个实施例中，交联剂在干燥步骤交联粘结剂。因此，通常可使用能够在低温下实现粘结剂交联的交联剂。在一个实施例中，使用能够在约 50°C 或更低温度下交联粘结剂的交联剂。在一个实施例中，使用能够在约 40°C 或更低温度下交联粘结剂的交联剂。在一个实施例中，使用能够在约 30°C 或更低温度下交联粘结剂的交联剂。在一个实施例中，使用能够在约室温下交联粘结剂的交联剂。如果未添加交联剂，膜在干燥步骤中可能容易变形。此变形可以在干燥步骤中增加。

在粘结剂为聚乙烯醇、甲基纤维素或羟丙基纤维素的实施例中，交联剂可以是例如多官能酮例如二酮；N-羟甲基化合物；聚醛或含醛基聚合物；多元羧酸例如琥珀酸或富马酸；聚丙烯酸；聚丙烯醛；碳酸锆铵；或它们的混合物。在一个实施例中，交联剂可以是二醛、N-羟甲基化合物、碳酸锆铵或它们的混合物。在一个实施例中，交联剂可以是乙二醛。在乙二醛用作交联剂的一个实施例中，其可以在约 20°C 至约 30°C 的温度下(如在室温下)的干燥步骤中交联粘结剂(例如聚乙烯醇)。此类低温交联可以抑制由于干燥产生的收缩。

在一个实施例中，添加的交联剂的量为相对于粘结剂质量的约 50 质量%或更低。在一个实施例中，添加的交联剂的量为相对于粘结剂质量约 40 质量%或更低。在一个实施例中，添加的交联剂的量为相对于粘结剂质量约 30 质量%或更低。在一个实施例中，添加的交联剂的量为相对于粘结剂质量约 0.1 质量%或更高。在一个实施例中，添加的交联剂的量为相对于粘结剂质量约 1 质量%或更高。在一个实施例中，添加的交联剂的量为相对于粘结剂质量约 5 质量%或更高。如果添加的交

联剂的量过大，那么混合液体中的有机含量变高，可以导致烘烤过程中产生大量收缩以及在一些情况下产生不均匀绿色膜。如果添加的交联剂的量过小，那么就不能获得在绿色膜中的高交联密度和满意的绿色硬度，将导致烘烤过程中过度变形。

混合液体还可任选地包含有机添加剂。所述有机添加剂可以包括链烷醇胺，例如三乙醇胺、二乙醇胺和单乙醇胺；多元醇例如 γ -丁内酯、乳酸、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、甘油和 1,4-丁二醇；或多元醇衍生物例如乙二醇一丙酯。在一个实施例中，所述有机添加剂可以包括与水相容的有机溶剂。在一个实施例中，所述有机溶剂具有约 100 °C 或更高的沸点，使得在干燥过程中水蒸发后仍留有一些液体。溶剂与水的相容性抑制不均匀结构的形成。

在一个实施例中，如果包括的话，有机溶剂的量可以是相对于粘结剂质量的大约 10 质量%或更高。在一个实施例中，如果包括的话，有机溶剂的量可以是相对于粘结剂质量的大约 20 质量%或更高。在一个实施例中，如果包括的话，有机溶剂的量可以是相对于粘结剂质量的大约 30 质量%或更高。添加有机添加剂可以控制干燥速率并因此可以控制前体膜的破裂。有机添加剂还可以为前体膜提供柔韧性从而改善其处理。如果添加了过多的有机添加剂，膜的干燥会显著延迟。

混合液体还可以任选地包括碱金属化合物或碱土金属化合物。任选化合物可以降低必要的烘烤温度。如果添加的话，可将碱金属化合物或碱土金属化合物以水溶性化合物或者水溶液的形式添加至溶胶，所述水溶液是通过事先将其溶于水而制得的。在一个实施例中，所述化合物为盐，例如硝酸盐或醋酸盐。如果包括的话，可以根据 SiO_2 的量以约 20 摩尔%或更低的量添加所述化合物。在一个实施例中，如果添加的话，根据 SiO_2 的量以约 10 摩尔%或更低的量添加所述化合物。在一个实施例中，如果添加的话，根据 SiO_2 的量以约 8 摩尔%或更低的量添加所述化合物。碱性或碱土化合物的添加可以降低烘烤温度，

但是添加过多也可以引起膜在干燥过程中破裂。碱性或碱土化合物的过多添加偶尔还可以不利地影响独立玻璃膜的防水性或机械强度。与 8 摩尔%相对应的碱金属或碱土金属的质量%如下表 1 所示。

表 1

碱金属或碱土金属	以氧化物形式的质量% (与 8 摩尔%相对应)
Na	4.3
K	6.4
Rb	12
Cs	17
mg	5.5
CA	7.5
Sr	13

如果所添加的碱金属或碱土金属化合物量过小，其效果将很小或没有。在一个实施例中，可添加表 1 所示量的约 1/30 或更多的任意碱金属或碱土金属化合物以产生所需的效果。在一个实施例中，可添加表 1 所示量的约 1/20 或更多的任意碱金属或碱土金属化合物以产生所需的效果。在一个实施例中，可添加表 1 所示量的约 1/10 或更多的任意碱金属或碱土金属化合物以产生所需的效果。

除碱金属化合物和碱土金属化合物之外，同样可以添加其它任选添加剂以影响二氧化硅的熔点。此类添加剂的一个实例包括硼化合物（如硼酸）。过渡金属或稀土金属同样可以作为任选添加剂被添加。如果包括的话，此类添加剂的量一般来讲是根据 SiO_2 量的约 10 重量%或更少。如果添加了过多的能够降低熔点的添加剂，玻璃化可以在有机物质完全分解和挥发之前发生，这将导致烘烤后在玻璃中留有残余碳。

混合液体还可以任选地包含表面活性剂。如果包括的话，表面活性剂可以被用于最小化前体膜和基底之间的接触，从而有利于前体膜从基底分离。某些表面活性剂一般来讲是不受限制的，并且可以包括例如具有与二氧化硅溶胶良好混合稳定性的聚氧乙烯烷基胺。

一旦制备得到混合液体或前体混合物，然后就将其涂覆至基底上。一般来讲，可使用本领域的技术人员常常使用的基底。可以用作基底的材料具体实例包括（但不限于）聚酯膜，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）；丙烯酰基膜，例如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）；塑料膜，例如聚碳酸酯和聚酰亚胺；玻璃或陶瓷薄板；以及金属薄板。基底可以在混合液体被涂覆于其上之前被处理。例如其可以经受有机硅处理从而有利于前体膜在干燥后从基底分离。在会形成较薄的膜的一个实施例中，基底通常未处理过，因为其有时可能影响涂层的成膜能力。

涂覆前体混合物于基底上可以使用本领域的技术人员通常已知的技术进行，包括例如模具涂布法、喷涂、刮棒涂布、刮涂、造模、旋涂以及网版印刷。

当混合液体被涂覆于基底上后，其被干燥以形成前体膜或绿色膜。干燥可以在室温（约 25℃）或更高温度下进行。干燥可以在大气压强或减压下发生。在一个实施例中，使用室温下干燥若干小时可能是足够的。在一个实施例中，室温干燥可以执行的更长。在一个实施例中，室温干燥进行 24 小时或甚至达到 36 小时。

一旦被干燥，前体膜就从基底分离下来。如果需要，前体膜在被分离后可以被切削成所需尺寸。前体膜在被烘烤前分离，以避免在基底和前体膜之间产生加热引起的应力。此类应力可以引起破裂的发生。

一旦被分离，前体膜就被烘烤。在一个实施例中，电炉可以用于烘烤分离的前体膜。烘烤温度通常为可以将有机物质烧尽的温度。此

类初始温度可以是约 450°C 至约 500°C。在一个实施例中，烘烤可以包括不止一个温度斜坡。温度提高到初始温度的速率，本文称为温度斜坡或更具体地初始温度斜坡，可以起作用缓慢干燥膜。在一个实施例中，温度可以以约 5°C/分的速率提高。在一个实施例中，温度可以以约 3°C/分的速率提高。在一个实施例中，温度可以以约 1°C/分的速率提高。

一旦获得初始温度，温度就可以但不是必须以更高的速率提高，例如以约 5°C/分至约 10°C/分的速率。获得的最终温度通常称为烘烤温度。烘烤温度通常为约 600°C 至约 1,300°C。如果前体混合物包括任选碱金属化合物或碱土金属化合物，烘烤温度可以更低。前体膜在烘烤温度下烘烤 15 分钟或更久，从而形成独立的玻璃陶瓷膜。

使用本文所公开的方法获得的膜可以使用 X 射线衍射图案 (XRD) 分析、隧道电子显微镜 (TEM) 或者它们的组合进行分析。此类分析可以确认存在 SiO₂ 基质玻璃和分散其中的微晶体 ZrO₂ 颗粒。XRD 分析和 TEM 分析显示本文形成的膜具有 ZrO₂ 颗粒，其具有约 100nm 或更小的直径。具有此类微晶体 ZrO₂ 颗粒的膜通常具有增强的耐刮擦性并且是透明的。使用本文所公开的方法制备的膜可以具有范围从约微米 5(μm) 至约 2 毫米的厚度。在一个实施例中，可以形成柔性的、有机、自立式（本文称为独立）具有约 10 至约 100μm 厚度的膜。可通过显微镜观察或通过使用测微器测量本文制备的膜厚度。

在一个实施例中，本文制备的膜可以层合至各种其它材料上加以使用。膜可以层合至其上的材料实例包括（但不限于）塑料膜、金属、木材、混凝土、陶瓷等等。膜可以层合至其上的材料可以是（但不是必须的）耐热的。耐热的材料实例包括（但不限于）金属、混凝土和陶瓷。不耐热的材料实例包括（但不限于）塑料膜和纸片。膜层合于其它材料起到提高耐热性、耐刮擦性和/或耐化学性的作用。在烘烤过程中已经被致密化的膜可以用于增加材料的气体阻碍特性。未经显著

的致密化形成的膜可以用于使材料热绝缘。

在一个实施例中，本文制备的膜，可以用于显示设备，例如等离子显示器面板（PDP）和液晶显示器面板（LCP）。本文制备的膜同样还可提供以下优点：因为其不会给装置增加很多重量所以有利地重量较轻。

实例

本申请公开内容以非限制性方式结合以下实例进行描述。除非另外指明本文给出的百分比都是基于重量的。

实例 1:

具有 10 至 20nm 粒径和 20.5 重量%固体含量的 Snowtex ST-O（Nissan Chemicals Industries, Ltd., Tokyo, Japan）被用作胶态二氧化硅溶胶。通过取出几十毫升的样品并使用市售的便携式检验装置（CHECKER[®], Hanna Instruments, Woonsocket, RI）测量 pH 值，测得 Snowtex ST-O 的 pH 值为约 2.8。

将 1.0g 的二水合硝酸氧锆（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）溶解于 1.9g 蒸馏水形成硝酸氧锆水溶液。将 1.15g 硝酸氧锆水溶液与 2.1g 胶态二氧化硅溶胶混合以获得包含硝酸氧锆的二氧化硅溶胶。通过将 1.29g 四水合硝酸钙（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）溶解于 18.7g 蒸馏水，独立地制备硝酸钙水溶液。将 1.15g 所得硝酸钙水溶液与包含硝酸氧锆的二氧化硅溶胶（与根据 SiO₂ 的约 4.2 摩尔% 的 CaO₂ 相对应）混合。独立地，聚乙烯醇（Kuraray Poval PVA-105）（由 Kuraray Co., Ltd., Tokyo, Japan 生产）溶解于蒸馏水，以制备 5% 聚乙烯醇粘结剂溶液。将 0.6g 2-氨基乙醇（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）溶解于 1.8g 水，通过逐渐添加 1.8g 乙酸（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）中和所得溶液，以制备氨基乙醇溶液。将 0.045g 三乙二醇、0.02g 表面活性剂

AMIET 105 (由 Kao Corporation, Tokyo, Japan 制备) 和 0.03g 以上制备的氨基乙醇溶液加入到 2g 5% 聚乙烯醇粘结剂溶液。这导致添加基于聚乙烯醇质量的 45% (按质量) 的三乙二醇。然后, 加入 4.4g 包含硝酸氧锆的二氧化硅溶胶溶液, 加入 0.3g 10% 乙二醛溶液以获得混合溶液。此溶液得到基于聚乙烯醇质量的 30% (按质量) 乙二醛。

所得混合溶液被浇注于 LUMIRROR[®] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 (Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan) 上并在室温下过夜干燥。干燥的前体膜从 PET 膜分离, 置于氧化铝基底上并在电炉中烘烤。烘烤由以下组成: 在 10 小时内将温度从室温逐渐提高至 500℃ 以移除粘结剂, 然后将温度在约 1 小时内从 500℃ 提升至 800℃ 并进一步在 3 小时内提升至 950℃。膜最终在 950C 烘烤 1 小时。

烘烤后, 膜具有约 30mm × 50 mm 的矩形形状。通过测量扭曲角度的来表征变形, 扭曲角度被定义为由烘烤的样品和平坦表面形成的角。烘烤的膜被置于平坦基底上。短边(30mm 的边)之一被向下压以接触平坦表面。测量平坦表面和样品的其它短边形成的角。

表 2 提供用于报告结果的各种变形度的含义。如其中所示, 当失真角度接近 0° 时, 膜被判定为几乎平坦的并且变形程度被定级为“0”。

表 2

变形度	
5	样品严重变形并显示 240° 至卷曲 (360°) 或更大的变形。
4	样品在烘烤后严重变形并显示 180° 至 240° 的变形。
3	样品在烘烤后显示 90 至 180° 的变形。
2	样品在烘烤后显示 30 至 90° 的中度变形。
1	样品在烘烤后显示 10 至 30° 的小变形。
0	样品在烘烤后为几乎平坦的且变形角为接近 0° 。

上述制备的多个膜全部为透明的、具有很小变形（变形角从 0 至 1）。根据使用测微器的三次测量的平均值计算得出有效部分(如不具有皱纹的部分)的大约厚度。厚度为约 50 μm 。XRD 分析确认透明烘烤样品具有包含在 SiO_2 基质中的微晶体 t-ZrO_2 。图 1 示出膜的 XRD 图案。从 XRD 的峰以及通过经 TEM 图像直接观察测得微晶体 t-ZrO_2 的粒径为约 5 至 8nm。膜足够柔韧使得当用手对其施加压力时下垂。

比较例 1:

根据实例 1 制备独立膜，不同的是没有添加乙二醛。XRD 分析示出透明烘烤样品具有分散于 SiO_2 基质中的微晶体 t-ZrO_2 。膜一定程度上是柔性的但是多个膜的变形度从 2 至 5 有很大不同。多数样品示出 4 或 5 变形度。

实例 1 中制备的膜当与比较例 1 中制备的膜相比时变形更小。认为是由于聚乙烯醇被乙二醛交联。

实例 2 至 4

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是添加的乙二醛溶液量从 0.3g（实例 1）变为 0.2g、0.5g 和 0.7g（分别是实例 2、3 和 4）。膜为透明的。XRD 分析确认透明的烘烤样品包含 t-ZrO_2 微晶体。膜柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。膜具有或者为 0 或者为 1 的变形度并且是相对平坦的。

实例 5 至 8:

独立膜是根据实例 1 制备的，不同之处在于添加表 3 所示的某些二醇以代替三乙二醇。

烘烤膜为透明的并且 XRD 分析确认烘烤样品包含 t-ZrO_2 微晶体。膜柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。膜具有或者为 0 或者为 1 的变形度并且是相对平坦的。

实例 9

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是添加聚乙二醇#2000（分子量 2000g/mol）（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）以代替三乙二醇。膜经受 XRD 分析并且确认烘烤样品包含 t-ZrO₂ 微晶体。膜为稍微模糊但柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。膜具有或者为 0 或者为 1 的变形度并且是相对平坦的。

实例 10 至 12:

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是乙二醛被实例 10 中的戊二醛（二醛）取代；被实例 11 中的 AZ 涂层 5800 MT（主要组分为碳酸锆铵的组合物）(San Nopco Limited, Kyoto City, Japan) 取代；以及被实例 12 中的 Bekkamin M-3（主要组分为 N-羟甲基的组合物）(Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Tokyo, Japan) 取代。三种组合物的量参见表 3。

独立膜为透明的并且经 XRD 分析确定烘烤样品包含 t-ZrO₂ 微晶体。膜稍微显得浑浊但柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。膜烘烤后的变形度为从 2 至 4，并且大多数样品具有 2 或 3 的变形度。如表 3 所示，这些样品的变形小于比较例 1 所示未添加交联剂的。

比较例 2

独立膜是根据比较例 1 制备的，不同的是绿色膜一旦从 PET 膜分离就被夹在两个氧化铝基底（厚度 0.8mm）之间。独立膜为透明的并且经 XRD 分析确定烘烤样品包含 t-ZrO₂ 微晶体。膜具有接近 0 的变形度并且是平坦膜，但是包括许多破裂。

实例 13:

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是绿色膜一旦从 PET 膜分离就被夹在两个氧化铝基底（厚度 0.8mm）之间。烘烤的膜为透明的并且经 XRD 分析确定烘烤样品包含 t-ZrO₂ 微晶体。膜具有接近 0 的变形

度并且是平坦膜。在膜中未产生破裂。

实例 14:

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是硝酸钾水溶液（以氧化物而言，根据 SiO_2 与约 4.2 摩尔%相对应）取代了硝酸钙水溶液。烘烤的膜为透明的并且经 XRD 分析确定烘烤样品包含 t-ZrO_2 微晶体。膜柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。多个膜具有或者为 0 或者为 1 的变形度并且相对平坦。

实例 15:

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是硼酸以与硝酸钾相同的摩尔%被添加。烘烤的膜为透明的并且经 XRD 分析确定烘烤样品包含 t-ZrO_2 微晶体。膜柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。多个膜具有或者为 0 或者为 1 的变形度并且相对平坦。

实例 16:

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是为添加硝酸钙水溶液，并且最终烘烤温度为 600°C ， 800°C ， $1,000^\circ\text{C}$ ， $1,200^\circ\text{C}$ 和 $1,300^\circ$ （代替实例 1 中的 950°C ）。通过下列步骤进行烘烤：在 10 小时内将温度从室温提升至 500°C ，保持 500°C 1 小时，然后在 1 小时内将温度提升至最终温度保持最终温度 1 小时。

在以上所述条件下制备的多个膜全部为透明的且具有最小的变形（变形度：从 0 至 1）。膜是在若干部分（如在三个部分测量并取平均值）进行测量的（使用测微器），以确定有效部分的大约厚度。平均厚度为约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。XRD 分析确定透明的膜含有 t-ZrO_2 微晶体。图 2 示出膜的衍射图案。通过直接观察 TEM 图像确定微晶体 t-ZrO_2 （从 XRD 的峰测得的）的粒径为大约 5 至 8nm。膜柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。

表 3

实例 序号	交联 试剂	相对于粘结剂 的%交联剂(按 质量)	有机 添加剂	%有机添加剂 (按质量) 相对于粘结剂	碱金属或碱 土	摩尔% (以氧化物) 根据 SiO ₂	变形度
1	乙二醛	30	三乙二醇	45	Ca	4.2	0 至 1
2	乙二醛	20	三乙二醇	45	Ca	4.2	0 至 1
3	乙二醛	50	三乙二醇	45	Ca	4.2	0 至 1
4	乙二醛	70	三乙二醇	45	Ca	4.2	0 至 1
5	乙二醛	30	二乙二醇	45	Ca	4.2	0 至 1
6	乙二醛	30	四聚乙二醇	45	Ca	4.2	0 至 1
7	乙二醛	30	五乙二醇	45	Ca	4.2	0 至 1
8	乙二醛	30	聚乙烯 二醇 #200	45	Ca	4.2	0 至 1
9	乙二醛	30	聚乙 二醇 #2000	45	Ca	4.2	0
10	戊二醛(二 醛)	2	三乙二醇	45	Ca	4.2	2 至 4 (主要为 2 或 3)
11	铍 锆 碳酸盐	2	三乙二醇	45	Ca	4.2	2 至 4 (主要为 2 或 3)
12	N-羟甲基	2	三乙二醇	45	Ca	4.2	2 至 4 (主要为 2 或 3)
13	乙二醛	30	三乙二醇	45	Ca	4.2	0*
14	乙二醛	30	三乙二醇	45	K	4.2	0 至 1
15	乙二醛	30	三乙二醇	45	(硼酸)	4.2	0 至 1
16	乙二醛	30	三乙二醇	45	无	0	0 至 1
比较例 1	无	0	三乙二醇	45	Ca	4.2	2 至 5 (主要为 4 或 5)
比较例 2	无	0	三乙二醇	45	Ca	4.2	0* (破裂)

* 在实例 13 和比较例 2 中,膜被夹在两个氧化铝基底之间并被烘烤。在实例 13 中未产生破裂,但是在比较例 2 中产生破裂。

在以下从 1 至 20 的参考例中，未添加交联粘结剂的试剂。存在或不存在交联剂不影响烘烤所需的温度，因此这些实例被用于确定当碱金属化合物或碱土金属化合物被添加时烘烤如何变化。

参考例 1（添加碱土金属化合物）

具有 10 至 20nm 粒径以及 20.5 重量%固体含量的 Snowtex ST-O（Nissan Chemicals Industries, Ltd., Tokyo, Japan）被用作胶态二氧化硅溶胶。通过使用市售的便携式检验装置(CHECKER[®], Hanna Instruments, Woonsocket, RI)测得 Snowtex ST-O 的 pH 值为约 2.8。

将 1.0g 二水合硝酸氧锆（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）溶解于 1.9g 蒸馏水以形成硝酸氧锆水溶液。将 1.15g 硝酸氧锆水溶液与 2.1g Snowtex 胶态二氧化硅溶胶以获得包含硝酸氧锆的溶胶。通过将 1.29g 四水合硝酸钙(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan)溶解于 18.7g 蒸馏水独立地制备硝酸钙水溶液。将 1.15g 所得硝酸钙水溶液与包含硝酸氧锆的二氧化硅溶胶（与约 4.2 摩尔%的根据 SiO_2CaO_2 相对应）混合。将聚乙烯醇（Kuraray Poval PVA-105）（Kuraray Co., Ltd., Tokyo, Japan 制备）溶解于蒸馏水以独立地制备 5% 聚乙烯醇粘结剂溶液。将 0.6g 2-氨基乙醇（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）溶解于 1.8g 水中，通过逐渐添加 1.8g 乙酸（Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan）中和所得溶液以制备氨基乙醇溶液。将 0.045g 三乙二醇、0.02g 表面活性剂 AMIET 105（Kao Corporation, Tokyo, Japan 制备）和 0.03g 以上制备的氨基乙醇溶液添加至 3g 5%聚乙烯醇粘结剂溶液。这导致添加根据聚乙烯醇质量的 45%（按质量）的三乙二醇。然后添加 4.4g 包含硝酸氧锆的二氧化硅溶胶溶液，添加 0.3g 10%的乙二醛溶液以获得混合液体。

所得混合液体被浇注于 LUMIRROR[®] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)膜 (Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan)上并在室温下过夜干燥。干燥的前体膜被从 PET 膜分离，放置于氧化铝基底上和在电炉中烘烤。

烘烤由如下步骤组成：将温度在 3 小时内逐渐从室温提高至 500℃以移除粘结剂，然后将温度在约 1 小时内从 500℃提升至 950℃。温度保持在 950℃ 1 小时。

膜是在若干部分（如至少三个）进行测量（使用测微器）用于确定有效部分的大约厚度。平均厚度为约 50 μ m。XRD 分析确定透明膜包含 t-ZrO₂ 微晶体。图 3 示出膜的衍射图案。通过直接观察 TEM 图像确定微晶体 t-ZrO₂ 的粒径（从 XRD 的峰测得）为大约 5 至 8nm。膜柔韧性足够使得当用手对其施加压力时下垂。

参考例 2 至 20 和比较参考例 1：

独立膜是根据实例 1 制备的，不同的是以所示量添加表 4 中的化合物以取代钙化合物。在下面的表 4 中显示结果。

样品在烘烤前和烘烤后都被测量并且确定收缩百分比（（烘烤后尺寸/烘烤前尺寸）x100）。图 4 和 5 示出结果。据发现当添加碱土金属化合物（4.2 摩尔%）时，致密化温度为从 950 至 1,000℃以及当添加碱金属化合物（4.2 摩尔%）时，致密化温度为从 900 至 1,000℃。另外，据发现当碱土金属化合物或碱金属化合物都没有添加时，直到更高的温度 1,300℃收缩都继续以及致密化温度为 1,300℃或更高。

表 4

参考例	添加的化合物	添加的量 (重量%)	烘烤 温度(°C)	外观 烘烤后	XRD 结果	致密化温度 (°C)	晶体 粒度 (nm)
1	Ca(NO ₃) ₂	3.9	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
2	Mg(NO ₃) ₂	2.8	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
3	Sr(NO ₃) ₂	7	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
4	LiNO ₃	1.1	900	透明膜	t-ZrO ₂	900 至 1000	-
5	NaNO ₃	2.2	950	透明膜	t-ZrO ₂	900 至 1000	-
6	KNO ₃	3.3	950	透明膜	t-ZrO ₂	900 至 1000	-
7	RbNO ₃	6.4	950	透明膜	t-ZrO ₂	900 至 1000	-
8	CsNO ₃	9.3	950	透明膜	t-ZrO ₂	900 至 1000	-
比较参考 例 1	无	0	950	透明膜	t-ZrO ₂	1300 或更高	-
9	NaNO ₃ / Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ O=1.1, CaO=2	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
10	KNO ₃ / Ca(NO ₃) ₂	K ₂ O=1.7, CaO=2	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
11	Ca(NO ₃) ₂	5.8	950	透明膜	t-ZrO ₂	950	5 至 8
12	Ca(NO ₃) ₂	2	950	透明膜	t-ZrO ₂	1000	5 至 8
13	KNO ₃	0.63	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
14	KNO ₃	1.7	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
15	KNO ₃	3.9	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
16	KNO ₃	4.9	950	透明膜	t-ZrO ₂	950 至 1000	5 至 8
17	KNO ₃ / Ca(NO ₃) ₂	K ₂ O=0.4, CaO=0.3	950	透明膜	t-ZrO ₂	1000	5 至 8
18	KNO ₃ / Ca(NO ₃) ₂	K ₂ O=1.0, CaO=0.9	950	透明膜	t-ZrO ₂	1000	5 至 8
19	KNO ₃ / Ca(NO ₃) ₂	K ₂ O=2.3, CaO=2.0	950	透明膜	t-ZrO ₂	1000	5 至 8
20	KNO ₃ / Ca(NO ₃) ₂	K ₂ O=2.9, CaO=2.4	950	透明膜	t-ZrO ₂	1000	5 至 8

注：添加的量为根据 SiO₂ 以氧化物计的。

公开了制备独立玻璃膜的方法的实施例。本领域技术人员将会知道本发明可以通过除本发明所公开的那些实施例之外的实施例加以实施。所公开的实施例为阐述而非限制的目的而提出，并且本发明仅由权利要求书所限定。

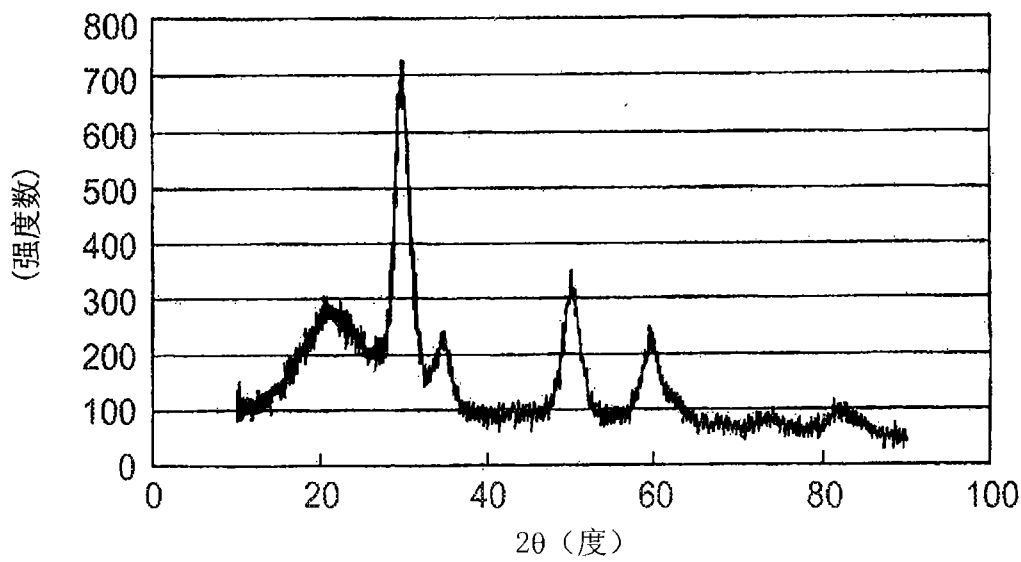


图1

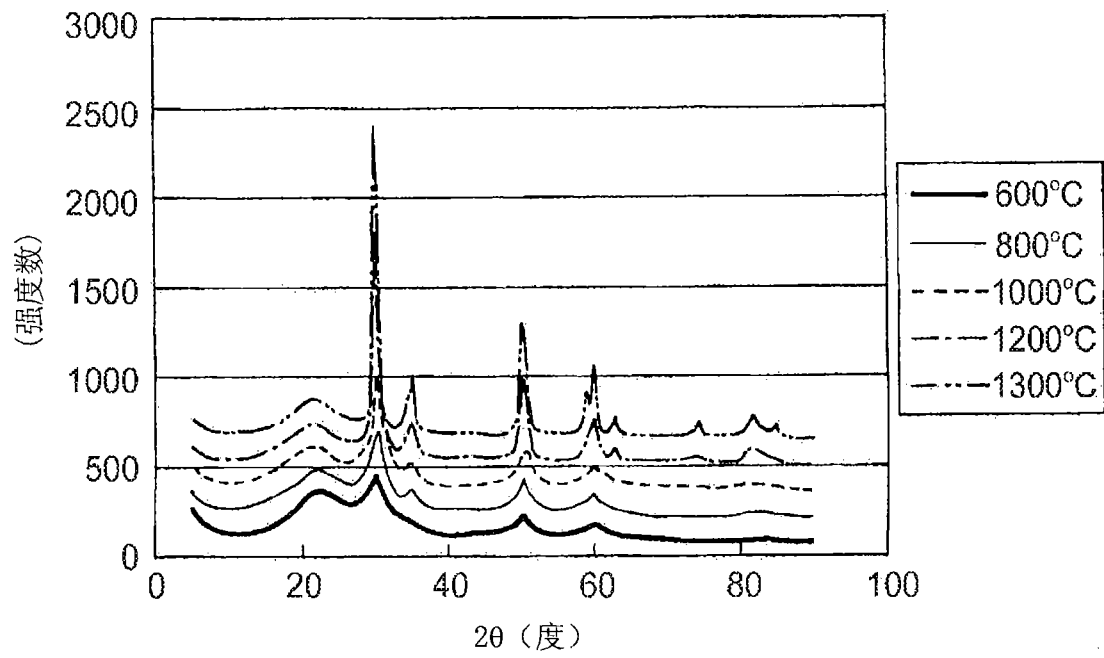


图2

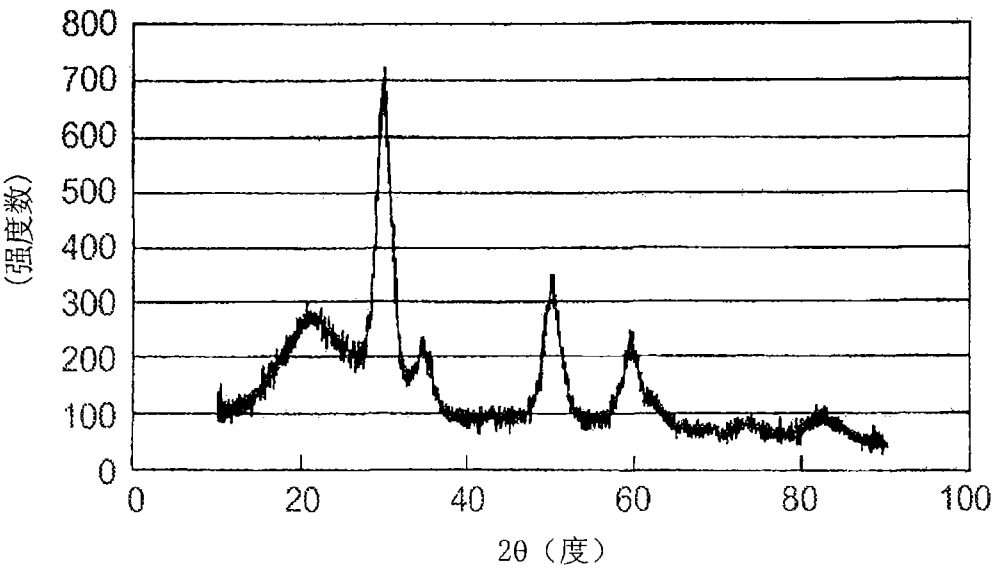


图3

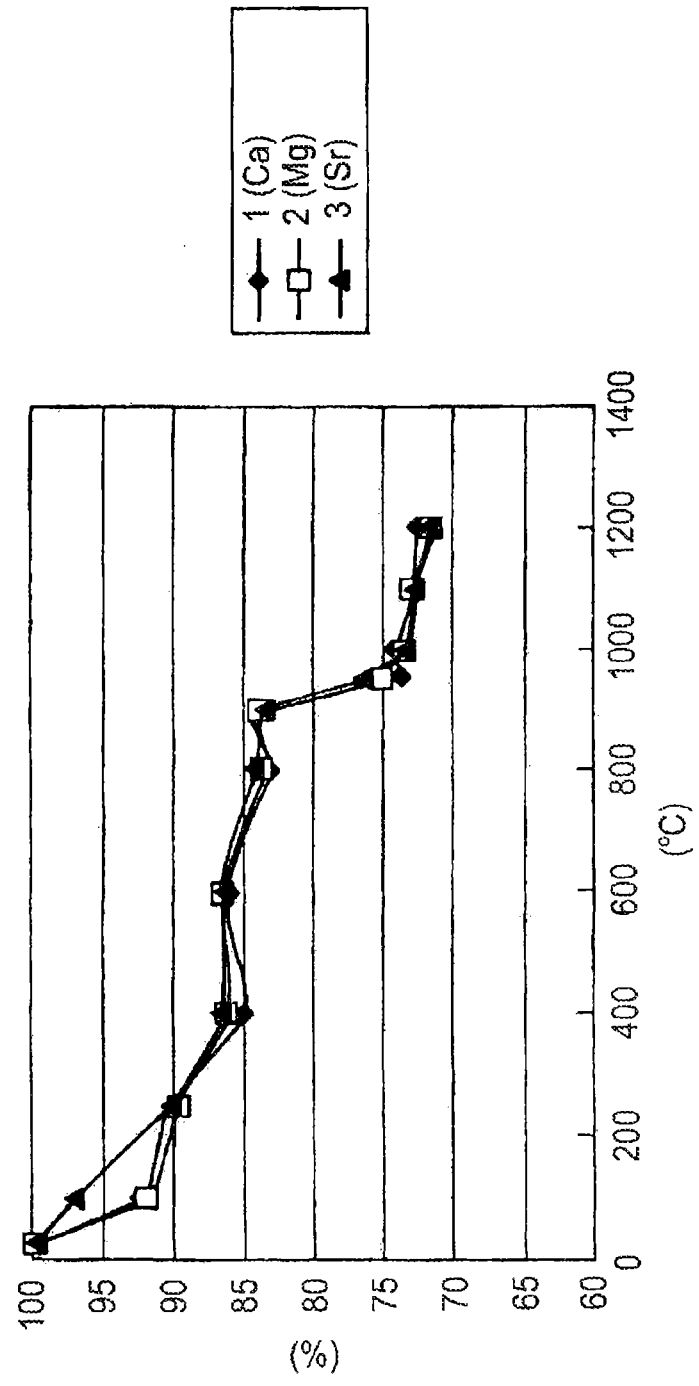


图4

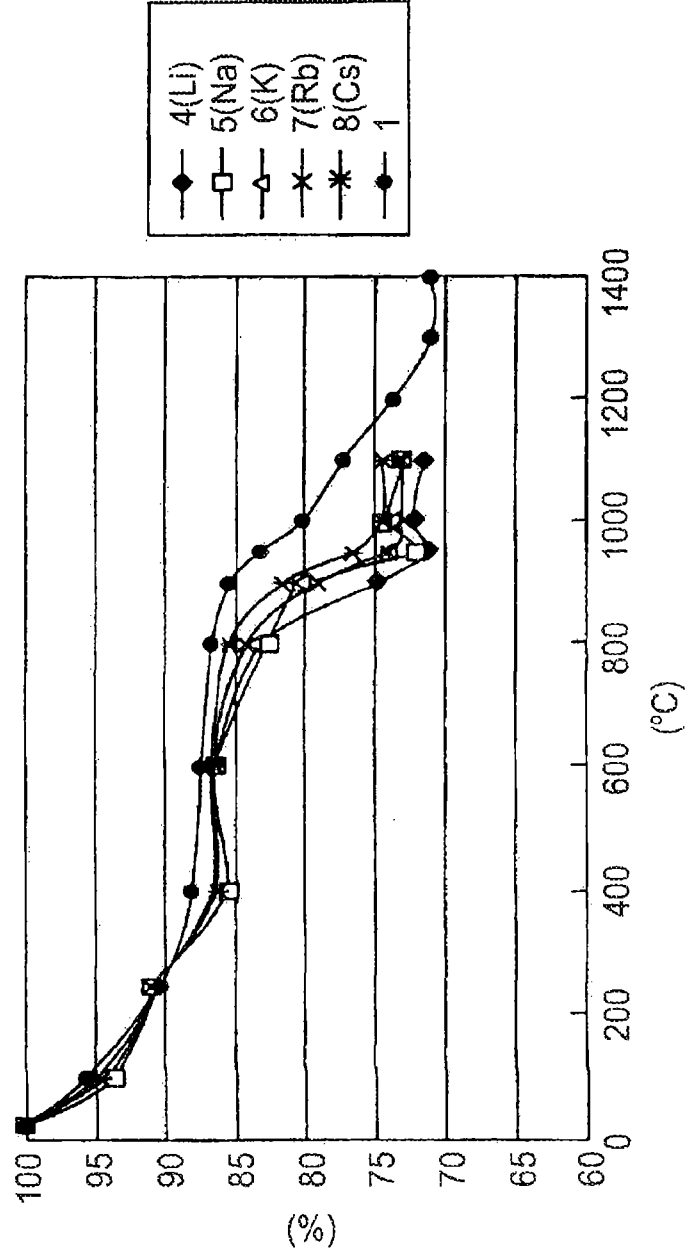


图5