(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103889591 A
(43)申请公布日 2014.06.25

(21)申请号 201280052062.6
(22)申请日 2012.11.01
(30)优先权数据
2011-241864 2011.11.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.04.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/078387 2012.11.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/065801 JA 2013.05.10
(71)申请人 旭硝子株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 大谷义美 种田修二
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 冯雅
(51)Int.Cl.
B05D 1/04(2006.01)
B05D 5/06(2006.01)
G02B 1/11(2006.01)

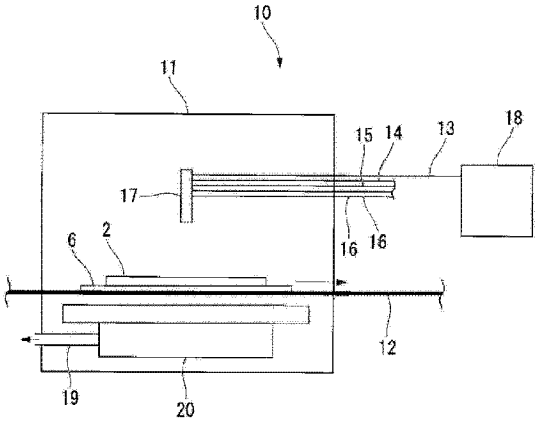
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

带低反射膜的物品的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种能够应对宽度较宽的基材、能够使基材的搬运速度较快、所需的涂料组合物的量较少、能够形成均匀膜厚的低反射膜、且容易形成雾度较小的低反射膜的带低反射膜的物品的制造方法。制造在基材(2)上具有低反射膜的带低反射膜的物品的方法中，采用通过将涂料组合物制成雾状、使该涂料组合物带电而在静电作用下附着于基材(2)的静电涂装法，在基材(2)上涂布涂料组合物，对涂料组合物进行烧成或干燥而形成低反射膜，此时，作为上述涂料组合物，使用包含下述成分的涂料组合物：分散介质(a)、分散于分散介质(a)中的微粒(b)、溶解或分散于分散介质(a)中的粘合剂(c)、和溶解或分散于分散介质(a)中的具有极性基团的有机化合物(d)。



CN 103889591 A

1. 一种带低反射膜的物品的制造方法，它是制造在基材上具有低反射膜的物品的方法，其特征在于，包括下述工序：

采用通过将涂料组合物制成雾状、使该涂料组合物带电而在静电作用下附着于所述基材的静电涂装法，在所述基材上涂布所述涂料组合物，对该涂料组合物进行烧成或干燥，从而形成所述低反射膜的工序；

该工序中所用的所述涂料组合物包含：分散介质 (a)、分散于所述分散介质 (a) 中的微粒 (b)、溶解或分散于所述分散介质 (a) 中的粘合剂 (c)、和溶解或分散于所述分散介质 (a) 中的具有极性基团的有机化合物 (d)。

2. 如权利要求 1 所述的带低反射膜的物品的制造方法，其特征在于，所述涂料组合物包含有机酸作为所述有机化合物 (d)。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的带低反射膜的物品的制造方法，其特征在于，所述涂料组合物包含萜烯衍生物作为所述有机化合物 (d)。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的带低反射膜的物品的制造方法，其特征在于，所述涂料组合物包含纤维素衍生物作为所述有机化合物 (d)。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的带低反射膜的物品的制造方法，其特征在于，所述涂料组合物包含不饱和羧酸聚合物作为所述有机化合物 (d)。

6. 如权利要求 1 ～ 5 中任一项所述的带低反射膜的物品的制造方法，其特征在于，在所述涂料组合物的涂布时，将所述基材设置在导电性基板上。

7. 如权利要求 1 ～ 6 中任一项所述的带低反射膜的物品的制造方法，其特征在于，所述基材是玻璃。

8. 如权利要求 1 ～ 7 中任一项所述的带低反射膜的物品的制造方法，其特征在于，所述涂料组合物中，所述微粒 (b) 和所述粘合剂 (c) 的质量比、即微粒 (b)/ 粘合剂 (c) 为 10/90 ～ 95/5，所述微粒 (b) 和所述粘合剂 (c) 的合计的固体成分浓度为 0.5 ～ 5.0 质量%，所述有机化合物 (d) 的含量相对于涂料组合物的固体成分 1 质量份为 0.01 ～ 2 质量份。

带低反射膜的物品的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在基材上具有低反射膜的物品的制造方法。

背景技术

[0002] 为了减少外来光的反射或提高光透射率而具有防反射功能的物品已被实用化。作为赋予防反射功能的方法，已知通过使用湿涂法（旋涂法、喷涂法等）在基材上涂布低反射膜形成用涂料组合物，进行烧成或干燥而形成低反射膜的方法（参照专利文献 1）。

[0003] 旋涂法是通过在基材上滴加低反射膜形成用涂料组合物，使基材旋转，利用离心力在基材上涂布低反射膜形成用涂料组合物的方法。

[0004] 喷涂法是通过向沿规定方向搬运的基材上自喷头喷射低反射膜形成用涂料组合物，从而在基材上涂布低反射膜形成用涂料组合物的方法。

[0005] 但是，旋涂法存在下述问题。

[0006] • 基材增大时，难以使基材旋转。

[0007] • 低反射膜在基材的周缘容易变厚，低反射膜的膜厚的均匀性差。

[0008] • 由于通过离心力将多余的低反射膜形成用涂料组合物自基材甩飞，所以所需的低反射膜形成用涂料组合物的量增多。

[0009] 此外，喷涂法存在下述问题。

[0010] • 由于需要使喷头沿基材的宽度方向往复，所以为了在宽度较宽的基材上均匀地形成低反射膜，需要减慢基材的搬运速度。

[0011] • 由于未附着在基材上而飞散至空中的低反射膜形成用涂料组合物多，所以所需的低反射膜形成用涂料组合物的量增多。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献 1：国际公开第 2010/018852 号

发明内容

[0015] 发明所要解决的技术问题

[0016] 本发明提供一种能够应对宽度较宽的基材、能够使基材的搬运速度较快、所需的涂料组合物的量较少、能够形成均匀膜厚的低反射膜、且容易形成雾度较小的低反射膜的带低反射膜的物品的制造方法。

[0017] 解决技术问题所采用的技术方案

[0018] 本发明的带低反射膜的物品的制造方法是制造在基材上具有低反射膜的物品的方法，其特征是，包括下述工序：采用通过将涂料组合物制成雾状、使该涂料组合物带电而在静电作用下附着于所述基材的静电涂装法，在所述基材上涂布涂料组合物，对该涂料组合物进行烧成或干燥，从而形成所述低反射膜的工序；该工序中所用的所述涂料组合物包含：分散介质 (a)、分散于所述分散介质 (a) 中的微粒 (b)、溶解或分散于所述分散介质 (a)

中的粘合剂 (c)、和溶解或分散于所述分散介质 (a) 中的具有极性基团的有机化合物 (d)。

[0019] 所述涂料组合物中，作为所述有机化合物 (d) 较好是包含有机酸。

[0020] 所述涂料组合物中，作为所述有机化合物 (d) 较好是包含萜烯衍生物。

[0021] 所述涂料组合物中，作为所述有机化合物 (d) 较好是包含纤维素衍生物。

[0022] 所述涂料组合物中，作为所述有机化合物 (d) 较好是包含不饱和羧酸聚合物。

[0023] 在涂布所述涂料组合物时，较好是将所述基材设置在导电性基板上。

[0024] 所述基材较好是玻璃。

[0025] 所述涂料组合物中，所述微粒 (b) 和所述粘合剂 (c) 的质量比 [微粒 (b) / 粘合剂 (c)] 为 10/90 ～ 95/5，所述微粒 (b) 和所述粘合剂 (c) 的合计的固体成分浓度为 0.5 ～ 5.0 质量％，所述有机化合物 (d) 的含量相对于涂料组合物的固体成分 1 质量份为 0.01 ～ 2 质量份。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明的带低反射膜的物品的制造方法，能够应对宽度较宽的基材、能够使基材的搬运速度较快、所需的涂料组合物的量较少、能够形成均匀膜厚的低反射膜、且容易形成雾度较小的低反射膜。

附图说明

[0028] 图 1 是表示本发明的带低反射膜的物品的一例的剖视图。

[0029] 图 2 是表示本发明的带低反射膜的物品的其他例的剖视图。

[0030] 图 3 是表示静电涂装装置的一例的简图。

具体实施方式

[0031] < 带低反射膜的物品 >

[0032] 图 1 是表示通过本发明的制造方法得到的带低反射膜的物品的一例的剖视图。带低反射膜的物品 1 具有基材 2、和在基材 2 的表面所形成的低反射膜 3。

[0033] (基材)

[0034] 作为基材 2 的材料，可例举玻璃、金属、树脂、硅、木材、或纸等。作为玻璃，可例举钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、无碱玻璃、或混合含碱玻璃等。作为树脂，可例举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、三乙酰纤维素、或聚甲基丙烯酸甲酯等。

[0035] 作为基材 2 的形状无特别限定，一般可例举板、膜等。

[0036] 作为太阳能电池的覆盖玻璃用的基材 2，较好是在一个表面带有梨皮状花纹的凹凸的压花玻璃。作为上述玻璃，进一步作为该压花玻璃的材料，较好是与通常的窗玻璃等所用的钠钙玻璃 (通常称为普通平板玻璃) 相比，铁的成分更少、透明度更高的钠钙玻璃 (即、高透射玻璃，通常称为超白平板玻璃)。超白平板玻璃以氧化物基准的质量百分率表示，较好是具有下述组成 :SiO_2:65 ～ 75％、Al_2O_3:0 ～ 10％、CaO:5 ～ 15％、MgO:0 ～ 15％、Na_2O:10 ～ 20 ％、K_2O:0 ～ 3 ％、Li_2O:0 ～ 5 ％、Fe_2O_3:0 ～ 3 ％、TiO_2:0 ～ 5 ％、CeO_2:0 ～ 3％、BaO:0 ～ 5％、SrO:0 ～ 5％、B_2O_3:0 ～ 15％、ZnO:0 ～ 5％、ZrO_2:0 ～ 5％、SnO_2:0 ～ 3％、SO_3:0 ～ 0.5％。无碱玻璃的情况下，以氧化物基准的质量百分比表示，较好是具有下述组成 :SiO_2:39 ～ 70％、Al_2O_3:3 ～ 25％、B_2O_3:1 ～ 30％、MgO:0 ～ 10％、CaO:0 ～ 17％、

SrO:0 ～ 20%、BaO:0 ～ 30%。混合含碱玻璃的情况下，以氧化物基准的质量百分比表示，较好是具有下述组成：SiO_2:50 ～ 75%、Al_2O_3:0 ～ 15%、MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO:6 ～ 24%、Na_2O+K_2O:6 ～ 24%。

[0037] 对于上述的表示数值范围的“～”，以包括记载于其前后的数值作为下限值及上限值的涵义来使用，只要没有特定地定义，则以下在说明书中，也以同样的涵义使用“～”。

[0038] 如图 2 所示，基材 2 可以在基材主体 4 的表面具有功能层 5。

[0039] 作为功能层 5，可例举底涂层、密合改善层、或保护层等。

[0040] 底涂层具有作为碱金属阻挡层和宽频带的低折射率层的功能。作为底涂层，较好是通过在基材上涂布包含烷氧基硅烷的水解产物（凝胶二氧化硅、即基于溶胶凝胶法的二氧化硅前体）的底涂用涂料组合物而形成的层。在底涂层上涂布后述的低反射膜用的涂料组合物的情况下，底涂层可预先被烧成，也可处于湿润状态。在底涂层上涂布低反射膜用的涂料组合物的情况下，涂布温度（即、涂布时的基材温度）较好是室温～ 80℃，所涂布的涂膜的烧成温度较好是 30 ～ 700℃。底涂层的膜厚较好为 10 ～ 500nm。

[0041] （低反射膜）

[0042] 低反射膜 3 是通过在基材 2 上利用静电涂装法涂布后述的涂料组合物、进行烧成或干燥而形成的、包含粘合剂 (c) 或其烧成物和微粒 (b) 的膜。粘合剂为烷氧基硅烷的水解产物时，低反射膜 3 成为在由烷氧基硅烷的水解产物的烧成物 (SiO_2) 形成的基质中分散有微粒 (b) 的膜。粘合剂为树脂时，低反射膜 3 成为在由树脂形成的基质中分散有微粒 (b) 的膜。低反射膜 3 可以是单层的膜，也可以是多层的膜。

[0043] 低反射膜 3 的膜厚较好是 50 ～ 300nm，更好是 80 ～ 200nm。如果低反射膜 3 的膜厚在 50nm 以上，则引起光的干涉，呈现出防反射性能。如果低反射膜 3 的膜厚在 300nm 以下，则可在不发生开裂的情况下制膜。

[0044] 低反射膜 3 的膜厚可利用反射分光膜厚计测定。

[0045] 低反射膜 3 的反射率以波长 300 ～ 1200nm 的范围内的最低值（所谓的最低反射率）计，较好是 2.6%以下，更好是 1.0%以下。

[0046] ＜带低反射膜的物品的制造方法＞

[0047] 本发明的带低反射膜的物品的制造方法是如下方法：在沿规定方向搬运的基材 2 上，通过静电涂装法涂布作为涂布液的后述的涂料组合物，对所形成的涂膜进行烧成或干燥，使其固化，从而形成低反射膜 3。

[0048] （静电涂装装置）

[0049] 图 3 是表示静电涂装装置的一例的简图。

[0050] 静电涂装装置 10 具备：涂装室 11；链式输送带 12，该链式输送带 12 贯穿涂装室 11，将导电性基板 6 及在其上载置的基材 2 沿规定方向搬运；静电涂装枪 17，在链式输送带 12 的上方的涂装室 11 内，在与基材 2 的搬运方向相交的方向并列配置多个该静电涂装枪 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 16 连接；高电压发生装置 18，该高电压发生装置 18 通过高电压电缆 13 与静电涂装枪 17 连接、且接地；和废气箱 20，该废气箱 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。

[0051] 链式输送带 12 由多个塑料链条构成，塑料链条的一部分被替换为导电性塑料链

条而具有导电性。此外，链式输送带 12 通过嵌入塑料链条的金属链条（未图示）及其驱动马达（未图示）的接地电缆（未图示）而接地。

[0052] 涂布时将基材 2 设置在导电性基板 6 上。导电性基板 6 具有导电性，所以基材 2 通过链式输送带 12、金属链条和驱动马达的接地电缆而充分接地，涂料组合物可被均匀地涂布在基材 2 上。作为导电性基板 6，从可抑制基材 2 的温度降低、且使温度分布均匀化的角度考虑，较好是金属丝网托盘。

[0053] 静电涂装枪 17 固定在喷嘴固定框（未图示）上。通过喷嘴固定框可调整自静电涂装枪 17 的喷嘴顶端到基材 2 的距离、静电涂装枪 17 相对于基材 2 的角度、以及相对于基材 2 的搬运方向的多个静电涂装枪 17 排列的方向等。

[0054] 由于对静电涂装枪 17 的喷嘴顶端及涂料组合物的供给管路 14、以及回收管路 15 施加高电压，所以对静电涂装枪 17、供给管路 14 和回收管路 15 与金属（喷嘴固定框、涂装室 11 的侧壁贯穿部分等）的连接部分用树脂等进行了绝缘处理。

[0055] 另外，静电涂装装置并不局限于图示的例子。只要是能够在基材 2 上通过静电涂装法涂布涂料组合物的装置，则也可以采用公知的静电涂装装置。

[0056] （涂布方法）

[0057] 静电涂装装置 10 中，如下所述在基材 2 的表面上涂布涂料组合物，形成涂膜。

[0058] 利用高电压发生装置 18 对静电涂装枪 17 的喷嘴顶端施加高电压。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，并且从空气的供给管路 16 向静电涂装枪 17 供给空气。自静电涂装枪 17 的喷嘴顶端喷雾的、带有负电荷的涂料组合物的粒子由于静电引力被吸引而朝向接地的基材 2，高效地附着在基材 2 上。

[0059] 没有自静电涂装枪 17 的喷嘴顶端被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罐（未图示）中。此外，自静电涂装枪 17 的喷嘴顶端被喷雾、但没有附着在基材 2 上的一部分涂料组合物被吸引至废气箱 20 中，通过废气管道 19 回收。

[0060] 基材 2 的表面温度较好是室温～ 80℃，更好是室温～ 70℃。如果表面温度高于 80℃，则涂布液滴的干燥变得过快，所以容易产生雾度及涂布不均匀。另一方面，如果表面温度低于室温，则干燥耗费时间，根据涂布环境及涂布条件，膜品质容易受到影响。

[0061] 基材 2 的搬运速度较好是 0.6 ～ 80.0m/ 分钟，更好是 2.0 ～ 60.0m/ 分钟。如果基材 2 的搬运速度在 0.6m/ 分钟以上，则生产性提高。如果基材 2 的搬运速度在 80.0m/ 分钟以下，则容易控制在基材 2 上所涂布的涂料组合物的膜厚。

[0062] 自静电涂装枪 17 的喷嘴顶端到基材 2 的距离可根据基材 2 的宽度、在基材 2 上所涂布的涂料组合物的膜厚等进行适当调整，通常为 150 ～ 450mm。如果到基材 2 的距离接近，则涂布效率高，但如果过于接近则发生放电的可能性增高，产生安全上的问题。另一方面，随着到基材 2 的距离远离，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。

[0063] 对静电涂装枪 17 的喷嘴顶端施加的电压可根据在基材 2 上所涂布的涂料组合物的涂布量等进行适当调整，通常在 -30kV ～ -90kV 的范围内。有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。

[0064] 供给至静电涂装枪 17 的涂料组合物的供给量可根据在基材 2 上所涂布的涂料组

合物的涂布量等进行适当调整，通常为 40 ～ 600mL/ 分钟。如果供给量过少则会发生膜断裂。最大供给量可根据涂布膜厚、涂布速度、或液体特性等选择最佳值。

[0065] 向静电涂装枪 17 供给的空气的压力可根据在基材 2 上所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。所供给的空气由控制静电涂装枪 17 的旋转速度的系统和控制涂布图案的系统组合的两系统形成。如果升高控制旋转速度的系统的气压，则由于旋转速度的上升而液滴被细分化，显示出涂布图案扩张的倾向。另一方面，如果升高控制涂布图案的气压，则可控制被喷雾的液滴的扩散，可高效地涂布在基材 2 上。通过这些气压的平衡调整，可兼顾膜的均匀性和涂布效率。具体而言，如果气压低于 0.01MPa 则液滴的扩散变得过大，膜的外观和均匀性发生问题，还有，涂布图案的形状控制困难，涂布效率也下降。另一方面，如果气压高于 0.5MPa，则空气的供给管路 14 使用耐压构件，所以在成本方面不利，此外，在生产性和膜品质方面也不是特别有利。

[0066] （干燥、烧成）

[0067] 涂料组合物的涂膜的干燥或烧成温度较好是 30℃以上，可根据基材 2、微粒 (b) 或粘合剂 (c) 的材料适当决定。例如，基材 2、微粒 (b) 或粘合剂 (c) 的材料都为树脂的情况下，干燥或烧成温度为树脂的耐热温度以下，但即使在该温度以下也可获得足够的防反射性能。烧成温度较好是 30℃以上、700℃以下。基材 2 是玻璃的情况下，还可将低反射膜 3 的烧成工序和玻璃的物理强化工序合二为一。物理强化工序中，玻璃被加热至软化温度附近。此时，烧成温度设定在约 600 ～ 700℃。烧成温度通常较好是设为基材 2 的热变形温度以下。烧成温度的下限值根据涂料组合物的配方来决定。即使是自然干燥也会发生一定程度的聚合，所以如果对时间没有任何限制，则理论上也可将干燥或烧成温度设定为室温附近的温度。

[0068] （涂料组合物）

[0069] 涂料组合物包含分散介质 (a)、分散于分散介质 (a) 中的微粒 (b)、溶解或分散于分散介质 (a) 中的粘合剂 (c)、溶解或分散于分散介质 (a) 中的具有极性基团的有机化合物 (d)、和根据需要添加的其他添加剂。涂料组合物例如可通过将微粒 (b) 分散液、粘合剂 (c) 溶液、有机化合物 (d)、根据需要追加的分散介质 (a)、和其他添加剂混合来制备。

[0070] 涂料组合物的固体成分浓度较好是 0.5 ～ 5.0 质量%，更好是 0.9 ～ 2.0 质量%。如果固体成分浓度在 0.5 质量%以上，则可使涂料组合物的涂膜的膜厚变薄，容易使最终所得的低反射膜 3 的膜厚均匀。如果固体成分浓度在 5.0 质量%以下，则容易使基材 2 上所涂布的涂料组合物的涂膜的膜厚均匀。

[0071] 涂料组合物的固体成分是指微粒 (b) 和粘合剂 (c)（但是，粘合剂 (c) 为烷氧基硅烷的水解产物时，为 SiO_2 换算固体成分浓度）的合计。

[0072] 有机化合物 (d) 的含量相对于涂料组合物的固体成分 1 质量份较好是 0.01 ～ 2 质量份，更好是 0.03 ～ 1 质量份。如果有机化合物 (d) 在 0.01 质量份以上，则可充分抑制静电涂装时由静电力引起的微粒 (b) 的凝集，其结果是可形成雾度足够小的低反射膜。如果有机化合物 (d) 在 2 质量份以下，则低反射膜 3 的强度良好。

[0073] 微粒 (b) 和粘合剂 (d) 的质量比（微粒 / 粘合剂）较好为 95/5 ～ 10/90，更好为 70/30 ～ 90/10。如果微粒 / 粘合剂在 95/5 以下，则低反射膜 3 与基材 2 的密合性足够高。如果微粒 / 粘合剂在 10/90 以上，则防反射性能足够高。

[0074] 本发明的涂料组合物中，上述微粒 (b) 和上述粘合剂 (c) 的质量比 [微粒 (b)/粘合剂 (c)] 为 10/90 ～ 95/5，上述微粒 (b) 和上述粘合剂 (c) 的合计的固体成分浓度为 0.5 ～ 5.0 质量％，上述有机化合物 (d) 的含量相对于涂料组合物的固体成分 1 质量份为 0.01 ～ 2 质量份。

[0075] (分散介质 (a))

[0076] 作为分散介质 (a)(但下述有机化合物 (d) 除外)，可例举水、醇类 (甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、双丙酮醇等)、酮类 (丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等)、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)、二元醇醚类 (乙二醇单烷基醚等)、含氮化合物 (N,N- 二甲基乙酰胺、N,N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮等)、含硫化合物 (二甲亚砜等) 等。

[0077] 因为烷氧基硅烷的水解需要水，所以粘合剂 (c) 为烷氧基硅烷的水解产物时的分散介质 (a) 需要含有水。

[0078] 分散介质 (a) 较好是根据基材 2 或粘合剂 (c) 适当选择。

[0079] 作为基材 2 是聚碳酸酯时的分散介质 (a)，较好是包含能溶解聚碳酸酯的溶剂 (例如含氮化合物等) 的醇类分散介质。

[0080] 作为基材 2 是聚对苯二甲酸乙二醇酯时的分散介质 (a)，较好是包含能溶解聚对苯二甲酸乙二醇酯的溶剂 (例如二氯甲烷等) 的醇类分散介质。

[0081] 基材 2 为三乙酰纤维素时，作为粘合剂 (c) 使用聚酯、丙烯酸类树脂、有机硅类树脂等，作为粘合剂 (c) 为聚酯时的分散介质 (a)，较好是乙酸乙酯等。

[0082] (微粒 (b))

[0083] 作为微粒 (b)，可例举选自金属氧化物微粒、金属微粒、颜料类微粒和树脂微粒的至少一种作为合适的材料。

[0084] 作为金属氧化物微粒的材料，可例举选自 Al_2O_3、SiO_2、SnO_2、TiO_2、ZrO_2、ZnO、CeO_2、含有 Sb 的 SnO_X(ATO)、含有 Sn 的 In_2O_3(ITO)、RuO_2 的至少一种作为合适的材料。其中，从低折射率的观点考虑，SiO_2 适合作为低反射膜 3 的材料，因而特别优选。

[0085] 作为金属微粒的材料，可例举 Ag、Ru 等金属、AgPd、RuAu 等合金等。

[0086] 作为颜料类微粒，可例举钛黑、炭黑等无机颜料、有机颜料。

[0087] 作为树脂微粒的材料，可例举丙烯酸树脂、聚苯乙烯、三聚氰胺树脂等。

[0088] 作为微粒 (b) 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、金刚石状、星状、或不规则形状等。此外，微粒 (b) 也可以是中空状、开孔状、或连通孔状。微粒 (b) 既可以以各微粒独立的状态存在，也可以各微粒连结成链状，还可以各微粒发生凝集。作为微粒 (b)，上述形状的微粒也可以混合存在。

[0089] 微粒 (b) 可以单独使用 1 种，也可以 2 种以上并用。

[0090] 微粒 (b) 的平均凝集粒径较好为 1 ～ 1000nm，更好为 3 ～ 500nm，进一步更好为 5 ～ 300nm。微粒 (b) 的平均凝集粒径如果在 1nm 以上，则防反射效果足够高。微粒 (b) 的平均凝集粒径如果在 1000nm 以下，则可将低反射膜 3 的雾度控制在低水平。

[0091] 微粒 (b) 的平均凝集粒径是分散介质 (a) 中的微粒 (b) 的平均凝集粒径，通过动态光散射法测得。没有观察到凝集的单分散的微粒 (b) 的情况下，平均凝集粒径等同于平均一次粒径。

[0092] 本发明的低反射膜 3 因在微粒 (b) 的周围选择性地形成的空隙而呈现出防反射效果，因此作为微粒 (b) 的材料，未必一定要使用低折射率的材料（例如 SiO_2）。因此，可形成兼具微粒 (b) 所具有的各种特性和防反射效果的低反射膜 3。例如，微粒 (b) 的材料为 SiO_2 时，可进一步降低低反射膜 3 的折射率，因此可形成反射率足够低的低反射膜 3。微粒 (b) 的材料为 ATO 时，可形成兼具导电性和 / 或红外线屏蔽性以及防反射效果的低反射膜 3。微粒 (b) 的材料为 CeO_2 或 ZnO 时，可形成兼具紫外线吸收性和防反射效果的低反射膜 3。此外，即使微粒 (b) 的材料为高折射率的 TiO_2 时，也能以以往无法想象的单层涂层的形式形成低反射膜 3，因此可形成兼具 TiO_2 所具有的亲水性和抗菌性等以及防反射效果的低反射膜 3。此外，即使在微粒 (b) 的材料是热分解型丙烯酸树脂的情况下，也能形成低反射膜 3。微粒 (b) 的材料为有机颜料或无机颜料时，可形成着色的低反射膜 3，而且可制造具有防反射功能的着色滤色片等。

[0093] （粘合剂 (c)）

[0094] 作为粘合剂 (c)，可例举烷氧基硅烷的水解产物（溶胶凝胶二氧化硅）、树脂（例如热塑性树脂、热固性树脂、或紫外线固化性树脂等）等。

[0095] 粘合剂 (c) 较好是根据基材 2 适当选择。

[0096] 作为基材 2 是玻璃时的粘合剂 (c)，较好是烷氧基硅烷的水解产物。

[0097] 作为烷氧基硅烷，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）、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。

[0098] 为四烷氧基硅烷时，烷氧基硅烷的水解使用烷氧基硅烷的摩尔量的 4 倍以上的水和作为催化剂的酸或碱来进行。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，从长期保存性的角度来看，较好是酸。此外，作为催化剂，较好是不会阻碍微粒 (b) 的分散的催化剂。

[0099] （有机化合物 (d)）

[0100] 通过含有具有极性基团的有机化合物 (d)，可抑制涂料组合物中的由静电力引起的微粒 (b) 的凝集，其结果是可形成雾度足够小的低反射膜。

[0101] 作为有机化合物 (d)，从低反射膜 3 的防反射效果的角度来看，优选分子中具有羟基和 / 或羰基的有机化合物，较好是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) 的一种以上的官能团的有机化合物，更好是分子中具有选自羧基、羟基、醛基和酮基的一种以上的官能团的有机化合物。

[0102] 作为有机化合物 (d)，较好是有机酸（但是不饱和羧酸聚合物除外）、萜烯衍生物、纤维素衍生物、或不饱和羧酸聚合物。

[0103] 涂料组合物较好是至少包含有机酸，更好是包含有机酸、和选自萜烯衍生物、纤维素衍生物及不饱和羧酸聚合物的一种以上。

[0104] 作为上述的有机酸，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。

[0105] 有机酸可以单独使用 1 种，也可以 2 种以上并用。

[0106] 烷氧基硅烷的水解中作为催化剂使用有机酸时，该有机酸也包括在作为化合物 (d) 的有机酸中。

[0107] 萜烯是指以异戊二烯 (C_5H_8) 为构成单元的组成为 $(C_5H_8)_n$（这里，n 是 1 以上的整数）的烃。萜烯衍生物是指由萜烯衍生出的具有官能团的萜烯类。萜烯衍生物 (d) 也包含不同的不饱和度的萜烯衍生物。

[0108] 作为萜烯衍生物，可例举萜烯醇（例如 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（例如柠檬醛、β－环柠檬醛、紫苏醛等）、萜烯酮（例如（±）樟脑、β－紫罗酮等）、萜烯羧酸（香茅酸、松香酸等）、萜烯酯（例如乙酸萜品酯、乙酸龙脑酯等）等。

[0109] 萜烯衍生物可单独使用 1 种，也可以并用 2 种以上。

[0110] 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）。

[0111] 作为不饱和羧酸聚合物，可例举聚丙烯酸。

[0112] （其他添加剂）

[0113] 作为其他添加剂，可例举用于提高平整性的表面活性剂、用于提高低反射膜 3 的耐久性的金属化合物等。

[0114] 作为表面活性剂，可例举硅油类、丙烯酸类等。

[0115] 作为金属化合物，较好是锆螯合物、钛螯合物、铝螯合物等。作为锆螯合物，可例举四乙酰丙酮合锆、三丁氧基硬脂酸锆等。

[0116] （作用效果）

[0117] 以上说明的本发明的带低反射膜的物品的制造方法中，如上所述利用静电涂装法涂布涂料组合物，所以带负电荷的涂料组合物的粒子由于静电引力而朝着接地的基材被吸引，高效地附着在基材上。因此，能应对宽度较宽的基材，所需的涂料组合物的量较少，且能形成均匀膜厚的低反射膜。此外，不需要使静电涂装枪沿基材的宽度方向往复，可使基材的搬运速度较快。

[0118] 此外，以上说明的本发明的带低反射膜的物品的制造方法中，由于涂料组合物包含具有极性基团的有机化合物 (d)，所以微粒 (b) 的表面被有机化合物 (d) 被覆，从而可抑制静电涂装时由静电引力引起的微粒 (b) 的凝集，其结果是可形成雾度小的低反射膜。即、具有极性基团的有机化合物 (d)（有机酸等）的官能团（例如羟基、羧基等）大大地极化，所以易结合在微粒 (b) 的表面，其结果是，微粒 (b) 的表面容易被有机化合物 (d) 被覆。接着，利用由被覆微粒 (b) 的表面的有机化合物 (d) 引起的立体阻碍，可抑制静电涂装时由静电引力引起的微粒 (b) 的凝集。

[0119] 此外，以上说明的涂料组合物中，由于包含分散介质 (a) 和微粒 (b) 和粘合剂 (c)，所以能够以低成本且在较低的温度下形成具有防反射效果的低反射膜。

[0120] 即、如果用上述的涂料组合物形成低反射膜，则可在低反射膜中的微粒 (b) 的周围选择性地形成空隙，所以通过该空隙可提高防反射性能。

[0121] 此外，涂料组合物包含具有极性基团的有机化合物 (d) 的情况下，空隙部的容积增大，所以防反射效果变大。

[0122] 此外，关于以上说明的带低反射膜的物品，由于具有防反射效果高、能以低成本且在较低温度下也能形成的涂膜，所以具有高的防反射效果，还有，对制作该物品时可使用的基材限定不大，且能以较低成本制造。

[0123] 实施例

[0124] 以下，通过实施例对本发明进行进一步的详细说明。

[0125] 例 2 ～ 9、11 ～ 13、15、16 是实施例，例 1、10、14 是比较例。

[0126] （中空状微粒的外壳厚度和空孔径）

[0127] 作为微粒使用的中空状微粒的外壳厚度和空孔径如下所述求得：将中空状微粒的分散液用乙醇稀释至 0.1 质量％后，在胶棉膜上采样，用透射型电子显微镜（日立制作所株式会社（日立製作所社）制，H-9000）观察，随机选出 100 个中空状微粒，测定各中空状微粒的外壳厚度和空孔径，将 100 个的中空状微粒的外壳厚度和空孔径分别平均而求得。

[0128] （微粒的平均凝集粒径）

[0129] 微粒的平均凝集粒径用动态光散射法粒度分析仪（日机装株式会社（日機装社）制，MICROTRAC UPA）测得。

[0130] （膜厚）

[0131] 低反射膜的膜厚通过使用反射分光膜厚计（大塚电子株式会社（大塚電子株式会社）制、FE3000）测定分光反射率，利用最小二乘法使由 n-k 柯西 (n-k Cauchy) 的分散式所得的曲线与实测的反射曲线拟合来测定。

[0132] （透射率）

[0133] 带低反射膜的物品的透射率通过使用分光光度计（日本分光株式会社（日本分光社）制，V670），测定波长 400nm ～ 1100nm 的光的透射率。

[0134] 根据下式 (1) 算出透射率差。

[0135] 透射率差＝带低反射膜的物品的透射率 - 仅基材的透射率……(1)。

[0136] （反射率）

[0137] 在低反射膜的相反侧的基材的表面贴合黑色的聚氯乙烯绝缘带 (vinyl tape) 并使其不含气泡，然后测定基材的中央部的 100mm×100mm 的低反射膜的反射率。另外，反射率是波长 300 ～ 1200nm 的范围内的最低反射率（即、波长 300 ～ 1200nm 的范围内的最低值）。表示最低反射率的波长在 380nm 以下或 780nm 以上的情况下，使用分光光度计（日本分光株式会社制，V670）。表示最低反射率的波长为 380 ～ 780nm 的情况下，使用分光光度计（大塚电子株式会社制，瞬间多点测光系统 MCPD-3000）。

[0138] （耐磨损性）

[0139] 将毛毡垫（新高理化工业株式会社（新高理化工業社）制，研磨垫片 AM-1）安装在研磨测试机（大平理化工业株式会社（大平理化工業社）制）上，使该毛毡垫以 1.0kg/cm^2 的荷重在低反射膜的表面进行水平往返运动，对于使毛毡垫往返 40 次后的带低反射膜的物品的外观变化进行评价。对于外观变化，将带低反射膜的物品放置在荧光板上，从距离该荧光板 20cm 的位置通过肉眼观察低反射膜的表面，按照下述标准进行评价。

[0140] ◎ ：涂膜无伤痕。

[0141] ○：涂膜略有伤痕。

[0142] △：涂膜有较多伤痕。

[0143] ×：涂膜完全消失。

[0144] （粘合剂溶液（c-1）的制备）

[0145] 在对 80.39g 改性乙醇（日本醇类贩卖株式会社制，SOLMIX AP-11，以乙醇为主剂的混合溶剂，以下相同）进行搅拌的同时，向其中添加 11.85g 离子交换水和 0.009g 的 61％硝酸，搅拌 5 分钟。向其中添加 7.6g 四乙氧基硅烷（SiO_2 换算固体成分浓度：29 质量％），室温下搅拌 60 分钟，制成 SiO_2 换算固体成分浓度为 2.2 质量％的粘合剂溶液（c-1）。

[0146] SiO_2 换算固体成分浓度是将四乙氧基硅烷的全部的 Si 转化成 SiO_2 时的固体成分浓度。

[0147] （粘合剂溶液（c-2）的制备）

[0148] 在对 80.49g 改性乙醇（SOLMIX AP-11）进行搅拌的同时向其中添加 11.85g 离子交换水和 0.016g 的草酸酐的混合液，搅拌 5 分钟。向其中添加 7.6g 四乙氧基硅烷（SiO_2 换算固体成分浓度：29 质量％），室温下搅拌 60 分钟，制成 SiO_2 换算固体成分为 2.2 质量％的粘合剂溶液（c-2）。

[0149] SiO_2 换算固体成分浓度是将四乙氧基硅烷的全部的 Si 转化成 SiO_2 时的固体成分浓度。

[0150] （粘合剂溶液（c-3）的制备）

[0151] 在对 80.49g 改性乙醇（SOLMIX AP-11）进行搅拌的同时向其中添加 11.85g 离子交换水和 0.015g 的 L- 酒石酸的混合液，搅拌 5 分钟。向其中添加 7.6g 四乙氧基硅烷（SiO_2 换算固体成分浓度：29 质量％），室温下搅拌 60 分钟，制成 SiO_2 换算固体成分为 2.2 质量％的粘合剂溶液（c-3）。

[0152] SiO_2 换算固体成分浓度是将四乙氧基硅烷的全部的 Si 转化成 SiO_2 时的固体成分浓度。

[0153] （粘合剂溶液（c-4）的制备）

[0154] 在对 80.49g 改性乙醇（SOLMIX AP-11）进行搅拌的同时向其中添加 11.85g 离子交换水和 0.015g 的柠檬酸的混合液，搅拌 5 分钟。向其中添加 7.6g 四乙氧基硅烷（SiO_2 换算固体成分浓度：29 质量％），室温下搅拌 60 分钟，制成 SiO_2 换算固体成分为 2.2 质量％的粘合剂溶液（c-4）。

[0155] SiO_2 换算固体成分浓度是将四乙氧基硅烷的全部的 Si 转化成 SiO_2 时的固体成分浓度。

[0156] （中空状 SiO_2 微粒分散液（b-1）的制备）

[0157] 在对 29.07g 改性乙醇进行搅拌的同时向其中添加 39g 水、21g 的 ZnO 微粒分散液（石原产业株式会社（石原産業社）制，FZO-50，固体成分浓度：20 质量％，平均一次粒径：21nm，平均凝集粒径：40nm）、10g 四乙氧基硅烷（SiO_2 换算固体成分量：29 质量％），然后添加 0.75g 的 28 质量％氨水溶液，将分散液的 pH 调整至 10，于 20℃搅拌 4.5 小时。向其中添加 0.18g 四乙酰丙酮合锆（关东化学株式会社（関東化学社）制），搅拌 1.5 小时，得到 100g 核－壳型微粒分散液（固体成分浓度：7.2 质量％）。

[0158] 向所得核－壳型微粒分散液中添加 100g 强酸性阳离子交换树脂（三菱化学株式

会社（三菱化学社）制，DIAION，总交换量：2.0mseq/mL 以上），搅拌 1 小时，pH 达到 4 后，通过过滤除去强酸性阳离子交换树脂，得到 100g 的 SiO_2 换算固体成分浓度为 3 质量％的中空状 SiO_2 微粒分散液。中空状 SiO_2 微粒的外壳厚度为 6nm，空孔径为 30nm，平均凝集粒径为 50nm。将该中空状 SiO_2 微粒分散液用超滤膜浓缩，得到 SiO_2 换算固体成分浓度为 12 质量％的中空状 SiO_2 微粒分散液 (b-1)。

[0159] （涂料组合物 (A) 的制备）

[0160] 在对 43.48g 改性乙醇进行搅拌的同时，向其中添加 12.27g 粘合剂溶液 (c-1)、5.25g 中空状 SiO_2 微粒分散液 (b-1)，并添加 15.0g 双丙酮醇（以下记作 DAA）、24.0g 的 2- 丁醇、0.1g 作为萜烯衍生物的 α - 萜烯醇、0.1g 三乙酰丙酮合铝（以下记作 $Al(AcAc)_3$），制成固体成分浓度为 0.9 质量％的涂料组合物 (A)。组成示于表 1 中。

[0161] （涂料组合物 (B) 的制备）

[0162] 在对 43.48g 改性乙醇进行搅拌的同时，向其中添加 12.27g 粘合剂溶液 (c-2)、5.25g 中空状 SiO_2 微粒分散液 (b-1)，并添加 15.0g 的 DAA、24.0g 的 2- 丁醇、0.1g 的 $Al(AcAc)_3$、0.5g 的 α - 萜烯醇，制成固体成分浓度为 0.9259 质量％的涂料组合物 (B)。组成示于表 1 中。

[0163] （涂料组合物 (C) ～ (I) 的制备）

[0164] 除了改为表 1 所示的配比以外，与涂料组合物 (B) 同样地制备涂料组合物 (C) ～ (I)。组成示于表 1 中。

[0165] （涂料组合物 (J) 的制备）

[0166] 在对 46.63g 改性乙醇进行搅拌的同时，向其中添加 12.27g 粘合剂溶液 (c-1)、2.10g 的 TiO_2 微粒分散液 (b-2)（石原产业株式会社制 SNS-01），并添加 15.0g 的 DAA、24.0g 的 2- 丁醇，制成固体成分浓度为 0.8991 质量％的涂料组合物 (J)。组成示于表 1 中。

[0167] （涂料组合物 (K) 的制备）

[0168] 在对 46.63g 改性乙醇进行搅拌的同时，向其中添加 12.27g 粘合剂溶液 (c-1)、2.10g 的 TiO_2 微粒分散液 (b-2)，并添加 15.0g 的 DAA、24.0g 的 2- 丁醇、0.1g 的 $Al(AcAc)_3$、0.5g 的 α - 萜烯醇，制成固体成分浓度为 0.9259 质量％的涂料组合物 (K)。组成示于表 1 中。

[0169] （涂料组合物 (L) ～ (M) 的制备）

[0170] 除了改为表 1 所示的配比以外，与涂料组合物 (K) 同样地制备涂料组合物 (L) ～ (M)。组成示于表 1 中。

[0171] （涂料组合物 (N) 的制备）

[0172] 在对 42.43g 改性乙醇进行搅拌的同时，向其中添加 12.27g 粘合剂溶液 (c-1)、6.30g 水溶性丙烯酸树脂微粒分散液 (b-3)（日本触媒株式会社（日本触媒社）制，EPOSTAR MX-030W），并添加 15.0g 的 DAA、24.0g 的 2- 丁醇，制成固体成分浓度为 0.8991 质量％的涂料组合物 (N)。组成示于表 1 中。

[0173] （涂料组合物 (O) 的制备）

[0174] 在对 42.43g 改性乙醇进行搅拌的同时，向其中添加 12.27g 粘合剂溶液 (c-1)、6.30g 水溶性丙烯酸树脂微粒分散液 (b-3)，并添加 15.0g 的 DAA、24.0g 的 2- 丁醇、0.1g 的 $Al(AcAc)_3$、0.5g 的 α - 萜烯醇，制成固体成分浓度为 0.9259 质量％的涂料组合物 (O)。组

成示于表 1 中。

[0175] （涂料组合物 (P) 的制备）

[0176] 除了改为表 1 所示的配比以外，与涂料组合物 (O) 同样地制备涂料组合物 (P)。组成示于表 1 中。

[0177] [表 1]

[0178]

涂料组合物	配比												组成			
	粘合剂(c)溶液		微粒(b)分散液		具有极性基团的有机化合物(d)			其他添加剂		追加的分散介质(a)[g]			固体成分浓度[质量%]	(b)/(c)质量比	(d)[质量份]/固体成分1质量份
	种类	量[g]	种类	量[g]	种类	量[g]	种类	量[g]	种类	量[g]	AP-11	DAA	2-丁醇			
A	c-1	12.27	b-1	5.25	-	-	-	-	-	-	43.48	15.0	24.0	0.90	70/30	0.0
B	c-2	12.27	b-1	5.25	d1-1	0.5	d2-1	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.558
C	c-2	12.27	b-1	5.25	d1-3	0.5	d2-1	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.336
D	c-3	12.27	b-1	5.25	d1-1	0.5	d2-2	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.558
E	c-3	12.27	b-1	5.25	d1-2	0.5	d2-2	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.354
F	c-3	12.27	b-1	5.25	d1-3	0.5	d2-2	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.558
G	c-4	12.27	b-1	5.25	d1-1	0.5	d2-3	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.558
H	c-4	12.27	b-1	5.25	d1-2	0.5	d2-3	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.354
I	c-4	12.27	b-1	5.25	d1-3	0.5	d2-3	0.0018	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.48	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.336
J	c-1	12.27	b-2	2.10	-	-	-	-	$Al(AcAc)_3$	0.1	46.63	15.0	24.0	0.8991	70/30	0.0
K	c-1	12.27	b-2	2.10	d1-1	0.5	-	-	$Al(AcAc)_3$	0.1	46.63	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.558
L	c-1	12.27	b-2	2.10	d1-2	0.5	-	-	$Al(AcAc)_3$	0.1	46.63	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.354
M	c-1	12.27	b-2	2.10	d1-3	0.5	-	-	$Al(AcAc)_3$	0.1	46.63	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.336
N	c-1	12.27	b-3	6.30	-	-			$Al(AcAc)_3$	0.1	42.43	15.0	24.0	0.8991	70/30	0.0
O	c-1	12.27	b-3	6.30	d1-1	0.5	-	-	$Al(AcAc)_3$	0.1	42.43	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.558
P	c-1	12.27	b-3	6.30	d1-3	0.5	-	-	$Al(AcAc)_3$	0.1	43.43	15.0	24.0	0.9259	70/30	0.336

b-1：中空 SiO_2、b-2：TiO_2、b-3：水溶性丙烯酸树脂、
c-1：硝酸类粘合剂、c-2：草酸类粘合剂、c-3：L-酒石酸类粘合剂、c-4：柠檬酸类粘合剂、
d1-1：α-萜烯醇、d1-2：羟丙基纤维素（日本曹达株式会社制，制品名：HPC SSL）、
d1-3：聚丙烯酸（西格玛奥德里奇公司（シグマアルドリッチ社製）制<部分钠盐>Mw2000）
d2-1：草酸、d2-2：L-酒石酸、d2-3：柠檬酸。

[0179] （静电涂装装置）

[0180] 准备图 1 所示的静电涂装装置 10（液体静电涂布器，旭璨纳克株式会社（旭サナック社）制）。

[0181] 作为静电涂装枪 17，准备旋转雾化静电自动枪（旭璨纳克株式会社制，エスポタ

一ボ II ESA8850φ 杯）。将旋转雾化静电自动枪在与基材 2 的搬运方向相交的方向上以 600mm 间隔排列 3 根。为了使基材 2 的温度分布均匀化、且更容易接地，使用金属丝网托盘作为导电性基板 6。

[0182] [例 1]

[0183] 作为基材准备压花玻璃[旭硝子株式会社制，商品名：“Solite”（低铁成分的高透射率的钠钙玻璃（超白平板玻璃），在其一个表面形成有梨皮状花纹的凹凸的压花玻璃），尺寸：400mm×400mm，厚度：3.2mm]，用氧化铈水分散液对压花玻璃的梨皮状花纹面进行研磨清洗，用水洗去氧化铈后，用离子交换水冲洗，使其干燥。

[0184] 将图 1 所示的静电涂装装置 10 的涂装室 11 内的温度调节为 25℃ ±1℃，湿度调节为 60％ ±10％。

[0185] 将预先加温至 30 ～ 35℃的压花玻璃隔着导电性基板 6 放置在静电涂装装置 10 的链式输送带 12 上。一边用链式输送带 12 匀速搬运，一边在压花玻璃的梨皮状花纹面上通过采用表 2 所示的涂布条件的静电涂装法涂布涂料组合物 (A)，然后在大气中、于 550℃烧成 30 分钟，得到带低反射膜的物品。对该物品进行评价。结果示于表 2。

[0186] [例 2 ～ 16]

[0187] 除了将涂料组合物、涂布条件改为表 2 所示的涂料组合物、涂布条件以外，与例 1 同样地操作，得到形成有低反射膜的物品。对该物品进行评价。结果示于表 2。

[0188] [表 2]

[0189]

例	涂料组合物	涂布条件					评价					
		搬运速度 [m/分钟]	喷嘴顶端—基材距离 [mm]	电压 [kV]	涂料组合物供给量 [mL/分钟]	空气压力 [MPa]	低反射膜平均膜厚 [nm]	与基材的透射率差 [%]	最低反射率 [%]	最低波长 [nm]	雾度 [%]	耐磨损性
1	A	8.5	170	-45	50	0.36/0.08	94	2.37	0.46	495	0.5	○
2	B	8.5	170	-60	50	0.36/0.06	101	2.63	0.30	525	0.2	○
3	C	8.5	170	-60	50	0.36/0.06	108	2.66	0.51	570	0.2	○
4	D	8.5	170	-50	45	0.28/0.06	128	2.41	0.59	680	0.2	○
5	E	8.5	170	-50	45	0.28/0.06	145	2.80	0.25	750	0.3	○
6	F	8.5	170	-50	45	0.28/0.06	127	3.05	0.14	650	0.1	○
7	G	8.5	170	-50	50	0.30/0.06	110	2.42	0.38	575	0.1	○
8	H	8.5	170	-50	50	0.30/0.06	141	2.69	0.30	735	0.2	○
9	I	8.5	170	-50	50	0.30/0.06	121	2.92	0.29	630	0.2	○
10	J	8.5	170	-65	40	0.28/0.08	115	-0.60	0.31	600	0.9	○
11	K	8.5	170	-65	55	0.28/0.08	134	0.77	2.68	780	0.3	○
12	L	8.5	170	-65	55	0.28/0.08	137	0.55	2.09	380	0.4	○
13	M	8.5	170	-65	40	0.28/0.08	66	0.00	2.44	385	0.3	○
14	N	8.5	170	-65	40	0.30/0.08	133	1.20	2.84	780	0.2	○
15	O	8.5	170	-65	40	0.30/0.08	70	1.34	1.25	385	0.1	○
16	P	8.5	170	-65	65	0.30/0.08	92	2.13	0.35	480	0.1	○

[0190] 产业上利用的可能性

[0191] 由本发明的制造方法得到的带低反射膜的物品可用于例如太阳能电池的覆盖玻璃、太阳光集热发电装置（例如集热管、反射镜等）、显示器（例如 LCD、PDP、有机 EL、CRT、SED 等）、它们的前面板、交通工具（例如汽车、电车、飞机、船舶等）用窗玻璃、住宅用窗玻璃、住宅和店铺用内装玻璃、工业用加工玻璃、照明器具、触摸屏的覆盖玻璃等为了减少外来光的反射或提高光透射率而具有防反射功能的物品。

[0192] 这里引用 2011 年 11 月 4 日提出申请的日本专利申请 2011-241864 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

[0193] 符号的说明

[0194] 1 带低反射膜的物品

[0195] 2 基材

[0196] 3 低反射膜

[0197] 10 静电涂装装置

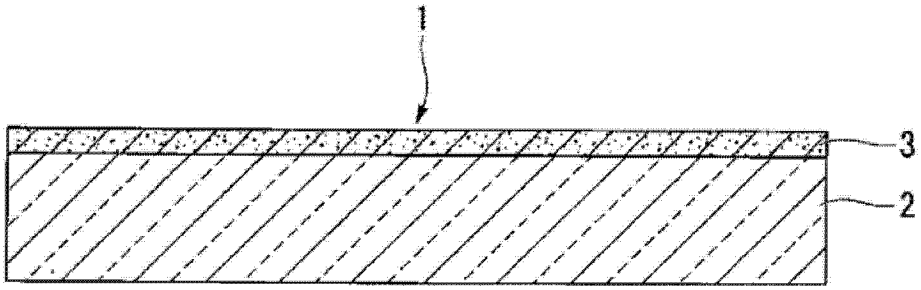


图 1

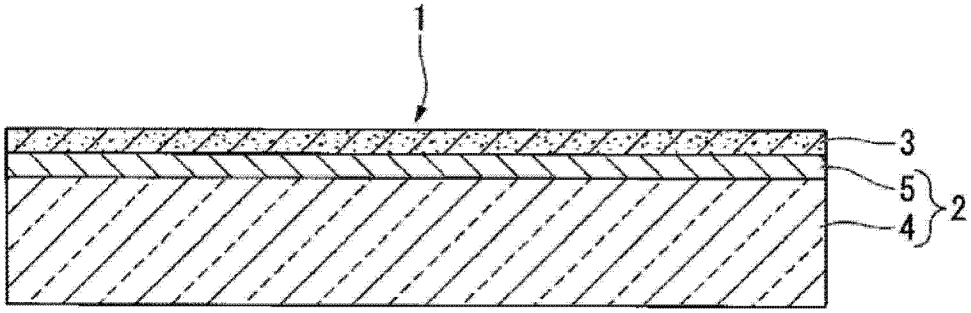


图 2

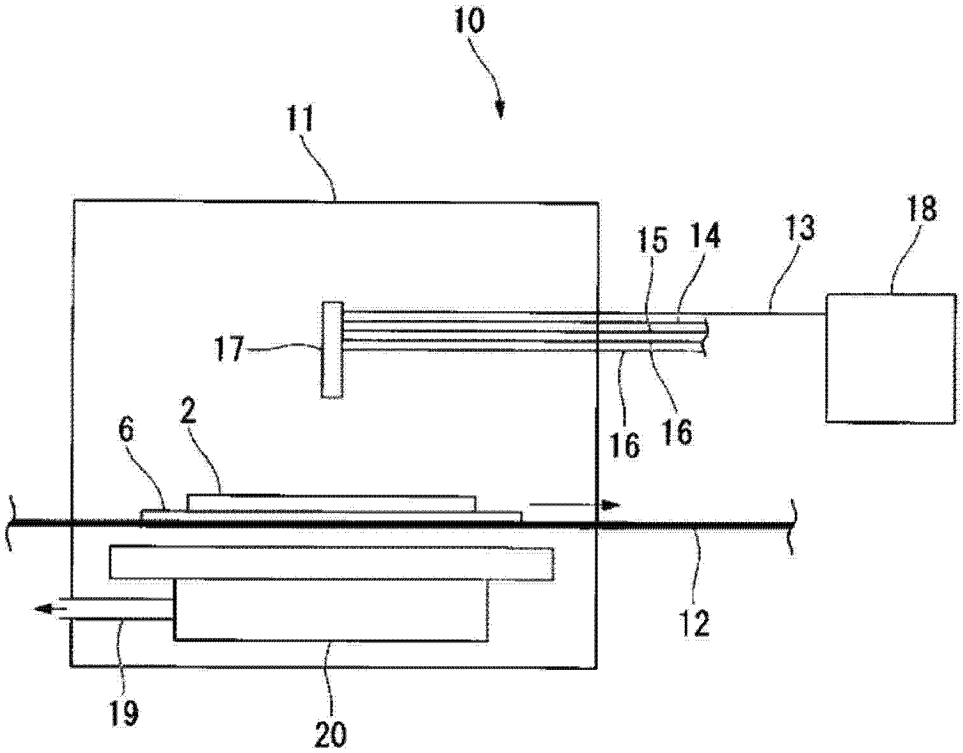


图 3