



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118829905 A

(43) 申请公布日 2024.10.22

(21) 申请号 202380025978.0

(22) 申请日 2023.03.23

(30) 优先权数据

2022-059650 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011475 2023.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190022 JA 2023.10.05

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本

(72) 发明人 涩谷晃宏 河本裕介 武本博之

服部大辅

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.

G02B 1/111 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

透明多孔质膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种透明多孔质膜的制造方法，其能通过喷涂来制造具有优异的透明性和优异的厚度精度的透明多孔质膜。本发明的实施方式的透明多孔质膜的制造方法包括将透明多孔质形成涂料以固体成分浓度变化率满足下式(1)的方式喷涂于基材来形成涂膜的工序，所述透明多孔质形成涂料包含粒子和分散有该粒子的分散介质。 $1.3 \leq \text{固体成分浓度变化率} \leq 60 \dots \dots (1)$ (式(1)中，固体成分浓度变化率表示喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度与喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度之比)。

1. 一种透明多孔质膜的制造方法,包括将透明多孔质形成涂料以固体成分浓度变化率满足下式(1)的方式喷涂于基材来形成涂膜的工序,所述透明多孔质形成涂料包含粒子和分散有所述粒子的分散介质,

$$1.3 \leq \text{固体成分浓度变化率} \leq 60 \dots\dots (1)$$

式(1)中,固体成分浓度变化率表示喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度相对于喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度。

2. 根据权利要求1所述的透明多孔质膜的制造方法,其中,所述喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度为0.1质量%~6.0质量%,所述喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度为3.7质量%~6.5质量%。

3. 根据权利要求2所述的透明多孔质膜的制造方法,其中,所述喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度满足下式(2):

$$0.0549e^{1.2x} \leq \text{喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度} \leq 0.0549e^{3.3x} \dots\dots (2)$$

式(2)中,e表示纳皮尔数;x表示喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的透明多孔质膜的制造方法,其中,所述分散介质包含具有小于150°C的沸点的分散介质。

5. 根据权利要求4所述的透明多孔质膜的制造方法,其中,所述分散介质中的分散介质的含有比例为30质量%~100质量%。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的透明多孔质膜的制造方法,其中,所述粒子是硅化合物的多孔质粒子。

透明多孔质膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及透明多孔质膜的制造方法。

背景技术

[0002] 已知在各种光学构件上设置折射率小于光学构件的透明多孔质膜,来任意地对包含这些光学构件和透明多孔质膜的光学制品的光学特性进行控制。这样的透明多孔质膜例如将包含凝胶状硅化合物的粉碎物和分散介质的有机硅溶胶涂料涂敷于基材来制造(例如,参照专利文献1)。以往,从制造效率的观点考虑,这样的透明多孔质膜通过在长条状的基材上进行模涂来制造,从基材剥离后贴附于光学构件来使用。但是,近年来,光学制品的用途多样化,正在研究直接在光学构件上形成透明多孔质膜。光学构件可能存在与用途相应的各种形状(异形、片状等),因此理想的是将涂料喷涂于对象物来形成透明多孔质膜。但是,若将专利文献1中记载的有机硅溶胶涂料用于喷涂,则有时透明多孔质膜的透明性会下降,或有时透明多孔质膜的厚度的精度会下降。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2017—25277号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 本发明是为了解决上述以往的技术问题而完成的,其主要目的在于提供一种透明多孔质膜的制造方法,其能通过喷涂来制造具有优异的透明性和优异的厚度精度的透明多孔质膜。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 本发明的实施方式的透明多孔质膜的制造方法包括将透明多孔质形成涂料以固体成分浓度变化率满足下式(1)的方式喷涂于基材来形成涂膜的工序,所述透明多孔质形成涂料包含粒子和分散有该粒子的分散介质。

[0010] $1.3 \leq \text{固体成分浓度变化率} \leq 60 \dots \dots (1)$

[0011] (式(1)中,固体成分浓度变化率表示喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度相对于喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度。)

[0012] 在一个实施方式中,上述喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度为0.1质量%~6.0质量%,上述喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度为3.7质量%~6.5质量%。

[0013] 在一个实施方式中,上述喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度满足下式(2)。

[0014] $0.0549e^{1.2x} \leq \text{喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度} \leq 0.0549e^{3.3x} \dots \dots (2)$

[0015] (式(2)中,e表示纳皮尔数;x表示喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度。)

[0016] 在一个实施方式中,上述分散介质包含具有小于150°C的沸点的第一分散介质。

[0017] 在一个实施方式中,上述分散介质中的第一分散介质的含有比例为30质量%~100质量%。

[0018] 在一个实施方式中,上述粒子是硅化合物的多孔质粒子。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明的实施方式,能通过喷涂来制造具有优异的透明性和优异的厚度精度的透明多孔质膜。

具体实施方式

[0021] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明不限于这些实施方式。

[0022] A.透明多孔质膜的制造方法的概略

[0023] 本发明的一个实施方式的透明多孔质膜的制造方法包括将透明多孔质形成涂料以固体成分浓度变化率满足下式(1)的方式喷涂于基材来形成涂膜的工序,所述透明多孔质形成涂料包含粒子和分散有该粒子的分散介质。

[0024] $1.3 \leq \text{固体成分浓度变化率} \leq 60 \cdots \cdots (1)$

[0025] (式(1)中,固体成分浓度变化率表示喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度相对于喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度。)

[0026] 当上述固体成分浓度变化率满足上式(1)时,能使形成于基材上的涂膜的状态稳定化。因此,能抑制涂膜表面受喷涂的影响而摇晃,并且能抑制在涂膜中产生粗大的空隙。其结果是,能降低透明多孔质膜的厚度不均,并且能谋求透明多孔质膜的透明性的提高。上述固体成分浓度变化率优选为1.5以上且55以下。

[0027] 喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度例如为0.1质量%以上,优选为1.0质量%以上,更优选为2.0质量%以上,例如为6.0质量%以下,优选为3.5质量%以下。

[0028] 喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度是来自喷头的涂料的喷雾停止后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度,例如为3.7质量%以上,优选为4.5质量%以上,例如为6.5质量%以下。这些固体成分浓度例如可以通过对基材喷射喷雾,根据干燥前后的质量变化来测定。

[0029] 在一个实施方式中,喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度[mPa·s]满足下式(2)。

[0030] $0.0549e^{1.2x} \leq \text{喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度} \leq 0.0549e^{3.3x} \cdots \cdots (2)$

[0031] (式(2)中,e表示纳皮尔数;x表示喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度。)

[0032] 当涂膜的粘度满足上式(2)时,能充分地兼顾透明多孔质膜的透明性的提高和厚度不均的降低。

[0033] 以下,对用于喷涂的透明多孔质形成涂料和喷涂条件具体地进行说明。

[0034] B.透明多孔质形成涂料

[0035] 透明多孔质形成涂料如上所述包含粒子和分散有粒子的分散介质。

[0036] B-1.粒子

[0037] 粒子由适于制造透明多孔质膜的任意的材料构成。作为构成粒子的材料,例如,可以采用国际公开第2004/113966号、日本特开2013-254183号公报、日本特开2012-189802号公报以及日本特开2017-25277号公报中记载的材料。作为所述材料,可以存在无机物和有机物这两种。

[0038] 作为构成粒子的无机物,例如可列举出:含有Si的硅化合物、含有Mg的镁化合物、含有Al的铝化合物、含有Ti的钛化合物、含有Zn的锌化合物、以及含有Zr的锆化合物。

[0039] 作为构成粒子的有机物,例如可列举出:有机聚合物;聚合性单体(例如(甲基)丙烯酸系单体和苯乙烯系单体);固化性树脂(例如(甲基)丙烯酸系树脂、含氟的树脂以及聚氨酯树脂)。

[0040] 这些构成粒子的材料可以单独使用或组合使用。在这样的材料之中,优选可列举出无机物,更优选可列举出硅化合物。作为硅化合物的具体例子,可列举出:二氧化硅系化合物;水解性硅烷类及其部分水解物和脱水缩合物;含有硅烷醇基的硅化合物;通过使硅酸盐与酸、离子交换树脂接触而得到的活性二氧化硅。在硅化合物之中,优选可列举出含有硅烷醇基的硅化合物。

[0041] 在本发明的实施方式中,“粒子”(例如,后述的多孔质粒子)的形状没有特别限定,例如可以是球状,也可以是其他形状。粒子可以采用任意适当的形状。作为粒子的形状,例如可列举出:球状、板状、针状、串状以及葡萄簇状。作为串状的粒子,例如可列举出:具有球状、板状、或针状的形状的多个粒子连成念珠状的粒子、短纤维状的粒子(例如,日本特开2001-188104号公报中记载的短纤维状的粒子)、及它们的组合。串状的粒子可以为直链状,也可以为支链状。作为葡萄簇状的粒子,例如可列举出:多个球状、板状以及针状的粒子凝聚而成为葡萄簇状的粒子。粒子的形状例如可以通过利用透射电子显微镜进行观察而确认。

[0042] 粒子优选具有空隙(孔)。作为粒子,更优选可列举出:中空粒子(中空纳米二氧化硅/纳米空心球粒子)、多孔质粒子,进一步优选可列举出多孔质粒子。

[0043] 在一个实施方式中,粒子为硅化合物的多孔质粒子。根据这样的结构,能稳定地制造具有所期望的光学特性的透明多孔质膜。硅化合物的多孔质粒子优选为将凝胶状硅化合物在介质(代表性的为亲水性介质)中粉碎而得到的凝胶状硅化合物的粉碎体。关于粉碎体将在后文详述。

[0044] 在一个实施方式中,粒子(代表性的为粉碎体)的体积平均粒径例如为 $0.05\mu\text{m}$ 以上,优选为 $0.10\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.20\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.40\mu\text{m}$ 以上,例如为 $2.00\mu\text{m}$ 以下,优选为 $1.50\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.00\mu\text{m}$ 以下。体积平均粒径表示透明多孔质形成涂料中的粒子(粉碎物)的粒度偏差,例如可以通过动态光散射法、激光衍射法等粒度分布评价装置以及扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等电子显微镜来测定。

[0045] 在一个实施方式中,在粒子(代表性的为粉碎体)的粒度分布中,粒径 $0.4\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的粒子例如为50质量%~99.9质量%,优选为80质量%~99.8质量%,更优选为90质量%~99.7质量%,粒径 $1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 的粒子例如为0.1质量%~50质量%,优选为0.2质量%~20质量%,更优选为0.3质量%~10质量%。粒度分布表示透明多孔质形成涂料中的粒子(粉碎物)的粒度偏差,例如可以通过粒度分布评价装置或电子显微镜来测定。

[0046] 这样的粒子的含有比例可以以喷涂前的透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度成为上述范围的方式进行调整。粒子的含有比例相对于分散介质100质量份,例如为0.1质量份以上,优选为0.5质量份以上,例如为50质量份以下,优选为30质量份以下。

[0047] 透明多孔质形成涂料中的粒子的浓度例如为0.1质量%以上,优选为1.0质量%以上,更优选为2.0质量%以上,例如为6.0质量%以下,优选为3.5质量%以下。

[0048] B—2.分散介质

[0049] 分散介质具有能将上述粒子分散的任意适当的组成。分散介质代表性地包含具有小于150°C的沸点的第一分散介质。第一分散介质的沸点是一个大气压下的沸点,优选为130°C以下,更优选为110°C以下,例如为80°C以上,优选为90°C以上。

[0050] 作为第一分散介质,例如可列举出:乙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、异丁醇、2—甲氧基乙醇(甲基溶纤剂)等醇类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;二异丙醚、丙二醇单甲醚等醚类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;甲苯等芳香族烃类。这些第一分散介质可以单独使用或组合使用。在这些第一分散介质之中,更优选可列举出醇类,进一步优选可列举出异丁醇。

[0051] 分散介质中的第一分散介质的含有比例例如为5质量%以上,优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,例如为100质量%以下,优选为95质量%以下,更优选为60质量%以下。若第一分散介质的含有比例为上述范围内,则能将透明多孔质形成涂料的粘度稳定地调整至适于喷涂的范围。

[0052] 分散介质可以仅由第一分散介质构成,也可以除了第一分散介质以外还含有第二分散介质。在一个实施方式中,分散介质除了上述的第一分散介质以外,还包含具有150°C以上的沸点的第二分散介质。第二分散介质的沸点优选为155°C以上,更优选为165°C以上,例如为200°C以下,优选为190°C以下。

[0053] 作为第二分散介质,例如可列举出:二甲基亚砜(DMSO);乙二醇单乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯类;二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三丙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇单丁基醚、乙二醇单苯基醚、三乙二醇单甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇丁基甲基醚、聚乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、聚乙二醇单甲基醚等醚类。

[0054] 这些第二分散介质可以单独使用或组合使用。在这些第二分散介质之中,优选可列举出酯类和醚类,更优选可列举出二乙二醇乙基甲基醚。

[0055] 在一个实施方式中,分散介质中的第二分散介质的含有比例例如为0质量%以上,优选为5质量%以上,更优选为40质量%以上,例如为95质量%以下,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下。根据这样的结构,能将透明多孔质形成涂料的粘度更稳定地调整至适于喷涂的范围,能进一步提高通过喷涂制造的透明多孔质膜的透明性。

[0056] C.透明多孔质形成涂料的制造方法

[0057] 接着,对透明多孔质形成涂料的制造方法进行说明。透明多孔质形成涂料的制造方法包括如下工序:在亲水性介质中将被粉碎物粉碎,制备粒子分散于亲水性介质中的溶胶液的工序;以及将该溶胶液所含的亲水性介质置换为上述分散介质,并且将粒子的浓度调整至上述范围的工序。当像这样在将被粉碎物粉碎后置换溶剂时,能维持粒子的分散性。

[0058] 在所述方法中,首先,制备作为粒子的原料的被粉碎物。作为被粉碎物的制备方法,例如可列举出日本特开2017—25277号公报中记载的方法。将所述公报的全部记载作为参考引用至本说明书中。更具体而言,将上述的粒子的材料(代表性的为硅化合物)的前体在亲水性介质中凝胶化。

[0059] 作为亲水性介质,例如可列举出:异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、丁醇、丙酮、二甲基甲

酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO), 优选可列举出IPA和DMSO。亲水性介质可以单独使用或组合使用。此外, 亲水性介质也可以与水混合。

[0060] 由此, 制备由上述的粒子的材料构成的被粉碎物 (代表性的为凝胶状硅化合物)。被粉碎物 (代表性的为凝胶状硅化合物) 在亲水性介质中, 在例如20°C ~ 50°C下熟化10小时以上。

[0061] 接着, 在亲水性介质中通过任意适当的方法将被粉碎物 (代表性的为凝胶状硅化合物) 粉碎。需要说明的是, 亲水性介质可以是与水混合而成的混合介质。粉碎方法没有特别限制, 在被粉碎物为凝胶状硅化合物的情况下, 优选可列举出使用了均化器的高压无介质的粉碎方法。

[0062] 由此, 制备上述的粒子分散于亲水性介质而成的溶胶液。

[0063] 接着, 通过任意适当的方法将溶胶液所含的亲水性介质置换为上述的分散介质。溶剂的置换方法没有特别限制, 例如可列举出: 倾析、错流过滤、动态过滤器。这些置换方法优选实施多次。需要说明的是, 根据需要, 使用上述的分散介质, 将粒子的浓度调整至上述范围内。此外, 在亲水性介质为与水混合而成的混合介质的情况下, 可以在用亲水性介质 (代表性的为碳原子数为3以下的醇类) 置换混合介质后, 将该亲水性介质置换为上述的分散介质。

[0064] 通过以上的方式, 制造包含上述粒子和上述分散介质的透明多孔质形成涂料。

[0065] D. 喷涂

[0066] 上述的透明多孔质形成涂料可以优选采用喷涂。在喷涂中, 上述的透明多孔质形成涂料被喷雾至作为对象物的基材 (代表性的为光学膜等光学构件), 在基材上形成涂膜。基材的形状没有特别限制。作为从基材的厚度方向观察到的形状, 例如可列举出: 矩形等多边形; 圆形; 椭圆形; 具有凹部和/或凸部的异形。此外, 基材的表面形状也没有特别限制。

[0067] 在喷涂中, 如上所述, 以透明多孔质形成涂料中的固体成分浓度变化率满足上式(1)的方式对基材进行喷涂。此外, 优选的是喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度[mPa·s]满足上式(2)。

[0068] 喷涂后10秒时间点的涂膜的粘度具体而言为30mPa·s以上, 优选为100mPa·s以上, 更优选为300mPa·s以上, 进一步优选为400mPa·s以上, 尤其优选为500mPa·s以上, 例如为4500mPa·s以下, 优选为3000mPa·s以下, 更优选为1000mPa·s以下, 尤其优选为700mPa·s以下。若涂膜的粘度为上述范围, 则能谋求透明多孔质膜的透明性和厚度精度的进一步提高。

[0069] 需要说明的是, 喷涂前的透明多孔质形成涂料的粘度例如为0.1mPa·s以上, 优选为1.0mPa·s以上, 例如为2000mPa·s以下, 优选为200mPa·s以下。这些粘度可以通过Anton—Paar公司制的流变仪来计算。

[0070] 在喷涂中, 能适当调整将透明多孔质形成涂料以雾状喷出的喷头与基材之间的距离 (涂敷距离)。若喷头与基材之间的距离变大, 则上述固体成分浓度变化率可能变大, 若喷头与基材之间的距离变小, 则上述固体成分浓度变化率可能变小。喷头与基材之间的距离 (涂敷距离) 例如为50mm以上, 优选为100mm以上, 例如为500mm以下, 优选为300mm以下。

[0071] 在一个实施方式中, 就喷涂而言, 喷头一边在基材的面方向移动, 一边将透明多孔质形成涂料以雾状喷出。喷涂的雾化压力例如为100kPa ~ 1000kPa, 喷涂的涂布量例如为

0.1mL/分钟~20mL/分钟,喷雾时的喷头的移动速度例如为1mm/秒~1000mm/秒。

[0072] 由此,在基材上形成涂膜,该涂膜形成作为多孔质层(空隙层)的前体的空隙结构。需要说明的是,以下主要对粒子为凝胶状化合物的粉碎物的情况进行说明。不过,在粒子为凝胶状化合物的粉碎物以外的情况下,也能同样地形成涂膜。在粒子为凝胶状化合物的粉碎物的情况下,在涂膜中形成适当的空隙结构的理由例如推测如下。不过,所述推测并不限定透明多孔质膜的形成方法。

[0073] 上述粒子(多孔质粒子)是将凝胶状硅化合物粉碎而得到的物质,因此粉碎前的凝胶状硅化合物的三维结构处于分散为三维基本结构的状态。而且,在上述方法中,通过将凝胶状硅化合物的破碎物喷涂于基材上,形成基于三维基本结构的多孔性结构的前体。也就是说,根据上述的方法,形成与凝胶状硅化合物的三维结构不同的、通过喷涂粉碎物形成的新的多孔结构(三维基本结构)。因此,在最终得到的透明多孔质膜中,例如能实现与空气层以相同程度发挥功能的低折射率。

[0074] 在一个实施方式中,透明多孔质膜的制造方法还包括使基材上的涂膜加热干燥的工序。加热温度例如为60°C以上,优选为70°C以上,更优选为80°C以上,例如为200°C以下,优选为120°C以下,更优选为100°C以下。加热时间只要能使涂膜充分地干燥就没有特别限制。

[0075] 在一个实施方式中,在所述工序中,在涂膜所含的多个粒子间发生交联反应。因此,三维基本结构被固定。由此,虽然最终得到的透明多孔质膜是具有空隙的结构,但能维持充分的强度和挠性。

[0076] 通过以上的方式,在基材上形成透明多孔质膜。

[0077] E.透明多孔质膜

[0078] 透明多孔质膜例如可以是孔结构连续而成的开孔结构体。开孔结构体是指孔结构三维地相连的状态,也可以说孔结构的内部空隙连续着的状态。透明多孔质膜具有开孔结构,由此能提高空隙率。透明多孔质膜更优选具有开孔结构包含多个细孔分布的整体结构。整体结构是指分层结构,该分层结构例如包括存在纳米尺寸的空隙的结构和该纳米空隙集合而成的开孔结构。在形成整体结构的情况下,例如能通过微细的空隙赋予膜强度,并且通过粗大的开孔空隙赋予高的空隙率,兼顾膜强度和高空隙率。

[0079] 透明多孔质膜可以优选为纳米多孔膜(具体而言,90%以上的微孔的直径为 $10^{-1}\text{nm} \sim 10^3\text{nm}$ 的范围内的透明多孔质膜)。

[0080] 透明多孔质膜的空隙率例如超过10体积%,优选为20体积%以上,更优选为30体积%以上,进一步优选为35体积%以上,例如为60体积%以下,优选为55体积%以下,更优选为50体积%以下,进一步优选为45体积%以下。若空隙率为这样的范围,则能将透明多孔质膜的折射率设为适当的范围,而且能确保规定的机械强度。空隙率是根据用椭圆偏振光谱仪测定出的折射率的值,利用Lorentz-Lorenz公式计算出的值。

[0081] 透明多孔质膜中的空隙(孔)的尺寸是指空隙(孔)的长轴的直径和短轴的直径当中的长轴的直径。空隙(孔)的尺寸例如为2nm~500nm。空隙(孔)的尺寸例如为2nm以上,优选为5nm以上,更优选为10nm以上,进一步优选为20nm以上。另一方面,空隙(孔)的尺寸例如为500nm以下,优选为200nm以下,更优选为100nm以下。空隙(孔)的尺寸的范围例如为2nm~500nm,优选为5nm~500nm,更优选为10nm~200nm,进一步优选为20nm~100nm。空隙(孔)的

尺寸可以根据目的和用途等来调整为所期望的尺寸。

[0082] 空隙(孔)的尺寸可以通过BET试验法来进行定量。具体而言,向比表面积测定装置(Micromeritics公司制:ASAP2020)的毛细管中投入样品(所形成的空隙层)0.1g后,在室温下进行减压干燥24小时,将空隙结构内的气体脱气。然后,通过使氮气吸附于上述样品来绘出吸附等温线,求出细孔分布。由此,能对空隙尺寸进行评价。

[0083] 透明多孔质膜的折射率例如为1.25以下,优选小于1.20,更优选为1.19以下,进一步优选为1.18以下,代表性的为1.10以上。只要没有特别说明,则折射率是指在波长550nm下测定出的折射率。

[0084] 透明多孔质膜具有优异的透明性。透明多孔质膜的总透光率例如为85%~99%,优选为87%~98%,更优选为89%~97%。透明多孔质膜的雾度例如小于5%,优选小于3%,更优选小于1%。另一方面,雾度例如为0.1%以上。雾度例如可以通过如下的方法进行测定。

[0085] 将透明多孔质膜切割为50mm×50mm的尺寸,安装于雾度计(村上色彩技术研究所公司制:HM-150),测定雾度。雾度值根据下式计算。

[0086] 雾度(%) = [扩散透光率(%) / 总透光率(%)] × 100(%)

[0087] 透明多孔质膜的平均厚度例如为30nm~5μm,优选为200nm~4μm,更优选为400nm~3μm,进一步优选为600nm~2μm。若透明多孔质膜的厚度为这样的范围,则透明多孔质膜能对可见光~红外区域的光有效地展示全反射功能。

[0088] 透明多孔质膜具有优异的厚度精度。透明多孔质膜的厚度不均例如为±300nm以下,优选为±100nm以下,更优选为±80nm以下。透明多孔质膜的厚度不均例如可以通过Hamamatsu Photonics公司制的Optical NanoGauge膜厚计来测定。

[0089] 以下,对透明多孔质膜的具体的构成的一个例子进行说明。本实施方式的透明多孔质膜由形成微细的空隙结构的一种或多种结构单元构成,该结构单元彼此通过催化作用而化学键合。作为结构单元的形状,例如可列举出:粒子状、纤维状、棒状、平板状。结构单元可以仅具有一种形状,也可以组合具有两种以上形状。以下,主要对透明多孔质膜为上述粒子彼此化学键合而成的多孔体的空隙层的情况进行说明。

[0090] 这样的透明多孔质膜在上述干燥工序中,例如可以通过使粒子彼此化学键合来形成。在一个实施方式中,透明多孔质膜包含凝胶状化合物的粉碎物,所述粉碎物彼此已化学键合。透明多孔质膜中的粉碎物彼此的化学键合(化学键)的形态没有特别限制,例如可列举出:交联键、共价键、氢键。在使用凝胶状硅化合物的粉碎物的情况下,所述粒子具有三维的树状结构,因此在涂膜(包含凝胶状硅化合物的粉碎物的溶胶的涂膜)中所述树状粒子沉降和堆积,由此能容易地形成开孔结构。此外,在这样的透明多孔质膜中,例如在粉碎凝胶状硅化合物时,通过将粉碎后的粒子的粒度分布控制为所期望的尺寸,能形成整体结构。

[0091] 此外,在透明多孔质膜(空隙层)中,例如优选所含的硅原子进行硅氧烷键合。作为具体例子,空隙层所含的全部硅原子中未键合的硅原子(也就是说残留硅烷醇)的比例例如小于50%,优选为30%以下,更优选为15%以下。

[0092] 实施例

[0093] 以下,通过实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,各特性的测定方法如下所述。此外,只要没有特别说明,则实施例中的“%”和

“份”为质量基准。

[0094] (1) 固体成分浓度的测定

[0095] 在各实施例和各比较例中,通过下式(3)计算出涂附时固体成分浓度(喷涂后10秒时间点的涂膜中的固体成分浓度)。将其结果示于表1。

[0096] 涂附时固体成分浓度(质量%) = {(涂布于基材的涂料的固体分量)/(涂布于基材的涂料的总量)} × 100 = {(干燥后基材和涂膜的质量的总和 - 涂布前基材质量)/(喷射涂布10秒后的基材和涂膜质量的总和 - 涂布前基材的质量)} × 100……(3)

[0097] 需要说明的是,干燥后质量是指使基材上的涂膜在90℃下持续干燥,直到质量不再因溶剂挥发而变化后的质量。

[0098] (2) 厚度不均

[0099] 在各实施例和各比较例中,使用Optical NanoGauge膜厚计(Hamamatsu Photonics公司制),以10mm间隔在长10个点×宽10个点的合计100个点测定涂敷于100mm×100mm的玻璃(无碱玻璃)上的涂膜的膜厚,将其标准差作为膜厚不均。将其结果示于表1。

[0100] [实施例1、实施例2以及比较例1、比较例2]

[0101] <透明多孔质形成涂料的制备>

[0102] (1) 硅化合物的凝胶化

[0103] 将0.95g的作为硅化合物的前体的甲基三甲氧基硅烷(MTMS)溶解在2.2g的二甲基亚砜(DMSO)中,制备出混合液A。向该混合液A中添加0.5g的0.01mol/L的草酸水溶液,在室温(23℃)下进行30分钟搅拌,由此将MTMS水解,生成了包含三(羟基)甲基硅烷的混合液B。

[0104] 向5.5g的DMSO中,添加0.38g的28质量%的氨水和0.2g的纯水后,进一步追加上述混合液B,在室温(23℃)下搅拌15分钟,由此进行三(羟基)甲基硅烷的凝胶化,得到了包含凝胶状硅化合物的混合液C。

[0105] (2) 熟化处理

[0106] 将如上所述制备出的包含凝胶状硅化合物的混合液C保持原样地在40℃下培养20小时,进行了熟化处理。

[0107] (3) 粉碎处理

[0108] 接着,对如上所述进行熟化处理后的凝胶状硅化合物进行粉碎处理(高压无介质粉碎)。粉碎处理(高压无介质粉碎)使用均化器(SMT公司制,商品名“UH-50”),在5cc的螺口瓶中称量1.85g的混合液C中的凝胶状化合物和1.15g的IPA后,在50W、20kHz的条件下进行2分钟的粉碎。

[0109] 通过该粉碎处理,上述混合液C中的凝胶状硅化合物被粉碎,由此混合液C成为粉碎物的溶胶液D。

[0110] 接着,向粉碎物的溶胶液D中添加表1所示的分散介质,轻微搅拌后,在室温(23℃)下静置6小时,对凝胶中的分散介质和催化剂进行倾析。通过进行三次同样的倾析处理,进行了溶剂置换。

[0111] 通过以上的方式,得到了透明多孔质形成涂料。将所述涂料中的粉碎物的浓度(粒子浓度)示于表1。通过动态光散射式NANOTRAC粒度分析计(日机装公司制,UPA-EX150型)确认表示所述涂料所含的粉碎物的粒度偏差的体积平均粒径,结果为0.50~0.70。

[0112] <喷涂>

[0113] 接着,将透明多孔质形成涂料和作为基材的无碱玻璃安装于喷涂机(apeiros公司制,产品名API-240系列)。将喷头(喷嘴)与无碱玻璃之间的距离(涂敷距离)示于表1。

[0114] 接着,在下述涂敷条件下,对无碱玻璃喷涂透明多孔质形成涂料,在无碱玻璃上形成了涂膜。喷涂反复实施第一工序和第二工序,所述第一工序为喷头一边在基材的第一面方向X移动一边将涂料以雾状喷出的工序,所述第二工序为喷头在基材的第二面方向Y移动的工序。

[0115] 涂敷条件:雾化压力100kPa,涂布量7mL/分钟,第一工序中的喷头速度300mm/秒,第二工序中的喷头移动距离15mm。

[0116] 接着,将无碱玻璃上的涂膜在90°C下干燥10分钟后,在70°C下干燥24小时。

[0117] 通过以上的方式,形成了透明多孔质膜。

[0118] 透明多孔质膜的平均厚度为1.00 μm ,透明多孔质膜的折射率为1.18。

[0119] [表1]

[0120]

No.	分散介质				涂敷距离 [mm]	固体成分浓度				粘度		雾度 [%]	厚度不均 [nm]
	第一分散介质		第二分散介质			涂附前 [质量%]	涂附时	变化率 [-]	涂附前 [mPa·s]	涂附时			
	种类	沸点[°C]	种类	沸点[°C]									
实施例1	IBA	108°C	EDM	176	3.0	5.3	1.8	10.0	522	0.2	0±50		
实施例2	IBA	108°C	-	-	0.1	5.3	53.0	1.2	522	0.2	0±50		
比较例1	-	-	EDM	176	3.0	3.6	1.2	10.0	28	0.2	*±400		
比较例2	IBA	108°C	-	-	0.1	6.6	66.0	1.2	4937	✕3.0	*±1000		

[0121] 需要说明的是,表中的简称的详细内容说明如下。

[0122] IBA:异丁醇,东京化成工业公司制。

[0123] EDM:二乙二醇乙基甲基醚,东邦化学工业公司制。

[0124] 由表1可知,根据本发明的实施例,当固体成分浓度变化率满足上式(1)时,能通过喷涂来制造低雾度且厚度不均小的透明多孔质膜。

[0125] 产业上的可利用性

[0126] 通过本发明的实施方式的透明多孔质膜的制造方法而制造的透明多孔质膜能适用于各种光学制品。