



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103570030 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201310342590. 1

(22) 申请日 2013. 08. 08

(30) 优先权数据

2012-176026 2012. 08. 08 JP

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 龟野优

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李英

(51) Int. Cl.

G01B 33/18 (2006. 01)

G03C 17/23 (2006. 01)

G09D 1/00 (2006. 01)

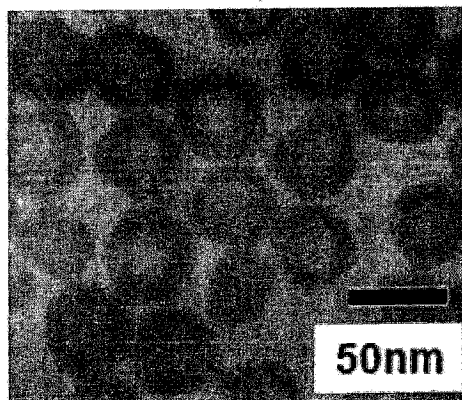
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

中空颗粒的分散体的制造方法、减反射膜的
制造方法和光学元件的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及中空颗粒的分散体的制造方法、
减反射膜的制造方法和光学元件的制造方法。中
空颗粒的分散体的制造方法包括：通过在水性介
质中在主要由有机化合物制成的颗粒的表面上形
成主要由无机系化合物制成的壳来制备核壳型颗
粒，和通过使核壳型颗粒疏水化并且用芳族有机
溶剂对核壳型颗粒进行抽提而得到由壳形成的中
空颗粒的分散体。



1. 中空颗粒的分散体的制造方法,该方法包括:

通过在水性介质中在主要由有机化合物制成的颗粒的表面上形成主要由无机系化合物制成的壳来制备核壳型颗粒,和

通过使核壳型颗粒疏水化并且用芳族有机溶剂对核壳型颗粒进行抽提而得到由壳形成的中空颗粒的分散体。

2. 根据权利要求 1 的中空颗粒的分散体的制造方法,其中核壳型颗粒的平均壳厚度为 2nm-10nm。

3. 根据权利要求 1 或 2 的中空颗粒的分散体的制造方法,其中疏水化处理是采用硅烷偶联剂和硅烷化剂中的一者的处理。

4. 根据权利要求 1-3 的任一项的中空颗粒的分散体的制造方法,其中核壳型颗粒具有 20nm-210nm 的数均颗粒直径。

5. 根据权利要求 1-4 的任一项的中空颗粒的分散体的制造方法,其中核壳型颗粒中的壳主要由 R_ySiO_z 表示的单元制成,其中 R 表示烃基, $0 \leq y \leq 1$, $1 \leq z \leq 2$ 。

6. 根据权利要求 1-5 的任一项的中空颗粒的分散体的制造方法,其中无机系化合物是硅氧烷化合物。

7. 根据权利要求 1-6 的任一项的中空颗粒的分散体的制造方法,其中中空颗粒的多分散指数为 0.200 以下。

8. 减反射膜的制造方法,该方法包括:

采用根据权利要求 1-7 的任一项的方法得到中空颗粒的分散体;和
通过在基材上涂布中空颗粒的分散体来制备减反射膜。

9. 光学元件的制造方法,该方法包括:

采用根据权利要求 1-7 的任一项的方法得到中空颗粒的分散体;和
通过在光学元件上涂布中空颗粒的分散体来制备包括减反射膜的光学元件。

中空颗粒的分散体的制造方法、减反射膜的制造方法和光学元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有低折射率的中空颗粒的分散体的制造方法。本发明还涉及减反射膜的制造方法和光学元件的制造方法。

背景技术

[0002] 作为用于使光学元件例如照相机的透镜的表面上反射的光减少的方法,已知使用具有低折射率的材料在表面上形成具有低折射率的膜的方法。通过溅射或气相沉积在真空中使用具有低折射率的材料形成膜的干式成膜法可作为形成具有低折射率的膜的方法利用。也可利用湿式成膜法,其中在液相中形成具有低折射率的颗粒,随后与涂料混合,然后通过浸涂或旋涂形成膜。考虑形成具有低折射率的膜的成本,后者的方法更有利。

[0003] 在湿式成膜法中使用的具有低折射率的颗粒包括由二氧化硅形成的中空颗粒。作为制造中空颗粒的方法,可利用其中制造核壳型颗粒,然后将核部分除去的方法。日本专利 No. 4046921 中,已讨论了通过使用氧化铝或碳酸钙作为颗粒的核并且在其外部合成二氧化硅,随后将核离子化以除去从而制造核壳型颗粒。日本专利申请公开 No. 2009-234848 中,已讨论了通过使用聚合的有机聚合物颗粒作为核并且在其外部合成二氧化硅,随后将核烧成除去,从而制造核壳型颗粒。

[0004] 但是,日本专利 No. 4046921 中的方法的问题在于,将无机颗粒用于核,因此颗粒在大小和形状上可变动,湿式成膜后减反射膜中光散射增加。日本专利申请公开 No. 2009-234848 中的方法中,由于将聚合的有机颗粒用于核,因此大小和形状的变动得到改善。但是,该方法的问题还在于,由于将水性介质中的核-壳颗粒加热干燥,因此得到凝聚的中空颗粒,将这样的中空颗粒用于减反射膜时,散射增加。

发明内容

[0005] 本发明涉及中空颗粒的分散体的制造方法。

[0006] 具体地,本发明涉及中空颗粒的分散体的制造方法,其中在由有机化合物形成的核颗粒的表面上形成壳以制造核壳型颗粒,随后,能够将核除去以致颗粒不易彼此凝聚。

[0007] 本发明还涉及减反射膜的制造方法,包括将采用上述方法得到的中空颗粒涂布的步骤,还涉及光学元件的制造方法,包括在光学部件的表面上形成减反射膜的步骤。

[0008] 根据本发明的方面,中空颗粒的分散体的制造方法包括:通过在水性介质中在主要由有机化合物制成的颗粒的表面上形成主要由无机系化合物制成的壳来制备核壳型颗粒,和通过使核壳型颗粒疏水化并且用芳族有机溶剂对核壳型颗粒进行抽提(extract)而得到由壳形成的中空颗粒的分散体。

[0009] 根据本发明的另一方面,提供减反射膜的制造方法,特征在于包括通过将采用上述制造方法形成的中空颗粒涂布来制造减反射膜的步骤。

[0010] 根据本发明的又一方面,提供光学元件的制造方法,特征在于包括在光学元件的

表面上涂布采用上述制造方法形成的中空颗粒而形成减反射膜的步骤。

[0011] 由以下参照附图对例示实施方案的说明,本发明进一步的特征将变得清楚。

附图说明

[0012] 图1表示在扫描透射电子显微镜下第一例示实施方案中得到的中空颗粒的照片。

具体实施方式

[0013] 本发明涉及能够使光散射减小的中空颗粒的分散体的制造方法。

[0014] 根据本发明的例示实施方案的中空颗粒的分散体的制造方法包括:通过在水性介质中在由有机化合物形成的核颗粒的表面上形成壳以形成核壳型颗粒的步骤,和用疏水化剂对形成的核壳型颗粒进行处理,然后用芳族有机溶剂对处理过的核壳型颗粒进行抽提以得到由壳形成的中空颗粒的分散体的步骤。本文中,核壳型颗粒是指具有组成彼此不同的核(内核)和壳(外壳)的颗粒。

[0015] 根据本发明的例示实施方案的中空颗粒的分散体的制造方法包括:在水性介质中形成主要由有机化合物制成的核颗粒的第一步骤,在核颗粒的表面上形成壳以形成核壳型颗粒的第二步骤,将核壳型颗粒疏水化的第三步骤,和用芳族有机溶剂对疏水化的核壳型颗粒进行抽提以得到由壳形成的中空颗粒的分散体的第四步骤。根据本发明的例示实施方案的减反射膜的制造方法包括:接着第一步骤至第四步骤,涂布中空颗粒以制造减反射膜的第五步骤。以下对第一步骤至第五步骤详细说明。

[0016] [第一步骤(形成核颗粒的步骤)]

[0017] 第一步骤中,形成主要由有机化合物制成的核颗粒。具体地,在水性介质中将单体聚合以形成核颗粒。本文中,主要由有机化合物制成的核颗粒是指其中以51质量%以上的量含有有机化合物的核颗粒。核颗粒中有机化合物的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上。

[0018] 作为形成核颗粒的技术,优选使用其中得到粒径较均匀的胶乳颗粒的乳液聚合。作为用于乳液聚合的单体,优选使用苯乙烯单体、丙烯酸酯单体或醋酸乙烯酯单体。考虑水性介质中的稳定性,更优选使用不含氧原子的烯烃单体,进一步优选使用苯乙烯单体。水溶性表面活性剂优选作为用于乳液聚合的表面活性剂。作为水溶性表面活性剂,在阳离子性表面活性剂的情况下,能够使用胺盐或季铵盐,在阴离子性表面活性剂的情况下,能够使用以皂为代表的羧酸盐、磺酸盐或磷酸盐。水溶性聚合引发剂优选作为聚合引发剂。水溶性聚合引发剂中,偶氮系聚合引发剂能够用作阳离子性聚合引发剂,过硫酸盐能够用作阴离子性聚合引发剂。

[0019] 优选地,表面活性剂和聚合引发剂两者都为阳离子性或阴离子性以致反应稳定地进行。取决于第二步骤中合成的壳的材料,能够适当地选择阳离子性或阴离子性的物质。壳的材料主要由氧化硅制成时,优选使用阳离子性表面活性剂和阳离子性聚合引发剂。

[0020] 核颗粒的数均颗粒直径优选为10nm-200nm。数均颗粒直径小于10nm时,平均粒径的变动变大。数均颗粒直径大于200nm时,在第五步骤中获得的减反射膜上的光散射容易发生,并且用于光学元件的减反射膜的性能容易下降。而且,随着核颗粒的颗粒直径增加,在第三步骤中或其后将核颗粒除去时,容易使第二步骤中形成的壳的形状变形。因此,为了

获得均匀的减反射膜,核颗粒的数均颗粒直径更优选为 10nm-50nm。核颗粒优选构成多分散指数为 0.200 以下的单分散颗粒群。核颗粒的多分散指数大于 0.200 时,颗粒直径的变动变大,并且倾向于发生第五步骤中得到的减反射膜上的光散射。因此,将其用于光学元件时容易使减反射膜的性能降低。

[0021] 本文中,颗粒的颗粒直径表示为通过在使用扫描透射电子显微镜(HD2300,由 Hitachi High-Technologies Corporation 制造)得到的照片上随机选择 30 个以上的颗粒,测定水平方向上颗粒的最大弦长,计算它们的平均值作为颗粒直径,进一步计算数均颗粒直径而得到的数均颗粒直径。作为多分散指数,使用采用动态光散射装置分析颗粒直径分布时对由散射强度随时间的变化得到的自相关函数采用累积法进行分析而得到的值。

[0022] [第二步骤(形成核壳型颗粒的步骤)]

[0023] 第二步骤中,在水性介质中在第一步骤中得到的核颗粒的表面上制成壳以形成核壳型颗粒。优选地,壳主要由无机系化合物制成。主要由无机化合物制成的壳是以 51 质量 % 以上的量含有无机化合物的壳。壳中无机化合物的含量优选为 80 质量 % 以上,更优选为 90 质量 % 以上。本文中,无机系化合物是指无机化合物和含有无机成分的化合物。含有无机成分的化合物包括有机 / 无机混合材料。作为无机化合物,优选使用二氧化硅。作为无机系化合物,优选使用硅氧烷系化合物。作为硅氧烷化合物,优选使用聚硅氧烷。

[0024] 第二步骤中,例如,在水性介质中由硅烷化合物形成硅氧烷化合物以在核颗粒的表面上形成壳。本文中,水性介质以至少 50 质量 % 以上、优选地 80 质量 %-100 质量 %、更优选地 90 质量 %-100 质量 % 的量含有水。

[0025] 壳优选由 R_ySiO_z (R 表示烷基, $0 \leq y \leq 1, 1 \leq z \leq 2$) 所示的单元制成。

[0026] R_ySiO_z 成分能够通过使用硅的醇盐作为硅烷化合物,使硅的醇盐水解,并且使硅烷醇化合物缩合而得到。例如,包括以四甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷为代表的四烷氧基硅烷,以甲基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷为代表的烷基三烷氧基硅烷,或者它们的混合物。优选其反应性容易控制的烷基三烷氧基硅烷。为了抑制起因于壳之间的交联的凝聚,优选使水溶液为弱碱性,然后将温度保持在 40℃ 以下以使烷基三烷氧基硅烷水解。核壳型颗粒优选具有 20nm-210nm 的数均颗粒直径。核壳型颗粒的数均颗粒直径大于 210nm 时,倾向于发生在第五步骤中得到的减反射膜上的光散射,因此将其用于光学元件时容易使减反射膜的性能下降。

[0027] 此外,核壳型颗粒中壳的数均厚度优选为 2nm-10nm。壳的数均厚度小于 2nm 时,使壳的强度降低,在第三步骤中将核除去时容易将壳破坏,这是不希望的。壳的数均厚度大于 10nm 时,在第三步骤中或其后变得难以将核除去,这是不希望的。通过透射电子显微镜确认已在核的外周形成了壳。与在无机化合物中相比,电子射线的透过率通常在有机化合物中要高,因此有机化合物显示较亮的对比度。因此,通过它们的对比度差异能够区分核部分和壳部分。在透射图像的观察过程中也进行元素成分分析时,通过检测构成壳的成分例如硅和氧,也能够确认壳的构成材料。

[0028] [第三步骤(将核壳型颗粒疏水化的步骤)]

[0029] 第三步骤中,对于第二步骤中得到的核壳型颗粒给予疏水处理。通过用疏水化剂处理核壳型颗粒来进行疏水处理。能够使用有机金属化合物,例如硅烷偶联剂、钛偶联剂、锆偶联剂和硅烷化剂作为疏水化剂。它们中,由于与核颗粒的表面的强结合能够在第四

步骤中使核颗粒的除去容易,因此优选硅烷偶联剂或硅烷化剂。使用的硅烷偶联剂包括二官能烷氧基化物例如乙烯基二甲基乙酰氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷、1,3-二苯基四甲基二硅氧烷和一分子中具有2-12个硅氧烷单元并且在位于末端的每个单元含有与一个硅原子结合的羟基的二甲基聚硅氧烷,三官能烷氧基化物例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷,和四官能烷氧基化物例如四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。这些中,如果考虑随后的分离步骤,更优选三官能烷氧基化物,原因在于其不易形成不必要的聚硅氧烷和颗粒。硅烷化剂包括六甲基二硅氮烷(HMDS)、三甲基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、 α -氯乙基三氯硅烷、 β -氯乙基三氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三有机甲硅烷基硫醇、三甲基甲硅烷基硫醇、三有机甲硅烷基丙烯酸酯、n-三甲基甲硅烷基咪唑、双(三甲基甲硅烷基)脲、三甲基甲硅烷基酰胺(amide)和双三甲基甲硅烷基乙酰胺。这些中,由于硅烷化的反应性,因此更优选使用氯硅烷化合物。

[0030] [第四步骤(用有机溶剂对中空颗粒进行抽提的步骤)]

[0031] 第四步骤中,将第三步骤中用疏水化剂处理过的核壳型颗粒溶解在有机溶剂中以得到由壳形成的中空颗粒的分散体。优选使用容易溶解核成分的有机溶剂作为有机溶剂。具体地,优选使用芳族有机溶剂例如苯、甲苯、二甲苯和萘。通过使用其中已预先溶解有核的疏水化剂的芳族有机溶剂,可同时进行第三步骤和第四步骤。通过在第四步骤前后洗涤颗粒后进行傅立叶变换红外光谱测定并且通过比较获得的光谱,能够确认核成分的除去。已将核成分除去时,没有检测到核成分特有的吸收峰。中空颗粒优选构成多分散指数为0.200以下的单分散颗粒群。

[0032] [第五步骤(制造减反射膜的步骤)]

[0033] 通过在基材上涂布第四步骤中得到的中空颗粒,能够制造具有低折射率的减反射膜。通过在基材上涂布具有小颗粒直径的中空颗粒的分散体,也能够制造具有低散射的减反射膜。使用挥发性有机溶剂涂布中空颗粒时,减反射膜由中空二氧化硅颗粒形成,颗粒的外面是空气,因此能够使膜的折射率急剧减小。为了增加强度,也能够使用具有低折射率的溶剂,例如形成二氧化硅骨架的溶胶-凝胶溶液。通过将采用本发明的例示实施方案的制造方法形成的中空颗粒分散在这样的溶剂中并且用得到的分散体涂布基材,也能够得到使强度进一步提高的减反射膜。

[0034] 作为涂布法,在容易性和低生产成本方面,优选分散体的涂布法,例如旋涂、棒式涂布和浸涂。使用采用本发明的例示实施方案的制造方法得到的中空颗粒,采用方法例如溅射和气相沉积,也能够形成膜以将该膜用作减反射膜。

[0035] 塑料或玻璃能够用作基材。通过在透明材料例如塑料或玻璃上形成减反射膜,能够得到使其表面上的反射率显著减小的光学元件。

[0036] 以下对本发明的例示实施方案进行说明,但本发明并不限于这些例示实施方案的范围。

[0037] 在例示实施方案中采用下述的测定方法。

[0038] 以下对第一例示实施方案进行说明。

[0039] [第一步骤]

[0040] 使用苯乙烯合成成为核颗粒的聚苯乙烯颗粒。向反应溶液中,添加 235g 的水和 5g 的 0.01g/mL 十六烷基三甲基溴化铵(以下称为 CTAB)的水溶液,随后引入氮气,在氮气的气氛下在 80℃ 的温度下将该溶液加热。加热后,添加 2mL 的苯乙烯,然后搅拌 5 分钟,进而添加 6mL 的 0.1g/mL 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐(以下称为 AIBA)的水溶液作为苯乙烯的聚合引发剂,并且将该混合物搅拌 4 小时。这得到具有 30nm 的数均颗粒直径的聚苯乙烯形成的核颗粒的分散体。由聚苯乙烯形成的核颗粒显示多分散指数为 0.009 的单分散粒度分布。

[0041] [第二步骤]

[0042] 向第一步骤中得到的聚苯乙烯形成的核颗粒的分散体 14mL 中,添加 10mL 的水、1.5mL 的 0.01g/mL L(+)-赖氨酸、10mL 的正辛烷和 1.24mL 的三乙氧基甲基硅烷,并且将该混合物搅拌 16 小时。将包括未反应的三乙氧基甲基硅烷的正辛烷层除去以得到具有 4nm 的平均壳厚度和 38nm 的数均颗粒直径的核壳型颗粒在水性介质中的分散体。核壳型颗粒显示多分散指数为 0.019 的单分散粒度分布。

[0043] [第三步骤]

[0044] 作为疏水化剂,将 1g 的正-辛基二甲基氯硅烷(由 Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd. 制造)添加到核壳型颗粒的分散体中。

[0045] [第四步骤]

[0046] 向第三步骤中得到的水分散体中,添加 10g 的甲苯,并且将该混合物搅拌 2 小时。静置 24 小时后,在甲苯层中没有确认沉淀,使颗粒分散。测定甲苯层中分散的颗粒的多分散指数,其为 0.023。然后,取 0.3g 的甲苯层,干燥,并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果,确认具有 38nm 的数均颗粒直径的由聚硅氧烷形成的中空颗粒。将中空颗粒的透射电子像示于图 1 中。

[0047] 将第四步骤前后的颗粒洗涤,在 130℃ 的温度下在 Si 片上加热干燥,并且通过傅立叶变换红外光谱法测定。在第四步骤前的颗粒中检测到来源于聚苯乙烯中碳-碳双键的峰和来源于聚硅氧烷中硅-碳、硅-氧和硅-碳键的峰。但是,在第四步骤后的颗粒中,尽管检测到来源于聚硅氧烷中的键的峰,但来源于聚苯乙烯中的键的峰低于检测灵敏度。

[0048] 以下对第二例示实施方案进行说明。

[0049] [第一步骤至第三步骤]

[0050] 以与第一实施方案中相同的方式进行这些步骤。

[0051] [第四步骤]

[0052] 除了将二甲苯(由 Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd. 制造)用作第四步骤中使用的芳族有机溶剂以外,以与第一例示实施方案中相同的方式进行第四步骤。在第四步骤中得到的二甲苯层中没有确认沉淀,使颗粒分散。然后,取 0.3g 的二甲苯层,干燥,并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果,确认具有 38nm 的数均颗粒直径的由聚硅氧烷形成的中空颗粒。分散体中的颗粒的多分散指数为 0.023。

[0053] 以下对第三例示实施方案进行说明。

[0054] [第一步骤]

[0055] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第一步骤。

[0056] [第二步骤]

[0057] 除了将第二步骤中的搅拌时间段从 16 小时变为 8 小时以外, 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第二步骤。得到的核壳型颗粒具有 2nm 的平均壳厚度和 34nm 的数均颗粒直径。核壳型颗粒的多分散指数为 0.018。

[0058] [第三步骤至第四步骤]

[0059] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第三步骤和第四步骤。在甲苯层中没有确认沉淀, 使颗粒分散。然后, 取 0.3g 的甲苯层, 干燥, 并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果, 确认具有 34nm 的数均颗粒直径的中空颗粒。分散体中的颗粒的多分散指数为 0.021。

[0060] 以下对第四例示实施方案进行说明。

[0061] [第一步骤]

[0062] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第一步骤。

[0063] [第二步骤]

[0064] 除了将第二步骤中的搅拌时间段从 16 小时变为 36 小时以外, 以与第一实施方案中相同的方式进行第二步骤。得到的核壳型颗粒具有 7nm 的平均壳厚度和 42nm 的数均颗粒直径。核壳型颗粒的多分散指数为 0.021。

[0065] [第三步骤至第四步骤]

[0066] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第三步骤和第四步骤。在甲苯层中没有确认沉淀, 使颗粒分散。然后, 取 0.3g 的甲苯层, 干燥, 并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果, 核壳型颗粒占 47% 并且中空颗粒占 53%。

[0067] 以下对第五例示实施方案进行说明。

[0068] [第一步骤]

[0069] 除了将第一步骤中添加的 AIBA 的量从 6mL 变为 1.5mL 以外, 以与第一实施方案中相同的方式进行第一步骤。得到具有 70nm 的数均颗粒直径并且由聚苯乙烯形成的核颗粒的分散体。由聚苯乙烯形成的核颗粒具有 0.007 的多分散指数并且显示单分散粒度分布。

[0070] [第二步骤]

[0071] 除了将第二步骤中的搅拌时间段从 16 小时变为 48 小时以外, 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第二步骤。得到的核壳型颗粒具有 7nm 的平均壳厚度和 84nm 的数均颗粒直径。核壳型颗粒的多分散指数为 0.018。

[0072] [第三步骤至第四步骤]

[0073] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第三步骤和第四步骤。在甲苯层中没有确认沉淀, 使颗粒分散。然后, 取 0.3g 的甲苯层, 干燥, 并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果, 核壳型颗粒占 57% 并且剩余的 47% 被其中壳向着颗粒的中心方向部分变形的中空颗粒占据。

[0074] 以下对第一比较例进行说明。

[0075] [第一步骤]

[0076] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第一步骤以得到由聚苯乙烯形成并且具有 30nm 的数均颗粒直径和 0.009 的多分散指数的核颗粒的分散体。

[0077] [第二步骤]

[0078] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第二步骤。得到具有 4nm 的平均壳厚度

和 38nm 的数均颗粒直径的核壳型颗粒在水性介质中的分散体。核壳型颗粒具有 0.019 的多分散指数并且显示单分散粒度分布。

[0079] [第三步骤]

[0080] 第一比较例中,没有用疏水化剂处理核壳型颗粒的情况下进行了第四步骤。

[0081] [第四步骤]

[0082] 将甲苯添加到第二步骤中得到的核壳型颗粒的水分散体中,并且将该分散体搅拌 24 小时。然后,取 0.3g 的甲苯层,干燥,并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果,没有确认颗粒。而且,取 0.3g 的水层,干燥并观察。结果,确认具有 38nm 的数均颗粒直径和 0.019 的多分散指数的核壳型颗粒。

[0083] 以下对第二比较例进行说明。

[0084] [第一步骤至第二步骤]

[0085] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第一步骤和第二步骤。

[0086] [第三步骤]

[0087] 第二比较例中,没有用疏水化剂处理核壳型颗粒的情况下,进行了第四步骤。

[0088] [第四步骤]

[0089] 将 10g 的得到的核壳型颗粒的水分散体在 50℃ 的温度下在 Si 片上加热干燥。随后,将得到的白色粉末转移到玻璃瓶中,将 10g 的甲苯添加到其中,并且将该混合物搅拌一个小时。然后,取 0.3g 的甲苯层,干燥,并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果,确认具有 38nm 的数均颗粒直径的中空颗粒的凝聚体。将甲苯层静置 1 天,并且目视观察。结果,粉末没有分散,颗粒仍以凝聚体沉淀。

[0090] 以下对第三比较例进行说明。

[0091] [第一步骤至第二步骤]

[0092] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第一步骤和第二步骤。

[0093] [第三步骤]

[0094] 第三比较例中,没有用疏水化剂处理核壳型颗粒的情况下进行第四步骤。

[0095] [第四步骤]

[0096] 除了将第四步骤中使用的芳族有机溶剂变为正辛烷(特级,由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)以外,以与第一例示实施方案中相同的方式进行第四步骤。在第四步骤中得到的正辛烷层中没有确认沉淀物,并且使颗粒分散。然后,取 0.3g 的搅拌的正辛烷层,干燥并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果,确认具有 38nm 的数均颗粒直径和 0.019 的多分散指数的核壳型颗粒。

[0097] 以下对第四比较例进行说明。

[0098] [第一步骤]

[0099] 以与第一例示实施方案中相同的方式进行第一步骤。

[0100] [第二步骤]

[0101] 除了将第一例示实施方案中的搅拌时间段变为 72 小时以外,以与第一例示实施方案中相同的方式进行第二步骤。得到了具有 15nm 的平均壳厚度、60nm 的数均颗粒直径和 0.016 的多分散指数的核壳型颗粒。

[0102] [第三步骤至第四步骤]

[0103] 以与第一例示实施方案相同的方式进行第三步骤和第四步骤。在得到的甲苯层中没有确认沉淀,并且使颗粒分散。然后,取 0.3g 的搅拌的甲苯层,干燥并且使用扫描透射电子显微镜观察。结果,确认具有 60nm 的数均颗粒直径和 0.016 的多分散指数的核壳型颗粒。

[0104] 以下对第六例示实施方案进行说明。

[0105] [第一步骤至第四步骤]

[0106] 以与第一例示实施方案相同的方式进行第一步骤至第四步骤。

[0107] [第五步骤]

[0108] 用二氧化硅溶胶-凝胶溶液(ELCOM CN-1013,由 JGC Catalysts and Chemicals Ltd. 制造)置换得到的中空颗粒的分散体中的溶剂,然后通过旋涂将得到的分散体涂布在 BK-7 玻璃(基材)上以致厚度变为 110nm,以形成减反射膜。使用分光椭偏仪(VASE 型,由 J. A. Woollam Co., Inc. 制造)测定减反射膜的折射率,其为 1.26。使用分光光度计(U-4000,由 Hitachi High-Tech Fielding Corporation 制造)测定波长 589nm 下的透射率,并且反射率为 0.06%。因此,该膜具有光学元件的减反射膜的功能。

[0109] 随后,如下评价散射。放置基材支架以致 BK-7 玻璃总是位于相同的位置。将照度计(T-10M,由 Konica Minolta Sensing, Inc. 制造)设置于基材支架,并且在测定照度的同时用白光照射基材的表面以致垂直方向上的照度为 4000lux。随后,放置具有减反射膜的基材以致白光照射侧是其上形成了膜的表面。将放置的基材以 45° 倾斜,并且在照射侧的相反侧的法线方向上用照相机(透镜:EF50mm, F2.5compact macro,由 Canon Inc. 制造,照相机:EOS-7D,由 Canon Inc. 制造)拍照。在 ISO400, white balance:clear,光阑:20 和快门速度:10 秒的条件下进行采用照相机的拍照。对于拍摄的图像上的基材表面上的 700pix×700pix 的任意四个位置计算平均亮度值,并且用作评价散射的散射值。散射值为 13.1。

[0110] 以下对第五比较例进行说明。

[0111] [第一步骤至第四步骤]

[0112] 以与第二比较例相同的方式进行第一步骤至第四步骤。

[0113] [第五步骤]

[0114] 用二氧化硅溶胶-凝胶溶液(ELCOM CN-1013,由 JGC Catalysts and Chemicals Ltd. 制造)置换得到的中空颗粒的凝聚体的溶剂,并且通过旋涂将得到的分散体涂布到 BK-7 玻璃上。测定得到的膜的散射值,其为 210。

[0115] 通过本发明的例示实施方案制备的中空颗粒能够适合用于在包括照相机和摄像机的成像设备、包括液晶投影仪和电子照相装置的光扫描装置的投影设备中安装的光学元件,以及不需要与空气的界面上的反射光的器件。

[0116] 根据本发明的例示实施方案,能够制造中空颗粒的分散体,其在液体中的凝聚得以抑制。与使用常规的中空颗粒相比,使用这样的中空颗粒能够更有效地减少散射。

[0117] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

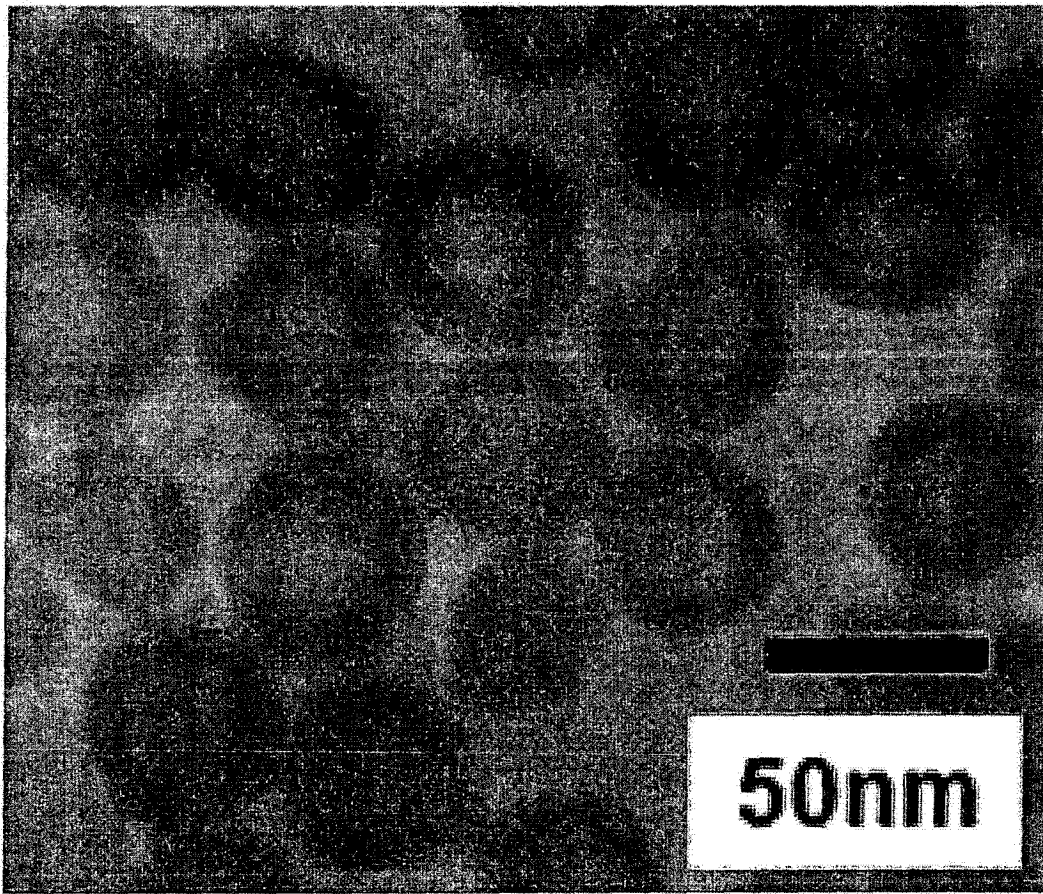


图 1