



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111164140 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201880063214.X

(72) 发明人 服部大辅 岸敦史

(22) 申请日 2018.09.27

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111164140 A

11105

(43) 申请公布日 2020.05.15

专利代理人 王利波

(30) 优先权数据

2017-190747 2017.09.29 JP

(51) Int.CI.

G02B 1/11 (2015.01)

G02B 1/10 (2015.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.27

(56) 对比文件

CN 106733548 A, 2017.05.31

CN 1924617 A, 2007.03.07

CN 106526715 A, 2017.03.22

CN 104813198 A, 2015.07.29

US 4374889 A, 1983.02.22

审查员 黄军生

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/035846 2018.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/065803 JA 2019.04.04

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

权利要求书1页 说明书34页 附图6页

(54) 发明名称

空隙层、层叠体、空隙层的制造方法、光学构件及光学装置

(57) 摘要

本发明的目的在于，提供粘合剂或粘接剂不易向空隙浸透的空隙层。为了实现上述目的，本发明的空隙层的特征在于，其包含用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子，并且空隙率为35体积%以上。

1. 一种空隙层，其包含硅化合物的凝胶粉碎物及用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子，是空隙率为35体积%以上的空隙层，

所述具有表面取向性的化合物为烷氧基硅烷衍生物，

所述烷氧基硅烷衍生物含有氟原子数为5~17的氟烷基，

所述空隙层是孔结构连续的开孔结构体，

所述空隙层含有相对于所述空隙层的骨架成分为10~50质量%的所述纳米粒子。

2. 一种层叠体，其是将权利要求1所述的空隙层、和粘合粘接层直接层叠而成的。

3. 权利要求1所述的空隙层的制造方法，该方法包括：

涂敷含有所述纳米粒子的分散液的涂敷工序；以及

使涂敷后的所述分散液干燥的干燥工序。

4. 根据权利要求3所述的制造方法，其中，

在所述空隙层的形成的同时，在所述空隙层内部形成包含所述纳米粒子的层。

5. 一种光学构件，其包含权利要求1所述的空隙层或权利要求2所述的层叠体。

6. 一种光学装置，其包含权利要求5的光学构件。

7. 一种层叠体，其具有空隙层和粘合粘接层，

所述空隙层包含硅化合物的凝胶粉碎物及用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子，是空隙率为35体积%以上的空隙层，

所述空隙层和所述粘合粘接层隔着由所述空隙层中的所述纳米粒子形成的层而层叠，所述纳米粒子用具有表面取向性的化合物进行了表面改性，

所述空隙层的峰值细孔径为5nm以上且50nm以下，

所述用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子的体积平均粒径为1nm以上且50nm以下，

所述具有表面取向性的化合物的表面取向性是向空气界面的移动性。

8. 根据权利要求7所述的层叠体，其中，

所述具有表面取向性的化合物为烷氧基硅烷衍生物，

所述烷氧基硅烷衍生物含有氟原子数为5~17的氟烷基。

9. 根据权利要求7或8所述的层叠体，其中，所述空隙层含有相对于所述空隙层的骨架成分为10~50质量%的所述纳米粒子。

10. 权利要求7~9中任一项所述的层叠体的制造方法，该方法包括通过下述涂敷工序和下述干燥工序而形成空隙层：

涂敷含有所述纳米粒子的含凝胶粉碎物液体的涂敷工序；以及

使涂敷后的所述含凝胶粉碎物液体干燥的干燥工序。

11. 根据权利要求10所述的制造方法，其中，

在所述空隙层的形成的同时，在所述空隙层内部形成包含所述纳米粒子的层。

12. 一种光学构件，其包含权利要求7~9中任一项所述的层叠体。

13. 一种光学装置，其包含权利要求12的光学构件。

## 空隙层、层叠体、空隙层的制造方法、光学构件及光学装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及空隙层、层叠体、空隙层的制造方法、光学构件及光学装置。

### 背景技术

[0002] 在光学器件中,例如,利用低折射率的空气层作为全反射层。具体而言,例如,液晶器件中的各光学膜构件(例如,导光板和反射板)夹隔着空气层而层叠。然而,如果各构件间被空气层隔开,则特别是在构件为大型的情况下等,有可能会引起构件的挠曲等问题。另外,由于器件薄型化的趋势,期望各构件的一体化。因此,进行了利用粘合粘接剂将各构件一体化而不在其间夹隔空气层(例如专利文献1)。然而,如果没有发挥全反射作用的空气层,则有可能会导致漏光等光学特性降低。

[0003] 因此,提出了使用低折射率层来代替空气层。例如,在专利文献2中记载了在导光板与反射板之间插入折射率比导光板低的层的结构。作为低折射率层,例如,为了将折射率尽量设为接近空气的低折射率,使用具有空隙的空隙层。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2012-156082号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平10-62626号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 空隙层例如隔着粘合粘接层与其它层层叠而使用。然而,如果将空隙层与粘合粘接层层叠,则构成上述粘合粘接层的粘合剂或粘接剂会浸透到上述空隙层的空隙内部,导致上述空隙被填埋,从而可能会使空隙率降低。而且,上述空隙层的空隙率越高,上述粘合剂或粘接剂越容易浸透。另外,在高温的环境中,由于上述粘合剂或粘接剂的分子运动,上述粘合剂或粘接剂变得容易浸透到上述空隙。

[0010] 为了抑制或防止上述粘合剂或粘接剂对上述空隙的浸透,作为上述粘合剂或粘接剂,尽可能使用弹性模量高(硬)的粘合剂或粘接剂即可。然而,如果上述粘合剂或粘接剂的弹性模量高(硬),则可能会使粘合力或粘接力降低。相反,如果上述粘合剂或粘接剂的弹性模量低(柔软),则容易得到高的粘合力或粘接力,但可能会使上述粘合剂或粘接剂变得容易浸透到上述空隙。

[0011] 为了抑制或防止上述粘合剂或粘接剂对上述空隙的浸透,例如,也考虑了使用除上述粘合剂或粘接剂以外的物质在上述空隙层上形成可抑制上述粘合剂或粘接剂的浸透的层(浸透抑制层)。然而,在该情况下,除上述空隙层的形成工序以外,另外需要上述浸透抑制层的形成工序,因此,会导致制造工序的增加。

[0012] 由于这样的理由,需要粘合剂或粘接剂不易向空隙浸透的空隙层。

[0013] 因此,本发明的目的在于,提供粘合剂或粘接剂不易向空隙浸透的空隙层、层叠

体、空隙层的制造方法、光学构件及光学装置的提供。

[0014] 解决问题的方法

[0015] 为了实现上述目的,本发明的空隙层的特征在于,其包含用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子,且空隙率为35体积%以上。

[0016] 本发明的层叠体是将上述本发明的空隙层和粘合粘接层直接层叠而成的。

[0017] 本发明的空隙层的制造方法是上述本发明的空隙层的制造方法,该方法包含:涂敷含有上述纳米粒子的分散液的涂敷工序;以及使涂敷后的上述分散液干燥的干燥工序。

[0018] 本发明的光学构件包含上述本发明的层叠体。

[0019] 本发明的光学装置包含上述本发明的光学构件。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明,可以提供粘合剂或粘接剂不易向空隙浸透的空隙层、层叠体、空隙层的制造方法、光学构件及光学装置。

## 附图说明

[0022] 图1是示意性地示出本发明中在树脂膜10上形成本发明的层叠体的方法的一例的工序剖面图,所述本发明的层叠体是空隙层21、中间层22及粘合粘接层30层叠而成的。

[0023] 图2是示意性地示出卷状的层叠膜(层叠膜卷)的制造方法中的工序的一部分和其中使用的装置的一例的图。

[0024] 图3是示意性地示出层叠膜卷的制造方法中的工序的一部分和其中使用的装置的另一例的图。

[0025] 图4是实施例1制造的层叠体的剖面照片。

[0026] 图5是比较例1制造的层叠体的剖面照片。

[0027] 图6是比较例2制造的层叠体的剖面照片。

[0028] 符号说明

[0029] 10 基材

[0030] 20 空隙层

[0031] 20' 涂敷膜(干燥后)

[0032] 20" 溶胶粒子液

[0033] 21 强度提高了的空隙层

[0034] 22 中间层

[0035] 30 粘合粘接层

[0036] 101 送出辊

[0037] 102 涂敷辊

[0038] 110 烘箱区域

[0039] 111 热风器(加热装置)

[0040] 120 化学处理区域

[0041] 121 灯(光照射装置)或热风器(加热装置)

[0042] 130a 粘合粘接层涂敷区域

[0043] 130 中间体形成区域

- [0044] 131a 粘合粘接层涂敷装置
- [0045] 131 热风器(加热装置)
- [0046] 105 卷取辊
- [0047] 106 辊
- [0048] 201 送出辊
- [0049] 202 贮液部
- [0050] 203 刮刀(doctor knife)
- [0051] 204 微型凹版涂布机
- [0052] 210 烘箱区域
- [0053] 211 加热装置
- [0054] 220 化学处理区域
- [0055] 221 光照射装置或加热装置
- [0056] 230a 粘合粘接层涂敷区域
- [0057] 230 中间体形成区域
- [0058] 231a 粘合粘接层涂敷装置
- [0059] 231 热风器(加热装置)
- [0060] 251 卷取辊

### 具体实施方式

[0061] 接下来,举例对本发明更具体地进行说明。然而,本发明不受以下说明的任何限制。

[0062] 在本发明的空隙层中,例如,上述具有表面取向性的化合物是烷氧基硅烷衍生物,上述烷氧基硅烷衍生物可以含有氟原子数为5~17或5~10的氟烷基。上述氟烷基可以是仅氢的一部分被氟取代了的烷基,但也可以是氢全部被氟取代了的烷基(全氟烷基)。

[0063] 本发明的空隙层例如可以含有相对于上述空隙层的骨架成分为10~50质量%的上述纳米粒子。

[0064] 对于本发明的空隙层的制造方法而言,例如可以在上述空隙层的形成的同时,在上述空隙层内部形成包含上述纳米粒子的层。

[0065] 对于本发明的空隙层而言,粘合剂或粘接剂不易向空隙浸透。因此,不需要其它浸透抑制层的形成,可以使上述本发明的空隙层与粘合粘接层直接层叠。因此,可以避免由上述浸透抑制层的形成工序导致的制造工序的增加。

[0066] 在上述本发明的空隙层中,粘合剂或粘接剂不易向空隙浸透的理由(机理)例如考虑如下。首先,利用具有表面取向性的化合物(例如具有全氟烷基的化合物)的表面取向性(向空气界面的移动性),对用上述化合物进行了表面改性的纳米粒子本身赋予表面取向性。在此,仅通过具有表面取向性的化合物就可以进行空隙层的表面改性,但对于抑制宏观的粘合剂的浸透而言是不充分的。因此,通过纳米粒子填埋空隙层的最表面的空隙而物理性地抑制粘合剂或粘接剂的浸透。然而,未进行表面改性的纳米粒子没有表面取向性,因此,仅通过存在于空隙层中而在空隙层表面进行取向,无法发挥浸透抑制效果。通过具有表面取向性的化合物对上述纳米粒子进行改性,由此,使上述纳米粒子具有对空隙层的表

面取向性。由此,如上所述,上述纳米粒子填埋空隙层的最表面的空隙而物理性地抑制粘合剂或粘接剂的浸透。即,用具有表面取向性的化合物进行了改性的纳米粒子填埋空隙层的最表面的空隙,由此,在上述最表面(表层)形成粘合剂或粘接剂的浸透抑制层。由此,如上所述,不需要形成其它浸透抑制层的工序,可以避免由上述浸透抑制层的形成工序导致的制造工序的增加。然而,这些机理仅为示例,不对本发明构成任何限定。为了制造本发明的空隙层,例如,如后文所述,将用具有表面取向性的化合物进行了改性的纳米粒子添加至空隙层形成用的涂敷液中即可。

[0067] [1. 空隙层、层叠体、光学构件及光学装置]

[0068] 如上所述,本发明的空隙层包含用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子,且空隙率为35体积%以上。另外,如上所述,本发明的层叠体是上述本发明的空隙层与粘合粘接层直接层叠而成的。上述粘合粘接层可以层叠于上述本发明的空隙层的一面,也可以层叠于两面。需要说明的是,在本发明中,上述粘合粘接层“直接层叠”于上述空隙层可以是上述粘合粘接层与上述空隙层直接接触,也可以是上述粘合粘接层隔着由上述空隙层中的纳米粒子(用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子)形成的层(浸透抑制层)被层叠于上述空隙层,还可以是上述粘合粘接层隔着通过将上述空隙层与上述粘合粘接层合为一体而形成的中间层被层叠于上述空隙层。

[0069] 在本发明中,上述本发明的空隙层或上述本发明的层叠体的透光率可以为80%以上。另外,例如上述本发明的空隙层或上述本发明的层叠体的雾度可以为3%以下。上述透光率例如可以为82%以上、84%以上、86%以上、或88%以上,其上限没有特殊限定,理想的是100%,例如可以为95%以下、92%以下、91%以下、或90%以下。上述本发明的空隙层或上述本发明的层叠体的雾度的测定可通过例如与后面叙述的雾度的测定方法同样的方法进行。另外,上述透光率是波长550nm的光的透射率,例如可以通过以下的测定方法来测定。

[0070] (透光率的测定方法)

[0071] 使用分光光度计U-4100(株式会社日立制作所的商品名),将上述层叠体作为测定对象的样品。然后,测定将空气的全光线透射率设为100%时的上述样品的全光线透射率(透光率)。对于上述全光线透射率(透光率)的值而言,以波长550nm下的测定值作为该值。

[0072] 对于本发明的层叠体而言,例如,上述粘合粘接层的粘合力或粘接力例如可以为0.7N/25mm以上、0.8N/25mm以上、1.0N/25mm以上、或1.5N/25mm以上,可以为50N/25mm以下、30N/25mm以下、10N/25mm以下、5N/25mm以下、或3N/25mm以下。从将该层叠体与其它层贴合时的操作时的剥离风险的观点出发,优选上述粘合粘接层的粘合力或粘接力不过低。另外,从重新贴合时的再操作的观点出发,优选上述粘合粘接层的粘合力或粘接力不过高。上述粘合粘接层的粘合力或粘接力例如可以如下所述地测定。

[0073] (粘合力或粘接力的测定方法)

[0074] 由本发明的层叠膜(在树脂膜基材上形成有本发明的层叠体的层叠膜)进行取样,得到50mm×140mm的长条状的样品,用双面胶带将上述样品固定于不锈钢板。在PET膜(T100:三菱树脂膜株式会社制造)上贴合丙烯酸类粘合层(厚度20μm),将切割成25mm×100mm的粘合带片贴合于上述本发明的层叠膜中与树脂膜的相反侧,进行与上述PET膜的层压。接下来,将上述样品以卡盘间距离为100mm的方式夹持于Autograph拉伸试验机(株式会社岛津制作所制造:AG-Xplus)后,以0.3m/min的拉伸速度进行拉伸试验。将进行50mm剥离

试验的平均试验力作为粘合剥离强度、即粘合力。另外，粘接力也通过相同的测定方法来测定。在本发明中，“粘合力”与“粘接力”没有明确区别。

[0075] 本发明的层叠体例如可以形成于膜等基材上。上述膜例如可以是树脂膜。需要说明的是，通常有时将厚度比较小的材料称作“膜”，将厚度比较大的材料称作“片”而进行区分，但在本发明中，不对“膜”和“片”特别进行区分。

[0076] 上述基材没有特殊限制，可优选使用例如热塑性树脂制的基材、玻璃制的基材、以硅为代表的无机基板、由热固性树脂等成形而成的塑料、半导体等元件、以碳纳米管为代表的碳纤维类材料等，但不限定于这些。上述基材的形态可列举例如膜、板等。上述热塑性树脂可列举例如：聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯酸、乙酸丙酸纤维素(CAP)、环烯烃聚合物(COP)、三乙酸纤维素(TAC)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。

[0077] 本发明的光学构件没有特殊限定，例如，可以是包含上述本发明的层叠体的光学膜。

[0078] 本发明的光学装置(光学器件)没有特殊限定，例如，可以是图像显示装置，也可以是照明装置。作为图像显示装置，可列举例如：液晶显示器、有机EL(电致发光、Electro Luminescence)显示器、微型LED(发光二极管、Light Emitting Diode)显示器等。作为照明装置，可列举例如有机EL照明等。

[0079] [2.空隙层]

[0080] 以下，举例对本发明的层叠体中的上述空隙层(以下有时称为“本发明的空隙层”)进行说明。然而，本发明的空隙层不限定于此。

[0081] 对于本发明的空隙层而言，例如空隙率可以为35体积%以上，且峰值细孔径可以为50nm以下。然而，这仅是示例，本发明的空隙层并不限定于此。

[0082] 上述空隙率可以为例如35体积%以上、38体积%以上、或40体积%以上，可以为90体积%以下、80体积%以下、或75体积%以下。上述本发明的空隙层可以是例如空隙率为60体积%以上的高空隙层。

[0083] 上述空隙率例如可通过下述的测定方法来测定。

[0084] (空隙率的测定方法)

[0085] 如果作为空隙率的测定对象的层为单层、且仅包含空隙，则层的构成物质与空气的比例(体积比)可通过常规方法(例如测定重量及体积计算出密度)算出，由此，可算出空隙率(体积%)。另外，折射率与空隙率存在相关关系，因此，例如，可以由层形式的折射率值计算出空隙率。具体而言，例如，根据通过椭率计测定的折射率值、并利用Lorentz-Lorenz's式计算出空隙率。

[0086] 本发明的空隙层例如如后文所述那样通过凝胶粉碎物(微孔粒子)的化学键合而制造。该情况下，为了方便，空隙层的空隙可分成下述(1)～(3)这3种。

[0087] (1) 原料凝胶本身(粒子内)所具有的空隙

[0088] (2) 凝胶粉碎物单元所具有的空隙

[0089] (3) 由于凝胶粉碎物的堆积产生的粉碎物间的空隙

[0090] 上述(2)的空隙与凝胶粉碎物(微孔粒子)的尺寸、大小等无关，其是将通过对上述凝胶进行粉碎而生成的各粒子组视为一个块(块体)时，可在各块体内形成的区别于上述(1)的粉碎时所形成的空隙。另外，上述(3)的空隙是在粉碎(例如无介质粉碎等)中，因凝胶

粉碎物(微孔粒子)的尺寸、大小等不均等而产生的空隙。本发明的空隙层通过具有例如上述(1)~(3)的空隙,具有适当的空隙率及峰值细孔径。

[0091] 另外,上述峰值细孔径可以为例如5nm以上、10nm以上、或20nm以上,可以为50nm以下、40nm以下、或30nm以下。在空隙层中,在空隙率高的状态下,峰值细孔径过大时,光散射而变得不透明。另外,在本发明中,空隙层的峰值细孔径的下限值没有特殊限定,但峰值细孔径过小时,难以提高空隙率,因此,优选峰值细孔径不过小。在本发明中,峰值细孔径可通过例如下述的方法来测定。

[0092] (峰值细孔径的测定方法)

[0093] 使用细孔分布/比表面积测定装置(BELLSORP MINI/MICRO TRACK BELL公司的商品名),根据利用氮气吸附计算出的BJH曲线及BET曲线、等温吸附线的结果计算出峰值细孔径。

[0094] 另外,如上所述,本发明的空隙层包含用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子。关于上述纳米粒子在后文进行详细叙述。本发明的空隙层可以含有相对于上述空隙层的骨架成分为例如10~50质量%、15~40质量%、或20~30质量%的上述纳米粒子。需要说明的是,在本发明的空隙层中,“骨架成分”是指除空气以外的形成本发明的空隙层的成分中质量最多的成分。在本发明的空隙层为有机硅多孔体的情况下,本发明的空隙层中的“骨架成分”例如为单烷基(三甲氧基)硅烷的缩合产物。

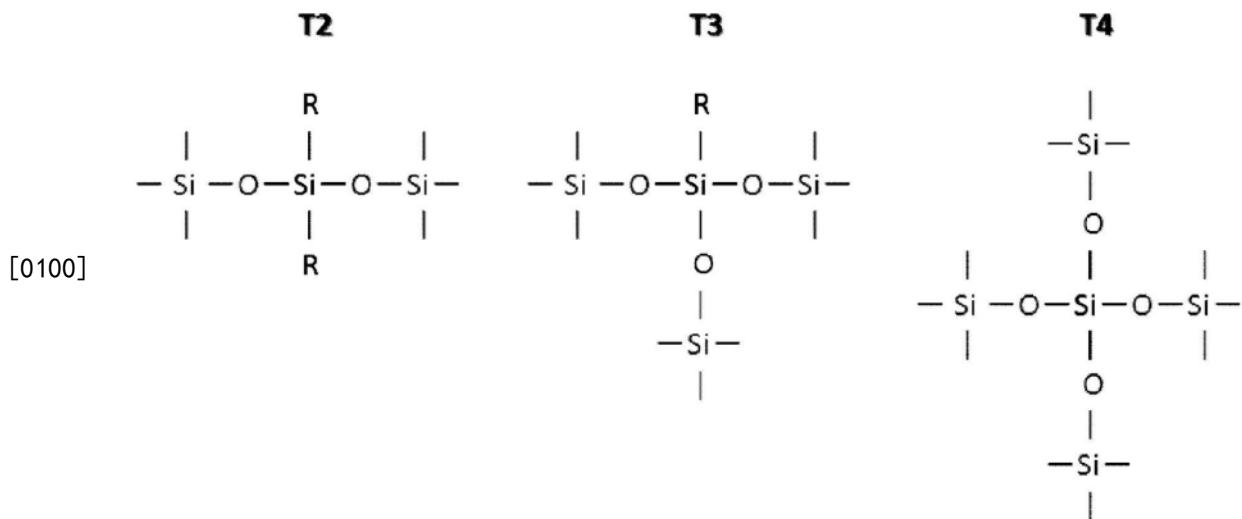
[0095] 另外,本发明的空隙层的厚度没有特殊限定,可以为例如100nm以上、200nm以上、或300nm以上,可以为10000nm以下、5000nm以下、或2000nm以下。

[0096] 本发明的空隙层例如如后面所述那样通过使用多孔体凝胶的粉碎物,上述多孔体凝胶的三维结构被破坏,形成与上述多孔体凝胶不同的新的三维结构。这样一来,本发明的空隙层成为可形成由上述多孔体凝胶形成的层所不能得到的新的孔结构(新的空隙结构)的层,由此,可形成空隙率高的纳米级空隙层。另外,对于本发明的空隙层而言,例如在上述空隙层为有机硅多孔体的情况下,例如,调整硅化合物凝胶的硅氧烷键官能团数,并使上述粉碎物彼此化学结合。另外,形成新的三维结构作为上述空隙层的前体后,在结合工序中化学结合(例如交联),因此,本发明的空隙层在例如上述空隙层为功能性多孔体的情况下为具有空隙的结构,但可保持充分的强度和挠性。因此,根据本发明,可容易且简便地对各种对象物赋予空隙层。

[0097] 本发明的空隙层例如如后面所述那样包含多孔体凝胶的粉碎物,上述粉碎物彼此化学结合。在本发明的空隙层中,上述粉碎物彼此的化学结合(化学键合)的形态没有特殊限制,上述化学键合的具体例可列举例如交联键等。需要说明的是,使上述粉碎物彼此化学性地结合的方法例如如上述的空隙层的制造方法中所详细说明的那样。

[0098] 上述交联键例如为硅氧烷键。硅氧烷键可示例出例如以下所示的T2键、T3键、T4键。在本发明的有机硅多孔体具有硅氧烷键的情况下,例如,可以具有任一种键,也可以具有任意两种键,还可以具有全部三种键。上述硅氧烷键中,T2及T3的比率越多,越富有挠性,可期待凝胶原本的特性,但膜强度变弱。另一方面,上述硅氧烷键中,T4比率多时,容易表现出膜强度,但空隙尺寸变小,挠性变脆。因此,例如,优选根据用途改变T2、T3、T4的比率。

[0099] [化学式1]



[0101] 在本发明的空隙层具有上述硅氧烷键的情况下,例如,将T2相对地表示为“1”时,T2、T3及T4的比例为T2:T3:T4=1:[1~100]:[0~50]、1:[1~80]:[1~40]、1:[5~60]:[1~30]。

[0102] 另外,对于本发明的空隙层而言,优选例如所包含的硅原子进行了硅氧烷键合。作为具体例,上述有机硅多孔体中所含的全部硅原子中,未键合的硅原子(即残留硅烷醇)的比例为例如小于50%、30%以下、15%以下。

[0103] 本发明的空隙层例如具有孔结构。在本发明中,孔的空隙尺寸是指在空隙(空穴)的长轴的直径及短轴的直径中的上述长轴的直径。空穴尺寸例如为5nm~50nm。上述空隙尺寸的下限为例如5nm以上、10nm以上、20nm以上,其上限为例如50nm以下、40nm以下、30nm以下,其范围例如为5nm~50nm、10nm~40nm。对于空隙尺寸而言,根据使用空隙结构的用途确定优选的空隙尺寸,因此,例如,需要根据目的调整成期望的空隙尺寸。空隙尺寸例如可以通过以下的方法来进行评价。

#### [0104] (空隙层的截面SEM观察)

[0105] 在本发明中,空隙层的形态可使用SEM(扫描型电子显微镜)进行观察及解析。具体而言,例如,可以对上述空隙层在冷却下进行FIB加工(加速电压:30kV),通过FIB-SEM(FEI公司制造:商品名Helios NanoLab600、加速电压:1kV)对得到的截面样品以观察倍率100000倍获得截面电子图像。

#### [0106] (空隙尺寸的评价)

[0107] 在本发明中,上述空隙尺寸可以通过BET试验法来定量化。具体而言,将样品(本发明的空隙层)0.1g投入细孔分布/比表面积测定装置(BELLSORP MINI/MICRO TRACK BELL公司的商品名)的毛细管后,在室温下进行24小时的减压干燥,对空隙结构内的气体进行脱气。然后,通过使氮气吸附于上述样品来描绘出BET曲线及BJH曲线、吸附等温线,求出细孔分布,由此,可以评价空隙尺寸。

[0108] 在本发明的空隙层中,表示空隙率的膜密度没有特殊限制,其下限为例如1g/cm<sup>3</sup>以上、5g/cm<sup>3</sup>以上、10g/cm<sup>3</sup>以上、15g/cm<sup>3</sup>以上,其上限为例如50g/cm<sup>3</sup>以下、40g/cm<sup>3</sup>以下、30g/cm<sup>3</sup>以下、2.1g/cm<sup>3</sup>以下,其范围为例如5~50g/cm<sup>3</sup>、10~40g/cm<sup>3</sup>、15~30g/cm<sup>3</sup>、1~2.1g/cm<sup>3</sup>。

[0109] 上述膜密度可以通过例如如下所述的方法来测定。

[0110] (膜密度的评价)

[0111] 在丙烯酸类膜上形成空隙层(本发明的空隙层)后,使用X射线衍射装置(RIGAKU株式会社制造:RINT-2000)测定全反射区域的X射线反射率。进行强度(Intensity)和 $2\theta$ 的拟合后,根据空隙层/基材的全反射临界角计算出空隙率(P%),膜密度可以由下式表示。

[0112] 膜密度(%) = 100(%) - 空隙率(P%)

[0113] 本发明的空隙层可以如前面所述那样具有孔结构(多孔结构),例如,可以是上述孔结构连续的开孔结构体。上述开孔结构体是指,例如在上述空隙层中,孔结构三维地连接,也可以说是上述孔结构的内部空隙连续的状态。在多孔体具有开孔结构的情况下,由此可以提高在块中所占的空隙率,但在使用像中空二氧化硅这样的闭孔粒子的情况下,不能形成开孔结构。与此相对,本发明的空隙层中,由于溶胶粒子(形成溶胶的多孔体凝胶的粉碎物)具有三维的树状结构,因此,在涂敷膜(包含上述多孔体凝胶的粉碎物的溶胶的涂敷膜)中,上述树状粒子沉降/堆积,由此可以容易地形成开孔结构。另外,本发明的空隙层中,优选开孔结构形成具有多个细孔分布的整体结构。上述整体结构是指,例如以存在纳米尺寸的微细的空隙的结构、和相同纳米空隙集合的开孔结构的形式存在的分级结构。在形成上述整体结构的情况下,例如,可以用微细的空隙赋予膜强度,并通过粗大的开孔空隙赋予高空隙率,从而同时实现膜强度和高空隙率。为了形成上述整体结构,例如,首先,重要的是在粉碎成上述粉碎物的前阶段的上述多孔体凝胶中控制生成的空隙结构的细孔分布。另外,例如,将上述多孔体凝胶粉碎时,可以通过将上述粉碎物的粒度分布控制为期望的尺寸而形成上述整体结构。

[0114] 在本发明的空隙层中,表示透明性的雾度没有特殊限制,其下限为例如0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上,其上限为例如10%以下、5%以下、3%以下,其范围为例如0.1~10%、0.2~5%、0.3~3%。

[0115] 上述雾度可以通过例如如下所述的方法来测定。

[0116] (雾度的评价)

[0117] 将空隙层(本发明的空隙层)切割成50mm×50mm的尺寸,设置于雾度计(村上色彩技术研究所株式会社制造:HM-150),测定雾度。关于雾度值,通过下式进行计算。

[0118] 雾度(%) = [扩散透射率(%) / 总透光率(%)] × 100(%)

[0119] 上述折射率是指,通常将真空中的光的波阵面的传递速度与介质内的传播速度之比称作该介质的折射率。本发明的空隙层的折射率没有特殊限制,其上限例如为1.3以下、小于1.3、1.25以下、1.2以下、1.15以下,其下限例如为1.05以上、1.06以上、1.07以上,其范围例如为1.05以上且1.3以下、1.05以上且小于1.3、1.05以上且1.25以下、1.06以上且小于1.2、1.07以上且1.15以下。

[0120] 在本发明中,只要没有特殊说明,上述折射率是指在波长550nm下测定的折射率。另外,折射率的测定方法没有特殊限定,例如,可以通过下述的方法来测定。

[0121] (折射率的评价)

[0122] 在丙烯酸类膜上形成空隙层(本发明的空隙层)后,切割成50mm×50mm的尺寸,通过粘合层将其贴合于玻璃板(厚度:3mm)的表面。用黑色油墨填涂上述玻璃板的背面中央部(直径20mm左右),制备在上述玻璃板的背面不反射的样品。将上述样品设置于椭率计(J.A.Woollam Japan公司制造:VASE),以500nm的波长、入射角50~80度的条件测定折射

率,将其平均值作为折射率。

[0123] 本发明的空隙层的厚度没有特殊限制,其下限为例如0.05μm以上、0.1μm以上,其上限为例如1000μm以下、100μm以下,其范围为例如0.05~1000μm、0.1~100μm。

[0124] 本发明的空隙层的形态没有特殊限制,例如可以为膜状,也可以为块状等。

[0125] 本发明的空隙层的制造方法没有特殊限制,可通过例如后面叙述的制造方法来制造。

[0126] [3.用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子]

[0127] 如上所述,本发明的空隙层包含具有表面取向性的化合物。

[0128] 上述具有表面取向性的化合物可以含有例如氟原子数为5~17或5~10的氟烷基。上述氟烷基可以是仅氢的一部分被氟取代的烷基,也可以是氢全部被氟取代的烷基(全氟烷基)。另外,上述氟烷基可以是例如其结构的一部分含有全氟烷基的氟烷基。作为上述氟烷基中的烷基,没有特别限定,可举出例如:碳原子数为2~10的直链或支化烷基。

[0129] 另外,如上所述,例如,上述具有表面取向性的化合物为烷氧基硅烷衍生物,上述烷氧基硅烷衍生物可以含有氟原子数为5~17或5~10的氟烷基。上述氟烷基可以是仅氢的一部分被氟取代的烷基,也可以是氢全部被氟取代的烷基(全氟烷基)。另外,上述氟烷基可以是例如其结构的一部分含有全氟烷基的氟烷基。作为上述氟烷基中的烷基,没有特别限定,如上所述,可举出例如:碳原子数为2~10的直链或支化烷基。

[0130] 上述烷氧基硅烷衍生物可以为例如单烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、或四烷氧基硅烷的衍生物。更具体而言,可以是将上述烷氧基硅烷的1分子中的烷氧基中的1个以上烷基取代为上述氟烷基的衍生物。作为上述氟烷基中的烷基,例如如上所述。另外,在上述烷氧基硅烷衍生物的分子中,未将烷基取代为氟烷基的烷氧基没有特别限定,可举出例如:碳原子数为1~4的直链或支化烷基,可以是例如甲氧基等。作为上述烷氧基硅烷衍生物,具体而言,可列举例如:三甲氧基(1H,1H,2H,2H-九氟己基)硅烷、三甲氧基(1H,1H,2H,2H-十七氟癸基)硅烷、三乙氧基[5,5,6,6,7,7,7-七氟-4,4-双(三氟甲基)庚基]硅烷等。另外,上述烷氧基硅烷衍生物可以仅使用1种,也可以组合多种使用。

[0131] 另外,作为上述具有表面取向性的化合物的例子,除上述烷氧基硅烷衍生物以外,可列举例如:具有全氟基、并且在一个结构中于末端含有羟基、磺酸钠基等亲水性部位和疏水性部位的表面活性剂等。

[0132] 上述纳米粒子没有特别限定,可以是例如二氧化硅粒子,更具体而言,例如,可以是如后文所述的硅化合物凝胶的粉碎物等。上述纳米粒子的粒径没有特别限定,例如,体积平均粒径可以为1nm以上、2nm以上、3nm以上、或5nm以上,可以为1000nm以下、500nm以下、200nm以下、或50nm以下。需要说明的是,上述体积平均粒径可以通过例如动态光散射法、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)等电子显微镜等测定。

[0133] 通过上述具有表面取向性的化合物对上述纳米粒子进行改性的方法没有特别限定,可适宜使用例如公知的方法等。更具体而言,例如,可以将上述纳米粒子及上述具有表面取向性的化合物在液体中加热而使其反应。上述液体中的介质(分散介质)没有特别限定,可列举例如:水及醇,可以仅使用1种,也可以组合多种使用。作为上述醇,可列举例如:IPA(异丙醇)、IBA(异丁醇)、乙醇、甲醇等,另外,也可以包含MIBK(甲基异丁基酮)、MEK(甲

乙酮)这样的上述醇以外的介质。上述反应的反应温度及反应时间也没有特别限定,可以适宜设定。

[0134] [4. 空隙层及层叠体的制造方法]

[0135] 本发明的空隙层及层叠体的制造方法没有特别限定,例如,可以通过以下说明的制造方法来进行。然而,以下的说明仅为示例,不对本发明构成任何限定。需要说明的是,以下,有时将制造本发明的空隙层的方法称为“本发明的空隙层的制造方法”。

[0136] [4-1. 空隙层的制造方法]

[0137] 以下,举例对本发明的空隙层的制造方法进行说明。然而,本发明的空隙层的制造方法不受以下说明的任何限定。

[0138] 本发明的空隙层例如可以由硅化合物形成。另外,本发明的空隙层可以是例如通过微孔粒子彼此的化学结合而形成的空隙层。例如,上述微孔粒子可以是凝胶的粉碎物。而且,本发明的空隙层除了例如上述通过微孔粒子彼此的化学键合形成的骨架以外,还可以含有上述用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子。

[0139] 在本发明的空隙层的制造方法中,例如,用于将上述多孔体的凝胶粉碎的凝胶粉碎工序可以通过1个阶段进行,也可以分成多个粉碎阶段进行。上述粉碎阶段数没有特殊限制,例如,可以为2个阶段,也可以为3个阶段以上。

[0140] 需要说明的是,在本发明中,“粒子”(例如,上述凝胶的粉碎物的粒子等)的形状没有特殊限定,例如可以为球状,也可以为非球状等。另外,本发明中,上述粉碎物的粒子例如可以为溶胶凝胶念珠状粒子、纳米粒子(中空纳米二氧化硅/纳米空心球粒子)、纳米纤维等。

[0141] 在本发明中,例如,上述凝胶优选为多孔质凝胶,上述凝胶的粉碎物优选为多孔质,但并不限于此。

[0142] 在本发明中,上述凝胶粉碎物例如可以由具有粒子状、纤维状、平板状中的至少一种形状的结构形成。上述粒子状及平板状的构成单元例如可以由无机物构成。另外,上述粒子状构成单元的构成元素可以包括例如选自Si、Mg、Al、Ti、Zn及Zr中的至少一种元素。形成粒子状的结构体(结构单元)可以为实心粒子,也可以为中空粒子,具体而言,可列举:有机硅粒子、具有微孔的有机硅粒子、二氧化硅中空纳米粒子、二氧化硅中空纳米空心球等。上述纤维状的构成单元例如是直径为纳米尺寸的纳米纤维,具体而言,可列举纤维素纳米纤维、氧化铝纳米纤维等。平板状的构成单元可列举例如纳米粘土,具体而言,可列举纳米尺寸的膨润土(例如Kunipia F[商品名])等。上述纤维状的构成单元没有特殊限定,例如,可以是选自碳纳米纤维、纤维素纳米纤维、氧化铝纳米纤维、甲壳质纳米纤维、壳聚糖纳米纤维、聚合物纳米纤维、玻璃纳米纤维及二氧化硅纳米纤维中的至少一种纤维状物质。

[0143] 在本发明的空隙层的制造方法中,上述凝胶粉碎工序(例如为上述多个粉碎阶段,例如为上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段)例如可以在上述“其它溶剂”中进行。需要说明的是,对于上述“其它溶剂”的详细情况在后文进行叙述。

[0144] 需要说明的是,在本发明中,“溶剂”(例如,凝胶制造用溶剂、空隙层制造用溶剂、置换用溶剂等)可以不溶解凝胶或其粉碎物等,例如,可以将上述凝胶或其粉碎物等分散于上述溶剂中、或使其沉淀。

[0145] 上述第1粉碎阶段后的上述凝胶的体积平均粒径可以为例如0.5~100μm、1~100μ

m、1~50μm、2~20μm、或3~10μm。上述第2粉碎阶段后的上述凝胶的体积平均粒径可以为例如10~1000nm、100~500nm、或200~300nm。上述体积平均粒径表示包含上述凝胶的液体(含凝胶的液体)中的上述粉碎物的粒度偏差。上述体积平均粒径可以通过例如动态光散射法、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)等电子显微镜等测定。

[0146] 本发明的空隙层的制造方法包括例如使块状的多孔体在溶剂中凝胶化而制成上述凝胶的凝胶化工序。该情况下,例如在上述多个阶段的粉碎阶段中的最初的粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段)中使用通过上述凝胶化工序凝胶化后的上述凝胶。

[0147] 本发明的空隙层的制造方法包括例如使凝胶化后的上述凝胶在溶剂中熟化的熟化工序。该情况下,例如在上述多个阶段的粉碎阶段中最初的粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段)中,使用上述熟化工序后的上述凝胶。

[0148] 本发明的空隙层的制造方法中,例如在上述凝胶化工序后进行将上述溶剂置换成其它溶剂的上述溶剂置换工序。该情况下,例如可以在上述多个阶段的粉碎阶段中最初的粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段)中使用上述其它溶剂中的上述凝胶。

[0149] 本发明的空隙层的制造方法的上述多个阶段的粉碎阶段的至少一个阶段(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段中的至少一个阶段)中,例如边测定上述液体的剪切粘度边控制上述多孔体的粉碎。

[0150] 本发明的空隙层的制造方法的上述多个阶段的粉碎阶段的至少一个阶段(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段中的至少一个阶段)通过例如高压无介质粉碎来进行。

[0151] 在本发明的空隙层的制造方法中,上述凝胶是例如至少包含3官能以下的饱和键官能团的硅化合物的凝胶。

[0152] 需要说明的是,以下,在本发明的空隙层的制造方法中,有时将通过包括上述凝胶粉碎工序的工序得到的含凝胶粉碎物液体称作“本发明的含凝胶粉碎物液体”。

[0153] 根据本发明的含凝胶粉碎物液体,例如,可以通过形成上述涂敷膜,并使上述涂敷膜中的上述粉碎物彼此进行化学结合来形成作为功能性多孔体的上述本发明的空隙层。根据本发明的含凝胶粉碎物液体,例如,可以对各种对象物赋予上述本发明的空隙层。因此、本发明的含凝胶粉碎物液体及其制造方法例如在上述本发明的空隙层的制造中是有用的。

[0154] 本发明的含凝胶粉碎物液体例如由于具有非常优异的均匀性,因此,例如在将上述本发明的空隙层适用于光学构件等用途的情况下,可以使其外观良好。

[0155] 本发明的含凝胶粉碎物液体例如可以是用于通过将上述含凝胶粉碎物液体涂敷(涂布)于基板上、进一步进行干燥而得到具有高的空隙率的层(空隙层)的含凝胶粉碎物液体。另外,本发明的含凝胶粉碎物液体例如可以是用于得到高空隙率多孔体(厚度大、或块状的块状物)的含凝胶粉碎物液体。上述块状物例如可通过使用上述含凝胶粉碎物液体进行块状制膜而得到。

[0156] 例如,通过包括制造上述本发明的含凝胶粉碎物液体的工序、在上述含凝胶粉碎物液体中添加用上述具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子的工序、将上述混合液体涂敷于基板上而形成涂敷膜的工序、以及使上述涂敷膜干燥的工序的制造方法,可以制造具有高的空隙率的上述本发明的空隙层。

[0157] 另外,例如可以通过下述制造方法例如如后面叙述的图2及3所示那样来制造卷状的层叠膜(层叠膜卷),所述制造方法包括:制造上述本发明的含凝胶粉碎物液体的工序、将卷状的上述树脂膜送出的工序、在送出的上述树脂膜涂敷上述含凝胶粉碎物液体而形成涂敷膜的工序、使上述涂敷膜干燥的工序、以及在上述干燥工序后卷绕在上述树脂膜上形成有上述本发明的空隙层的层叠膜的工序。

[0158] [4-2. 含凝胶粉碎物液体及其制造方法]

[0159] 本发明的含凝胶粉碎物液体包含例如通过上述凝胶粉碎工序(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段)粉碎而得到的凝胶的粉碎物和上述其它溶剂。

[0160] 本发明的空隙层的制造方法例如如上所述,可以包括多个阶段的用于将上述凝胶(例如多孔体凝胶)粉碎的凝胶粉碎工序,例如,可以包括上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段。以下,主要对本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法包括上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段的情况举例说明。以下,主要对上述凝胶为多孔体(多孔体凝胶)的情况进行说明。然而,本发明并不限定于此,除了上述凝胶为多孔体的情况以外,也可以类推适用上述凝胶为多孔体(多孔体凝胶)的情况的说明。另外,以下,有时将本发明的空隙层的制造方法中的上述多个粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段)一起称为“凝胶粉碎工序”。

[0161] 本发明的含凝胶粉碎物液体例如如后面所叙述,可以用于例如发挥与空气层同样的功能(例如,低折射性)的功能性多孔体的制造。上述功能性多孔体例如可以为本发明的空隙层。具体而言,通过本发明的制造方法得到的含凝胶粉碎物液体包含上述多孔体凝胶的粉碎物,上述粉碎物中,未粉碎的上述多孔体凝胶的三维结构被破坏,可以形成与上述未粉碎的多孔体凝胶不同的新的三维结构。因此,例如,使用上述含凝胶粉碎物液体形成的涂敷膜(功能性多孔体的前体)成为形成了新的孔结构(新的空隙结构)的层,所述新的孔结构(新的空隙结构)是使用上述未粉碎的多孔体凝胶形成的层不能得到的。由此,上述层可以发挥与空气层同样的功能(例如,同样的低折射性)。另外,对于本发明的含凝胶粉碎物液体而言,例如,由于上述粉碎物含有残留硅烷醇基,可以在以上述涂敷膜(功能性多孔体的前体)的形式形成新的三维结构后使上述粉碎物彼此进行化学结合。由此,形成的功能性多孔体为具有空隙的结构,但可保持充分的强度和挠性。因此,根据本发明,可以容易且简便地对各种对象物赋予功能性多孔体。通过本发明的制造方法得到的含凝胶粉碎物液体例如在可作为空气层的代替品的上述多孔结构的制造中非常有用。另外,在上述空气层的情况下,例如,由于将构件与构件通过在两者之间夹隔着间隔件等而设置间隙并层叠,需要在上述构件间形成空气层。然而,仅通过将使用本发明的含凝胶粉碎物液体形成的上述功能性多孔体配置于目标部位,可发挥与上述空气层同样的功能。因此,如前面所述那样,可以与形成上述空气层相比更容易且简便地对各种对象物赋予与上述空气层同样的功能。

[0162] 本发明的含凝胶粉碎物液体可以是例如上述功能性多孔体的形成用溶液、或者空隙层或低折射率层的形成用溶液。在本发明的含凝胶粉碎物液体中,上述多孔体为其粉碎物。

[0163] 在本发明的含凝胶粉碎物液体中,粉碎物(多孔体凝胶的粒子)的体积平均粒径的范围为例如10~1000nm、100~500nm、200~300nm。上述体积平均粒径表示本发明的含凝胶粉碎物液体中上述粉碎物的粒度偏差。上述体积平均粒径如上所述,可以通过例如动态光

散射法、激光衍射法等的粒度分布评价装置、以及扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等电子显微镜等测定。

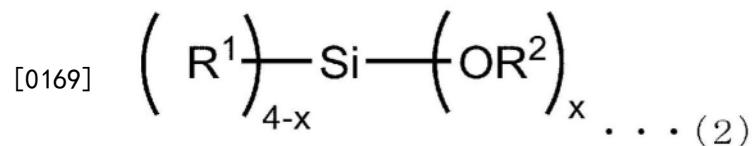
[0164] 另外,在本发明的含凝胶粉碎物液体中,上述粉碎物的凝胶浓度没有特殊限制,例如,粒径10~1000nm的粒子为2.5~4.5重量%、2.7~4.0重量%、或2.8~3.2重量%。

[0165] 在本发明的含凝胶粉碎物液体中,上述凝胶(例如,多孔体凝胶)没有特殊限制,可列举例如硅化合物等。

[0166] 上述硅化合物没有特殊限制,可列举例如至少包含3官能团以下的饱和键官能团的硅化合物。上述“包含3官能团以下的饱和键官能团”是指,硅化合物具有3个以下的官能团,且这些官能团与硅(Si)形成饱和键。

[0167] 上述硅化合物是例如由下述式(2)表示的化合物。

[0168] [化学式2]



[0170] 上述式(2)中,例如,X为2、3或4,

[0171]  $R^1$ 以及 $R^2$ 分别为直链或支化烷基,

[0172]  $R^1$ 以及 $R^2$ 可以相同,也可以不同,

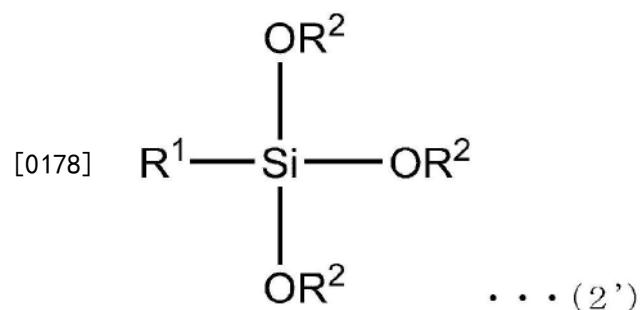
[0173] 在X为2的情况下, $R^1$ 可以相同,也可以不同,

[0174]  $R^2$ 可以相同,也可以不同。

[0175] 上述X及 $R^1$ 例如与后面叙述的式(1)中的X及 $R^1$ 相同。另外,上述 $R^2$ 可以援用例如后面叙述的式(1)中的 $R^1$ 的示例。

[0176] 作为由上述式(2)表示的硅化合物的具体例,可列举例如X为3的下述式(2')所示的化合物。下述式(2')中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别与上述式(2)相同。在 $R^1$ 及 $R^2$ 为甲基的情况下,上述硅化合物是三甲氧基(甲基)硅烷(以下也称为“MTMS”)。

[0177] [化学式3]



[0179] 在本发明的含凝胶粉碎物液体中,作为上述溶剂,可列举例如分散介质等。上述分散介质(以下也称为“涂敷用溶剂”)没有特殊限制,可列举例如后面叙述的凝胶化溶剂及粉碎用溶剂,优选为上述粉碎用溶剂。作为上述涂敷用溶剂,包括沸点为70°C以上且小于180°C、且在20°C下的饱和蒸气压为15kPa以下的有机溶剂。

[0180] 作为上述有机溶剂,可列举例如:四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、异丁醇、异丙醇、异戊醇、1-戊醇(戊醇)、乙醇、乙二醇单乙基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚、乙二醇单甲基醚、二甲苯、甲酚、氯苯、乙酸异丁酯、乙酸异丙酯、

乙酸异戊酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸正丙酯、乙酸正戊酯、环己醇、环己酮、1,4-二恶烷、N,N-二甲基甲酰胺、苯乙烯、四氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、甲苯、1-丁醇、2-丁醇、甲基异丁基酮、甲乙酮、甲基环己醇、甲基环己酮、甲基正丁基酮、异戊醇等。另外，上述分散介质中，可以适量含有降低表面张力的全氟类表面活性剂、硅类表面活性剂等。

[0181] 本发明的含凝胶粉碎物液体可列举例如分散于上述分散介质中的溶胶状的上述粉碎物、即溶胶粒子液等。本发明的含凝胶粉碎物液体可以在例如基材上涂敷/干燥后，利用后面叙述的结合工序进行化学交联，从而使具有一定水平以上的膜强度的空隙层连续成膜。需要说明的是，本发明中的“溶胶”是指，通过将凝胶的三维结构粉碎，使粉碎物（也就是说，保持空隙结构的一部分的纳米三维结构的多孔体溶胶的粒子）在溶剂中分散而显示出流动性的状态。

[0182] 本发明的含凝胶粉碎物液体可以含有例如用于使上述凝胶的粉碎物彼此进行化学结合的催化剂。上述催化剂的含有率没有特殊限定，例如相对于上述凝胶的粉碎物的重量为0.01～20重量%、0.05～10重量%、或0.1～5重量%。

[0183] 另外，本发明的含凝胶粉碎物液体例如可以进一步含有用于使上述凝胶的粉碎物彼此间接结合的交联辅助剂。上述交联辅助剂的含有率没有特殊限定，例如相对于上述凝胶的粉碎物的重量为0.01～20重量%、0.05～15重量%、或0.1～10重量%。

[0184] 需要说明的是，对于本发明的含凝胶粉碎物液体而言，上述凝胶的结构单元单体的官能团中对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例可以为例如30mol%以下、25mol%以下、20mol%以下、15mol%以下，且可以为例如1mol%以上、2mol%以上、3mol%以上、4mol%以上。上述对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例例如可以如下所述地测定。

[0185] （对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例的测定方法）

[0186] 使凝胶干燥后，测定固体NMR(Si-NMR)，根据NMR的峰比计算出对交联结构没有贡献的残存硅烷醇基（对凝胶内交联结构没有贡献的官能团）的比例。另外，在上述官能团为硅烷醇基以外的情况下，也可以按照上述方法，根据NMR的峰比计算出对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例。

[0187] 以下，举例对本发明含凝胶粉碎物液体的制造方法进行说明。只要没有特殊记载，本发明的含凝胶粉碎物液体可以援用以下的说明。

[0188] 在本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法中，混合工序是将上述多孔体凝胶的粒子（粉碎物）和上述溶剂混合的工序，可以有或者也可以没有该工序。作为上述混合工序的具体例，可列举例如将由至少包含3官能以下的饱和键官能团的硅化合物得到的凝胶状的硅化合物（硅化合物凝胶）的粉碎物和分散介质混合的工序。在本发明中，上述多孔体凝胶的粉碎物可以通过后面叙述的凝胶粉碎工序、由上述多孔体凝胶得到。另外，上述多孔体凝胶的粉碎物可以由例如实施了后面叙述的熟化工序的熟化处理后的上述多孔体凝胶得到。

[0189] 在本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法中，凝胶化工序是例如使块状的多孔体在溶剂中凝胶化而制成上述多孔体凝胶的工序，作为上述凝胶化工序的具体例，例如是使上述至少包含3官能以下的饱和键官能团的硅化合物在溶剂中凝胶化而生成硅化合物凝胶的工序。

[0190] 以下，以上述多孔体为硅化合物的情况为例对上述凝胶化工序进行说明。

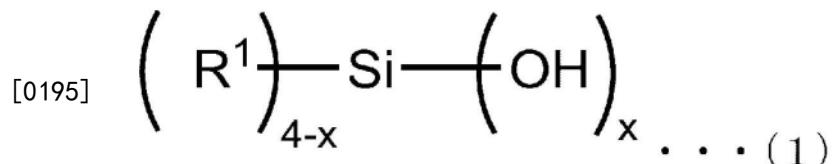
[0191] 上述凝胶化工序为例如使单体的上述硅化合物在脱水缩合催化剂的存在下通过

脱水缩合反应而凝胶化的工序,由此得到硅化合物凝胶。上述硅化合物凝胶例如具有残留硅烷醇基,上述残留硅烷醇基优选根据后面叙述的上述硅化合物凝胶的粉碎物彼此的化学结合适当调整。

[0192] 在上述凝胶化工序中,上述硅化合物没有特殊限制,通过脱水缩合反应凝胶化即可。通过上述脱水缩合反应,例如,上述硅化合物间结合。上述硅化合物间的结合例如为氢键或分子间力结合。

[0193] 上述硅化合物可列举例如由下述式(1)表示的硅化合物。上述式(1)的硅化合物由于具有羟基,因此,上述式(1)的硅化合物间可以通过例如各自的羟基形成氢键或分子间力结合。

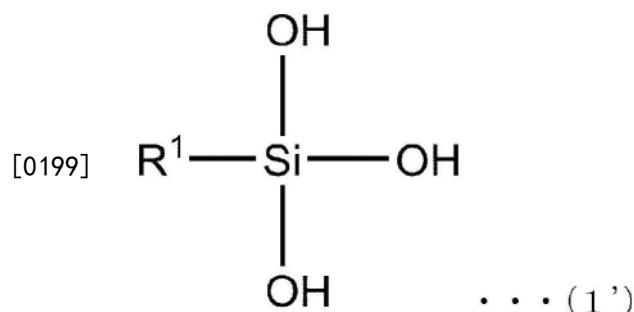
[0194] [化学式4]



[0196] 在上述式(1)中,例如,X为2、3或4,R<sup>1</sup>为直链或支化烷基。上述R<sup>1</sup>的碳原子数例如为1~6、1~4、1~2。上述直链烷基可列举例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等,上述支化烷基可列举例如异丙基、异丁基等。上述X为例如3或4。

[0197] 作为由上述式(1)表示的硅化合物的具体例,可列举例如,X为3的由下述式(1')表示的化合物。下述式(1')中,R<sup>1</sup>与上述式(1)同样,例如为甲基。在R<sup>1</sup>为甲基的情况下,上述硅化合物为三(羟基)甲基硅烷。在上述X为3的情况下,上述硅化合物例如为具有3个官能团的3官能硅烷。

[0198] [化学式5]



[0200] 另外,作为由上述式(1)表示的硅化合物的具体例,可列举例如X为4的化合物。该情况下,上述硅化合物例如为具有4个官能团的4官能硅烷。

[0201] 上述硅化合物例如可以是通过水解形成上述式(1)的硅化合物的前体。作为上述前体,例如,只要可以通过水解生成上述硅化合物即可,作为具体例,可列举由上述式(2)表示的化合物。

[0202] 在上述硅化合物为由上述式(2)表示的前体的情况下,本发明的制造方法例如在上述凝胶化工序之前可以包括使上述前体水解的工序。

[0203] 上述水解的方法没有特殊限制,例如,可以通过催化剂存在下的化学反应进行。作为上述催化剂,可列举例如草酸、乙酸等酸等。上述水解反应可以通过下述方法进行:例如,将草酸的水溶液在室温环境下缓慢地滴加在上述硅化合物前体的二甲基亚砜溶液中并使

其混合,然后在该状态下搅拌30分钟左右。使上述硅化合物前体水解时,例如,通过使上述硅化合物前体的烷氧基完全水解,以更良好的效率表现出之后的凝胶化/熟化/空隙结构形成后的加热/固定化。

[0204] 本发明中,上述硅化合物可示例出例如三甲氧基(甲基)硅烷的水解物。

[0205] 上述单体的硅化合物没有特殊限制,例如可以根据要制造的功能性多孔体的用途适当选择。在上述功能性多孔体的制造中,例如,在重视低折射率性质的情况下,从低折射率优异方面出发,上述硅化合物优选为上述3官能硅烷,另外,在重视强度(例如,耐擦伤性)的情况下,从耐擦伤性优异方面出发,优选为上述4官能硅烷。另外,成为上述硅化合物凝胶的原料的上述硅化合物例如可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。作为具体例,例如,作为上述硅化合物,可以仅含有上述3官能硅烷,可以仅含有上述4官能硅烷,也可以含有上述3官能硅烷和上述4官能硅烷这两者,还可以进一步含有其它硅化合物。在使用两种以上的硅化合物作为上述硅化合物的情况下,其比率没有特殊限制,可以适当设定。

[0206] 上述硅化合物等多孔体的凝胶化可以通过例如上述多孔体间的脱水缩合反应进行。上述脱水缩合反应例如优选在催化剂存在下进行,作为上述催化剂,可列举例如:盐酸、草酸、硫酸等酸催化剂、以及氨、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等碱催化剂等脱水缩合催化剂。上述脱水缩合催化剂可以是酸催化剂,也可以是碱催化剂,优选为碱催化剂。在上述脱水缩合反应中,上述催化剂相对于上述多孔体的添加量没有特殊限制,相对于上述多孔体1摩尔,催化剂为例如0.01~10摩尔、0.05~7摩尔、0.1~5摩尔。

[0207] 上述硅化合物等多孔体的凝胶化例如优选在溶剂中进行。上述溶剂中的上述多孔体的比例没有特殊限制。上述溶剂可列举例如:二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、乙腈(MeCN)、乙二醇乙基醚(EGEE)等。上述溶剂例如可以为1种,也可以组合使用2种以上。以下,将上述凝胶化中使用的溶剂也称作“凝胶化用溶剂”。

[0208] 上述凝胶化的条件没有特殊限制。对包含上述多孔体的上述溶剂的处理温度例如为20~30℃、22~28℃、24~26℃,处理时间例如为1~60分钟、5~40分钟、10~30分钟。在进行上述脱水缩合反应的情况下,其处理条件没有特殊限制,可援用上述示例。通过进行上述凝胶化,在上述多孔体为硅化合物的情况下,例如,硅氧烷键生长,形成上述硅化合物的一次粒子,进而反应进行,由此,上述一次粒子彼此连接成念珠状,生成三维结构的凝胶。

[0209] 在上述凝胶化工序中得到的上述多孔体的凝胶形态没有特殊限制。“凝胶”通常是指,溶质具有失去用于相互作用的独立的运动性而集合的结构、且为固化的状态。另外,在凝胶中,通常,湿凝胶是指包含分散介质,且在分散介质中溶质采取同样的结构的凝胶,干凝胶是指,溶剂被除去,溶质采取具有空隙的网眼结构的凝胶。本发明中,上述硅化合物凝胶优选使用例如湿凝胶。在上述多孔体凝胶为硅化合物凝胶的情况下,上述硅化合物凝胶的残量硅烷醇基没有特殊限制,例如,可同样地示例出后面叙述的范围。

[0210] 通过上述凝胶化得到的上述多孔体凝胶例如可以直接供于上述溶剂置换工序及上述第1粉碎阶段,也可以在上述第1粉碎阶段之前,在上述熟化工序中实施熟化处理。上述熟化工序将凝胶化后的上述多孔体(多孔体凝胶)在溶剂中熟化。在上述熟化工序中,上述熟化处理的条件没有特殊限制,例如,将上述多孔体凝胶在溶剂中以给定温度培养即可。根据上述熟化处理,例如,对于通过凝胶化而得到的具有三维结构的多孔体凝胶,可以使上述

一次粒子进一步生长,由此,可以增大上述粒子本身的尺寸。而且,其结果,可以使上述粒子彼此接触的颈部的接触状态例如从点接触增加至面接触。对于进行了上述这样的熟化处理的多孔体凝胶而言,例如,凝胶本身强度增加,其结果,可以进一步提高进行了粉碎后的上述粉碎物的三维基本结构的强度。由此,在使用上述本发明的含凝胶粉碎物液体形成涂敷膜的情况下,例如,在涂敷后的干燥工序中,也可以抑制上述三维基本结构堆积的空隙结构的细孔尺寸随着在上述干燥工序中产生的上述涂敷膜中的溶剂的挥发而收缩。

[0211] 上述熟化处理的温度的下限为例如30℃以上、35℃以上、40℃以上,其上限为例如80℃以下、75℃以下、或70℃以下,其范围为例如30~80℃、35~75℃、40~70℃。上述给定的时间没有特殊限制,其下限为例如5小时以上、10小时以上、15小时以上,其上限为例如50小时以下、40小时以下、30小时以下,其范围为例如5~50小时、10~40小时、15~30小时。需要说明的是,关于熟化的最佳条件,例如,如上所述,优选设定为能实现上述多孔体凝胶中的上述一次粒子的尺寸的增大、以及上述颈部的接触面积的增大的条件。另外,在上述熟化工序中,上述熟化处理的温度优选考虑例如使用的溶剂的沸点。在上述熟化处理中,例如,熟化温度过高时,上述溶剂过量挥发,由于上述涂敷液的浓缩,可能会发生三维空隙结构的细孔闭合等不良情况。另一方面,在上述熟化处理中,例如,熟化温度过低时,不能充分得到利用上述熟化的效果,量产工艺的经时温度偏差增大,可能会产生品质差的产品。

[0212] 在上述熟化处理中,例如,可使用与上述凝胶化工序相同的溶剂,具体而言,优选对上述凝胶处理后的反应物(即,包含上述多孔体凝胶的上述溶剂)直接实施。在上述多孔体凝胶为上述硅化合物凝胶的情况下,凝胶化后的熟化处理结束后的上述硅化合物凝胶中所含的残留硅烷醇基的摩尔数为例如将凝胶化中使用的原材料(例如,上述硅化合物或其前体)的烷氧基的摩尔数设为100的情况下残留硅烷醇基的比例,其下限为例如50%以上、40%以上、30%以上,其上限为例如1%以下、3%以下、5%以下,其范围为例如1~50%、3~40%、5~30%。出于提高上述硅化合物凝胶的硬度的目的,例如,残留硅烷醇基的摩尔数越低越优选。残留硅烷醇基的摩尔数过高时,例如,例如,上述功能性多孔体形成时,可能不能将空隙结构保持至上述功能性多孔体的前体交联为止。另一方面,残留硅烷醇基的摩尔数过低时,例如,在上述结合工序中,上述功能性多孔体的前体可能无法交联,不能赋予充分的膜强度。需要说明的是,上述为残留硅烷醇基的实例,例如,在使用利用各种反应性官能团对上述硅化合物进行了改性而得到的化合物作为上述硅化合物凝胶的原材料的情况下,对于各个官能团,也可以适用同样的现象。

[0213] 对于通过上述凝胶化得到的上述多孔体凝胶而言,例如,在上述熟化工序中实施了熟化处理后,实施溶剂置换工序,然后,进一步供于上述凝胶粉碎工序。上述溶剂置换工序将上述溶剂置换成其它溶剂。

[0214] 在本发明中,上述凝胶粉碎工序如上所述那样,是将上述多孔体凝胶粉碎的工序。上述粉碎例如可以对上述凝胶化工序后的上述多孔体凝胶实施,也可以进一步对实施了上述熟化处理的上述熟化后的多孔体凝胶实施。

[0215] 另外,如上所述,可以在上述溶剂置换工序之前(例如,上述熟化工序后)进行控制上述凝胶的形状及大小的凝胶形态控制工序。在上述凝胶形态控制工序中控制的上述凝胶的形状及大小没有特殊限定,例如,如上所述。上述凝胶形态控制工序例如可以通过将上述凝胶分割成合适的大小及形状的立体物(三维体)(例如切分)而进行。

[0216] 此外,如上所述,也可以在对上述凝胶实施上述溶剂置换工序后进行上述凝胶粉碎工序。上述溶剂置换工序将上述溶剂置换成其它溶剂。这是因为如果不将上述溶剂置换成上述其它溶剂,则例如在凝胶化工序中使用的催化剂及溶剂在上述熟化工序后也会残存,由此,进一步经时地发生凝胶化,存在影响最终得到的含凝胶粉碎物液体的适用期的担心、对使用上述含凝胶粉碎物液体形成的涂敷膜进行干燥时的干燥效率降低的担心等。需要说明的是,以下,将上述凝胶粉碎工序中的上述其它溶剂也称作“粉碎用溶剂”。

[0217] 上述粉碎用溶剂(其它溶剂)没有特殊限制,可使用例如有机溶剂。上述有机溶剂可列举例如:沸点140℃以下、130℃以下、沸点100℃以下、沸点85℃以下的溶剂。作为具体例,可列举例如:异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇、戊醇、丙二醇单甲基醚(PGME)、甲基溶纤剂、丙酮等。上述粉碎用溶剂例如可以为1种,也可以组合2种以上使用。

[0218] 另外,在上述粉碎用溶剂的极性低等情况下,例如,可以将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段而进行,在上述溶剂置换阶段中使后进行阶段与先进行的阶段相比,上述其它溶剂的亲水性降低。通过如此地进行操作,例如可以提高溶剂置换效率,也可以将上述凝胶中的凝胶制造用溶剂(例如DMSO)的残存量降至极低水平。作为具体例,例如,可以将上述溶剂置换工序分成3个阶段的溶剂置换阶段来进行,在第1溶剂置换阶段中,首先将凝胶中的DMSO置换成水,接下来,在第2溶剂置换阶段中,将凝胶中的上述水置换成IPA,进而第3置换阶段中,将凝胶中的上述IPA置换成异丁醇。

[0219] 上述凝胶化用溶剂与上述粉碎用溶剂的组合没有特殊限制,可列举例如:DMSO与IPA的组合、DMSO与乙醇的组合、DMSO与异丁醇的组合、DMSO与正丁醇的组合等。这样一来,可以通过将上述凝胶化用溶剂置换成上述粉碎用溶剂,例如在后面叙述的涂膜形成时,可以形成更均匀的涂敷膜。

[0220] 上述溶剂置换工序没有特殊限定,例如可以如下所述地进行。即,首先,使通过上述凝胶制造工序制造的凝胶(例如,上述熟化处理后的凝胶)在上述其它溶剂中浸渍或者与其接触,使上述凝胶中的凝胶制造用催化剂、通过缩合反应生成的醇成分、水等在上述其它溶剂中溶解。然后,舍弃使上述凝胶浸渍或者接触的溶剂,使上述凝胶再次在新的溶剂中浸渍或者与其接触。重复上述操作直到上述凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量成为期望的量为止。每1次的浸渍时间为例如0.5小时以上、1小时以上、或1.5小时以上,其上限值没有特殊限定,例如为10小时以下。另外,上述溶剂的浸渍可以通过上述溶剂连续地与凝胶接触来对应。另外,上述浸渍中的温度没有特殊限定,例如可以为20~70℃、25~65℃、或30~60℃。进行加热时,使溶剂置换尽快进行、置换所需的溶剂为少量即可,但也可以在室温中简便地进行溶剂置换。另外,例如,在将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段进行的情况下,可以如上所述地进行上述多个溶剂置换阶段的各个阶段。

[0221] 可以将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段进行,上述其它溶剂的亲水性在之后进行的阶段比在先前进行的阶段低的情况下,上述其它溶剂(置换用溶剂)没有特殊限定。最后进行的上述溶剂置换阶段中,上述其它溶剂(置换用溶剂)优选为空隙层制造用溶剂。作为上述空隙层制造用溶剂,可列举例如沸点140℃以下的溶剂。另外,作为上述空隙层制造用溶剂,可列举例如:醇、醚、酮、酯类溶剂、脂肪族烃类溶剂、芳香族类溶剂等。作为沸点140℃以下的醇的具体例,可列举例如:异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、1-戊醇、2-戊醇等。作为沸点140℃以下的醚的具体例,可列举例如:丙二醇单甲基醚

(PGME)、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等。作为沸点140℃以下的酮的具体例,可列举例如:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮等。作为沸点140℃以下的酯类溶剂的具体例,可列举乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯等。作为沸点140℃以下的脂肪族烃类溶剂的具体例,可列举例如:己烷、环己烷、庚烷、辛烷等。作为沸点140℃以下的芳香族类溶剂的具体例,可列举例如:甲苯、苯、二甲苯、苯甲醚等。涂敷时,从不易侵蚀基材(例如树脂膜)的观点出发,上述空隙层制造用溶剂优选为醇、醚或脂肪族烃类溶剂。另外,上述粉碎用溶剂例如可以为1种,也可以组合使用2种以上。从室温下的低挥发性的方面出发,特别优选异丙醇(IPA)、乙醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、戊醇、丙二醇单甲基醚(PGME)、甲基溶纤剂、庚烷、辛烷。特别是,为了抑制凝胶材质的粒子(例如二氧化硅化合物)的飞散,优选上述空隙层制造用溶剂的饱和蒸气压不过高(挥发性不过高)。作为这样的溶剂,优选例如具有碳原子数3或4以上的脂肪族基的溶剂,更优选具有碳原子数4以上的脂肪族基的溶剂。上述具有碳原子数3或4以上的脂肪族基的溶剂例如可以是醇。作为这样的溶剂,具体而言,优选例如异丙醇(IPA)、异丁醇(IBA)、正丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇,特别优选异丁醇(IBA)。

[0222] 最后进行的上述溶剂置换阶段以外的上述其它溶剂(置换用溶剂)没有特殊限定,可列举例如醇、醚、酮等。作为醇的具体例,可列举例如:异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、戊醇等。作为醚的具体例,可列举例如:丙二醇单甲基醚(PGME)、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等。作为酮的具体例,可列举例如丙酮等。上述其它溶剂(置换用溶剂)也可以置换上述凝胶制造用溶剂或之前的阶段中的上述其它溶剂(置换用溶剂)。另外,最后进行的上述溶剂置换阶段以外的上述其它溶剂(置换用溶剂)优选为最终在凝胶中不残留、或者即使残留、在涂敷时也不易侵蚀基材(例如树脂膜)的溶剂。涂敷时,从不易侵蚀基材(例如树脂膜)的观点出发,最后进行的上述溶剂置换阶段以外的上述其它溶剂(置换用溶剂)优选为醇。这样一来,上述多个溶剂置换阶段的至少一阶段中,上述其它溶剂优选为醇。

[0223] 最初进行的上述溶剂置换阶段中,上述其它溶剂可以为例如水或以任意比例含有水的混合溶剂。如果是水或含有水的混合溶剂,则与亲水性高的凝胶制造用溶剂(例如DMSO)的相容性高,因此,容易置换上述凝胶制造用溶剂,另外,从成本方面出发也优选。

[0224] 上述多个溶剂置换阶段可包括:上述其它溶剂为水的阶段;之后进行的上述其它溶剂为具有碳原子数3以下的脂肪族基团的溶剂的阶段;以及之后进行的上述其它溶剂为具有碳原子数4以上的脂肪族基团的溶剂的阶段。另外,上述具有碳原子数3以下的脂肪族基团的溶剂、与上述具有碳原子数4以上的脂肪族基团的溶剂中的至少一者可以为醇。具有碳原子数3以下的脂肪族基团的醇没有特殊限定,可列举例如异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丙醇等。具有碳原子数4以上的脂肪族基团的醇没有特殊限定,可列举例如正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、戊醇等。例如,上述具有碳原子数3以下的脂肪族基团的溶剂为异丙醇,上述具有碳原子数4以上的脂肪族基团的溶剂可以为异丁醇。

[0225] 本发明人等发现,例如,为了在200℃以下的比较温和的条件下形成具有膜强度的空隙层,着眼于上述凝胶制造用溶剂的残存量是非常重要的。该见解在包括上述专利文献及非专利文献在内的现有技术中没有示出,为本发明人等独自发现的见解。

[0226] 如上所述,可以通过降低凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量来制造低折射率的空隙层的理由(机理)尚未明确,但例如可如下所述地进行推测。即,如上所述,凝胶制造用溶

剂优选为用于使凝胶化反应进行的高沸点溶剂(例如DMSO等)。而且,将由上述凝胶制造的溶胶液涂敷干燥而制造空隙层时,对于通常的干燥温度及干燥时间(没有特殊限定,例如在100℃下1分钟等),难以将上述高沸点溶剂完全除去。这是因为干燥温度过高、或干燥时间过长时,存在发生基材的劣化等问题的忧虑。而且推测:上述涂敷干燥时残留的上述高沸点溶剂会进入上述凝胶的粉碎物彼此之间,使上述粉碎物彼此滑动,上述粉碎物彼此紧密堆积,空隙率变少,因此难以表现出低折射率。即认为:相反,如果减少上述高沸点溶剂的残存量,则可抑制这样的现象,可表现出低折射率。然而,这仅是推测的机理的一例,并不对本发明做任何限定。

[0227] 需要说明的是,本发明中,“溶剂”(例如,凝胶制造用溶剂、空隙层制造用溶剂、置换用溶剂等)可以不溶解凝胶或其粉碎物等,例如,上述凝胶或其粉碎物等可以在上述溶剂中分散或沉淀。

[0228] 上述凝胶制造用溶剂如上所述,例如,沸点可以为140℃以上。

[0229] 上述凝胶制造用溶剂例如为水溶性溶剂。需要说明的是,在本发明中,“水溶性溶剂”是指能与水以任意比率混合的溶剂。

[0230] 在将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段进行的情况下,其方法没有特殊限定,例如可以如下所述地进行各个溶剂置换阶段。即,首先,使上述凝胶浸渍于上述其它溶剂或与其接触,将上述凝胶中的凝胶制造用催化剂、缩合反应生成的醇成分、水等溶解于上述其它溶剂中。然后,将浸渍上述凝胶或与其接触的溶剂丢弃,再次将上述凝胶浸渍于新的溶剂或与其接触。重复该操作直到上述凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量成为期望的量为止。每1次的浸渍时间为例如0.5小时以上、1小时以上、或1.5小时以上,上限值没有特殊限定,为例如10小时以下。另外,上述溶剂的浸渍以与上述溶剂对凝胶的连续接触对应。另外,上述浸渍中的温度没有特殊限定,可以为例如20~70℃、25~65℃、或30~60℃。如果进行加热,则溶剂置换快速进行,取代所需的溶剂量可以较少,但也可以在室温下简便地进行溶剂置换。在该溶剂置换阶段,可以将上述其它溶剂(置换用溶剂)逐渐从亲水性高的溶剂变成亲水性低的(疏水性高的)溶剂,并多次进行。为了除去亲水性高的凝胶制造用溶剂(例如DMSO等),例如,如上所述,最初将水作为置换用溶剂使用的情况简易且效率良好。而且,用水除去DMSO等后,将凝胶中的水用例如异丙醇→异丁醇(涂敷用溶剂)的顺序置换。即,水与异丁醇的相容性低,因此,暂时用置换成异丙醇后,置换成作为涂敷溶剂的异丁醇,由此可以高效地进行溶剂置换。然而,这仅是一例,如上所述,上述其它溶剂(置换用溶剂)没有特殊限定。

[0231] 在本发明中,凝胶的制造方法例如如上所述,在上述溶剂置换阶段,可以将上述其它溶剂(置换用溶剂)逐渐从亲水性高的溶剂变成亲水性低的(疏水性高的)溶剂,并进行多次。这样一来,如上所述,可以使上述凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量非常低。不仅如此,例如,与仅使用涂敷用溶剂以1个阶段进行溶剂置换相比,能够将溶剂的使用量抑制为非常少,也可低成本化。

[0232] 而且,在上述溶剂置换工序后,进行将上述凝胶在上述粉碎用溶剂中粉碎的凝胶粉碎工序。另外,例如,如上所述,可以根据需要在上述溶剂置换工序后、上述凝胶粉碎工序前进行凝胶浓度测定,然后,可以根据需要进一步进行上述凝胶浓度调整工序。上述溶剂置换工序后、上述凝胶粉碎工序前的凝胶浓度测定例如可以如下所述地进行。即,首先,在上

述溶剂置换工序后,将凝胶从上述其它溶剂(粉碎用溶剂)中取出;将该凝胶例如通过上述凝胶形态控制工序控制为合适的形状及大小(例如,块状)的块;接下来,将附着于上述凝胶块周围的溶剂除去后,通过重量干燥法测定固体成分在一块凝胶块中所占的浓度。此时,为了获得测定值的再现性,利用随机取出的多个(例如6个)块进行测定,计算其值与平均值的偏差。上述浓度调整工序中,例如可以通过进一步添加上述其它溶剂(粉碎用溶剂)来降低上述含凝胶的液体的凝胶浓度。另外,上述浓度调整工序也可以相反地通过使上述其它溶剂(粉碎用溶剂)蒸发来使上述含凝胶的液体的凝胶浓度上升。

[0233] 在本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法中,如上所述,可以将上述凝胶粉碎工序以1个阶段进行,但优选分成多个粉碎阶段进行。具体而言,例如,可以进行上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段。另外,上述凝胶粉碎工序除上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段以外,可以进一步实施凝胶粉碎工序。即,在本发明的制造方法中,上述凝胶粉碎工序不限定于仅2个阶段的粉碎阶段,也可以包括3个阶段以上的粉碎阶段。

[0234] 这样一来,可以制造包含上述微孔粒子(凝胶状化合物的粉碎物)的液体(例如悬浮液)。此外,可以通过在制作包含上述微孔粒子的液体后、或者在制作工序中,添加使上述微孔粒子彼此化学结合的催化剂,从而制作包含上述微孔粒子及上述催化剂的含有液。上述催化剂的添加量没有特殊限定,相对于上述凝胶状硅化合物的粉碎物的重量为例如0.01~20重量%、0.05~10重量%、或0.1~5重量%。上述催化剂例如可以是促进上述微孔粒子彼此的交联结合的催化剂。作为使上述微孔粒子彼此进行化学结合的化学反应,优选利用二氧化硅溶胶部分子中所含的残留硅烷醇基的脱水缩合反应。通过利用上述催化剂促进硅烷醇基的羟基彼此的反应,从而可以在短时间内进行使空隙结构固化的连续成膜。作为上述催化剂,可列举例如,光活性催化剂及热活性催化剂。根据上述光活性催化剂,例如在上述空隙层形成工序中,不通过加热就可以使上述微孔粒子彼此进行化学结合(例如交联结合)。由此,例如由于在上述空隙层形成工序中不易引起上述空隙层整体的收缩,因此可以保持更高的空隙率。另外,可以除上述催化剂以外进一步使用产生催化剂的物质(催化剂产生剂),或者使用产生催化剂的物质(催化剂产生剂)来代替该催化剂。例如,可以除上述光活性催化剂以外进一步使用通过光产生催化剂的物质(光催化剂产生剂),或者使用通过光产生催化剂的物质(光催化剂产生剂)来代替该光活性催化剂,还可以除上述以外进一步使用通过热产生催化剂的物质(热催化剂产生剂),或者使用通过热产生催化剂的物质(热催化剂产生剂)来代替热活性催化剂。作为上述光催化剂产生剂,没有特殊限定,可列举例如:光致产碱剂(通过光照射产生碱性催化剂的物质)、光致产酸剂(通过光照射产生酸性催化剂的物质)等,优选光致产碱剂。作为上述光致产碱剂,可列举例如:9-蒽甲基N,N-二乙基氨基甲酸酯(9-anthrylmethyl N,N-diethylcarbamate、商品名WPBG-018)、(E)-1-[3-(2-羟基苯基)-2-丙烯酰基]哌啶((E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine、商品名WPBG-027)、1-(蒽醌-2-基)咪唑甲酸乙酯(1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate、商品名WPBG-140)、4-甲基丙烯酰氧基哌啶-1-羧酸2-硝基苯基甲酯(商品名WPBG-165)、2-(3-苯甲酰苯基)丙酸1,2-二异丙基-3-(双(二甲基氨基)亚甲基)胍盐(商品名WPBG-266)、正丁基三苯基硼酸1,2-二环己基-4,4,5,5-四甲基二胍盐(商品名WPBG-300)、以及2-(9-氧代呫吨-2-基)丙酸1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(东京化成工业株式会社)、包含4-哌啶甲醇的化合物(商品名HDPD-PB100:Heraeus公司制造)等。需要

说明的是,上述包含“WPBG”的商品名均是和光纯药工业株式会社的商品名。作为上述光致产酸剂,可列举例如:芳香族锍盐(商品名SP-170:ADEKA株式会社)、三芳基锍盐(商品名CPI101A:San-Apro Ltd.)、芳香族碘鎓盐(商品名Irgacure250:汽巴日本株式会社)等。另外,使上述微孔粒子彼此进行化学结合的催化剂不限定于上述光活性催化剂及上述光催化剂产生剂,例如可以是热活性催化剂或热催化剂产生剂。使上述微孔粒子彼此进行化学结合的催化剂可列举例如:氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等碱催化剂、盐酸、乙酸、草酸等酸催化剂等。这些中,优选碱催化剂。使上述微孔粒子彼此进行化学结合的催化剂或催化剂产生剂例如可以在刚要涂敷前添加在包含上述粉碎物(微孔粒子)的溶胶粒子液(例如悬浮液)中而使用,或者可以将上述催化剂或催化剂产生剂混合于溶剂中而成的混合液的形式使用。上述混合液例如可以是直接添加于上述溶胶粒子液中并溶解而得到的涂敷液、将上述催化剂或催化剂产生剂溶解于溶剂中而得到的溶液、或者将上述催化剂或催化剂产生剂分散于溶剂中而得到的分散液。上述溶剂没有特殊限制,可列举例如:水、缓冲液等。

[0235] 另外,例如,进一步制造包含上述微孔粒子的液体后,可以通过在上述包含微孔粒子的液体中添加微量的高沸点溶剂,可以提高利用涂敷形成膜时的膜外观。上述高沸点溶剂量没有特殊限定,相对于包含上述微孔粒子的液体的固体成分量,例如为0.05倍~0.8倍量、0.1倍~0.5倍量,特别地为0.15倍~0.4倍量。作为上述高沸点溶剂,没有特殊限定,可列举例如:二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、乙二醇乙基醚(EGEE)等。特别优选沸点110℃以上的溶剂,不限定于上述具体例。认为上述高沸点溶剂在粒子排列而形成的膜形成时代替流平剂发挥作用。凝胶合成时,也优选使用上述高沸点溶剂。然而,虽然详细情况尚未明确,但将合成时使用的溶剂完全除去后,制作包含上述微孔粒子的液体后重新添加上述高沸点溶剂的情况更容易高效地发挥作用。然而,这些机理为示例,不对本发明构成任何限定。

[0236] 而且,可以在制造的含凝胶粉碎物液体中添加上述用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子,将其用于本发明的空隙层的制造。此时,例如如上所述,以上述纳米粒子相对于上述空隙层的骨架成为例如10~50质量%、15~40质量%、或20~30质量%的比例添加上述纳米粒子即可。

[0237] [4-3. 空隙层、层叠体、及粘合粘接层的制造方法]

[0238] 以下,与构成上述层叠体的本发明的空隙层的制造方法及粘合粘接层的制造方法一起举例对本发明的层叠体的制造方法进行说明。以下,主要对上述本发明的空隙层为由硅化合物形成的有机硅多孔体的情况进行说明。然而,本发明的空隙层不仅限于有机硅多孔体。本发明的空隙层为有机硅多孔体以外的情况下,只要没有特殊说明,也可适用以下的说明。另外,以下,只要没有特别说明,则用于本发明的空隙层的制造的含凝胶粉碎物液体包含有上述用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子。例如如上所述,可以在制造上述含凝胶粉碎物液体之后,将上述用具有表面取向性的化合物进行了表面改性的纳米粒子添加于上述含凝胶粉碎物液体中。

[0239] 本发明的空隙层的制造方法例如包括下述工序:使用上述本发明的含凝胶粉碎物液体,形成上述空隙层的前体的前体形成工序;以及使上述前体中所含的上述含凝胶粉碎物液体的上述粉碎物彼此进行化学结合的结合工序。上述前体例如也可以称为涂敷膜。

[0240] 根据本发明的空隙层的制造方法,可形成例如发挥与空气层同样的功能的多孔结

构。其理由例如可推测如下,但本发明不限定于该推测。以下,举例对本发明的空隙层为有机硅多孔体的情况进行说明。

[0241] 在上述有机硅多孔体的制造方法中使用的上述本发明的含凝胶粉碎物液体由于包含上述硅化合物凝胶的粉碎物,因此,上述凝胶状二氧化硅化合物的三维结构成为分散于三维基本结构中的状态。因此,在上述有机硅多孔体的制造方法中,例如,如果使用上述含凝胶粉碎物液体形成上述前体(例如,涂敷膜),则上述三维基本结构堆积,基于上述三维基本结构形成空隙结构。也就是说,根据上述有机硅多孔体的制造方法,形成与上述硅化合物凝胶的三维结构不同的、由上述三维基本结构的上述粉碎物形成的新三维结构。另外,在上述有机硅多孔体的制造方法中,由于上述粉碎物彼此的化学结合,因此,上述新的三维结构被固定。因此,通过上述有机硅多孔体的制造方法得到的上述有机硅多孔体为具有空隙的结构,但可保持足够的强度和挠性。通过本发明得到的空隙层(例如,有机硅多孔体)可作为例如利用空隙的构件用于隔热材料、隔音材料、光学构件、油墨接受层等广泛领域的產品中,此外,可制作赋予了各种功能的层叠膜。

[0242] 本发明的空隙层的制造方法只要没有特殊记载,就可以援用上述本发明的含凝胶粉碎物液体的说明。

[0243] 在上述多孔体的前体的形成工序中,例如,将上述本发明的含凝胶粉碎物液体涂敷于上述基材上。本发明的含凝胶粉碎物液体例如涂敷于基材上,使上述涂敷膜干燥后,通过上述结合工序使上述粉碎物彼此进行化学结合(例如,交联),由此可以使具有一定水平以上的膜强度的空隙层连续成膜。

[0244] 上述含凝胶粉碎物液体相对于上述基材的涂敷量没有特殊限制,例如,可以根据期望的上述本发明的空隙层的厚度等适当设定。作为具体例,在形成厚度为 $0.1\sim1000\mu\text{m}$ 的上述有机硅多孔体的情况下,对于上述含凝胶粉碎物液体相对于上述基材的涂敷量而言,平均每 $1\text{m}^2$ 上述基材的面积为例如上述粉碎物 $0.01\sim60000\mu\text{g}$ 、 $0.1\sim5000\mu\text{g}$ 、 $1\sim50\mu\text{g}$ 。上述含凝胶粉碎物液体的优选涂敷量与例如液体的浓度、涂敷方式等有关,因此难以唯一地定义,但若考虑生产性,则优选尽可能以薄层涂敷。涂布量过多时,例如,溶剂挥发前在干燥炉中干燥的可能性变高。由此,纳米粉碎溶胶粒子在溶剂中沉降/堆积,在形成空隙结构前,由于溶剂干燥,可能阻碍空隙的形成、使空隙率大幅降低。另一方面,如果涂布量过薄,则因基材的凹凸/亲疏水性的偏差等而产生涂敷缩孔的风险可能变高。

[0245] 可以在将上述含凝胶粉碎物液体涂敷于上述基材后,对上述多孔体的前体(涂敷膜)实施干燥处理。其目的在于,通过上述干燥处理,例如,不仅将上述多孔体的前体中的上述溶剂(上述含凝胶粉碎物液体中所含的溶剂)除去,而且在干燥处理中,使溶胶粒子沉降/堆积,形成空隙结构。上述干燥处理的温度例如为 $50\sim250^\circ\text{C}$ 、 $60\sim150^\circ\text{C}$ 、 $70\sim130^\circ\text{C}$ ,上述干燥处理的时间例如为 $0.1\sim30$ 分钟、 $0.2\sim10$ 分钟、 $0.3\sim3$ 分钟。对于干燥处理温度、以及时间而言,例如在表现出连续生产性、高空隙率的关系中,温度越低时间越短越优选。条件过于严苛时,例如,基材为树脂膜的情况下,接近上述基材的玻璃化转变温度时会导致上述基材在干燥炉中伸展,存在在刚涂敷后形成的空隙结构产生裂纹等缺点的可能性。另一方面,条件过于宽缓时,例如,由于在从干燥炉取出的时刻含有残留溶剂,因此,在接下来的工序中与辊摩擦时,存在形成刮擦伤痕等产生外观上的不良情况的可能性。

[0246] 上述干燥处理可以是例如自然干燥,也可以是加热干燥,还可以是减压干燥。上述

干燥方法没有特殊限制,例如,可使用通常的加热装置。上述加热装置可列举例如:热风器、加热辊、远红外线加热器等。其中,在以工业上连续生产为前提的情况下,优选使用加热干燥。另外,关于使用的溶剂,出于抑制伴随干燥时的溶剂挥发的收缩应力的产生、由此导致的空隙层(上述有机硅多孔体)的裂纹现象的目的,优选表面张力低的溶剂。作为上述溶剂,可列举例如:以异丙醇(IPA)为代表的低级醇、己烷、全氟己烷等,但不限定于这些。

[0247] 上述基材没有特殊限制,可优选使用例如:热塑性树脂制的基材、玻璃制的基材、以硅为代表的无机基板、由热固性树脂等成型而成的塑料、半导体等元件、以碳纳米管为代表的碳纤维类材料等,但不限定于这些。上述基材的形态可列举例如膜、板等。上述热塑性树脂可列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯酸、乙酸丙酸纤维素(CAP)、环烯烃聚合物(COP)、三乙酸纤维素(TAC)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。

[0248] 在本发明的空隙层的制造方法中,上述结合工序是使上述多孔体的前体(涂敷膜)中所含的上述粉碎物彼此进行化学结合的工序。通过上述结合工序,例如,上述多孔体的前体中的上述粉碎物的三维结构被固定。在利用现有的烧结进行固定化的情况下,例如,通过进行200℃以上的高温处理,诱发硅烷醇基的脱水缩合、硅氧烷键的形成。在本发明中的上述结合工序中,通过使对上述的脱水缩合反应进行催化的各种添加剂反应,例如在基材为树脂膜的情况下,可以在100℃左右的较低的干燥温度及小于数分钟的短处理时间下连续地形成空隙结构、并进行固定化,而不会对上述基材造成损伤。

[0249] 上述化学结合的方法没有特殊限制,例如,可以根据上述凝胶(例如,硅化合物凝胶)的种类适当决定。作为具体例,上述化学结合可以通过例如上述粉碎物彼此的化学交联结合进行,除此以外,例如在将氧化钛等无机粒子等添加至上述粉碎物中的情况下,也可考虑使上述无机粒子与上述粉碎物进行化学交联结合。另外,也存在负载酶等生物催化剂的情况、使与催化剂活性点不同的部位与上述粉碎物进行化学交联结合的情况。因此,本发明不仅考虑例如由上述溶胶粒子彼此形成的空隙层,也考虑有机无机杂化物空隙层、主体-客体空隙层等的应用扩展,但不限定于这些。

[0250] 上述结合工序例如可以根据上述凝胶(例如,硅化合物凝胶)的粉碎物的种类、通过在催化剂存在下的化学反应进行。作为本发明中的化学反应,优选利用上述硅化合物凝胶的粉碎物中所含的残留硅烷醇基的脱水缩合反应。通过上述催化剂促进硅烷醇基的羟基彼此的反应,由此可以在短时间内实现使空隙结构固化的连续成膜。作为上述催化剂,可列举例如:氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等碱催化剂、盐酸、乙酸、草酸等酸催化剂等,但不限定于这些。上述脱水缩合反应的催化剂特别优选为碱催化剂。另外,也可以优选使用通过照射光(例如紫外线)表现出催化活性的光酸产生催化剂、光碱产生催化剂等。作为光酸产生催化剂及光碱产生催化剂,没有特殊限定,例如,如上所述。对于上述催化剂而言,例如如上所述,优选在刚要涂敷前添加于包含上述粉碎物的溶胶粒子液中使用,或者以将上述催化剂混合于溶剂中而成的混合液的形式使用。上述混合液例如可以是直接添加于上述溶胶粒子液并溶解而成的涂敷液、将上述催化剂溶解于溶剂中而得到的溶液、将上述催化剂分散于溶剂中而得到的分散液。上述溶剂没有特殊限制,如上所述,可列举例如水、缓冲液等。

[0251] 另外,例如,可以在本发明的含凝胶的液体中进一步添加用于使上述凝胶的粉碎物彼此间接结合的交联辅助剂。该交联辅助剂进入粒子(上述粉碎物)之间,通过使粒子与交联辅助剂分别相互作用或结合,使距离上略分离的粒子彼此也可以结合,从而可以高效

地提高强度。作为上述交联辅助剂,优选多交联硅烷单体。上述多交联硅烷单体具体而言例如可以具有2个以上且3个以下的烷氧基甲硅烷基,烷氧基甲硅烷基间的链长为碳原子数1以上且10以下,也可以含有除碳以外的元素。作为上述交联辅助剂,可列举例如:双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、双(三甲氧基甲硅烷基)甲烷、双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷、双(三乙氧基甲硅烷基)丙烷、双(三甲氧基甲硅烷基)丙烷、双(三乙氧基甲硅烷基)丁烷、双(三甲氧基甲硅烷基)丁烷、双(三乙氧基甲硅烷基)戊烷、双(三甲氧基甲硅烷基)戊烷、双(三乙氧基甲硅烷基)己烷、双(三甲氧基甲硅烷基)己烷、双(三甲氧基甲硅烷基)正丁基-N-丙基乙烷-1,2-二胺、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯等。作为该交联辅助剂的添加量,没有特殊限定,例如,相对于上述硅化合物的粉碎物的重量为0.01~20重量%、0.05~15重量%、或0.1~10重量%。

[0252] 在上述催化剂存在下的化学反应例如可以通过下述方法进行:对包含事先添加于上述含凝胶粉碎物液体中的上述催化剂或催化剂产生剂的上述涂敷膜进行光照射或加热;或者对上述涂敷膜喷吹上述催化剂后进行光照射或加热;或者边喷吹上述催化剂或催化剂产生剂边进行光照射或加热。例如,在上述催化剂为光活性催化剂的情况下,可以通过光照射,使上述微孔粒子彼此进行化学结合,形成上述有机硅多孔体。另外,在上述催化剂为热活性催化剂的情况下,可以通过加热使上述微孔粒子彼此进行化学结合,形成上述有机硅多孔体。上述光照射中的光照射量(能量)没有特殊限定,以@360nm换算例如为200~800mJ/cm<sup>2</sup>、250~600mJ/cm<sup>2</sup>、或300~400mJ/cm<sup>2</sup>。从防止照射量不充分、催化剂产生剂不进行由光吸收而引起的分解而使效果变得不充分的观点出发,200mJ/cm<sup>2</sup>以上的累积光量为宜。另外,从防止对空隙层下的基材造成损伤、产生热褶皱的观点出发,800mJ/cm<sup>2</sup>以下的累积光量为宜。上述光照射中的光的波长没有特殊限定,例如为200~500nm、300~450nm。上述光照射中的光的照射时间没有特殊限定,例如为0.1~30分钟、0.2~10分钟、0.3~3分钟。上述加热处理的条件没有特殊限制,上述加热温度例如为50~250℃、60~150℃、70~130℃,上述加热时间例如为0.1~30分钟、0.2~10分钟、0.3~3分钟。另外,关于使用的溶剂,例如,出于抑制伴随着干燥时溶剂挥发的收缩应力的产生、由此导致的空隙层的裂纹现象的目的,优选表面张力低的溶剂。可列举例如:以异丙醇(IPA)为代表的低级醇、己烷、全氟己烷等,但不限定于这些。

[0253] 可以如上所述地制造本发明的空隙层(例如,有机硅多孔体)。但是本发明的空隙层的制造方法不限定于上述方法。需要说明的是,以下有时将作为有机硅多孔体的本发明的空隙层称为“本发明的有机硅多孔体”。

[0254] 另外,在本发明的层叠体的制造中,在本发明的空隙层上进一步形成粘合粘接层(粘合粘接层形成工序)。具体而言,例如,可以通过在本发明的空隙层上涂布(涂敷)粘合剂或粘接剂,形成上述粘合粘接层。另外,可以通过将在基材上层叠有上述粘合粘接层的粘合带等的上述粘合粘接层侧贴合于本发明的空隙层上,从而在本发明的空隙层上形成上述粘合粘接层。该情况下,上述粘合带等基材可以直接贴合,也可以从上述粘合粘接层上剥离。特别地,如上所述,可以通过将基材剥离,设为不具有基材的(无基材的)含有空隙层的粘合粘接片,从而大幅减少厚度,可以抑制设备等的厚度增加。本发明中,“粘合剂”及“粘合层”是指,例如以被粘附物的再剥离为前提的剂或层。本发明中,“粘接剂”及“粘接层”是指,例如不以被粘附物的再剥离为前提的剂或层。然而,在本发明中,未必能够明确区分“粘合剂”

和“粘接剂”，也未必能够明确区分“粘合层”和“粘接层”。在本发明中，形成上述粘合粘接层的粘合剂或粘接剂没有特殊限定，例如可使用通常的粘合剂或粘接剂等。作为上述粘合剂或粘接剂，可列举例如：丙烯酸类、乙烯醇类、有机硅类、聚酯类、聚氨酯类、聚醚类等聚合物制粘接剂、橡胶类粘接剂等。另外，也可列举由戊二醛、三聚氰胺、草酸等的乙烯醇类聚合物的水溶性交联剂等构成的粘接剂等。作为粘合剂，可列举例如上述的粘合剂。这些粘合剂及粘接剂可以仅使用1种，也可以组合使用（例如混合、层叠等）多种。如上所述，可以通过上述粘合粘接层保护上述空隙层不受到物理损伤（特别是擦伤）。另外，上述粘合粘接层优选为即使制成不具有基材的（无基材的）含有空隙层的粘合粘接片、上述空隙层也不会破碎、耐压性优异的粘合粘接层，但没有特殊限定。另外，上述粘合粘接层的厚度没有特殊限制，例如为 $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、 $5\sim50\mu\text{m}$ 、 $10\sim30\mu\text{m}$ 、或 $12\sim25\mu\text{m}$ 。

[0255] 这样得到的本发明的空隙层例如可以进一步与其它膜（层）层叠，制成包含上述多孔结构的层叠结构体。在该情况下，在上述层叠结构体中，各构成要素例如可以隔着上述粘合粘接层（粘合剂或粘接剂）层叠在一起。

[0256] 例如从高效方面出发，上述各构成要素的层叠可以通过使用了长条膜的连续处理（所谓的辊对辊等）进行层叠，在基材为成型物/元件等的情况下，也可以对进行了批量处理的基材进行层叠。

[0257] 以下，对于在基材（树脂膜）上形成上述本发明的层叠体的方法，关于连续处理工序，使用图1～3举例进行说明。关于图2，示出的是将上述空隙层（有机硅多孔体）制膜后贴合保护膜并进行卷取的工序，但在其它功能膜上进行层叠的情况下，也可以利用上述的方法，将其它功能膜涂敷并干燥后，将进行了上述成膜的上述空隙层在刚要卷取前贴合。需要说明的是，图示的制膜方式仅为一例，并不限定于此。

[0258] 需要说明的是，上述基材可以是上述的树脂膜。在该情况下，通过在上述基材上形成上述空隙层，可得到本发明的空隙层。另外，在上述基材上形成上述空隙层之后，将上述空隙层层叠于本发明的空隙层的说明中在前面所述的树脂膜，由此也可以得到本发明的空隙层。

[0259] 图1的剖面图中示意性地示出在上述基材（树脂膜）上依次层叠有上述空隙层、上述中间层及上述粘合粘接层的本发明的层叠体的制造方法中的工序的一例。在图1中，上述空隙层的形成方法包括：在基材（树脂膜）10上涂敷上述凝胶状化合物的粉碎物的溶胶粒子液20”而形成涂敷膜的涂敷工序（1）；使溶胶粒子液20”干燥而形成干燥后的涂敷膜20’的干燥工序（2）；对涂敷膜20’进行化学处理（例如交联处理）而形成空隙层20的化学处理工序（例如交联工序）（3）；在空隙层20上涂敷粘合粘接层30的粘合粘接层涂敷工序（粘合粘接层形成工序）（4）；以及使空隙层20与粘合粘接层30反应而形成中间层22的中间层形成工序（5）。需要说明的是，上述化学处理工序（交联工序）（3）相当于本发明的层叠膜的制造方法中的上述“空隙层形成工序”。另外，在图1中，中间层形成工序（5）（以下有时称为“老化工序”）同时作为提高空隙层20的强度的工序（在空隙层20内部引起交联反应的交联反应工序），在中间层形成工序（5）之后，空隙层20变化为强度得到提高的空隙层21。然而，本发明不限定于此，例如，空隙层20也可以在中间层形成工序（5）之后不发生变化。另外，粘合粘接层形成工序如前面所述那样，不限定于粘合粘接层的涂敷，也可以是具有粘合粘接层的粘合带的贴合等。通过以上的工序（1）～（5），如图示那样，可制造在树脂膜10上依次层叠有空

隙层21、中间层22、以及粘合粘接层30的层叠膜。然而，也可以没有中间层形成工序(5)，制造的本发明的层叠体可以不包含中间层。此外，本发明的层叠膜的制造方法可以适宜包含除上述工序(1)～(5)以外的工序，也可以不包含除上述工序(1)～(5)以外的工序。

[0260] 在上述涂敷工序(1)中，溶胶粒子液20”的涂敷方法没有特殊限定，可采用通常的涂敷方法。作为上述涂敷方法，可列举例如：狭缝模头法、逆向凹版涂布法、微型凹版法(微型凹版涂布法)、浸渍法(浸渍涂布法)、旋涂法、刷涂法、辊涂法、柔性印刷法、线棒涂布法、喷涂法、挤出涂布法、帘涂法、逆向涂布法等。这些中，从生产性、涂膜的平滑性等观点出发，优选挤出涂布法、帘涂法、辊涂法、微型凹版涂布法等。上述溶胶粒子液20”的涂敷量没有特殊限定，例如可以使空隙层20的厚度适宜的方式适当设定。空隙层21的厚度没有特殊限定，例如如前所述。

[0261] 在上述干燥工序(2)中，对溶胶粒子液20”进行干燥(即，除去溶胶粒子液20”中所含的分散介质)，形成干燥后的涂敷膜(空隙层的前体层)20’。干燥处理的条件没有特殊限定，如前面所述。

[0262] 此外，在上述化学处理工序(3)中，对包含涂敷前添加的上述催化剂或上述催化剂产生剂(例如，光活性催化剂、光催化剂产生剂、热活性催化剂或热催化剂产生剂)的涂敷膜20’进行光照射或加热，使涂敷膜20’中的上述粉碎物彼此进行化学结合(例如交联)，而形成空隙层20。上述化学处理工序(3)中的光照射或加热条件没有特殊限定，如前面所述。

[0263] 此外，粘合粘接层涂敷工序(粘合粘接层形成工序)(4)及中间层形成工序(5)的条件也没有特殊限定，例如如前所述。

[0264] 接下来，图2示意性地示出狭缝模头法的涂敷装置及使用该装置的上述空隙层的形成方法的一例。需要说明的是，图2是剖面图，为了容易观察，省略了阴影。

[0265] 如图示那样，使用了该装置的方法中的各工序是边利用辊将基材10向一个方向运送边进行的。运送速度没有特殊限定，例如为1～100m/分、3～50m/分、5～30m/分。

[0266] 首先，将基材10从送出辊101送出并运送，同时在涂敷辊102中进行在基材10上涂敷溶胶粒子液20”的涂敷工序(1)，接下来，在烘箱区域110内转移至干燥工序(2)。在图2的涂敷装置中，在涂敷工序(1)之后、干燥工序(2)之前进行预干燥工序。预干燥工序可以在室温下进行而不进行加热。在干燥工序(2)中，使用加热装置111。作为加热装置111，如前面所述，可以适当使用热风器、加热辊、远红外线加热器等。另外，例如，可以将干燥工序(2)分成多个工序，将干燥温度提高至达到之后的干燥工序的程度。

[0267] 在干燥工序(2)之后，在化学处理区域120内进行化学处理工序(3)。在化学处理工序(3)中，例如，在干燥后的涂敷膜20’包含光活性催化剂的情况下，用配置于基材10的上下的灯(光照射装置)121进行光照射。或者，例如，在干燥后的涂敷膜20’包含热活性催化剂的情况下，使用热风器(加热装置)来代替灯(光照射装置)121，用配置于基材10的上下的热风器121对基材10进行加热。通过该交联处理，引起涂敷膜20’中的上述粉碎物彼此的化学结合，使空隙层20固化/强化。需要说明的是，在本例中，在干燥工序(2)之后进行化学处理工序(3)，但如前面所述那样，在本发明的制造方法的哪个阶段引起上述粉碎物彼此的化学结合没有特殊限定。例如，如前所述，干燥工序(2)可以同时作为化学处理工序(3)。另外，在干燥工序(2)，即使在引起了上述化学结合的情况下，也可以进一步进行化学处理工序(3)，使上述粉碎物彼此的化学结合更强固。另外，也可以在干燥工序(2)之前的工序(例如，预干燥

工序、涂敷工序(1)、制作涂敷液(例如悬浮液)的工序等)中引起上述粉碎物彼此的化学结合。

[0268] 在化学处理工序(3)之后,在粘合粘接层涂敷区域130a内进行粘合粘接层涂敷工序(粘合粘接层形成工序)(4),该工序中,通过粘合粘接层涂敷装置131a在空隙层20上涂布(涂敷)粘合剂或粘接剂,从而形成粘合粘接层30。另外,如前面所述那样,也可以是具有粘合粘接层30的粘合带等的贴合(粘贴),由此来代替粘合剂或粘接剂的涂布(涂敷)。

[0269] 进而,在中间层形成区域(老化区域)130内进行中间层形成工序(老化工序)(5),使空隙层20与粘合粘接层30反应,形成中间层22。另外,如前面所述那样,在该工序中,空隙层20在内部引起交联反应,成为强度得到提高的空隙层21。中间层形成工序(老化工序)(5)例如可以通过使用配置于基材10的上下的热风器(加热装置)131对空隙层20及粘合粘接层30进行加热而进行。加热温度、时间等没有特殊限定,例如,如前面所述那样。

[0270] 然后,在中间体形成工序(老化工序)(5)之后,通过卷取辊105对在基材10上形成有空隙层21的层叠体进行卷取。需要说明的是,在图2中,用从辊106送出的保护片包覆并保护上述层叠体的空隙层21。这里,也可以将由长条膜形成的其它层层叠于空隙层21上来代替上述保护片。

[0271] 图3示意性地示出微型凹版法(微型凹版涂布法)的涂敷装置及使用该装置的上述空隙层的形成方法的一例。需要说明的是,该图是剖面图,但为了容易观察,省略了阴影。

[0272] 如图所示,使用了该装置的方法中的各工序与图2同样,是边通过辊将基材10向一个方向运送边进行的。运送速度没有特殊限定,例如为1~100m/分、3~50m/分、5~30m/分。

[0273] 首先,一边通过送出辊201将基材10送出并运送,一边进行在基材10上涂敷溶胶粒子液20”的涂敷工序(1)。溶胶粒子液20”的涂敷如图所示,使用贮液部202、刮刀(doctor knife)203以及微型凹版涂布机204进行。具体而言,使贮留于贮液部202中的溶胶粒子液20”附着于微型凹版涂布机204表面,进而用刮刀203控制为给定的厚度,同时用微型凹版涂布机204涂敷于基材10表面。需要说明的是,微型凹版涂布机204是示例,并不限于此,也可以使用其它任意的涂敷装置。

[0274] 接下来,进行干燥工序(2)。具体而言,如图所示,在烘箱区域210中。运送涂敷有溶胶粒子液20”的基材10,通过烘箱区域210内的加热装置211进行加热并对溶胶粒子液20”进行干燥。加热装置211例如可以与图2相同。另外,例如,通过将烘箱区域210分成多个区间,将干燥工序(2)分成多个工序,可以将干燥温度提高至达到之后的干燥工序的程度。干燥工序(2)之后,在化学处理区域220内进行化学处理工序(3)。在化学处理工序(3)中,例如,在干燥后的涂敷膜20’包含光活性催化剂的情况下,用配置于基材10的上下的灯(光照射装置)221进行光照射。或者,例如,在干燥后的涂敷膜20’包含热活性催化剂的情况下,使用热风器(加热装置)来代替灯(光照射装置)221,用配置于基材10的上下的热风器(加热装置)221对基材10进行加热。通过该交联处理,引起涂敷膜20’中的上述粉碎物彼此的化学结合,形成空隙层20。

[0275] 在化学处理工序(3)之后,在下述粘合粘接层涂敷区域230a内进行粘合粘接层涂敷工序(粘合粘接层形成工序)(4),其通过粘合粘接层涂敷装置231a在空隙层20上涂布(涂敷)粘合剂或粘接剂,形成粘合粘接层30。另外,如前面所述那样,也可以是具有粘合粘接层30的粘合带等的贴合(粘贴)来代替粘合剂或粘接剂的涂布(涂敷)。

[0276] 进一步,在中间层形成区域(老化区域)230内进行中间层形成工序(老化工序)(5),使空隙层20与粘合粘接层30反应,形成中间层22。另外,如前面所述那样,在该工序中,空隙层20成为强度得到提高的空隙层21。中间层形成工序(老化工序)(5)例如可以通过使用配置于基材10的上下的热风器(加热装置)231对空隙层20及粘合粘接层30进行加热而进行。加热温度、时间等没有特殊限定,例如,如前面所述那样。

[0277] 然后,在中间体形成工序(老化工序)(5)之后,通过卷取辊251对在基材10上形成有空隙层21的层叠膜进行卷取。然后,可以在上述层叠膜上层叠例如其它层。另外,可以在通过卷取辊251对上述层叠膜进行卷取之前,在上述层叠膜上层叠例如其它层。

[0278] 实施例

[0279] 接下来,对本发明的实施例进行说明。然而,本发明不限定于以下的实施例。

[0280] 需要说明的是,在以下的参考例、实施例及比较例中,只要没有特殊说明,各物质的份数(相对使用量)为质量份(重量份)。

[0281] [参考例1:空隙层形成用涂敷液的制造]

[0282] 首先,进行硅化合物的凝胶化(下述工序(1))及熟化工序(下述工序(2)),制造了具有多孔结构的凝胶(有机硅多孔体)。然后,进行下述(3)形态控制工序、(4)溶剂置换工序、及(5)凝胶粉碎工序,得到了空隙层形成用涂敷液(含凝胶粉碎物液体)。需要说明的是,在本参考例中,如下面所述,将下述(3)形态控制工序设为与下述工序(1)不同的工序来进行。然而,本发明不限定于此,例如也可以在下述工序(1)中进行下述(3)形态控制工序。

[0283] (1) 硅化合物的凝胶化

[0284] 在22kg的DMSO中溶解了9.5kg的作为硅化合物的前体的MTMS。在上述混合液中添加0.01mol/L的草酸水溶液,在室温下进行120分钟的搅拌,由此使MTMS水解,生成了三羟基甲基硅烷。

[0285] 在55kg的DMSO中添加28%浓度的氨水3.8kg及纯水2kg后,进一步追加添加经上述水解处理的上述混合液,在室温下搅拌了60分钟。使60分钟搅拌后的液体浇注到长30cm×宽30cm×高5cm的不锈钢容器中,在室温下静置,由此进行三羟基甲基硅烷的凝胶化,得到了凝胶状硅化合物。

[0286] (2) 熟化工序

[0287] 将进行上述凝胶化处理而得到的凝胶状硅化合物在40℃下培养20小时,进行熟化处理,得到了上述长方体形状的块的凝胶。对于该凝胶而言,由于原料中的DMSO(沸点130℃以上的高沸点溶剂)的使用量为原料整体的约83重量%,因此可知包含有50重量%以上的沸点130℃以上的高沸点溶剂。另外,对于该凝胶而言,由于原料中的MTMS(作为凝胶的结构单元的单体)的使用量为原料整体的约8重量%,因此可知通过作为凝胶的结构单元的单体(MTMS)的水解产生的沸点小于130℃的溶剂(该情况为甲醇)的含量为20重量%以下。

[0288] (3) 形态控制工序

[0289] 在通过上述工序(1)、(2)在上述30cm×30cm×5cm的不锈钢容器中合成的凝胶上浇注作为置换溶剂的水。接下来,在上述不锈钢容器中,从相对于凝胶的上部缓慢地插入切断用夹具的切刀,将凝胶切成尺寸为1.5cm×2cm×5cm的长方体。

[0290] (4) 溶剂置换工序

[0291] 接着,如下述(4-1)~(4-3)所述地进行了溶剂置换工序。

[0292] (4-1) 在上述“(3) 形态控制工序”之后, 将上述凝胶状硅化合物浸渍于上述凝胶状硅化合物的8倍重量的水中, 以仅使水对流的方式缓慢搅拌1h。1h后, 用相同量的水对水进行更换, 进一步搅拌了3h。再之后, 再次对水进行更换, 然后, 边在60℃下缓慢搅拌边加热了3h。

[0293] (4-2) 在(4-1)之后, 将水更换成上述凝胶状硅化合物的4倍重量的异丙醇, 同样一边在60℃下搅拌一边加热了6h。

[0294] (4-3) 在(4-2)之后, 将异丙醇更换成相同重量的异丁醇, 同样在60℃下加热6h, 将上述凝胶状硅化合物中所含的溶剂置换成异丁醇。如上所述, 制造了本发明的空隙层制造用凝胶。

[0295] (5) 凝胶粉碎工序

[0296] 对于上述(4)溶剂置换工序后的上述凝胶(凝胶状硅化合物), 通过2个阶段进行粉碎: 在第1粉碎阶段中进行连续式乳化分散(太平洋机工株式会社制造、Milder MDN304型); 在第2粉碎阶段中进行高压无介质粉碎(Sugino Machine株式会社制造、STAR BURST HJP-25005型)。该粉碎处理中, 对溶剂中含有经上述溶剂置换后的凝胶状硅化合物的凝胶43.4kg, 追加异丁醇26.6kg, 称量后, 第1粉碎阶段通过循环粉碎进行了20分钟, 第2粉碎阶段进行了粉碎压力100MPa的粉碎。这样一来, 得到了分散有纳米尺寸的粒子(上述凝胶的粉碎物)的异丁醇分散液(含凝胶粉碎物液体)。进而, 在上述含凝胶粉碎物液体3kg中添加WPBG-266(商品名、Wako制造)的甲基异丁基酮1.5%浓度溶液224g, 进一步添加双(三甲基甲硅烷氧基)乙烷(TCI制造)的甲基异丁基酮5%浓度溶液67.2g后, 添加N,N-二甲基甲酰胺31.8g并混合, 得到了涂敷液。

[0297] 如上所述地制造了本参考例(参考例1)的空隙层形成用涂敷液(含凝胶粉碎物液体)。另外, 通过上述的方法测定空隙层形成用涂敷液(含凝胶粉碎物液体)中的凝胶粉碎物(微孔粒子)的峰值细孔径, 结果为12nm。

[0298] [参考例2: 利用氟烷基的纳米粒子的改性反应]

[0299] 在0.1N(0.1mol/L)的HCl水溶液0.06g中添加IPA(异丙醇)0.27g后进行搅拌, 得到了均匀的溶液。在该液体中添加MIBK-ST(日产化学的商品名: Si纳米粒子的MIBK[甲基异丁基酮]分散液)10g, 进一步添加了三甲氧基(1H, 1H, 2H, 2H-九氟己基)硅烷0.7g。将这样得到的混合物在60℃下加热搅拌1h, 进行上述Si纳米粒子的改性反应, 得到了上述Si纳米粒子的经氟烷基改性的分散液(改性纳米粒子分散液)。

[0300] [参考例3: 粘合粘接层的形成]

[0301] 通过下述(1)~(3)的顺序形成了本参考例(参考例3)的粘合粘接层。

[0302] (1) 丙烯酸类聚合物溶液的制备

[0303] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷凝器的四颈烧瓶内, 将丙烯酸丁酯90.7份、N-丙烯酰基吗啉6份、丙烯酸3份、丙烯酸2-羟基丁酯0.3份、及作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈0.1重量份与乙酸乙酯100g一起加入。接下来, 边对上述四颈烧瓶内的内容物进行缓慢搅拌边导入氮气, 进行了氮气置换。然后, 将上述四颈烧瓶内的液温保持为55℃附近, 进行8小时的聚合反应, 制备了丙烯酸类聚合物溶液。

[0304] (2) 丙烯酸类粘合剂组合物的制备

[0305] 相对于上述(1)中得到的丙烯酸类聚合物溶液的固体成分100份, 配合异氰酸酯交

联剂(日本聚氨酯工业株式会社制造的商品名“CORONATE L”、三羟甲基丙烷的甲苯二异氰酸酯的加合物)0.2份、过氧化苯甲酰(日本油脂株式会社制造的商品名“NYPER BMT”)0.3份、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造的商品名“KBM-403”)0.2份,制备了丙烯酸类粘合剂组合物(丙烯酸类粘合剂溶液)。

[0306] (3) 粘合粘接层的形成

[0307] 将上述(2)中得到的丙烯酸类粘合剂组合物以干燥后的粘合剂层的厚度达到10 $\mu\text{m}$ 的方式涂布于实施了有机硅处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(三菱化学聚酯膜株式会社制造、厚度:38 $\mu\text{m}$ )的一面,在150°C下进行3分钟的干燥,形成了粘合剂层(粘合粘接层)。该粘合剂层(粘合粘接层)在23°C下的储能模量G'为 $1.3 \times 10^5$ 。

[0308] [参考例4:粘合粘接层的形成]

[0309] 通过下述(1)~(3)的顺序形成了本参考例(参考例4)的粘合粘接层。

[0310] (1) 丙烯酸类聚合物溶液的制备

[0311] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷凝器的四颈烧瓶内,将丙烯酸丁酯97份、丙烯酸3份、丙烯酸2-羟基乙酯1份、及作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈0.1份与乙酸乙酯100g一起加入。接下来,边对上述四颈烧瓶内的内容物进行缓慢搅拌边导入氮气,进行了氮气置换。然后,将上述四颈烧瓶内的液温保持为55°C附近,进行8小时的聚合反应,制备了丙烯酸类聚合物的溶液。

[0312] (2) 丙烯酸类粘合剂组合物的制备

[0313] 相对于上述(1)中得到的丙烯酸类聚合物溶液的固体成分100份,配合异氰酸酯交联剂(日本聚氨酯工业株式会社制造的商品名“CORONATE L”、三羟甲基丙烷的甲苯二异氰酸酯的加合物)0.5份、过氧化苯甲酰(日本油脂株式会社制造的商品名“NYPER BMT”)0.2份、及 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造的商品名“KBM-403”)0.2份,制备了丙烯酸类粘合剂组合物的溶液。

[0314] (3) 粘合粘接层的形成

[0315] 将上述(2)中得到的丙烯酸类粘合剂组合物的溶液以干燥后的粘合剂层的厚度达到20 $\mu\text{m}$ 的方式涂布于实施了有机硅处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(三菱化学聚酯膜株式会社制造、厚度:38 $\mu\text{m}$ )的一面,在150°C下进行3分钟的干燥,形成了粘合剂层(粘合粘接层)。该粘合剂层(粘合粘接层)在23°C下的储能模量G'为 $1.1 \times 10^5$ 。

[0316] [参考例5:粘合粘接层的形成]

[0317] 通过下述(1)~(3)的顺序形成了本参考例(参考例5)的粘合粘接层。

[0318] (1) 丙烯酸类聚合物溶液的制备

[0319] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷凝器的四颈烧瓶内,将丙烯酸丁酯77份、丙烯酸苯氧基乙酯20份、N-乙烯基-2-吡咯烷酮2份、丙烯酸0.5份、丙烯酸4-羟基丁酯0.5份、及作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈0.1份与乙酸乙酯100份一起加入。接下来,边对上述四颈烧瓶内的内容物进行缓慢搅拌边导入氮气,进行了氮气置换。然后,将上述四颈烧瓶内的液温保持为55°C附近,进行8小时的聚合反应,制备了丙烯酸类聚合物的溶液。

[0320] (2) 丙烯酸类粘合剂组合物的制备

[0321] 相对于上述(1)中得到的丙烯酸类聚合物的溶液的固体成分100份,配合异氰酸酯交联剂(三井化学株式会社制造的商品名“TAKENATE D160N”、三羟甲基丙烷六亚甲基二异

氰酸酯)0.1份、过氧化苯甲酰(日本油脂株式会社制造的商品名“NYPER BMT”)0.3份、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造的商品名“KBM-403”)0.2份,制备了丙烯酸类粘合剂组合物的溶液。

[0322] (3) 粘合粘接层的形成

[0323] 将上述(2)中得到的丙烯酸类粘合剂组合物的溶液涂布于用有机硅类剥离剂处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(隔膜:三菱化学聚酯膜株式会社制造、商品名“MRF38”的一面,在150℃下进行3分钟的干燥,在隔膜的表面形成了厚度为20 $\mu\text{m}$ 的粘合剂层(粘合粘接层)。该粘合剂层(粘合粘接层)在23℃下的储能模量G'为 $1.1 \times 10^5$ 。

[0324] [参考例6:粘合粘接层的形成]

[0325] 通过下述(1)~(3)的顺序形成了本参考例(参考例6)的粘合粘接层。

[0326] (1) 预聚物组合物的制备

[0327] 在由丙烯酸2-乙基己酯68份、N-乙烯基-2-吡咯烷酮14.5份、及丙烯酸2-羟基乙酯17.5份构成的单体混合物中配合光聚合引发剂(商品名“Irgacure184”、BASF公司)0.035份及光聚合引发剂(商品名“Irgacure 651”、BASF公司)0.035份后,照射紫外线直至粘度(BH粘度计No.5转子、10rpm、测定温度30℃)达到约20Pa·s,得到了上述单体成分的一部分发生了聚合的预聚物组合物。

[0328] (2) 丙烯酸类粘合剂组合物的制备

[0329] 在上述(1)中得到的预聚物组合物添加己二醇二丙烯酸酯(HDDA)0.150份、硅烷偶联剂(商品名“KBM-403”、信越化学工业株式会社)0.3份并混合,得到了丙烯酸类粘合剂组合物。

[0330] (3) 粘合粘接层的形成

[0331] 将上述(2)中得到的丙烯酸类粘合剂组合物以干燥后的粘合剂层的厚度达到25 $\mu\text{m}$ 的方式涂布于实施了有机硅处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(三菱化学聚酯膜株式会社制造、厚度:50 $\mu\text{m}$ )的一面,进一步在涂布层上设置实施了有机硅处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(三菱化学聚酯膜株式会社制造、厚度:38 $\mu\text{m}$ ),包覆涂布层而将氧阻隔。接下来,通过背光灯(东芝制造),对该层叠体从层叠体的上表面(MRF38侧)照射照度5mW/cm<sup>2</sup>的紫外线300秒钟。进一步用90℃的干燥机进行2分钟的干燥处理,使残存单体挥发,形成了粘合剂层(粘合粘接层)。该粘合剂层(粘合粘接层)在23℃下的储能模量G'为 $1.1 \times 10^5$ 。

[0332] [实施例1]

[0333] 在参考例1制作的空隙层形成涂敷液3g中添加参考例2中得到的改性纳米粒子分散液0.06g,然后进一步在丙烯酸基材上涂敷并干燥,形成了膜厚约800nm的空隙层(空隙率59体积%)。接下来,从空隙层面进行了UV照射(300mJ)。然后,将参考例3中得到的厚度10 $\mu\text{m}$ 的粘合粘接层(粘合剂)贴合于上述空隙层面上,制造了上述空隙层与上述粘合粘接层的层叠体。

[0334] 进一步,将如上所述地制造的本实施例的层叠体投入85℃85%RH的烘箱,进行了130h的加热加湿耐久性试验。用SEM确认上述加热加湿耐久性试验后的空隙层的空隙部位的填埋程度,计算出空隙率的残存率。将其结果示于表1。

[0335] [实施例2]

[0336] 除了使用参考例2中得到的粘合剂来代替参考例4的粘合剂以外,进行与实施例1同样的操作,制造了本实施例的空隙层及层叠体。进一步,与实施例1同样地进行加热加湿耐久性试验,计算出空隙率的残存率。将其结果示于表1。

[0337] [实施例3]

[0338] 除了使用参考例3中得到的粘合剂来代替参考例5的粘合剂以外,进行与实施例1同样的操作,制造了本实施例的的空隙层及层叠体。进一步,与实施例1同样地进行加热加湿耐久性试验,计算出空隙率的残存率。将其结果示于表1。

[0339] [实施例4]

[0340] 除了使用参考例3中得到的粘合剂来代替参考例6的粘合剂以外,进行与实施例1同样的操作,制造了本实施例的空隙层及层叠体。进一步,与实施例1同样地进行加热加湿耐久性试验,计算出空隙率的残存率。将其结果示于表1。

[0341] [比较例1]

[0342] 未用氟烷基进行改性而直接使用相同量的MIBK-ST(日产化学的商品名:Si纳米粒子的MIBK[甲基异丁基酮]分散液)来代替参考例2中得到的改性纳米粒子分散液,除此以外,进行与实施例1同样的操作,制造了本比较例的空隙层及层叠体。进一步,与实施例1同样地进行加热加湿耐久性试验,计算出空隙率的残存率。将其结果示于表1。

[0343] [比较例2]

[0344] 仅添加三甲氧基(1H,1H,2H,2H-九氟己基)硅烷0.01g(未添加Si纳米粒子)来代替参考例2中得到的改性纳米粒子分散液,除此以外,进行与实施例1同样的操作,制造了本比较例的空隙层及层叠体。进一步,与实施例1同样地进行加热加湿耐久性试验,计算出空隙率的残存率。将其结果示于表1。

[0345] 另外,通过上述的测定方法对实施例1~4及比较例1~2的层叠体分别测定了粘合力,将其结果一并示于表1。

[0346] [表1]

|                      | 实施例1      | 实施例2      | 实施例3      | 实施例4      | 比较例1      | 比较例2      |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 空隙率<br>(体积%)         | 5 9 %     | 5 9 %     | 5 9 %     | 5 9 %     | 5 9 %     | 5 9 %     |
| 空隙层的<br>折射率          | 1. 1 8    | 1. 1 8    | 1. 1 8    | 1. 1 8    | 1. 1 8    | 1. 1 8    |
| 耐久性试验<br>后的空隙<br>残存率 | >8 0 %    | >8 0 %    | >5 5 %    | >8 0 %    | <1 0 %    | <1 0 %    |
| 粘合力                  | 1.8N/25mm | 1.5N/25mm | 1.9N/25mm | 1.6N/25mm | 1.6N/25mm | 1.3N/25mm |

[0348] ※空隙残存率的测定方法:根据耐久性试验后的SEM图像将空隙部位进行2值化而算出。

[0349] 如表1所示,在使用了实施例1~4的空隙层的层叠体中,可实现粘合剂(粘合粘接层)对空隙的不易浸透性,耐久性试验后的空隙层的空隙残存率高。与此相对,在未用氟烷基进行改性而直接使用纳米粒子的比较例1、以及未使用纳米粒子而仅添加了三甲氧基(1H,1H,2H,2H-九氟己基)硅烷0.01g的比较例2中,粘合剂(粘合粘接层)均浸透到空隙层的

空隙，耐久性试验后的空隙层的空隙残存率低。

[0350] 需要说明的是，在图4中示出实施例1的层叠体的利用扫描型电子显微镜(SEM)的剖面照片(剖面SEM图像)。另外，在图5中示出比较例1的层叠体的剖面照片(剖面SEM图像)，在图6中示出比较例2的层叠体的剖面照片(剖面SEM图像)。图4～6的剖面SEM图像均为上述耐久性试验后的剖面SEM图像。如图4的照片所示，在实施例1的层叠体中，可确认耐久性试验后的空隙层的空隙残存率高。与此相对，在比较例1及2的层叠体中，如图5及6的照片所示，粘合剂(粘合粘接层)浸透到空隙层的空隙中，耐久性试验后的空隙层的空隙残存率低。

[0351] 工业实用性

[0352] 如以上所说明，根据本发明，可提供粘合剂或粘接剂不易向空隙浸透的空隙层、层叠体、空隙层的制造方法、光学构件及光学装置。本发明的用途没有特殊限定。例如，本发明的光学装置没有特殊限定，可列举图像显示装置、照明装置等。作为上述图像显示装置，可列举例如：液晶显示器、有机EL显示器、微型LED显示器等。作为上述照明装置，可列举例如：有机EL照明等。进一步，本发明的空隙层及层叠体的用途不限定于本发明的光学构件及光学装置，可任意用于广泛的用途。

[0353] 本申请主张基于2017年9月29日申请的日本申请特愿2017-190747的优先权，在此引用其公开的全部内容。

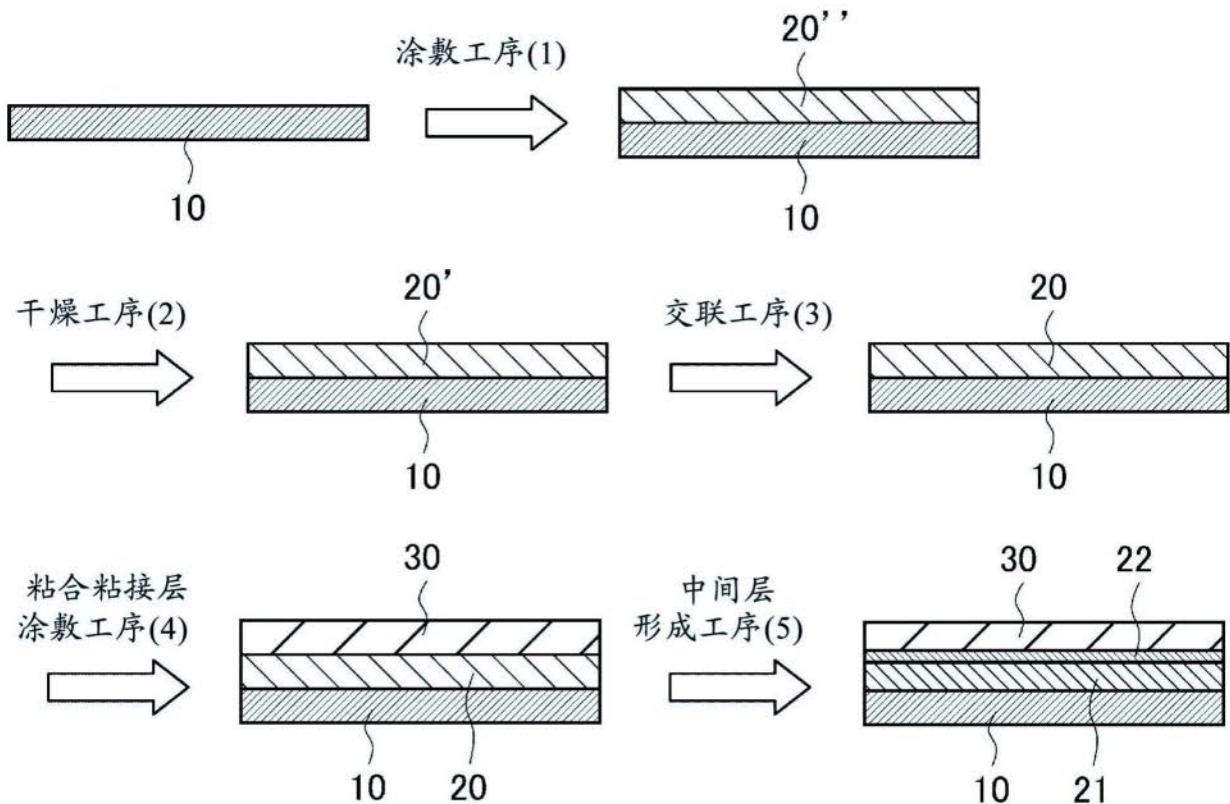


图1

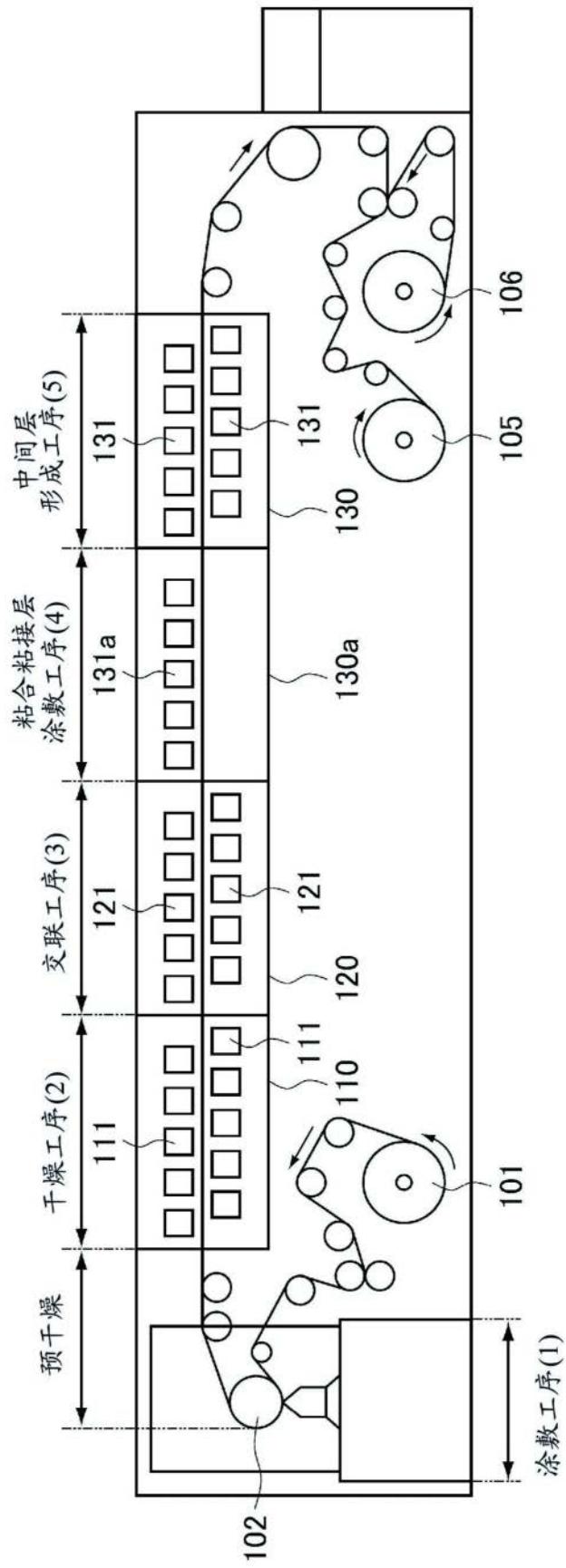


图2

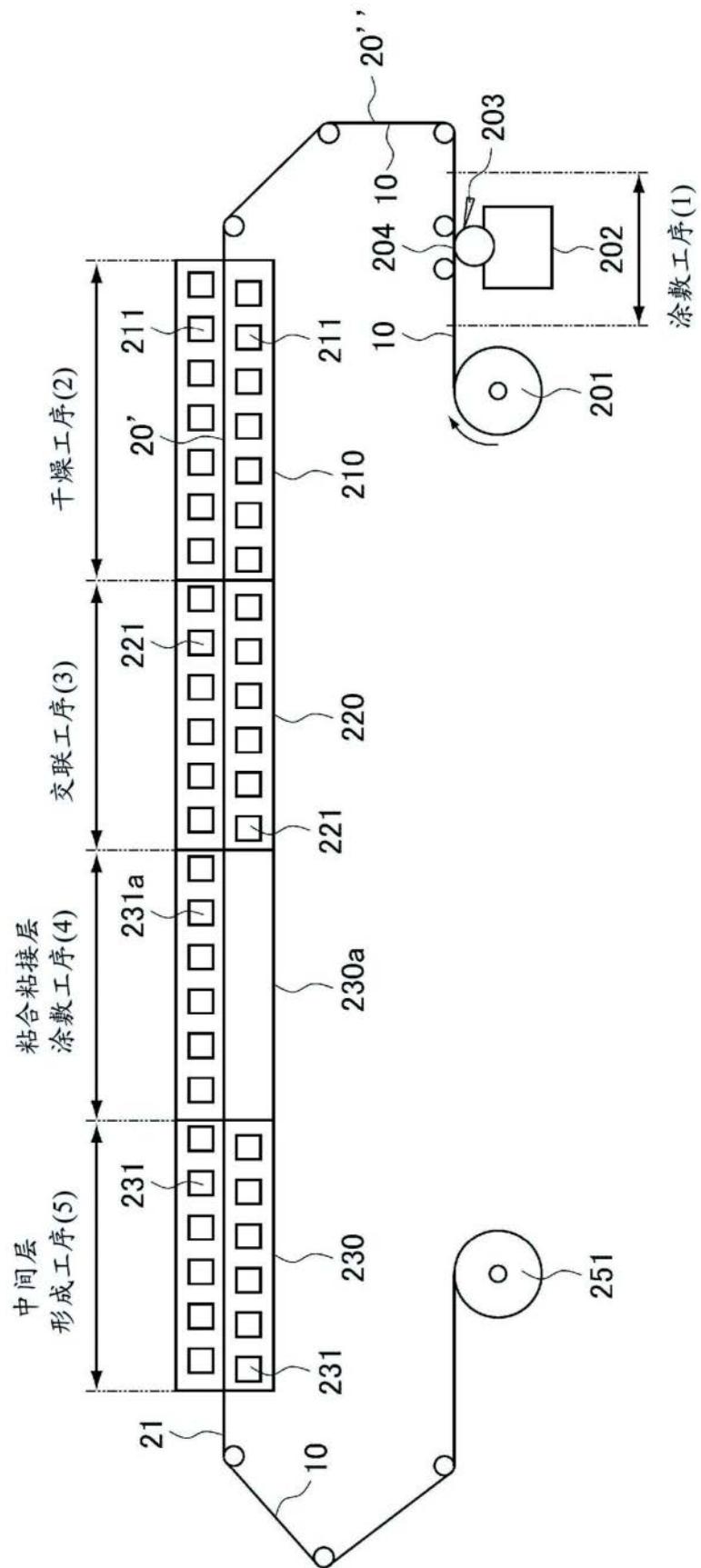


图3

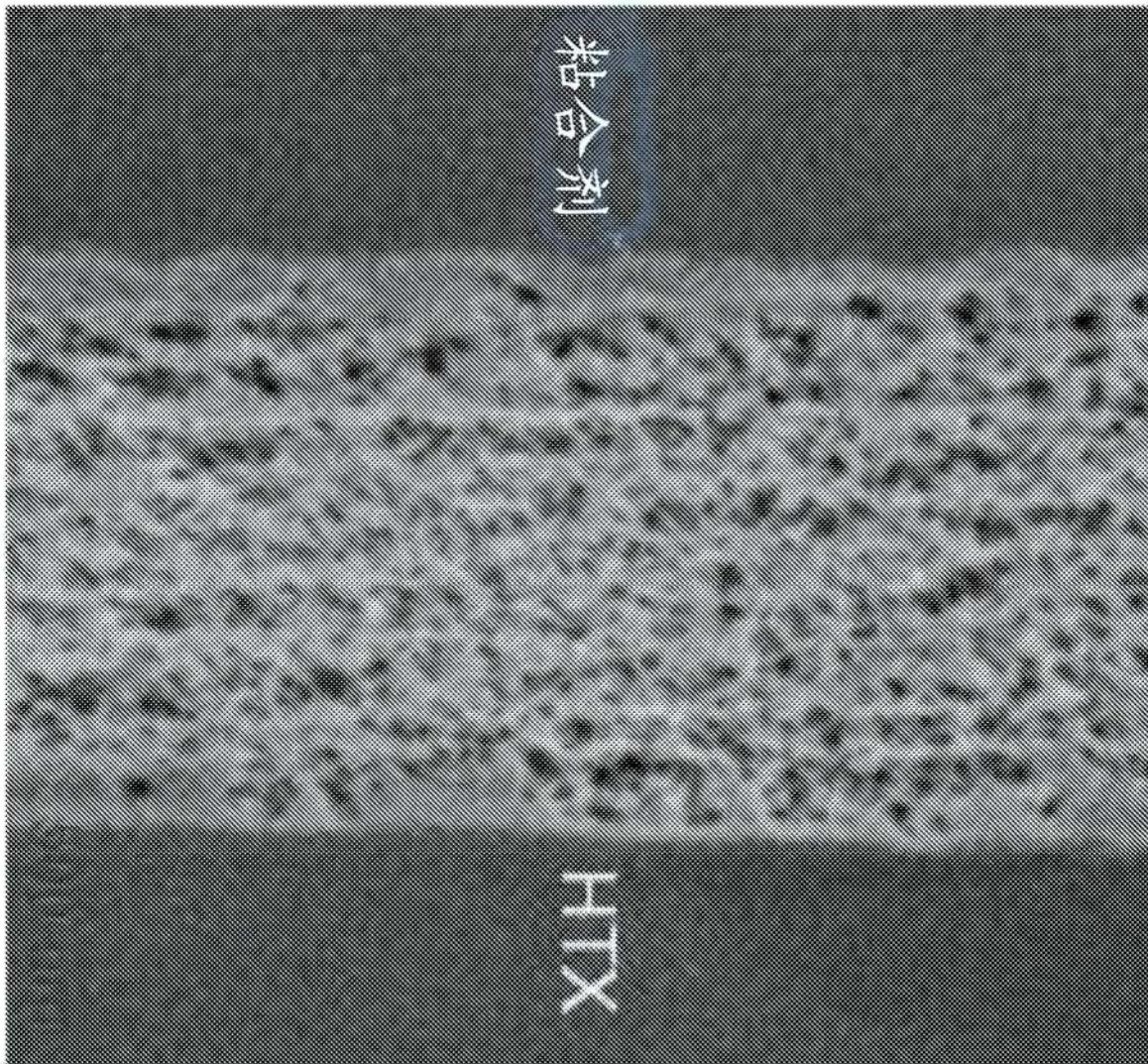


图4

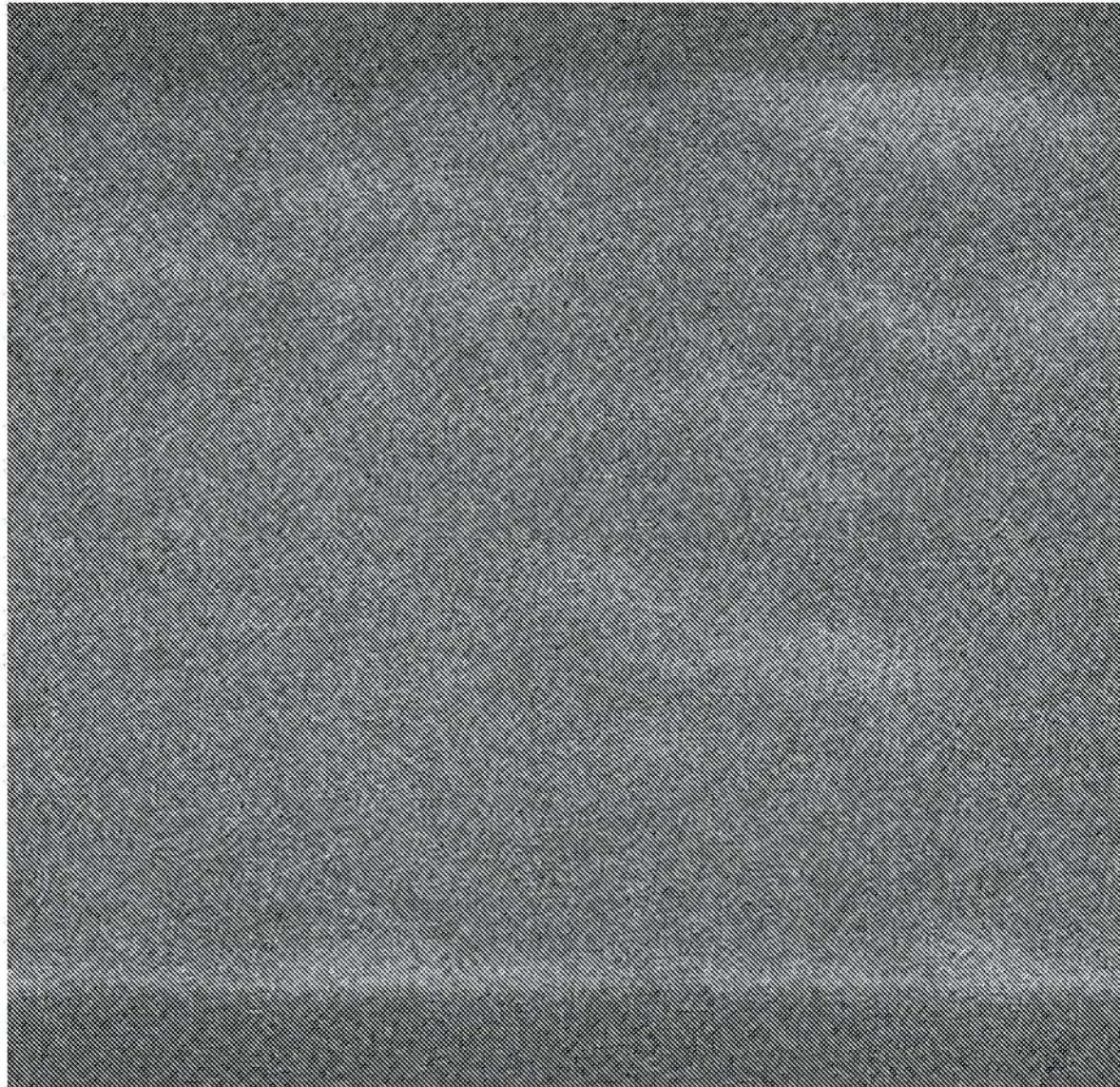


图5

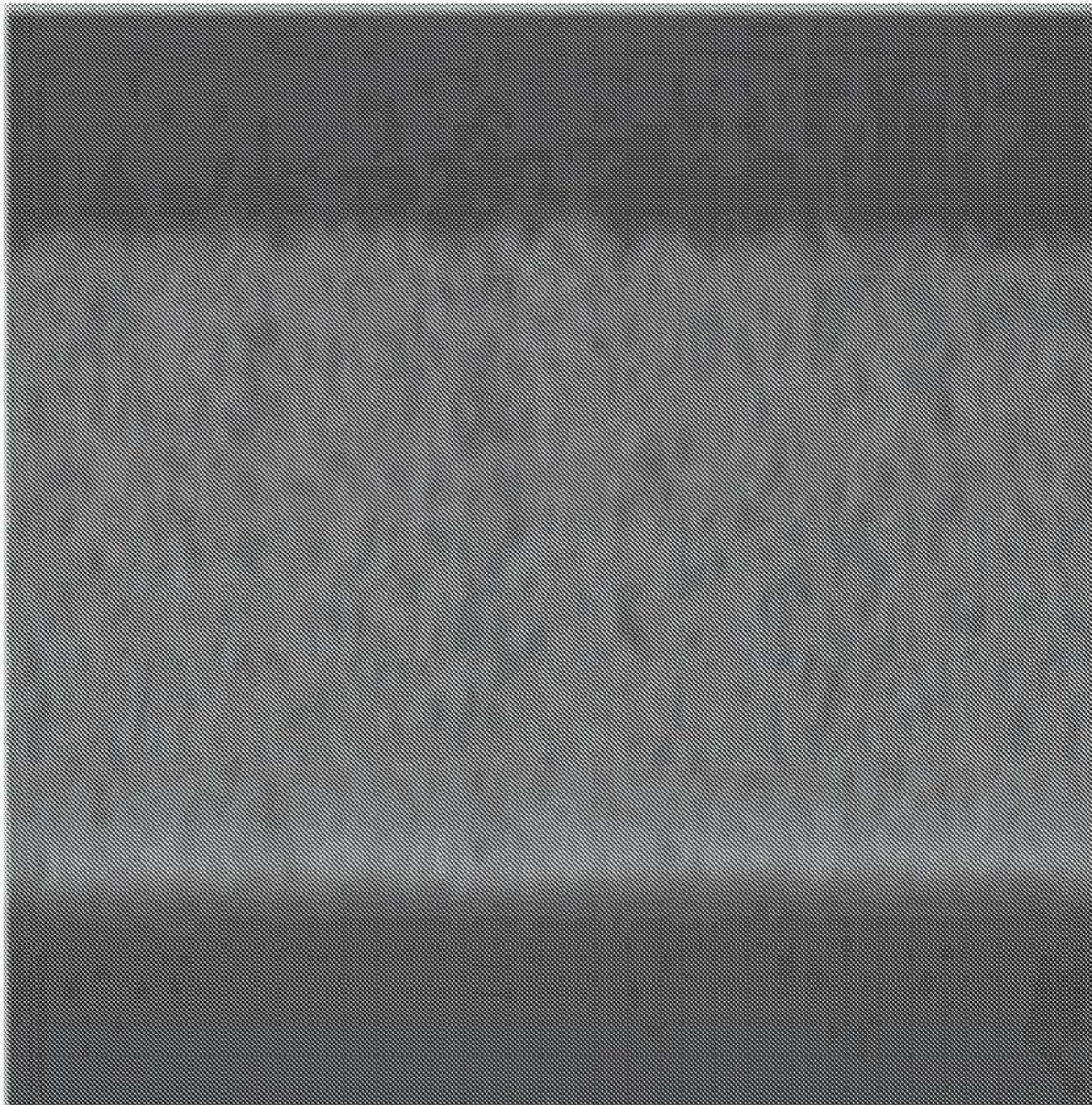


图6