



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120091908 A

(43) 申请公布日 2025.06.03

(21) 申请号 202380074886.1

(22) 申请日 2023.10.26

(30) 优先权数据

2022-171712 2022.10.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038670 2023.10.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/090513 JA 2024.05.02

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本

(72) 发明人 大河内则彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

B32B 5/24 (2006.01)

B32B 5/30 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

D06M 11/79 (2006.01)

D06M 23/08 (2006.01)

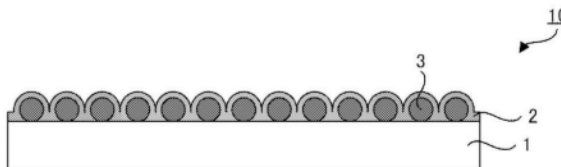
权利要求书2页 说明书18页 附图6页
按照条约第19条修改的权利要求书2页

(54) 发明名称

带有粒子的基材和带有粒子的基材的制造
方法

(57) 摘要

本公开提供一种带有粒子的基材,其具有:
纤维基材,其包含无机纤维;无机膜,其配置于上
述纤维基材的表面,且包含无机化合物;以及功
能性粒子,其通过上述无机膜而固定于上述纤维
基材的表面侧。



1. 一种带有粒子的基材,其具有:
纤维基材,其包含无机纤维;
无机膜,其配置于所述纤维基材的表面,且包含无机化合物;以及
功能性粒子,其通过所述无机膜而固定于所述纤维基材的表面侧。
2. 根据权利要求1所述的带有粒子的基材,其中,所述无机膜的厚度为2nm以上且100nm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述无机膜为多孔膜。
4. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述功能性粒子的平均粒径为0.1 μm 以上且10 μm 以下。
5. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述功能性粒子为光催化剂粒子。
6. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述无机化合物为二氧化硅。
7. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述无机纤维为玻璃纤维或氧化铝系纤维。
8. 一种带有粒子的基材的制造方法,其具有:
官能团导入工序,其在基材的表面导入在水中带正电或负电的官能团;
粒子静电吸附工序,其使功能性粒子静电吸附于导入有所述官能团的所述基材的表面;以及
无机膜形成工序,其在所述粒子静电吸附工序后,以覆盖所述基材的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜。
9. 根据权利要求8所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述功能性粒子的平均粒径为0.1 μm 以上且10 μm 以下。
10. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述功能性粒子为光催化剂粒子。
11. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述无机化合物为二氧化硅,
在所述无机膜形成工序中,利用有机硅化合物对所述基材的表面进行处理。
12. 根据权利要求11所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述有机硅化合物为四烷氧基硅烷或其水解物或水解缩聚物。
13. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在所述官能团导入工序中,用包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物对所述基材的表面进行处理。
14. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在所述官能团导入工序前具有对所述基材的表面实施表面活化处理的表面活化工序。
15. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在所述粒子静电吸附工序前,具有使在水中带正电或负电中的至少一者的有机高分子吸附于所述功能性粒子的表面的有机高分子吸附工序,所述官能团与所述有机高分子在水中具有彼此相反的电荷。
16. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述基材为纤维基材。
17. 根据权利要求16所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述纤维基材包含无机纤维。

18. 根据权利要求17所述的带有粒子的基材的制造方法, 其中, 所述无机纤维为玻璃纤维或氧化铝系纤维。

带有粒子的基材和带有粒子的基材的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及带有粒子的基材和带有粒子的基材的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,为了赋予环境净化、抗菌、抗病毒、防霉、自清洁等功能,已知有将功能性粒子固定于基材表面的技术。

[0003] 作为在基材表面固定功能性粒子的技术,例如有使用粘结剂的方法。例如在专利文献1和专利文献2中公开了具有含有光催化剂粒子和无机粘结剂的层的光催化性部件。

[0004] 另外,作为在基材表面固定功能性粒子的技术,例如提出了使功能性粒子吸附于基材表面的方法。例如在专利文献3中公开了使光催化剂粒子静电吸附于聚酯纤维的表面的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2008-272651号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2018-528072号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2007-229667号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在专利文献1或专利文献2那样的使用粘结剂的方法中,能够将功能性粒子稳定地固定于基材表面。但是,功能性粒子的至少一部分会埋没于粘结剂中,存在功能降低的问题。特别是含有功能性粒子和粘结剂的层是致密的膜,在几乎没有细孔的情况下,功能性粒子无法与外部环境中的物质接触,因此功能的降低显著。

[0012] 另外,在专利文献3那样的利用静电吸附的方法中,由于不使用粘结剂,因此能够充分发挥功能性粒子的功能。进而,能够以高密度吸附功能性粒子。但是,功能性粒子对于基材的密合性不充分,存在功能性粒子容易脱落的问题。

[0013] 本公开是鉴于上述实际情况而完成的,其目的在于,提供能够在维持粒子的功能的同时将粒子稳定且高密度地固定于基材表面的带有粒子的基材和带有粒子的基材的制造方法。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本公开的一个实施方式提供一种带有粒子的基材,其具有:纤维基材,其包含无机纤维;无机膜,其配置于上述纤维基材的表面,且包含无机化合物;以及功能性粒子,其通过上述无机膜而固定于上述纤维基材的表面侧。

[0016] 本公开的另一实施方式提供一种带有粒子的基材的制造方法,其具有:官能团导入工序,其在基材的表面导入在水中带正电或负电的官能团;粒子静电吸附工序,其使功能性粒子静电吸附于导入有上述官能团的上述基材的表面;以及无机膜形成工序,其在上述

粒子静电吸附工序后,以覆盖上述基材的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜。

[0017] 发明效果

[0018] 本公开起到能够在维持粒子的功能的情况下将粒子稳定且高密度地固定于基材表面的效果。

附图说明

[0019] 图1是例示本公开中的带有粒子的基材的示意截面图。

[0020] 图2是例示本公开中的带有粒子的基材的制造方法的工序图。

[0021] 图3是例示本公开中的带有粒子的基材的示意截面图。

[0022] 图4是例示本公开中的带有粒子的基材的示意截面图。

[0023] 图5是例示本公开中的带有粒子的基材的示意截面图。

[0024] 图6是例示本公开中的带有粒子的基材的制造方法的工序图。

[0025] 图7是实施例1的聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)粒子的SEM图像。

[0026] 图8是实施例1的带有粒子的基材的SEM图像。

[0027] 图9是实施例2的带有粒子的基材的SEM图像。

具体实施方式

[0028] 以下,参照附图等说明本公开的实施方式。但是,本公开能够以多种不同的样态实施,不限定解释为下述例示的实施方式的记载内容。另外,为了使说明更明确,与实际的方式相比,附图有时示意性地表示各部分的宽度、厚度、形状等,但只不过是一例,不限定本公开的解释。另外,在本说明书和各图中,有时对与已出现的图中已经描述过的要素相同的要素标注相同的附图标记,并适当省略详细的说明。

[0029] 以下,对本公开中的带有粒子的基材和带有粒子的基材的制造方法进行详细说明。

[0030] A. 带有粒子的基材

[0031] 本公开中的带有粒子的基材具有:纤维基材,其包含无机纤维;无机膜,其配置于上述纤维基材的表面,且包含无机化合物;以及粒子,其通过上述无机膜而固定于上述纤维基材的表面侧。

[0032] 图1是例示本公开中的带有粒子的基材的示意截面图。如图1所示,带有粒子的基材10具有:包含无机纤维的纤维基材1、配置于纤维基材1的表面且包含无机化合物的无机膜2、以及通过无机膜2而固定于纤维基材1的表面侧的粒子3。

[0033] 在本公开的带有粒子的基材中,粒子通过无机膜而固定于纤维基材的表面侧。无机膜是用于固定粒子的层,包含无机化合物但不包含粒子。因此,与以往那样使用含有粒子和粘结剂的组合物来形成层的情况不同,能够抑制粒子埋没于粘结剂中。另外,粒子通过无机膜而固定,并不埋没于粘结剂中,因此能够与在无机膜的内部逐渐扩散并通过的外部环境中的物质接触。因此,能够在一定程度上发挥粒子的功能。此时,如后所述,在无机膜具有大量能够使外部环境中的物质通过的尺寸的细孔的情况下,能够最大限度地发挥粒子的功能。进而,粒子通过无机膜而固定,因此能够抑制粒子的脱落。因此,能够在维持粒子的功能的同时将粒子稳定地固定于纤维基材的表面。

[0034] 图2的(a)~(d)是例示本公开中的带有粒子的基材的制造方法的工序图。首先,如图2(a)所示,在纤维基材1的表面导入在水中带正电的官能团A。接着,如图2(b)及图2(c)所示,在导入有官能团A的纤维基材1的表面静电吸附在水中带负电的粒子3。接着,如图2的(d)所示,以覆盖纤维基材1的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜2。由此,得到带有粒子的基材10。

[0035] 如上所述,本公开中的带有粒子的基材可以通过在使粒子静电吸附于纤维基材的表面之后以覆盖纤维基材的表面的方式形成无机膜来制造。通过利用静电吸附,能够使粒子高密度地吸附于纤维基材的表面。另外,如后所述,无机膜的厚度优选薄至外部环境中的物质能够通过扩散而逐渐通过的程度。因此,能够在维持粒子的功能的同时将粒子稳定且高密度地固定于纤维基材的表面。

[0036] 另外,在本公开中,纤维基材包含无机纤维。另外,用于将粒子固定的层是包含无机化合物的无机膜。因此,例如在粒子为光催化剂粒子的情况下,纤维基材和无机膜对于在光催化剂反应中生成的自由基是稳定的。因此,能够提高带有粒子的基材的耐久性。

[0037] 另外,在本公开中,通过使用纤维基材,能够以卷对卷方式制造带有粒子的基材。因此,能够提高生产效率,能够削减制造成本。

[0038] 以下,对本公开中的带有粒子的基材的各构成进行说明。

[0039] 1. 粒子

[0040] 本公开中的粒子通过无机膜而固定于纤维基材的表面。

[0041] 粒子优选为功能性粒子。功能性粒子是指通过与物质接触而能够对物质产生影响的粒子。作为功能性粒子所具有的功能,例如可以举出光催化剂功能、抗菌功能、抗病毒功能、防霉功能、离子吸附功能、离子释放功能、气体吸附功能、气体释放功能、化学物质缓释功能、调湿功能、催化剂功能、粘接功能、抗水功能、防锈功能、传热功能、隔热功能、导电功能、绝缘功能等。

[0042] 其中,优选光催化剂粒子。光催化剂粒子能够在环境净化、抗菌、抗病毒、防霉、脱臭、防污、防雾、自清洁等环境领域中在广泛的范围中应用。

[0043] 作为光催化剂粒子,例如可以举出氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、硫化镉(CdS)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化钨(WO_3)、氧化钼(MoO_3)、氧化钒(V_2O_5)。

[0044] 另外,光催化剂粒子也可以担载提高光催化剂粒子的活性的物质。上述物质只要是能够提高光催化剂粒子的活性的物质就没有特别限定。

[0045] 另外,作为功能性粒子,可以举出金属粒子、金属氧化物粒子、金属碳化物粒子、金属氮化物粒子等。金属粒子可以由金属单质形成,也可以由合金形成。作为金属粒子,例如可以举出银粒子、锌粒子、铜粒子。

[0046] 粒子的平均粒径没有特别限定,例如优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $2.5\mu\text{m}$ 以下。通过粒子的平均粒径较大而在上述范围内,能够在抑制粒子埋没于无机膜的同时,通过无机膜将粒子固定于纤维基材的表面。另一方面,若粒子的平均粒径过大,则粒子有可能容易脱落。

[0047] 在此,粒子的粒径可以通过带有粒子的基材的截面的扫描型电子显微镜(SEM)观察来测定。粒子的平均粒径是指通过SEM观察测定的20个粒子的粒径的算术平均值。需要说明的是,粒子的形状不是球状时,粒径为长径。

[0048] 粒子的形状没有特别限定,例如可以举出球状、立方体状、平板状、圆盘状、棒状、针状等。

[0049] 作为粒子通过无机膜而固定于纤维基材的表面的样态,例如可以举出:如图1所示,以粒子3的全部被无机膜2覆盖的方式在纤维基材1的表面配置有无机膜2的样态;以及例如图3所示,以粒子3的一部分露出的方式在纤维基材1的表面配置有无机膜2的样态。另外,这些样态也可以混合存在。

[0050] 在粒子的一部分露出的情况下,粒子的露出的程度、即无机膜对于粒子的被覆的程度没有特别限定。

[0051] 另外,例如如图4所示地,粒子3可以固定于纤维基材1的整个表面,例如如图1和图3所示地,粒子3也可以固定于纤维基材1的表面的一部分。例如,粒子可以仅固定于纤维基材的两个主面中的一个面。其中,粒子优选固定于纤维基材的整个表面。能够在带有粒子的基材的整个面发挥粒子所具有的功能。

[0052] 带有粒子的基材中的粒子的量只要是能够发挥粒子所具有的功能的量就没有特别限定,可以根据纤维基材的厚度、表面积、粒子的种类、带有粒子的基材的用途来适当设定。带有粒子的基材中的粒子的量例如优选为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下,更优选为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

[0053] 在此,带有粒子的基材中的粒子的量可以通过从带有粒子的基材回收粒子来测定。例如,在将粒子固定的无机膜为二氧化硅膜的情况下,通过用强碱水溶液溶解二氧化硅膜,能够回收粒子。

[0054] 2.无机膜

[0055] 本公开中的无机膜配置于纤维基材的表面,且包含无机化合物。

[0056] 作为无机化合物,例如可以举出能够通过溶胶凝胶法或蒸镀法形成无机膜的无机化合物。例如,可以举出无机氧化物、无机氟化物、无机硫化物、无机氮化物。作为无机氧化物,例如可以举出二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化锌(ZnO)、氧化铟(In_2O_3)、氧化锡(SnO_2)、氧化铟锡(ITO)、氧化钽(Ta_2O_5)。作为无机氟化物,例如可以举出氟化镁(MgF_2)、氟化铝(AlF_3)、氟化钡(BaF_2)、氟化钙(CaF_2)、氟化铈(CeF_3)、氟化钇(YF_3)。作为无机氮化物,例如可以举出氮化铝(AlN)、氮化硅(Si_3N_4)、氮化钛(TiN)。

[0057] 其中,优选二氧化硅。二氧化硅的耐候性、耐久性优异。

[0058] 无机膜的厚度只要是能够以粒子能够发挥功能的方式通过无机膜将粒子固定于纤维基材的表面的厚度,就没有特别限定,可以根据粒子的粒径和形状适当设定。例如,在粒子被无机膜覆盖的情况下,无机膜的厚度优选为能够使物质透过或渗透的厚度,以使粒子能够与物质接触。具体而言,无机膜的厚度优选为 2nm 以上且 100nm 以下,更优选为 5nm 以上且 50nm 以下,进一步优选为 10nm 以上且 30nm 以下。通过无机膜的厚度较薄而在上述范围内,即使在粒子被无机膜覆盖的情况下,物质也能够透过或渗透无机膜,粒子能够与物质接触,因此粒子能够发挥功能。另一方面,若无机膜的厚度过薄,则粒子有可能容易脱落。

[0059] 在此,无机膜的厚度是指例如图5所示那样的不存在粒子3的区域中的无机膜2的厚度 t_1 ,在粒子3的全部被无机膜2覆盖的情况下,也是指位于粒子3的表面的无机膜2的厚度 t_2 。无机膜的厚度可以通过带有粒子的基材的截面的扫描型电子显微镜(SEM)观察或透射型电子显微镜(TEM)观察来测定。

[0060] 无机膜优选为多孔膜。若无机膜为多孔膜,则外部环境中的物质通过无机膜而与粒子接触,由此粒子能够最大限度地发挥功能。

[0061] 多孔膜是具有大量细孔的膜。无机膜优选具有外部环境中的物质能够通过尺寸的细孔。具体而言,无机膜优选具有孔径为纳米级的细孔。另外,无机膜可以具有孔径为2nm以下的微孔、孔径为2nm以上且50nm以下的介孔、以及孔径为50nm以上的大孔中的任一者。其中,从粒子的固定力、即无机膜的强度的观点考虑,无机膜优选具有微孔。即,无机膜优选具有孔径为0.3nm以上且3nm以下的细孔,更优选具有孔径为0.4nm以上且2nm以下的细孔,进一步优选具有孔径为0.5nm以上且1nm以下的细孔。

[0062] “无机膜具有孔径为规定范围的细孔”是指无机膜具有细孔,且细孔中存在多个孔径为规定范围的细孔。

[0063] 无机膜的孔径是使用扫描型电子显微镜(SEM)或透射型电子显微镜(TEM)观察无机膜的表面而求出的值。在细孔为介孔或大孔的情况下,使用SEM。另一方面,在细孔为微孔的情况下,使用TEM。如上所述,在无机膜的细孔中存在多个孔径为规定范围的细孔即可。其中,优选在无机膜的表面的1 μm 见方中存在100个以上孔径为规定范围的微细孔,进一步优选存在1000个以上。

[0064] 另外,无机膜可以是非晶膜和结晶膜中的任一种,优选为非晶膜。非晶膜存在具有微孔的趋势。因此,如果无机膜为非晶膜,则外部环境中的物质通过无机膜,与粒子接触,由此能够最大限度地发挥粒子的功能。另外,也能够提高粒子的固定力。

[0065] 可通过X射线衍射法(XRD)来确认无机膜为非晶膜。在X射线衍射图案中,在未观察到清晰的峰的情况下,为非晶膜。但是,在XRD测定困难的情况下,通过透射型电子显微镜(TEM)观察,来确认无机膜为非晶膜。在TEM观察中,在观察到黑色斑点或白色斑点(即,存在原子的部分)无序地排列的像的情况下,为非晶膜。

[0066] 作为无机膜的形成方法,例如可以举出溶胶凝胶法、蒸镀法。其中,优选溶胶凝胶法。在溶胶凝胶法中,能够形成非晶膜。即,无机膜优选为通过溶胶凝胶法形成的非晶膜。需要说明的是,关于溶胶凝胶法及蒸镀法,记载于后述的“B.带有粒子的基材的制造方法”的项目中。

[0067] 在此,可以通过透射型显微镜(TEM)观察来确认无机膜为通过溶胶凝胶法形成的无机膜。在通过溶胶凝胶法形成的无机膜中,存在观察到黑色斑点(相当于微孔的部分)无序地排列的像的趋势。例如,在使用四乙氧基硅烷(TEOS)通过溶胶凝胶法形成包含二氧化硅的无机膜的情况下,大多观察到直径1nm以下的黑色斑点无序地排列的像。一般而言,无机膜的致密性(微细结构)很大程度上依赖于无机膜的形成方法。例如已知,通过化学气相沉积法(CVD)形成的二氧化硅膜比通过溶胶凝胶法、物理气相沉积法(PVD)形成的二氧化硅膜更致密。通过观察无机膜的致密性(微细结构),能够推定无机膜的形成方法。

[0068] 3. 纤维基材

[0069] 本公开中的纤维基材包含无机纤维。

[0070] 作为无机纤维,没有特别限定,例如可以举出玻璃纤维、陶瓷纤维、碳纤维。作为陶瓷纤维,例如可以举出氧化铝系纤维、二氧化硅纤维、氧化锆纤维、碳化硅纤维、氮化硅纤维等。作为氧化铝系纤维,例如可以举出氧化铝纤维、氧化铝二氧化硅纤维、莫来石纤维。

[0071] 另外,作为无机纤维,除了上述那样地由无机物形成的纤维以外,也可以使用由有

机物形成的有机纤维被无机材料、有机无机混合材料或金属材料被覆的纤维、以及金属纤维被无机材料被覆的纤维。

[0072] 作为上述有机纤维,只要是能够被无机材料、有机无机混合材料或金属材料被覆的有机纤维就没有特别限定,例如可以举出聚酯纤维、聚烯烃纤维。作为构成聚烯烃纤维的聚烯烃,例如可以举出聚乙烯、聚乙烯共聚物、聚丙烯、聚丙烯共聚物。

[0073] 作为上述金属纤维,只要是能够被无机材料被覆的金属纤维,就没有特别限定。

[0074] 作为上述无机材料,只要是能够被覆有机纤维或金属纤维的无机材料就没有特别限定,例如可以举出二氧化硅。作为上述有机无机混合材料,例如可以举出聚硅氧烷。作为上述金属材料,只要是能够被覆有机纤维的金属材料,就没有特别限定。

[0075] 作为用无机材料被覆有机纤维的方法,没有特别限定,例如可以举出溶胶凝胶法。另外,作为用有机无机混合材料被覆有机纤维的方法,例如可以举出将有机硅化合物涂布于有机纤维并使其加热固化的方法。作为有机硅化合物,例如可以使用烷氧基硅烷、硅酮树脂、聚硅氮烷。作为用金属材料被覆有机纤维的方法和用无机材料被覆金属纤维的方法,可以应用公知的方法。

[0076] 其中,优选由无机物形成的无机纤维。在粒子为光催化剂粒子的情况下,通过使用无机物形成的无机纤维,能够提高对于光催化反应中生成的自由基的稳定性。

[0077] 在由无机物形成的无机纤维中,优选玻璃纤维、陶瓷纤维。特别优选玻璃纤维、氧化铝系纤维。玻璃纤维和氧化铝系纤维的耐候性、耐热性、耐化学药品性优异。进一步优选玻璃纤维。玻璃纤维廉价,因此能够削减制造成本。

[0078] 无机纤维的平均纤维直径没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。另外,无机纤维的平均纤维直径例如可以为后述的粒子的平均粒径的10倍以上且20倍以下。若无机纤维的平均纤维直径过大,则存在纤维基材的单位面积中的无机纤维的表面积变小的趋势,因此固定于纤维基材的粒子的量有可能变少。另外,若无机纤维的平均纤维直径过小,则存在纤维基材中无机纤维间的空隙变小的趋势,因此粒子被平面地仅固定于纤维基材的表面,从而固定于纤维基材的粒子的量有可能变少。另一方面,若无机纤维的平均纤维直径在上述范围内,则关于纤维基材中的无机纤维间的空隙,能够在确保粒子能够通过的程度充分大小的空隙的同时,适度地增大纤维基材的单位面积中的无机纤维的表面积。因此,能够增多固定于纤维基材的粒子的量。

[0079] 在此,无机纤维的纤维直径可以通过扫描型电子显微镜(SEM)观察来测定。无机纤维的平均纤维直径是指通过SEM观察测定的50根无机纤维的纤维直径的算术平均值。

[0080] 作为纤维基材,例如可以举出无纺布、机织物、针织物。其中,优选无纺布。

[0081] 构成无纺布的无机纤维可以是短纤维,也可以是长纤维。纤维的长度例如为 1mm 以上且 30mm 以下。另外,在无纺布中,纤维间的结合方法可以为交错、熔接、粘接中的任一种。在纤维间由粘接剂(粘结剂)粘接的情况下,作为粘接剂(粘结剂),没有特别限定,可以使用通常用于无纺布的粘接剂。作为粘接剂,例如可以举出丙烯酸类树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、三聚氰胺树脂、聚酯、聚氯乙烯。

[0082] 纤维基材的厚度没有特别限定,可根据带有粒子的基材的用途适当选择。具体而言,纤维基材的厚度为 0.1mm 以上且 2mm 以下,可以为 0.2mm 以上且 1mm 以下,也可以为 0.3mm 以上且 0.5mm 以下。通常,存在纤维基材的厚度越厚,则固定于纤维基材的粒子的量越多的

趋势。但是,在光催化剂粒子的情况下,如果纤维基材的厚度过厚,则光难以到达纤维基材的深层部,无助于活性的光催化剂粒子有可能增加。如果纤维基材的厚度在上述范围内,则能够不浪费地有效利用光催化剂粒子。

[0083] 另外,纤维基材的单位面积重量没有特别限定,可根据带有粒子的基材的用途适当选择。具体而言,纤维基材的单位面积重量为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以下,可以为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下,也可以为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下。通常,存在纤维基材的单位面积重量越大,则固定于纤维基材的粒子的量越多的趋势。但是,若纤维基材的单位面积重量过大,则纤维基材变厚,如上所述,在光催化剂粒子的情况下,无助于活性的光催化剂粒子有可能增加。另外,若纤维基材的单位面积重量过大,则纤维基材内的空隙变小,如上所述,固定于纤维基材的粒子的量有可能变少。另一方面,若纤维基材的单位面积重量过小,则纤维基材变薄,固定于纤维基材的粒子的量有可能变少。

[0084] 4. 带有粒子的基材的制造方法

[0085] 本公开中的带有粒子的基材可以通过后述的带有粒子的基材的制造方法来制造。

[0086] B. 带有粒子的基材的制造方法

[0087] 本公开中的带有粒子的基材的制造方法具有:官能团导入工序,其在基材的表面导入在水中带正电或负电的官能团;粒子静电吸附工序,其使粒子静电吸附于导入有上述官能团的上述基材的表面;以及无机膜形成工序,其在上述粒子静电吸附工序后,以覆盖上述基材的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜。

[0088] 图6(a)~(d)是例示本公开中的带有粒子的基材的制造方法的工序图。首先,如图6(a)所示,在基材11的表面导入在水中带正电的官能团A。接着,如图6(b)及图6(c)所示,在导入有官能团A的基材11的表面静电吸附在水中带负电的粒子3。接着,如图6(d)所示,以覆盖纤维基材11的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜2。由此,得到带有粒子的基材20。

[0089] 在本公开中,通过利用静电吸附,能够使粒子高密度地吸附于基材的表面。

[0090] 另外,在本公开中,在使粒子静电吸附于基材的表面后,以覆盖基材的表面的方式较薄地形成无机膜,由此将粒子固定于基材的表面。因此,与以往那样使用含有粒子和粘结剂的组合物来形成层的情况不同,能够抑制粒子埋没于粘结剂中。另外,粒子通过无机膜而固定,并不埋没于粘结剂中,因此能够与在无机膜的内部逐渐扩散并通过的外部环境中的物质接触。因此,能够在一定程度上发挥粒子的功能。此时,如上所述,在无机膜为多孔膜且具有大量能够使外部环境中的物质通过的尺寸的细孔的情况下,能够最大限度地发挥粒子的功能。进而,由于能够通过无机膜将粒子固定于基材的表面,因此能够抑制粒子的脱落。

[0091] 因此,能够在维持粒子的功能的同时将粒子稳定且高密度地固定于纤维基材的表面。

[0092] 另外,在本公开中,作为用于将粒子固定的层,形成包含无机化合物的无机膜。因此,例如在粒子为光催化剂粒子的情况下,无机膜对于在光催化剂反应中生成的自由基是稳定的。因此,能够制造耐久性优异的带有粒子的基材。

[0093] 以下,对本公开中的带有粒子的基材的制造方法中使用的基材和粒子、以及本公开中的带有粒子的基材的制造方法的各工序进行说明。

[0094] 1. 基材

[0095] 作为本公开中使用的基材的形态,没有特别限定,例如可以举出膜、片、板、纤维基材、丝、纤维、珠、多孔体、柱。作为纤维基材,例如可以举出无纺布、机织物、针织物。丝的形态没有特别限定。丝例如可以是中空丝,也可以是实心丝。

[0096] 其中,基材优选为纤维基材,更优选为无纺布。在基材为纤维基材的情况下,能够通过卷对卷方式制造带有粒子的基材。纤维基材与上述带有粒子的基材中的纤维基材相同。

[0097] 作为基材的材质,没有特别限定,例如可以举出无机物、有机高分子、金属、半导体。作为无机物,例如可以举出玻璃、陶瓷、碳。作为陶瓷,例如可以举出氧化铝系、二氧化硅、氧化锆、碳化硅、氮化硅。作为氧化铝系,例如可以举出氧化铝、氧化铝二氧化硅、莫来石。另外,作为有机高分子,例如可以举出聚酯、尼龙、丙烯酸类树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂、硅酮树脂、合成橡胶、纤维素、三乙酸酯。作为金属,例如可以举出金、银、铜、铝。作为半导体,例如可以举出硅、砷化镓、磷化铟。

[0098] 其中,优选无机物。例如在粒子为光催化剂粒子的情况下,包含无机物的基材对于在光催化剂反应中生成的自由基是稳定的。

[0099] 另外,在基材为纤维基材的情况下,优选的基材的材质与上述的“A.带有粒子的基材”的项目中记载的内容相同。

[0100] 作为基材的制造方法,可以根据基材的形态和材质适当选择,可以应用公知的方法。作为基材,可以使用市售品。

[0101] 2.粒子

[0102] 本公开中使用的粒子与上述的带有粒子的基材中的粒子相同。

[0103] 在此,粒子的粒径可以通过扫描型电子显微镜(SEM)观察来测定。粒子的平均粒径是指通过SEM观察测定的20个粒子的粒径的算术平均值。需要说明的是,粒子的形状不是球状时,粒径为长径。

[0104] 另外,在后述的无机膜形成工序中,为了使无机膜对于粒子的被覆的程度恒定,可以使用分级后的粒子。

[0105] 3.官能团导入工序

[0106] 本发明中的官能团导入工序中,在基材的表面导入在水中带正电或负电的官能团。通过进行官能团导入工序,在后述的粒子静电吸附工序中,能够使粒子容易地静电吸附于导入有官能团的基材的表面。

[0107] 在水中带正电或负电的官能团中,电荷的正负可根据粒子适当选择。

[0108] 作为在水中带正电的官能团,没有特别限定,例如可以举出氨基、铵基、吡啶鎓基、咪唑基、胍基。

[0109] 另外,作为在水中带负电的官能团,没有特别限定,例如可以举出羧基、磺基、磷酸基。

[0110] 在官能团导入工序中,通过用包含在水中带正电或负电的官能团和能够与存在于基材表面的官能团键合的官能团的化合物进行处理,能够在基材的表面导入在水中带正电或负电的官能团。

[0111] 能够与存在于基材表面的官能团键合的官能团根据基材的材质和后述的表面活化工序而适当选择。作为能够与存在于基材表面的官能团键合的官能团,例如可以举出烷

氧基、羟基、丙烯酰基、环氧基、氨基甲酸酯基、乙烯基、巯基。

[0112] 作为包含在水中带正电或负电的官能团和能够与存在于基材表面的官能团键合的官能团的化合物,可根据这些官能团适当选择。

[0113] 作为包含在水中带正电的官能团和能够与存在于基材表面的官能团键合的官能团的化合物,例如可以举出包含氨基和烷氧基或羟基的化合物。作为包含氨基和烷氧基或羟基的化合物,例如可以举出包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物。作为包含氨基的硅烷偶联剂及其水解物,例如可以举出3-氨基丙基三甲氧基硅烷及其水解物、3-氨基丙基三乙氧基硅烷及其水解物、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷及其水解物、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷及其水解物、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三乙氧基硅烷及其水解物、3-(2-氨基乙基氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷及其水解物。上述化合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0114] 作为包含在水中带负电的官能团和能够与存在于基材表面的官能团键合的官能团的化合物,例如可以举出N-(三甲氧基甲硅烷基)乙二胺三乙酸钠盐、3-(三羟基甲硅烷基)-1-丙磺酸、2-(4-氯磺酰苯基)乙基三甲氧基硅烷。上述化合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0115] 作为用上述化合物对基材的表面进行处理的方法,没有特别限定,例如可以举出在基材的表面涂布上述化合物的方法、蒸镀法。作为涂布方法,可以应用公知的涂布方法,例如可以举出喷涂、旋涂、浸涂。另外,作为蒸镀法,可以举出物理气相沉积法(PVD)、化学气相沉积法(CVD)。作为PVD法,例如可以举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法。作为CVD法,例如可以举出热CVD法、等离子体CVD法、光CVD法。

[0116] 在基材的表面涂布上述化合物时,可以使用含有上述化合物和有机溶剂的组合物。在上述化合物为包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的情况下,作为上述组合物中含有的有机溶剂,可以使用醇。作为醇,例如可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇。

[0117] 另外,在使用硅烷偶联剂的情况下,上述组合物可以进一步含有水。在上述组合物含有水的情况下,在上述组合物中发生硅烷偶联剂的水解反应。由此,得到含有硅烷偶联剂的水解物作为上述化合物的组合物。

[0118] 另外,在上述化合物为包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的情况下,上述组合物可以进一步含有水溶性高分子。通过使上述组合物含有水溶性高分子,包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的分散性变得良好。因此,能够在基材的表面均匀地导入在水中带正电或负电的官能团。另外,如后所述,在涂布上述组合物后进行干燥的情况下,在干燥时能够抑制包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物被除去。作为水溶性高分子,例如可以举出聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚丙烯酸、聚乙二醇。其中,优选聚乙烯醇。

[0119] 另一方面,在上述化合物为包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的情况下,上述组合物可以不含有水溶性高分子。在该情况下,能够抑制因水溶性高分子而阻碍在水中带正电或负电的官能团向基材的表面的导入。

[0120] 上述组合物中的水溶性高分子的含量例如相对于上述化合物100质量份为100质量份以下,可以为10质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0121] 在上述化合物为包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的情况下,可以在涂布上述组合物后进行干燥。干燥方法只要是能够在常温干燥的方法就没有特别限定,例如可以举出

气刀干燥、旋转干燥、真空干燥、挤压干燥。干燥方法可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0122] 另外,在上述化合物为包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的情况下,涂布上述组合物并根据需要进行干燥后,进行加热处理。由此,进行缩合反应,在基材的表面上固定上述化合物。加热处理中的温度和时间可根据硅烷偶联剂的种类适当选择。在使用包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的情况下,加热温度例如为40℃以上且250℃以下,可以为70℃以上且200℃以下,也可以为100℃以上且150℃以下。另外,在使用包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物的情况下,加热时间例如为10秒以上且30分钟以下,可以为30秒以上且10分钟以下,也可以为60秒以上且5分钟以下。

[0123] 包含上述化合物的膜的厚度通常薄,只要至少为单分子膜的厚度则足够。包含上述化合物的膜的厚度例如为2nm以上且20nm以下。

[0124] 4. 粒子静电吸附工序

[0125] 在本公开中的粒子静电吸附工序中,使粒子静电吸附于导入到上述基材的表面的在水中带正电或负电的官能团。在粒子静电吸附工序中,利用在上述官能团导入工序中导入到基材的表面的在水中带正电或负电的官能团与粒子表面之间发生的静电相互作用,使粒子静电吸附于基材的表面。

[0126] 需要说明的是,在粒子的表面完全或几乎不带电的情况下,优选如后述那样进行有机高分子吸附工序。

[0127] 在粒子静电吸附工序中,通过在基材的表面涂布含有粒子、水及有机溶剂的组合物,能够使粒子静电吸附于导入有在水中带正电或负电的官能团的基材的表面。作为涂布方法,可以应用公知的涂布方法,例如可以举出喷涂、旋涂、浸涂。

[0128] 作为上述组合物中含有的有机溶剂,可以使用醇。作为醇,例如可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇。

[0129] 另外,上述组合物还可以含有水溶性高分子。作为水溶性高分子,例如可以举出聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙烯酸、聚乙二醇。

[0130] 在涂布上述组合物后,任选进行干燥。干燥方法没有特别限定,例如可以举出气刀干燥、加热干燥、真空干燥、旋转干燥、挤压干燥。干燥方法可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0131] 其中,在基材为纤维基材的情况下,后述的无机膜形成工序中的无机膜的形成方法为溶胶凝胶法时,优选加热干燥。通过加热干燥使纤维基材充分干燥,从而在无机膜形成工序中,容易使含有金属醇盐、水及溶剂的组合物向作为基材的纤维基材渗透。由此,能够在作为基材的纤维基材的整个表面均匀地形成无机膜。

[0132] 在加热干燥的情况下,干燥温度和干燥时间例如根据粒子的种类以及溶剂的种类和量适当选择。干燥温度例如为40℃以上且250℃以下,可以为70℃以上且200℃以下,也可以为100℃以上且150℃以下。另外,干燥时间例如为10秒以上且30分钟以下,可以为30秒以上且10分钟以下,也可以为60秒以上且5分钟以下。

[0133] 5. 无机膜形成工序

[0134] 在本公开中的无机膜形成工序中,在上述粒子静电吸附工序后,以覆盖上述基材的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜。通过进行无机膜形成工序,能够将静电吸附

于基材的表面的粒子牢固地固定,能够抑制粒子的脱落。

[0135] 无机化合物与上述带有粒子的基材中的无机膜中使用的无机化合物相同。

[0136] 作为无机膜的形成方法,只要是能够以覆盖基材的表面的方式形成无机膜的方法就没有特别限定,例如可以举出溶胶凝胶法、蒸镀法。

[0137] 另外,无机化合物为二氧化硅时,无机膜的形成方法优选为用有机硅化合物对基材的表面进行处理的方法。作为用有机硅化合物处理基材的表面的方法,如上所述,例如可以举出溶胶凝胶法、蒸镀法。

[0138] 作为蒸镀法,可以举出物理气相沉积法(PVD)、化学气相沉积法(CVD)。作为PVD法,例如可以举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法。作为CVD法,例如可以举出热CVD法、等离子体CVD法、光CVD法。

[0139] 其中,优选溶胶凝胶法。

[0140] 在溶胶凝胶法中,准备含有金属醇盐、水和有机溶剂的组合物,在基材的表面涂布上述组合物,进行加热处理。在上述组合物中,金属醇盐的水解反应及缩聚反应推进。进而,通过加热处理,成为无机氧化物。

[0141] 作为上述组合物中使用的金属醇盐,可以举出下述通式(1)所示的金属醇盐。

[0142] $R^1_n M(OR^2)_m$ (1)

[0143] (上述式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳数1以上且8以下的有机基团,M表示金属原子,n表示0以上的整数,m表示1以上的整数,n+m表示M的原子价。)

[0144] 作为金属原子M,例如可以举出硅、锆、钛、铝。其中,优选硅。

[0145] 作为由 R^1 及 R^2 表示的有机基团,例如可以举出烷基。作为烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基。在同一分子中,这些烷基可以相同也可以不同。

[0146] n优选为0。

[0147] 作为金属醇盐,没有特别限定。例如,金属原子M为硅、n为0的金属醇盐为四烷氧基硅烷。作为四烷氧基硅烷,例如可以举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷。金属醇盐可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0148] 在上述组合物中,金属醇盐可以部分水解,也可以部分缩合而形成低聚物。即,上述组合物中可以含有金属醇盐的水解物或水解缩聚物。

[0149] 作为上述组合物中含有的有机溶剂,可以使用醇。作为醇,例如可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇。

[0150] 另外,上述组合物可以进一步含有水溶性高分子。通过使上述组合物含有水溶性高分子,金属醇盐或其水解物或水解缩聚物的分散性变得良好。因此,能够在基材的表面均匀地形成无机膜。另外,如后所述,在涂布上述组合物后进行干燥的情况下,在干燥时能够抑制金属醇盐或其水解物或水解缩聚物被除去。作为水溶性高分子,例如可以举出聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚丙烯酸、聚乙二醇。其中,优选聚乙烯醇。聚乙烯醇通常是将聚乙烯醇乙酸酯皂化而得到的。聚乙烯醇可以是乙酸基残留数十百分比的部分皂化聚乙烯醇,也可以是不残留乙酸基的完全皂化聚乙烯醇,优选完全皂化聚乙烯醇。另外,聚乙烯醇的聚合度例如为1500以上且2000以下。

[0151] 关于上述组合物中的水溶性高分子的含量,例如相对于上述化合物100质量份为1质量份以上且100质量份以下,可以为5质量份以上且50质量份以下,也可以为10质量份以

上且25质量份以下。

[0152] 上述组合物任选根据需要含有例如促进金属醇盐的水解反应的催化剂、用于控制金属醇盐的缩聚反应的稳定剂。作为催化剂,例如可以举出盐酸、硫酸、硝酸、羧酸。作为稳定剂,例如可以举出乙酰丙酮、氨基醇、烷基胺、N,N-二甲基甲酰胺。需要说明的是,在使用四乙氧基硅烷(TEOS)的情况下,也可以不添加稳定剂。

[0153] 作为涂布上述组合物的方法,可以应用公知的涂布方法,例如可以举出喷涂、旋涂、浸涂。

[0154] 在涂布上述组合物时,通过调整涂布条件,能够控制无机膜对于粒子的被覆程度。

[0155] 也可以在涂布上述组合物后进行干燥。干燥方法只要是能够在常温干燥的方法就没有特别限定,例如可以举出气刀干燥、旋转干燥、真空干燥、挤压干燥。干燥方法可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0156] 涂布上述组合物并根据需要进行干燥后,进行加热处理。关于加热处理中的温度和时间,只要能够得到无机氧化物就没有特别限定,例如可以根据金属醇盐的种类适当选择。加热温度例如为40℃以上且250℃以下,可以为70℃以上且200℃以下,也可以为100℃以上且150℃以下。另外,加热时间例如为10秒以上且30分钟以下,可以为30秒以上且10分钟以下,也可以为60秒以上且5分钟以下。

[0157] 另外,在用有机硅化合物处理基材的表面的方法的情况下,有机硅化合物如上所述优选为四烷氧基硅烷或其水解物或水解缩聚物。

[0158] 无机膜的厚度与上述带有粒子的基材中的无机膜的厚度相同。

[0159] 6. 表面活化工序

[0160] 本公开中的带有粒子的基材的制造方法可以在上述官能团导入工序前具有对基材的表面实施表面活化处理的表面活化工序。通过进行表面活化工序,在上述官能团导入工序中容易向基材的表面导入规定的官能团。

[0161] 作为表面活化处理,可以举出物理处理、化学处理、薄膜形成。

[0162] 作为物理处理,例如可以举出电晕处理、等离子体处理、紫外线处理、电子束处理、火焰处理。

[0163] 作为化学处理,例如可以举出溶剂处理、化学药品处理。

[0164] 在薄膜形成的情况下,作为薄膜,可以举出包含无机化合物的无机膜。关于无机膜,与上述无机膜形成工序中的无机膜相同。另外,关于薄膜的形成方法,与上述无机膜形成工序中的无机膜的形成方法相同。

[0165] 7. 有机高分子吸附工序

[0166] 本公开中的带有粒子的基材的制造方法可以在上述粒子静电吸附工序前具有使在水中带正电或负电中的至少一者的有机高分子吸附于粒子的表面的有机高分子吸附工序。在该情况下,导入到基材的表面的在水中带正电或负电的官能团与有机高分子在水中具有彼此相反的电荷。需要说明的是,在有机高分子在分子内具有正电和负电这两种电荷的情况下,要考虑在水中的净电荷。

[0167] 在粒子的表面完全或几乎不带电的情况下,优选进行有机高分子吸附工序。

[0168] 有机高分子只要是包含在水中带正电或负电的官能团的有机高分子即可。有机高分子中包含的在水中带正电或负电的官能团与上述官能团导入工序中使用的在水中带正

电或负电的官能团是同样的。

[0169] 作为在水中带正电的有机高分子,没有特别限定,例如可以举出聚乙烯亚胺。

[0170] 作为在水中带负电的有机高分子,没有特别限定,例如可以举出聚羧酸。作为多元羧酸,例如可以举出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸。

[0171] 另外,有机高分子也可以包含在水中带正电的官能团和在水中带负电的官能团这两者。作为这样的有机高分子,例如可以举出明胶、胶原蛋白。

[0172] 有机高分子的重均分子量例如为1万以上且100万以下,也可以为5万以上且25万以下。需要说明的是,重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法,将聚苯乙烯用作标准物质而测定的值。

[0173] 在有机高分子吸附工序中,通过使粒子分散于含有有机高分子的组合物,能够使有机高分子吸附于粒子的表面。

[0174] 上述组合物可以含有有机高分子和溶剂。作为溶剂,可以根据有机高分子的种类适当选择,例如可以举出水。即,作为上述组合物,可以使用使有机高分子溶解而得的水溶液。

[0175] 在使粒子分散于上述组合物后,任选清洗粒子。由此,能够除去未吸附的有机高分子。

[0176] 8.其他

[0177] 本公开中的带有粒子的基材的制造方法可以以单片方式进行,也可以以卷对卷方式进行。在卷对卷方式的情况下,可以对每个工序应用卷对卷方式,也可以通过卷对卷方式连续进行各工序。

[0178] 在通过本公开中的带有粒子的基材的制造方法制造的带有粒子的基材中,粒子的量只要是能够发挥粒子所具有的功能的量就没有特别限定,可以根据粒子的种类、带有粒子的基材的用途适当设定。带有粒子的基材中的粒子的量相当于上述粒子静电吸附工序前后的质量增加。因此,如下述式(1)那样定义粒子固定率。

[0179] 粒子固定率[%]

[0180] = (固定于基材的粒子的质量) / (带有粒子的基材的质量)

[0181] = (粒子静电吸附工序后的质量 - 粒子静电吸附工序前的质量) / (带有粒子的基材的质量)

[0182] (1)

[0183] 上述粒子固定率例如优选为1%以上且50%以下,更优选为5%以上且25%以下。

[0184] 此外,本公开并不限定于上述实施方式。上述实施方式为例示,具有与本公开请求保护的范围内记载的技术构思实质上相同的构成、且发挥同样的作用效果的技术方案均包含在本公开的技术范围内。

[0185] 实施例

[0186] 以下,示出实施例和比较例,进一步说明本公开。

[0187] [实施例1]

[0188] (1) 表面活化工序

[0189] 制备具有以下组成的药液1。药液1在常温搅拌30分钟后成为均匀的无色透明溶液。需要说明的是,四乙氧基硅烷直接使用市售品。

[0190] <药液1>

[0191] 四乙氧基硅烷(东京化成工业公司制) 5.5g

[0192] IPA 1.5g

[0193] 纯水 7.5g

[0194] 盐酸(0.5M) 180 μ L

[0195] 制作具有以下组成的药液2。药液2在液温80℃至90℃搅拌20分钟后成为均匀的无色透明溶液。需要说明的是,聚乙烯醇(聚合度1500、完全皂化型)直接使用富士胶片和光纯药公司制的聚乙烯醇。

[0196] <药液2>

[0197] 聚乙烯醇(聚合度1500、完全皂化型)(富士胶片和光纯药公司制) 2.5g

[0198] 纯水 47.5g

[0199] 制备具有以下组成的涂料A。涂料A在常温搅拌1分钟后成为均匀的无色透明溶液。

[0200] <涂料A>

[0201] 药液1 12.5g

[0202] 药液2 17.5g

[0203] 将切成5cm见方尺寸的玻璃纤维无纺布(质量65.9mg、厚度0.20mm、单位面积重量25g/m²、纤维直径10 μ m)浸渍于涂料A,并立即提起。通过离心操作(离心力500 \times g,1分钟)除去多余的涂料A后,在180℃下加热2分钟。由此,质量增加了1.6mg。需要说明的是,质量的测定使用电子天平(Mettler Toledo公司制、型号:AB104-S、最小显示:0.1mg)。

[0204] (2)官能团导入工序

[0205] 制备具有以下组成的涂料B。涂料B在常温搅拌10分钟后成为均匀的无色透明溶液。需要说明的是,3-氨基丙基三甲氧基硅烷直接使用市售品。

[0206] <涂料B>

[0207] 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(东京化成工业公司制) 1.0g

[0208] IPA 5.0g

[0209] 纯水 45.0g

[0210] 将表面活化工序后的玻璃纤维无纺布浸渍于涂料B。在确认涂料B充分渗透至玻璃纤维无纺布后,立即提起玻璃纤维无纺布。通过离心操作(离心力500 \times g,1分钟)除去多余的涂料B后,在180℃加热2分钟。未确认到质量的增加。

[0211] (3)聚甲基倍半硅氧烷粒子的合成

[0212] 按照以下步骤合成聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)粒子。首先,将10g的甲基三乙氧基硅烷(东京化成工业公司制)、8g的乙醇、1g的盐酸(0.1M)在常温搅拌30分钟。向其中添加70mL的十二烷基硫酸钠水溶液(0.01质量%)和10mL的氨水(29质量%),搅拌30分钟。通过离心分离使形成的粒子沉降,除去上清液。

[0213] 接着,将沉降了的粒子分散于15mL的IPA中,添加15g的氢氧化钠水溶液(50mM)。15分钟后,通过离心分离使粒子沉降,除去上清液。

[0214] (4)有机高分子吸附工序

[0215] 将上述PMSQ粒子分散于20g的明胶水溶液(0.05%)中,搅拌60分钟。然后,通过离心分离使粒子沉降,除去上清液。将沉降了的粒子分散于40mL的纯水中,再次通过离心分离使

其沉降,除去上清液。最后,将沉降了的粒子分散于甲醇水溶液(10wt%)中(固体成分浓度2.4质量%)。根据SEM观察可知,PMSQ粒子的平均粒径为约 $1\mu\text{m}$ 。图7中示出SEM照片。

[0216] (5) 粒子静电吸附工序

[0217] 将官能团导入工序后的玻璃纤维无纺布浸渍于表面吸附有明胶的PMSQ粒子的分散液。在确认分散液充分渗透至玻璃纤维无纺布后,立即提起玻璃纤维无纺布。通过离心操作(离心力 $500\times g$,1分钟)除去多余的分散液后,在 180°C 加热2分钟。由此,质量增加了4.4mg。

[0218] (6) 无机膜形成工序

[0219] 将粒子静电吸附工序后的玻璃纤维无纺布浸渍于涂料A。在确认涂料A充分渗透至玻璃纤维无纺布后,立即提起玻璃纤维无纺布。通过离心操作(离心力 $500\times g$,1分钟)除去多余的涂料A后,在 180°C 加热2分钟。由此,质量增加了2.2mg。最终的带有粒子的基材的质量为74.7mg,粒子固定率为5.9%。

[0220] (7) 评价

[0221] 对得到的带有粒子的基材进行SEM观察,结果可知,PMSQ粒子以被二氧化硅膜覆盖的状态被高密度地固定。图8(b)中示出固定粒子之前的玻璃纤维无纺布的SEM照片,图8(a)中示出带有粒子的基材的SEM照片。即使在水中带有粒子的基材进行超声波处理,PMSQ粒子也未脱落。另外,即使用手指轻柔地摩擦带有粒子的基材,PMSQ粒子也未附着于手指。

[0222] [实施例2]

[0223] (1) 表面活化工序及官能团导入工序

[0224] 除了使用切成5cm见方尺寸的玻璃纤维无纺布(质量66.3mg、厚度0.20mm、单位面积重量 $25\text{g}/\text{m}^2$ 、纤维直径 $10\mu\text{m}$)以外,与实施例1同样地实施表面活化工序和官能团导入工序。

[0225] (2) 粒子静电吸附工序

[0226] 使用氧化钛粒子(关东化学公司制,粒径 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$),制备氧化钛水分散液(2质量%)。需要说明的是,氧化钛粒子原本就在水中带负电,因此不需要有机高分子吸附工序。

[0227] 将官能团导入工序后的玻璃纤维无纺布浸渍于氧化钛水分散液。在确认氧化钛水分散液充分渗透至玻璃纤维无纺布后,立即提起玻璃纤维无纺布。通过离心操作(离心力 $500\times g$,1分钟)除去多余的氧化钛水分散液后,在 180°C 加热2分钟。由此,质量增加了3.7mg。

[0228] (3) 无机膜形成工序

[0229] 将粒子静电吸附工序后的玻璃纤维无纺布浸渍于涂料A。在确认涂料充分渗透至玻璃纤维无纺布后,立即提起玻璃纤维无纺布。通过离心操作(离心力 $500\times g$,1分钟)除去多余的涂料后,在 180°C 加热2分钟。由此,质量增加了1.7mg。最终的带有粒子的基材的质量为72.4mg,粒子固定率为5.1%。

[0230] (4) 评价

[0231] 对得到的带有粒子的基材进行SEM观察,结果可知,氧化钛粒子以被二氧化硅膜覆盖的状态被高密度地固定。图9中示出SEM照片。即使在水中带有粒子的基材进行超声波处理,氧化钛粒子也未脱落。另外,即使用手指轻柔地摩擦带有粒子的基材,氧化钛粒子也

未附着于手指。

[0232] 另外,有意破坏带有粒子的基材的二氧化硅膜的一部分而对二氧化硅膜的截面进行SEM观察,结果可知,二氧化硅膜的厚度为约50nm。进而,进行破坏后的二氧化硅膜片段的TEM观察,结果观察到黑色斑点无序地排列的像。这是非晶膜的特征性观察像,根据这些斑点的大小可推定细孔尺寸为1nm以下。

[0233] [实施例3]

[0234] 在无机膜形成工序中将涂料A用纯水稀释2倍,除此以外,与实施例2同样地制作带有粒子的基材。此时,由于在无机膜形成工序中质量增加了0.3mg,因此二氧化硅膜的厚度推定为10nm。即使在水中带有粒子的基材进行超声波处理,氧化钛粒子也未脱落。另外,即使用手指轻柔地摩擦带有粒子的基材,氧化钛粒子也未附着于手指。

[0235] [实施例4]

[0236] 在无机膜形成工序中将涂料A用纯水稀释4倍,除此以外,与实施例2同样地制作带有粒子的基材。此时,由于在无机膜形成工序中质量增加了0.1mg,因此二氧化硅膜的厚度推定为3nm。即使在水中带有粒子的基材进行超声波处理,氧化钛粒子也未脱落。另外,即使用手指轻柔地摩擦带有粒子的基材,氧化钛粒子也未附着于手指。

[0237] [实施例5]

[0238] 在粒子静电吸附工序中使用聚苯乙烯(PS)粒子(Merck公司制,粒径5 μm),除此以外,与实施例2同样地制作带有粒子的基材。此时,由于在无机膜形成工序中质量增加了2.7mg,因此二氧化硅膜的厚度推定为79nm。即使在水中带有粒子的基材进行超声波处理,聚苯乙烯粒子也未脱落。另外,即使用手指轻柔地摩擦带有粒子的基材,聚苯乙烯粒子也未附着于手指。

[0239] [比较例1]

[0240] 除了省略无机膜形成工序以外,与实施例1同样地制作带有粒子的基材。对得到的带有粒子的基材在水中超声波处理,结果可知,大部分的PMSQ粒子脱落。另外,若用手指轻柔地摩擦带有粒子的基材,则手指上附着了PMSQ粒子。由此可知,无机膜形成工序对于防止粒子的脱落是必需的。

[0241] 将以上的实施例和比较例的数据汇总于表1。

[0242] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1
粒子	PMSQ 粒子	氧化钛 粒子	氧化钛 粒子	氧化钛 粒子	PS粒子	氧化钛 粒子
平均粒径(μm)	1	0.2	0.2	0.2	5	0.2
粒子固定率(%)	5.9	5.1	4.9	5.5	3.9	5.3
二氧化硅膜的质量(mg)	2.2	1.7	0.3	0.1	2.7	0
二氧化硅膜的厚度(nm)	65	50	10	3	79	0
粒子脱落的有无	无	无	无	无	无	有

[0244] 本公开提供以下的[1]~[18]。

[0245] [1]提供一种带有粒子的基材,其具有:

[0246] 纤维基材,其包含无机纤维;

- [0247] 无机膜,其配置于上述纤维基材的表面,且包含无机化合物;以及
- [0248] 功能性粒子,其通过上述无机膜而固定于上述纤维基材的表面侧。
- [0249] [2]根据[1]所述的带有粒子的基材,其中,上述无机膜的厚度为2nm以上且100nm以下。
- [0250] [3]根据[1]或[2]所述的带有粒子的基材,其中,上述无机膜为多孔膜。
- [0251] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的带有粒子的基材,其中,上述功能性粒子的平均粒径为0.1 μm 以上且10 μm 以下。
- [0252] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的带有粒子的基材,其中,上述功能性粒子为光催化剂粒子。
- [0253] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的带有粒子的基材,其中,上述无机化合物为二氧化硅。
- [0254] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的带有粒子的基材,其中,上述无机纤维为玻璃纤维或氧化铝系纤维。
- [0255] [8]一种带有粒子的基材的制造方法,其具有:
- [0256] 官能团导入工序,其在基材的表面导入在水中带正电或负电的官能团;
- [0257] 粒子静电吸附工序,其使功能性粒子静电吸附于导入有上述官能团的上述基材的表面;以及
- [0258] 无机膜形成工序,其在上述粒子静电吸附工序后,以覆盖上述基材的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜。
- [0259] [9]根据[8]所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,上述功能性粒子的平均粒径为0.1 μm 以上且10 μm 以下。
- [0260] [10]根据[8]或[9]所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,上述功能性粒子为光催化剂粒子。
- [0261] [11]根据[8]至[10]中任一项所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,上述无机化合物为二氧化硅,在上述无机膜形成工序中,利用有机硅化合物对上述基材的表面进行处理。
- [0262] [12]根据[11]所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,上述有机硅化合物为四烷氧基硅烷或其水解物或水解缩聚物。
- [0263] [13]根据[8]至[12]中任一项所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在上述官能团导入工序中,用包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物对上述基材的表面进行处理。
- [0264] [14]根据[8]至[13]中任一项所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在上述官能团导入工序前具有对上述基材的表面实施表面活化处理的表面活化工序。
- [0265] [15]根据[7]至[13]中任一项所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在上述粒子静电吸附工序前,具有使在水中带正电或负电中的至少一者的有机高分子吸附于上述功能性粒子的表面的有机高分子吸附工序,上述官能团与上述有机高分子在水中具有彼此相反的电荷。
- [0266] [16]根据[8]至[15]中任一项所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,上述基材为纤维基材。
- [0267] [17]根据[16]所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,上述纤维基材包含无机

纤维。

[0268] [18]根据[17]所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,上述无机纤维为玻璃纤维或氧化铝系纤维。

[0269] 附图标记说明

[0270] 1…纤维基材

[0271] 2…无机膜

[0272] 3…粒子

[0273] 10…带有粒子的基材

[0274] 11…基材

[0275] 20…带有粒子的基材

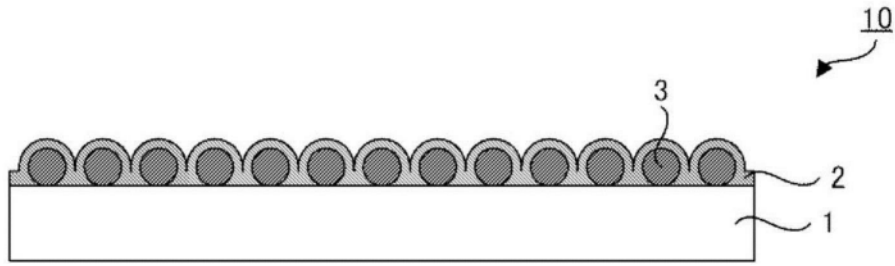


图1

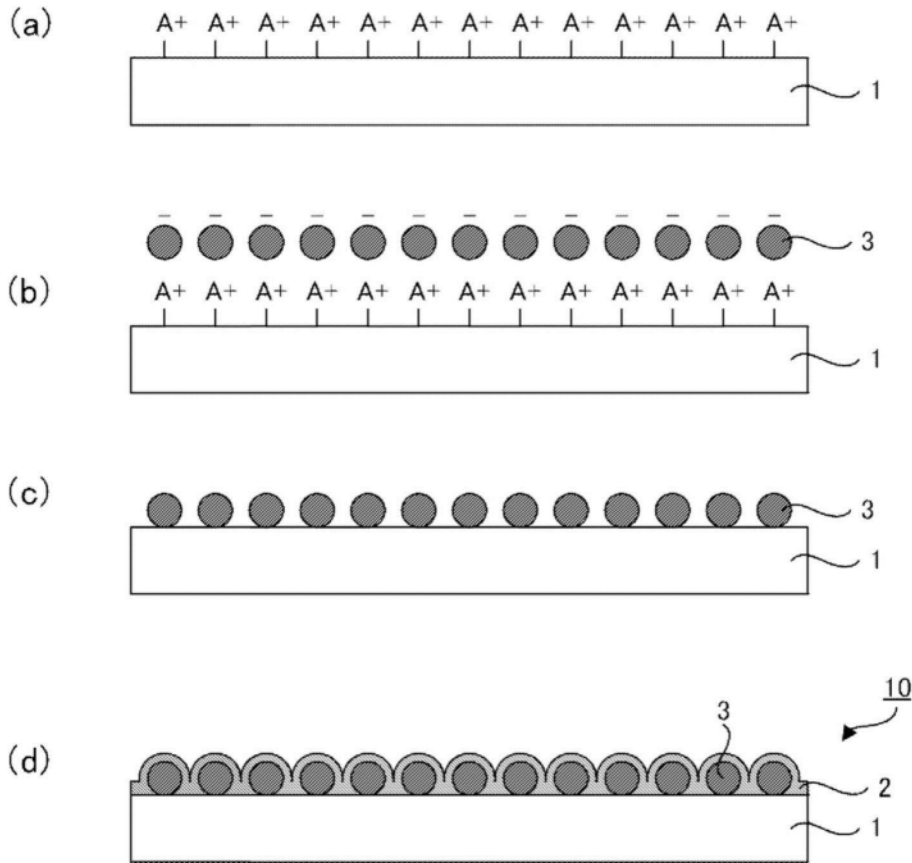


图2

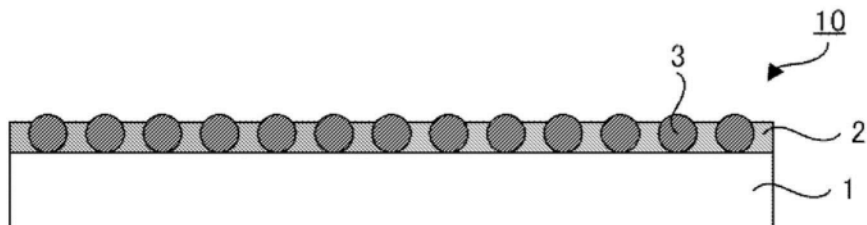


图3

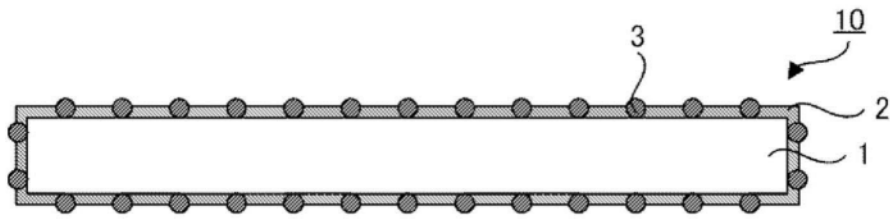


图4

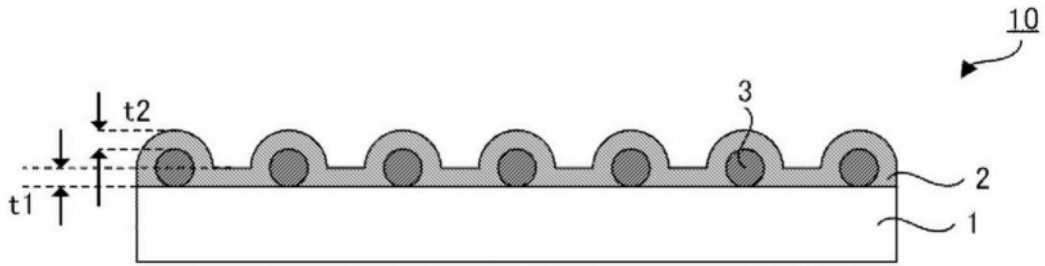


图5

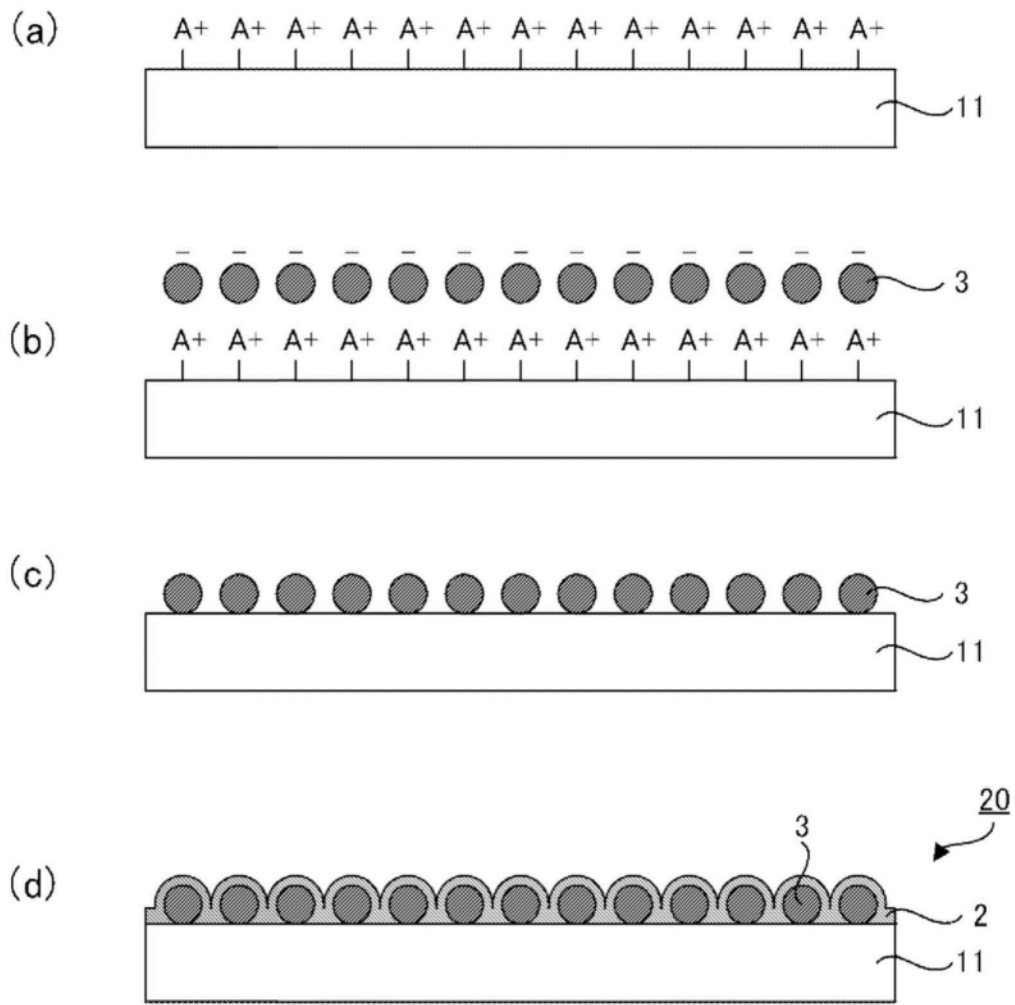


图6

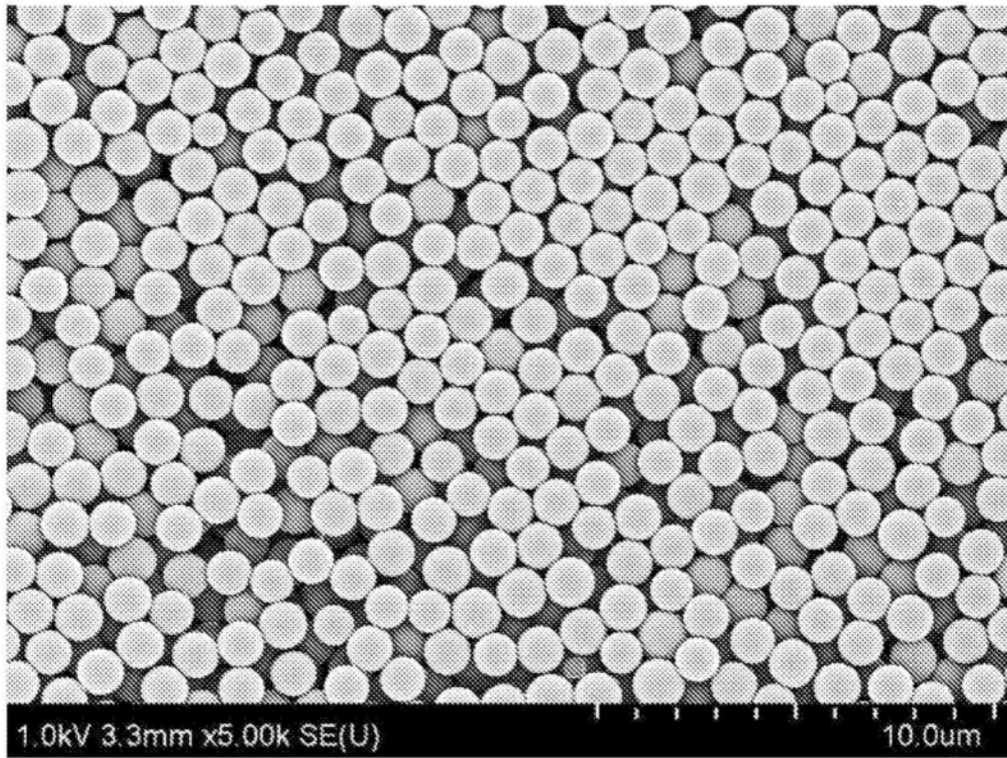
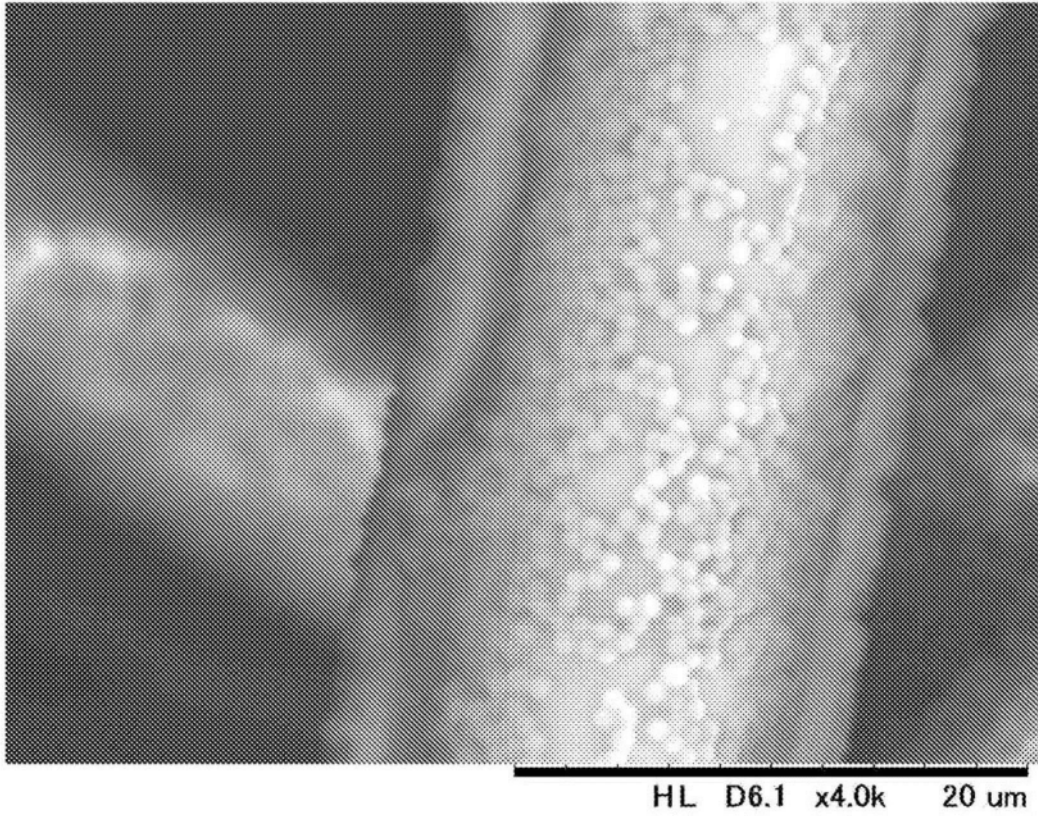


图7

(a)



(b)

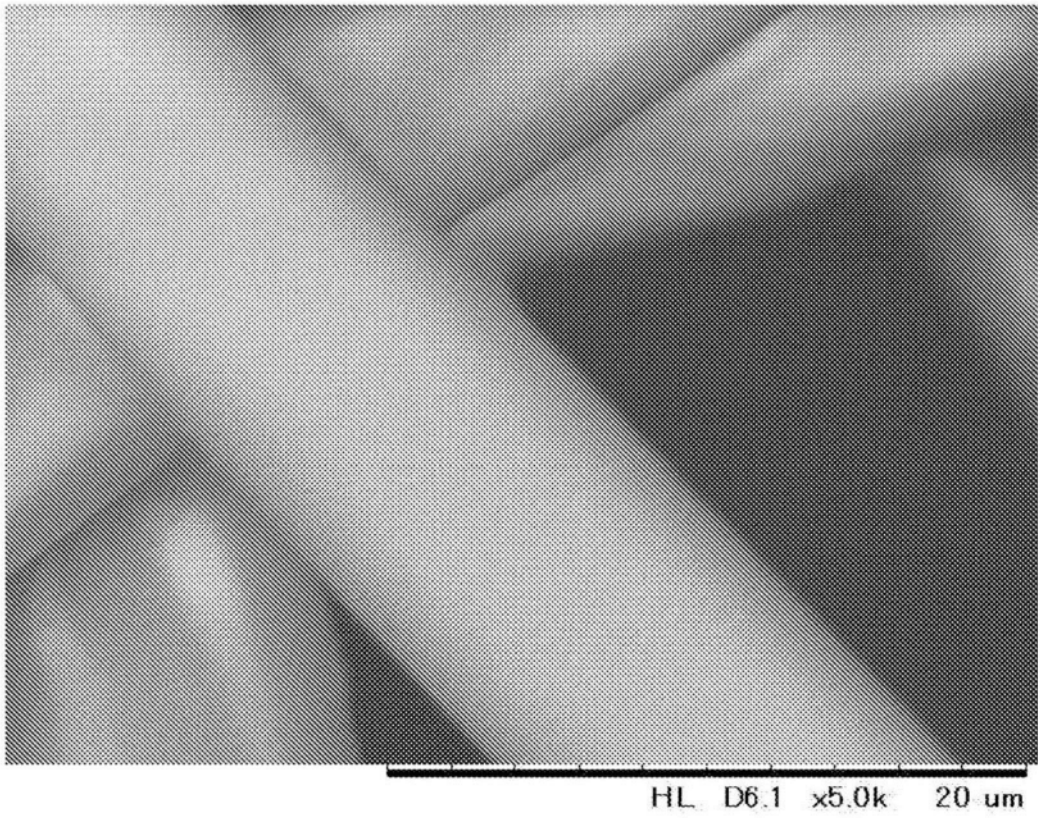


图8

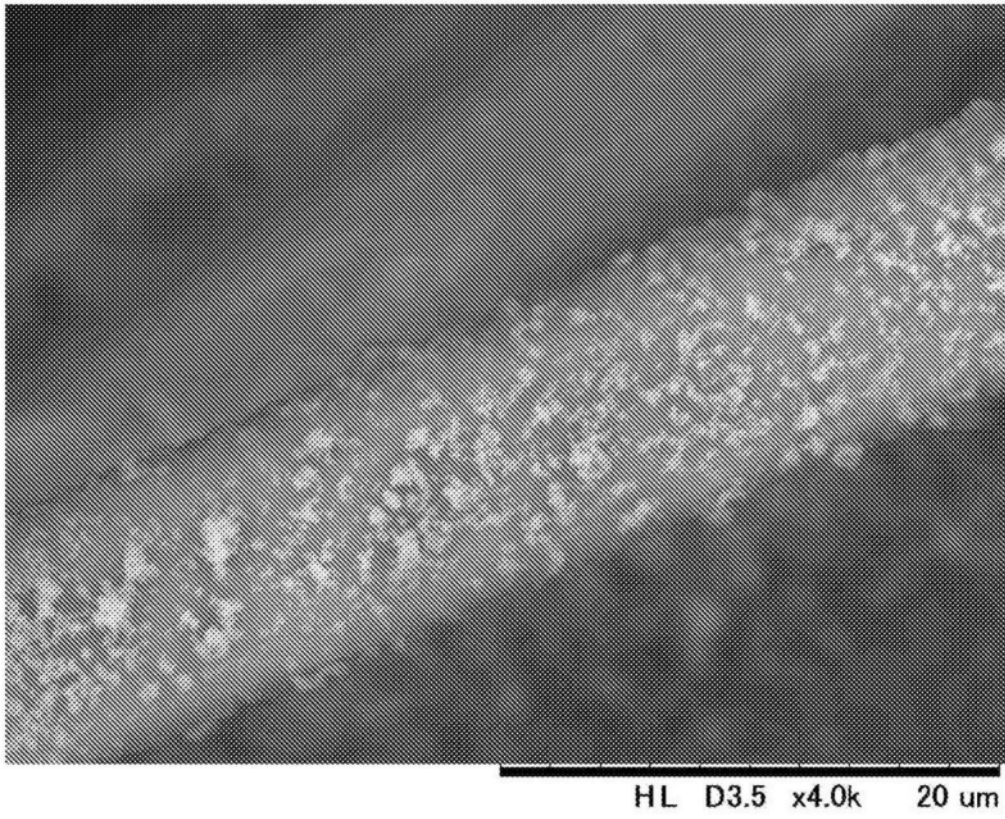


图9

1. (修改后) 一种带有粒子的基材,其具有:
纤维基材,其包含无机纤维;
无机膜,其配置于所述纤维基材的表面,且包含无机化合物;以及
功能性粒子,其通过所述无机膜而固定于所述纤维基材的表面侧,
所述无机膜的厚度小于所述功能性粒子的平均粒径。
2. 根据权利要求1所述的带有粒子的基材,其中,所述无机膜的厚度为2nm以上且100nm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述无机膜为多孔膜。
4. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述功能性粒子的平均粒径为0.1 μm 以上且10 μm 以下。
5. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述功能性粒子为光催化剂粒子。
6. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述无机化合物为二氧化硅。
7. 根据权利要求1或2所述的带有粒子的基材,其中,所述无机纤维为玻璃纤维或氧化铝系纤维。
8. 一种带有粒子的基材的制造方法,其具有:
官能团导入工序,其在基材的表面导入在水中带正电或负电的官能团;
粒子静电吸附工序,其使功能性粒子静电吸附于导入有所述官能团的所述基材的表面;以及
无机膜形成工序,其在所述粒子静电吸附工序后,以覆盖所述基材的表面的方式形成包含无机化合物的无机膜。
9. 根据权利要求8所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述功能性粒子的平均粒径为0.1 μm 以上且10 μm 以下。
10. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述功能性粒子为光催化剂粒子。
11. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述无机化合物为二氧化硅,
在所述无机膜形成工序中,利用有机硅化合物对所述基材的表面进行处理。
12. 根据权利要求11所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述有机硅化合物为四烷氧基硅烷或其水解物或水解缩聚物。
13. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在所述官能团导入工序中,用包含氨基的硅烷偶联剂或其水解物对所述基材的表面进行处理。
14. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在所述官能团导入工序前具有对所述基材的表面实施表面活化处理的表面活化工序。
15. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,在所述粒子静电吸附工序前,具有使在水中带正电或负电中的至少一者的有机高分子吸附于所述功能性粒子的表面的有机高分子吸附工序,所述官能团与所述有机高分子在水中具有彼此相反的电荷。
16. 根据权利要求8或9所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述基材为纤维基材。
17. 根据权利要求16所述的带有粒子的基材的制造方法,其中,所述纤维基材包含无机

纤维。

18. 根据权利要求17所述的带有粒子的基材的制造方法, 其中, 所述无机纤维为玻璃纤维或氧化铝系纤维。