



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115398282 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 25

(21) 申请号 202180028814.4

(22) 申请日 2021.05.26

(30) 优先权数据

2020-097127 2020.06.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/020099 2021.05.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/246266 JA 2021.12.09

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 本谷敏 米田圣人 饭野知纱

白仓胜道 中村浩二

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 李书慧

(51) Int.Cl.

G02B 5/02 (2006.01)

B05D 1/04 (2006.01)

B05D 1/32 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

B05D 3/12 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

B32B 7/023 (2006.01)

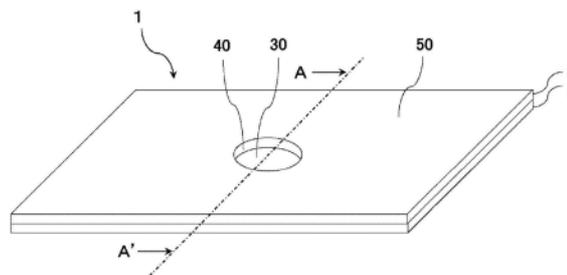
权利要求书1页 说明书25页 附图7页

## (54) 发明名称

带防眩膜的基材和带防眩膜的基材的制造方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种带防眩膜的基材,其为具备基材(3)和形成于上述基材(3)的至少一个主面的一部分的防眩膜(5)的带防眩膜的基材(1),具有:在上述基材的上述至少一个主面形成有上述防眩膜的防眩部(50);以及在上述基材的上述至少一个主面未形成上述防眩膜的非防眩部(30),根据上述防眩部与上述非防眩部邻接的区域的利用特定的测定方法测得的防眩膜的凹凸高度测定结果,使用特定的(式1)求出的值P的平均值为-20 μm以上。



1. 一种带防眩膜的基材,具备基材和形成于所述基材的至少一个主面的一部分的防眩膜,所述带防眩膜的基材具有:

在所述基材的所述至少一个主面形成有所述防眩膜的防眩部;以及

在所述基材的所述至少一个主面未形成所述防眩膜的非防眩部,

根据所述防眩部与所述非防眩部邻接的区域的利用下述测定方法测得的防眩膜的凹凸高度测定结果,使用下述式1求出的值P的平均值为 $-20\mu\text{m}$ 以上,

凹凸高度测定方法:

将测定开始位置设为非防眩部上,

将测定方向设为与防眩部和非防眩部的边界线垂直且从非防眩部朝向防眩部的方向,

从非防眩部上的测定开始位置到防眩部每隔 $0.333\mu\text{m}$ 测定防眩膜的凹凸高度,

值P的计算方法:

将从所述测定开始位置向测定方向的测定距离设为 $x(\mu\text{m})$ ,将防眩膜的凹凸高度的累积值设为 $y(\mu\text{m})$ ,制成 $x-y$ 坐标平面,

将累积值 $y > 5$ 且测定距离 $x$ 最小的点设为防眩膜端部 $X_1(x_1, y_1)$ ,将表示测定距离 $x_a = (x_1 + 100)$ 处的累积值 $y_a$ 的点设为 $A(x_a, y_a)$ ,将表示测定距离 $x_b = (x_a + 200)$ 处的累积值 $y_b$ 的点设为 $B(x_b, y_b)$ ,

引一条A-B间的回归直线,

将所述回归直线的 $x$ 截距设为 $X_2(x_2, 0)$ ,由下述(式1)求出值P( $\mu\text{m}$ ),

$$x_1 - x_2 = P \cdot \cdot \cdot \text{(式1)}。$$

2. 根据权利要求1所述的带防眩膜的基材,其中,所述防眩膜包含二氧化硅。

3. 根据权利要求1或2所述的带防眩膜的基材,其中,所述基材为玻璃板。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的带防眩膜的基材,其中,所述基材具有曲面。

5. 一种带防眩膜的基材的制造方法,所述带防眩膜的基材具备基材和形成于所述基材的至少一个主面的一部分的防眩膜,

所述制造方法具有如下步骤:

准备涂料组合物,该涂料组合物包含二氧化硅前体(A)和粒子(C)中的至少一者、以及液态介质(B),且所述液态介质(B)包含相对于所述液态介质(B)的总量为86质量%以上的沸点 $150^\circ\text{C}$ 以下的液态介质(B1);

在掩蔽材料的表面形成导电性膜;

用形成有所述导电性膜的掩蔽材料覆盖所述基材的至少一个主面的一部分;

通过使用静电涂装装置使所述涂料组合物带电并进行喷雾而涂布于所述基材上形成涂膜;

从所述基材除去所述掩蔽材料;以及

通过煅烧所述涂膜而形成防眩膜。

6. 根据权利要求5所述的制造方法,其中,所述导电性膜的标准电极电位为 $0.78\text{eV}$ 以上。

7. 根据权利要求5或6所述的制造方法,其中,所述导电性膜为金属膜。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的制造方法,其中,所述导电性膜为贵金属膜。

## 带防眩膜的基材和带防眩膜的基材的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带防眩膜的基材和带防眩膜的基材的制造方法。

### 背景技术

[0002] 电视机、个人计算机、智能手机和移动电话等各种设备所具备的图像显示装置(例如,液晶显示器、有机EL显示器和等离子显示器等)中,如果荧光灯等室内照明、太阳光等外部光映入显示面,则因反射图像而可视性降低。

[0003] 作为抑制外部光的映入的方法,有如下方法:通过将表面具有凹凸的防眩膜配置于图像显示装置的显示面,使外部光进行漫反射,从而使反射图像不清晰。

[0004] 作为防眩膜的形成方法,已知有将包含烷氧基硅烷的水解缩合物等二氧化硅前体的涂布液涂布到基材上并进行煅烧的方法。作为将涂布液涂布于基材的方法,例如,已知有使用二流体喷雾喷嘴等将涂布液以雾状喷出而进行涂布的喷雾法(例如,专利文献1)、使用具备静电涂装枪的静电涂装装置,将带电后的涂布液利用静电引力而吸引并涂布于接地的玻璃基材的静电涂装法(例如,专利文献2)。

[0005] 在各种设备的装置表面等形成防眩膜时,根据这些设备所搭载的功能等,有时部分设置未形成防眩膜的区域。例如,近年来,搭载有网络摄像机的个人计算机、智能手机、为了打盹对策等而搭载有观察驾驶员的状态的摄像机的车载用显示器正在增加。在这样的设备中,为了防止摄像机的分辨率降低等,要求在成为盖板的玻璃基板中的相当于摄像机视野的部分不形成防眩膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-058640号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2015/186669号

### 发明内容

[0010] 作为部分设置未形成防眩膜的区域的方法,有将设置该区域的部分用保护膜等掩蔽材料掩盖后涂布涂布液的方法。然而,用这样的方法形成防眩膜时,由于涂布液难以均匀地附着在掩蔽材料附近,因此所形成的防眩膜不均匀,有时防眩性能产生偏差,或者外观等产生问题。

[0011] 具体而言,在喷雾法的情况下,涂布液容易在掩蔽材料附近过度堆积。因此,有时防眩膜在形成有防眩膜的区域(防眩部)的与未形成防眩膜的区域(非防眩部)的边界附近变得过厚。

[0012] 另外,在利用静电涂装法的情况下,涂布液不易附着在掩蔽材料附近,容易产生未涂布部分、涂布量少的部分。而且,在掩蔽材料附近的周围反而容易附着很多涂布液。因此,有时非防眩部变得比掩蔽材料的范围大而防眩部与非防眩部的边界变得不清晰,或者防眩膜的厚度在与非防眩部的边界附近变得不均匀。

[0013] 鉴于上述情况,本发明的课题在于提供一种在防眩部的与非防眩部的边界附近,防眩膜大致均匀地形成在基材上且防眩部与非防眩部的边界清晰的带防眩膜的基材。

[0014] 为了解决上述课题,本发明具有以下方式。

[0015] 一种带防眩膜的基材,具备基材和形成于上述基材的至少一个主面的一部分的防眩膜,具有:

[0016] 在上述基材的上述至少一个主面形成有上述防眩膜的防眩部;以及

[0017] 在上述基材的上述至少一个主面未形成上述防眩膜的非防眩部,

[0018] 根据上述防眩部与上述非防眩部邻接的区域的利用下述测定方法测得的防眩膜的凹凸高度测定结果,使用下述(式1)求出的值P的平均值为 $-20\mu\text{m}$ 以上。

[0019] 凹凸高度测定方法如下:

[0020] 将测定开始位置设为非防眩部上。

[0021] 将测定方向设为与防眩部和非防眩部的边界线垂直且从非防眩部朝向防眩部的方向。

[0022] 从非防眩部上的测定开始位置到防眩部每隔 $0.333\mu\text{m}$ 测定防眩膜的凹凸高度。

[0023] 值P的计算方法:

[0024] 将从上述测定开始位置向测定方向的测定距离设为 $x(\mu\text{m})$ ,将防眩膜的凹凸高度的累积值设为 $y(\mu\text{m})$ ,制成 $x-y$ 坐标平面,

[0025] 将累积值 $y > 5$ 且测定距离 $x$ 最小的点设为防眩膜端部 $X_1(x_1, y_1)$ ,

[0026] 将表示测定距离 $x_a = (x_1 + 100)$ 处的累积值 $y_a$ 的点设为 $A(x_a, y_a)$ ,

[0027] 将表示测定距离 $x_b = (x_a + 200)$ 处的累积值 $y_b$ 的点设为 $B(x_b, y_b)$ ,

[0028] 引一条A-B间的回归直线,

[0029] 将上述回归直线的 $x$ 截距设为 $X_2(x_2, 0)$ ,由下述(式1)求出值P( $\mu\text{m}$ )。

[0030]  $x_1 - x_2 = P \cdot \cdot \cdot$  (式1)

[0031] 一种带防眩膜的基材的制造方法,所述带防眩膜的基材具备:基材、和形成于上述基材的至少一个主面的一部分的防眩膜,所述制造方法具有如下步骤:

[0032] 准备涂料组合物,该涂料组合物包含二氧化硅前体(A)和粒子(C)中的至少一者、以及液态介质(B),且上述液态介质(B)包含相对于上述液态介质(B)的总量为86质量%以上的沸点 $150^\circ\text{C}$ 以下的液态介质(B1);

[0033] 在掩蔽材料的表面形成导电性膜;

[0034] 用形成有上述导电性膜的掩蔽材料覆盖上述基材的至少一个主面的一部分;

[0035] 通过使用静电涂装装置使上述涂料组合物带电并进行喷雾而涂布于上述基材上形成涂膜;

[0036] 从上述基材上除去上述掩蔽材料;以及

[0037] 通过煅烧上述涂膜而形成防眩膜。

[0038] 根据本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材,能够提供一种在防眩部的与非防眩部的边界附近,防眩膜大致均匀地形成在基材上且防眩部与非防眩部的边界清晰的带防眩膜的基材。

[0039] 另外,根据本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材的制造方法,在基材上形成防眩膜时,能够大致均匀地形成防眩膜直至用掩蔽材料掩盖的区域的附近。由此,能够制造

在防眩部的与非防眩部的边界附近,防眩膜大致均匀地形成在基材上且防眩部与非防眩部的边界清晰的带防眩膜的基材。

### 附图说明

[0040] 图1是示意地表示本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材的一个例子的立体图。

[0041] 图2是沿着图1中的A—A'线切断的截面图。

[0042] 图3是表示防眩膜5的凹凸高度的测定方法的示意图。

[0043] 图4是值P的计算过程中使用的曲线图的例子。

[0044] 图5是值P的计算过程中使用的曲线图的例子。

[0045] 图6的(a)~(d)是对本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材的制造方法进行说明的流程图。

[0046] 图7是对针对例3的带防眩膜的基材的防眩膜的凹凸高度,将在x—y正交坐标系中标绘测定距离x与凹凸高度z的关系而得的曲线图。

[0047] 图8是针对例3的带防眩膜的基材的防眩膜的凹凸高度,将在x—y正交坐标系中标绘测定距离x与凹凸高度累积值y的关系而得的曲线图。

[0048] 图9是针对例5的带防眩膜的基材的防眩膜的凹凸高度,将在x—y正交坐标系中标绘测定距离x与凹凸高度z的关系而得的曲线图。

[0049] 图10是针对例5的带防眩膜的基材的防眩膜的凹凸高度,将在x—y正交坐标系中标绘测定距离x与凹凸高度累积值y的关系而得的曲线图。

[0050] 图11是从上表面方向观察例3的带防眩膜的基材而得的照片。

[0051] 图12是从上表面方向观察例4的带防眩膜的基材而得的照片。

[0052] 图13是从上表面方向观察例5的带防眩膜的基材而得的照片。

[0053] 图14是从上表面方向观察例6的带防眩膜的基材而得的照片。

### 具体实施方式

[0054] 以下用语的定义适用于本说明书和专利请求的范围。

[0055] “透光性”是指能够透过可见光。

[0056] “以二氧化硅为主成分”是指包含90质量%以上的 $\text{SiO}_2$ 。

[0057] “二氧化硅前体”是指可通过煅烧而形成以二氧化硅为主成分的基体的物质。

[0058] “键合于硅原子的水解性基团”是指可通过水解而转换为键合于硅原子的OH基的基团。

[0059] “鳞片状粒子”是指具有扁平形状的粒子。粒子的形状可以使用透射式电子显微镜(以下,也记载为TEM)来确认。

[0060] “平均粒径”是指在将以体积基准求出的粒度分布的总体积设为100%的累积体积分布曲线中成为50%的点的粒径、即体积基准累积50%直径(D50)。粒度分布由利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定的频率分布和累积体积分布曲线求出。

[0061] “长径比”是指粒子的最长长度与厚度之比(最长长度/厚度)，“平均长径比”为随机选择的50个粒子的长径比的平均值。粒子的厚度利用原子力显微镜(以下,也记载为AFM)

来测定,最长长度利用TEM来测定。

[0062] 本说明书中表示数值范围的“~”以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用,只要没有特别规定,则以下本说明书中“~”以同样的含义使用。

[0063] <带防眩膜的基材>

[0064] 图1是示意地表示本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材的一个例子的立体图。另外,图2是沿着图1中的A-A'线切断的截面图。本实施方式的带防眩膜的基材1具备:基材3和形成于基材3的第一主面3A的一部分的防眩膜5,该主面3A具有形成有防眩膜5的防眩部50和未形成防眩膜5的非防眩部30。

[0065] 将带防眩膜的基材1具有防眩膜5的面设为带防眩膜的基材1的上表面时,防眩部50是在带防眩膜的基材1的俯视图中在基材3上形成有防眩膜5的区域。另外,非防眩部30是在带防眩膜的基材1的俯视图中在基材3上未形成防眩膜5的区域。非防眩部30例如可以通过在形成防眩膜5时将基材3上的一部分用掩蔽材料覆盖而形成。

[0066] 防眩膜5在非防眩部30侧的端部具备连接区域40。防眩部50的表面与非防眩部30的表面介由位于防眩部50的端部的连接区域40进行连接。防眩部50与非防眩部30邻接的区域是指包含连接区域40的防眩部50与非防眩部30的边界附近。

[0067] 对于本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材,在防眩部与非防眩部邻接的区域,根据利用下述测定方法测得的防眩膜5的凹凸高度测定结果,使用下述(式1)求出的值P的平均值为 $-20\mu\text{m}$ 以上。该特性意味着在防眩部的与非防眩部的边界附近,防眩膜大致均匀地形成在基材上且防眩部与非防眩部的边界清晰。

[0068] 应予说明,防眩膜5在表面具有凹凸形状,局部包含凹凸高度大的部分和凹凸高度小的部分。因此,在微观上观察防眩膜时,其凹凸高度并不一定。因此,仅根据凹凸高度的测定值,难以在宏观上判断连接区域附近的防眩膜的形状、凹凸高度。因此,本发明中,以通过从非防眩部到防眩部的连接区域的方式测定防眩膜的凹凸高度,根据其测定距离x与凹凸高度的累积值y的关系而计算值P,由此对连接区域附近的形状、凹凸高度进行解析。

[0069] 图3是表示防眩膜5的凹凸高度(膜厚)测定的方法的示意图。在防眩部50与非防眩部30邻接的区域中,从非防眩部30上的测定开始位置到防眩部50测定防眩膜5的凹凸高度。“从非防眩部30上的测定开始位置到防眩部50测定”是指从非防眩部30上的测定开始位置直到防眩部50上为止通过连接区域40而进行凹凸高度测定。另外,从非防眩部上的测定开始位置到防眩部每隔 $0.333\mu\text{m}$ 测定凹凸高度。

[0070] 这里,测定方向X是与防眩部50和非防眩部30的边界线垂直且从非防眩部30朝向防眩部50的方向。应予说明,在边界线具有曲线部分的情况下,测定方向X只要与边界线的切线垂直即可。例如,图3中非防眩部为圆形,因此测定方向X为与边界线的切线T垂直的方向。

[0071] 凹凸高度测定可以使用触针式轮廓系统(BRUKER公司制,Dektak(注册商标)XT)例如以实施例记载的条件进行。

[0072] 测定时,在非防眩部的没有凹凸的平坦区域选取2点进行平坦化处理。平坦化处理中使用的2点间的距离优选为 $100\mu\text{m}$ 以上,优选尽可能宽。

[0073] 根据利用上述测定方法测得的防眩膜的凹凸高度测定结果计算值P的方法如下。

[0074] 将测定距离x设为从测定开始位置向测定方向的测定距离( $\mu\text{m}$ ),

[0075] 将累积值 $y$ 设为防眩膜的凹凸高度的累积值( $\mu\text{m}$ )，

[0076] 如图4所示，制成在 $x-y$ 坐标平面标绘上述测定结果而得的曲线图。将累积值 $y > 5$ 且测定距离 $x$ 最小的点设为防眩膜端部 $X_1(x_1, y_1)$ 。而且，将表示测定距离 $x_a = (x_1 + 100)$ 处的累积值 $y_a$ 的点设为 $A(x_a, y_a)$ ，将表示测定距离 $x_b = (x_a + 200)$ 处的累积值 $y_b$ 的点设为 $B(x_b, y_b)$ ，引一条 $A-B$ 间的回归直线。将上述回归直线的 $x$ 截距设为 $X_2(x_2, 0)$ 。

[0077] 由 $x_1 - x_2 = P \cdot \cdot \cdot$  (式1) 求出值 $P$  ( $\mu\text{m}$ )。

[0078] 这里， $X$ 的测定间隔为 $0.333\mu\text{m}$ ，因此 $x_a = (x_1 + 100)$ 、 $x_b = (x_a + 200)$ 的值不一定与测定点的值一致。因此，将最接近 $x_1 + 100$ 的测定点设为 $x_a$ ，将最接近 $x_a + 200$ 的测定点设为 $x_b$ 进行测定。

[0079] 这里，累积值 $y$ 随着测定距离 $x$ 的增加而单调增加，“累积值 $y > 5$ 且测定距离 $x$ 最小的点”换言之为在测定距离 $x$ 增加时，累积值 $y$ 最初大于5的点。本实施方式中，将随着测定距离 $x$ 的增加而累积值 $y$ 最初大于5的位置(测定距离 $x = x_1$ ) 视为防眩膜5的端部或连接区域40附近，在曲线图上，将表示测定距离 $x = x_1$ 处的累积值 $y_1$ 的点称为防眩膜端部 $X_1(x_1, y_1)$ 。

[0080] 另外，“ $A-B$ 间的回归直线”是指针对存在于 $A-B$ 间的测定结果的标绘，使用最小二乘法求出的回归直线。

[0081] 理想的情况下，假设防眩膜的端面陡峭且其后凹凸高度一定时，值 $P$ 为 $0\mu\text{m}$ 以上，越陡峭，值 $P$ 越大，相反，防眩膜的端面越平缓，值 $P$ 越小。值 $P$ 的平均值为 $-20\mu\text{m}$ 以上，优选为 $0\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上，进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以上。图4示出值 $P$ 的平均值为 $-20\mu\text{m}$ 以上的情况，图5示出值 $P$ 的平均值小于 $-20\mu\text{m}$ 的情况。

[0082] 这里，值 $P$ 的平均值是指对1个带防眩膜的基材进行多次在防眩膜端面部分的凹凸高度测定并对各次所计算的全部的值 $P$ 的平均值。针对1个带防眩膜的基材，从值的偏差的观点考虑，优选进行3次以上的防眩膜的凹凸高度测定和值 $P$ 的计算。

[0083] 通过值 $P$ 为上述范围内，从而可得到在防眩部50的与非防眩部30的边界附近，防眩膜5大致均匀地形成在基材3的主面且防眩部50与非防眩部30的边界清晰的带防眩膜的基材1。“防眩膜5大致均匀地形成在基材3上”是指连接区域40相对于非防眩部30的基材3表面所形成的倾斜陡峭，且防眩膜5的连接区域40附近的凹凸高度与防眩膜5的其它部分的凹凸高度为相同程度。这样的防眩部50与非防眩部30的边界的外观更清晰。

[0084] 应予说明，优选值 $P$ 的最大值为 $0\mu\text{m}$ 以上，最小值为 $-70\mu\text{m}$ 以上。

[0085] 例如，形成防眩膜时，在涂布液在掩蔽材料附近过度堆积的情况下，防眩膜的连接区域附近的凹凸高度容易变得过大。另外，有时凹凸高度过大的部分看起来为白色浑浊，存在损害连接区域的外观的情况。

[0086] 另外，形成防眩膜5时，在掩蔽材料附近产生涂布液的未涂布部分、涂布量少的部分的情况下，连接区域40相对于非防眩部30的基材3表面所形成的倾斜容易变得平缓。如果连接区域40的倾斜平缓，则由于防眩膜5随着接近非防眩部侧的端部而凹凸高度变小，因此防眩部50与非防眩部30的边界容易变得不清晰。另外，由于平缓的倾斜部分在防眩膜5的端部形成凹凸高度小于其它部分的区域，因此有时其周围的凹凸高度相对较大的部分因凹凸差而看起来为白色浑浊。因此，有时损害防眩部50与非防眩部30的边界部分的外观。

[0087] 另外，如果防眩膜5的厚度不均匀，则有时带防眩膜的基材1的防眩性能等品质产生偏差。

[0088] (基材)

[0089] 作为基材,只要能够透过可见光即可,优选为透明的。基材的透明是指平均透过80%以上的400~1100nm的波长区域的光、即400~1100nm的波长区域的平均透光率为80%以上。400~1100nm的波长区域的平均透光率为使用积分球测定的值。

[0090] 作为基材的材料,例如可举出玻璃和树脂等。

[0091] 作为玻璃,例如可举出钠钙玻璃、硼硅酸玻璃、铝硅酸盐玻璃和无碱玻璃等。

[0092] 作为树脂,例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、三乙酸纤维素和聚甲基丙烯酸甲酯等。

[0093] 作为基材的形态,例如可举出板和膜等。

[0094] 基材中形成防眩膜的第一主面3A可以为平滑的,也可以具有凹凸。在设置防眩膜的有用性的方面上,优选为平滑。第一主面3A的算术平均粗糙度Ra优选为10nm以下,更优选为5nm以下,进一步优选为2nm以下,特别优选为1nm以下。这里所说的Ra为在原子力显微镜(AFM)模式下测定的值。

[0095] 基材3的形状不仅可以为如图1等所图示的平坦形状,也可以为具有曲面的形状。最近,在具备图像显示装置的各种设备(电视机、个人计算机、智能手机和汽车导航等)中出现了图像显示装置的显示面为曲面的设备。基材3为具有曲面形状的带防眩膜的基材1作为这样的图像显示装置用途是有用的。

[0096] 基材3具有曲面时,基材3的表面可以整体由曲面构成,也可以由曲面部分和平坦部分构成。作为表面整体由曲面构成时的例子,例如,包含以1条直线为轴并以具有一定的曲率半径的方式将基材3弯曲的情况、以多条直线为轴并以具有一定的曲率半径的方式将基材3弯曲的情况,另外还包含具有与作为轴的直线的数量无关而曲率半径变化这样的复杂的弯曲形状的情况。

[0097] 应予说明,这里的曲面为在用激光显微镜观察的观察区域中可以忽略的程度的宏观曲面。

[0098] 基材3具有曲面时,该曲面的曲率半径(以下,也称为“R”)可以根据带防眩膜的基材1的用途、基材3的种类等而适当地设定,没有特别限定,优选为25000mm以下,更优选为10~5000mm,特别优选为50~3000mm。如果R为上述的上限值以下,则与平板相比,设计性优异。如果R为上述的下限值以上,则在曲面表面也能够均匀地形成防眩膜。

[0099] 作为基材3,优选玻璃板。

[0100] 玻璃板可以为利用浮法、熔融法和下拉法等而成型的平滑的玻璃板,也可以为利用轧平等而形成的表面具有凹凸的压花玻璃。另外,不仅可以为平坦形状的玻璃板,也可以为具有曲面的形状的玻璃板。玻璃板具有曲面时,该曲面的优选的曲率半径与上述同样。

[0101] 玻璃板的厚度没有特别限定。例如,可以使用厚度10mm以下的玻璃板。厚度越薄,将光的吸收抑制得越低,因此,对以透过率提高为目的的用途而言优选。另外,厚度越薄,越有助于带防眩膜的基材1的轻量化。

[0102] 玻璃板优选为强化玻璃板。强化玻璃板为实施强化处理后的玻璃板。能够通过强化处理而提高玻璃的强度,例如在维持强度的同时降低板厚度。

[0103] 但是,本发明中,也可以使用强化玻璃板以外的玻璃板,可以根据带防眩膜的基材1的用途等而适当地设定。

[0104] 作为强化处理,一般已知有在玻璃板表面形成压缩应力层的处理。玻璃板表面的压缩应力层提高玻璃板对划伤、冲击的强度。作为在玻璃板表面形成压缩应力层的方法,代表性地有风冷强化法(物理强化法)和化学强化法。

[0105] 在风冷强化法时,通过风冷等对加热到玻璃的软化点温度附近(例如600~700℃)的玻璃板表面进行骤冷。由此,在玻璃板的表面与内部之间产生温度差,在玻璃板表层产生压缩应力。

[0106] 在化学强化法时,以玻璃的应变点温度以下的温度将玻璃板浸渍于熔盐,将玻璃板表层的离子(例如钠离子)交换为离子半径更大的离子(例如钾离子)。由此,在玻璃板表层产生压缩应力。

[0107] 如果玻璃板的厚度变薄(例如小于2mm),则在风冷强化法中不易在玻璃板内部与表层之间产生温度差,因此无法将玻璃板充分强化,因而优选使用化学强化法。

[0108] 实施化学强化处理后的玻璃板只要具有能够化学强化的组成就没有特别限定,可以使用各种组成的玻璃板。例如可举出钠钙玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、以及其它各种玻璃。从容易进行化学强化的方面出发,作为玻璃组成,以氧化物基准的摩尔百分率表示计,优选含有56~75%的SiO<sub>2</sub>、1~20%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、8~22%的Na<sub>2</sub>O、0~10%的K<sub>2</sub>O、0~14%的MgO、0~5%的ZrO<sub>2</sub>、0~10%的CaO。这些之中,优选铝硅酸盐玻璃。

[0109] 实施化学强化处理的玻璃板的板厚度优选为0.4~3mm,特别优选为0.5~2.5mm。如果化学强化玻璃板的板厚度为上述范围的上限值以下,则带防眩膜的基材1轻量,如果为上述范围的下限值以上,则带防眩膜的基材1的强度优异。

[0110] 应予说明,板厚度在化学强化前后没有变化。即,实施化学强化处理的玻璃板的板厚度为化学强化玻璃板(即,实施化学强化处理后的玻璃板)的板厚度。

[0111] 以上的玻璃的物理强化处理和化学强化处理可以在玻璃板表面形成防眩膜之前进行,也可以在形成之后进行。

[0112] 基材3也可以在基材主体的表面具有功能层。

[0113] 基材主体与上述作为基材3而举出的例子同样。

[0114] 作为功能层,可举出底涂层、密合改善层和保护层等。

[0115] 底涂层具有作为碱阻隔层、宽频带的低折射率层的功能。作为底涂层,优选通过将包含烷氧基硅烷的水解物(溶胶-凝胶二氧化硅)的底涂用涂料组合物涂布于基材主体而形成的层。

[0116] (防眩膜)

[0117] 防眩膜是指用于抑制表面反射的膜。例如,在液晶显示器(LCD)和等离子体显示器(PDP)等各种图像显示装置中,室内照明(荧光灯等)、太阳光等外部光映入显示面时,因反射图像而可视性降低。作为抑制由反射图像引起的可视性降低的方法,有在显示面上形成抗眩光层(以下,也记载为AG层)使外部光漫反射的所谓抗眩光处理。

[0118] 防眩膜只要表面具有可得到防眩效果的程度的凹凸即可,凹凸的形状没有特别限定。例如,防眩膜的表面的算术平均粗糙度Ra优选为0.05μm以上,更优选为0.10~0.70μm,进一步优选为0.15~0.50μm。

[0119] 如果防眩膜的表面的算术平均粗糙度Ra为0.05μm以上,则可充分地发挥防眩效

果。如果防眩膜的表面的算术平均粗糙度Ra为上述范围的上限值 $0.70\mu\text{m}$ 以下,则图像的对比度的降低得到充分抑制。应予说明,凹凸形状参数利用表面粗糙度测定装置(SURFCOM 1500-DX)进行测定。

[0120] 防眩膜的表面的最大高度粗糙度Rz优选为 $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.2\sim 4.5\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.3\sim 4.0\mu\text{m}$ 。如果防眩膜的表面的最大高度粗糙度Rz为上述范围的下限值以上,则防眩效果得到充分发挥。如果防眩膜的表面的最大高度粗糙度Rz为上述范围的上限值以下,则图像的对比度的降低得到充分抑制。

[0121] 防眩膜5的折射率优选为 $1.36\sim 1.51$ ,更优选为 $1.40\sim 1.49$ ,特别优选为 $1.43\sim 1.46$ 。如果防眩膜5的折射率为上述范围的上限值以下,则防眩膜5的表面的外部光的反射率变低,防眩效果更优异。如果防眩膜5的折射率为上述范围的下限值以上,则防眩膜5的致密性足够高,与玻璃板等基材3的密合性优异。

[0122] 防眩膜5的折射率可以通过防眩膜5的基体的材质、防眩膜5的空隙率、在基体中添加具有任意折射率的物质等而进行调整。例如,可以通过提高防眩膜5的空隙率来降低折射率。另外,通过在基体中添加折射率低的物质(实心二氧化硅粒子和空心二氧化硅粒子等),能够降低防眩膜5的折射率。

[0123] 防眩膜5的材质可以考虑折射率等而适当地设定。作为防眩膜5的折射率为 $1.36\sim 1.51$ 时的防眩膜5的材质,可举出二氧化硅等。

[0124] 优选防眩膜5包含二氧化硅且以二氧化硅为主成分。如果以二氧化硅为主成分,则防眩膜5的折射率(反射率)容易变低。另外,防眩膜5的化学稳定性等也良好。另外,基材3的材质为玻璃时,与基材3的密合性良好。

[0125] 以二氧化硅为主成分时,防眩膜5可以仅由二氧化硅构成,也可以包含少量二氧化硅以外的成分。作为该成分,可举出选自Li、B、C、N、F、Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pt、Au、Bi和镧系元素中的1种或多种离子和/或氧化物等化合物。

[0126] 作为防眩膜5,例如,可举出由包含二氧化硅前体(A)和粒子(C)中的至少一者、以及液态介质(B)的涂料组合物形成的防眩膜。该涂料组合物可以根据需要包含二氧化硅前体(A)以外的其它粘合剂(D)和其它添加剂(E)等。

[0127] 涂料组合物包含二氧化硅前体(A)时,防眩膜5的基体以来自二氧化硅前体(A)的二氧化硅为主成分。防眩膜5可以由粒子(C)构成。该情况下,粒子(C)优选二氧化硅粒子。防眩膜5也可以为粒子(C)分散于上述基体中而得的膜。

[0128] 以下对使用该涂料组合物的防眩膜5的形成方法进行详细说明。

[0129] 作为以二氧化硅为主成分的防眩膜,可举出由包含上述二氧化硅前体(A)的涂布组合物形成的防眩膜、由包含二氧化硅粒子作为上述粒子(C)的涂布组合物形成的防眩膜、由包含上述二氧化硅前体(A)的和作为上述粒子(C)的二氧化硅粒子的涂布组合物形成的防眩膜等。

[0130] 防眩膜5的表面的 $60^\circ$ 镜面光泽度优选为 $130\%$ 以下,更优选为 $120\%$ 以下,进一步优选为 $110\%$ 以下。防眩膜5的表面的 $60^\circ$ 镜面光泽度为防眩效果的指标。如果 $60^\circ$ 镜面光泽度为上述的上限值以下,则可充分发挥防眩效果。

[0131] “ $60^\circ$ 镜面光泽度”利用JIS Z8741:1997(ISO2813:1994)中记载的方法在不消除背

面(即,与形成有防眩膜的一侧相反一侧的面)反射的情况下进行测定。

[0132] 另外,在本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材1中,防眩部50的雾度优选为30%以下,更优选为20%以下,特别优选为10%以下。如果雾度为上述范围的上限值以下,则来自与防眩部50相反的一面的光的透过性更优异。

[0133] “雾度”利用JIS K7136:2000 (ISO14782:1999)中记载的方法进行测定。

[0134] 在防眩部50中,使用株式会社I-system制iScale ISC-A以具有凹凸结构的表面(防眩膜5侧的表面)朝上的方式将带防眩膜的基材1放置在苹果公司制iPhone(注册商标)4上而测定的眩光(Sparkle)指标值S优选小于100,更优选小于80,特别优选小于60。眩光指标值S越小,表明眩光越得到抑制。

[0135] <带防眩膜的基材的制造方法>

[0136] 本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材的制造方法是具备基材和在上述基材的至少一个主面的一部分形成的防眩膜的带防眩膜的基材的制造方法,具有如下步骤:

[0137] 准备涂料组合物的工序(以下,也称为涂料组合物制备工序),该涂料组合物包含二氧化硅前体(A)和粒子(C)中的至少一者、以及液态介质(B),且上述液态介质(B)包含相对于上述液态介质(B)的总量为86质量%以上的沸点150℃以下的液态介质(B1);

[0138] 在掩蔽材料的表面形成导电性膜的工序(以下,也称为导电性膜形成工序);

[0139] 将上述基材的至少一个主面的一部分用形成有上述导电性膜的掩蔽材料覆盖的工序(以下,也称为掩蔽工序);

[0140] 通过使用静电涂装装置使上述涂料组合物带电并进行喷雾而涂布于基材上形成涂膜的工序(以下,也称为涂布工序);

[0141] 将上述掩蔽材料从上述基材上除去的工序(以下,也称为掩蔽除去工序);以及

[0142] 通过煅烧上述涂膜而形成防眩膜的工序(以下,也称为煅烧工序)。

[0143] 上述的制造方法可以根据需要在形成防眩膜之前具有在基材主体的表面形成功能层而制作基材的工序,也可以在形成防眩膜之后具有实施公知的后加工的工序。

[0144] (涂料组合物制备工序)

[0145] 涂料组合物包含二氧化硅前体(A)和粒子(C)中的至少一者、以及液态介质(B)。

[0146] 涂料组合物不包含二氧化硅前体(A)而包含粒子(C)的情况下,粒子(C)的平均粒径优选为30nm以下。

[0147] 涂料组合物可以根据需要在不损害本发明的效果的范围内包含二氧化硅前体(A)以外的其它粘合剂(D)和其它添加剂(E)等。

[0148] (二氧化硅前体(A))

[0149] 作为二氧化硅前体(A),可举出具有键合于硅原子的烃基和水解性基团的硅烷化合物(A1)和其水解缩合物、烷氧基硅烷(其中,不包括硅烷化合物(A1))和其水解缩合物(溶胶-凝胶二氧化硅)、硅氮烷等。

[0150] 硅烷化合物(A1)中,键合于硅原子的烃基可以为键合于1个硅原子的一价烃基,也可以为键合于2个硅原子的二价烃基。作为一价烃基,可举出烷基、烯基和芳基等。作为二价烃基,可举出亚烷基、亚烯基和亚芳基等。

[0151] 烃基可以为在碳原子间具有选自—O—、—S—、—CO—和—NR'—(其中,R'为氢原子或一价烃基)中的1个或2个以上组合而成的基团。

[0152] 作为键合于硅原子的水解性基团,可举出烷氧基、酰氧基、酮肟基、烯氧基、氨基、氨氧基、酰胺基、异氰酸酯基和卤素原子等。这些之中,从硅烷化合物(A1)的稳定性与水解的容易性的平衡的方面出发,优选烷氧基、异氰酸酯基和卤素原子(特别是氯原子)。

[0153] 作为烷氧基,优选为碳原子数1~3的烷氧基,更优选为甲氧基或乙氧基。

[0154] 硅烷化合物(A1)中存在多个水解性基团时,水解性基团可以为相同的基团,也可以为不同的基团,从容易获得的方面考虑,优选为相同的基团。

[0155] 作为硅烷化合物(A1),可举出后述的式(I)表示的化合物、具有烷基的烷氧基硅烷(甲基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷等)、具有乙烯基的烷氧基硅烷(乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷等)、具有环氧基的烷氧基硅烷(2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷和3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等)、以及具有丙烯酰氧基的烷氧基硅烷(3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)等。

[0156] 作为硅烷化合物(A1),从即便凹凸高度厚也不易产生防眩膜5的裂纹、膜剥离的方面考虑,优选下式(I)表示的化合物。

[0157]  $R_{3-p}L_pSi-Q-SiL_pR_{3-p} \cdot \cdot \cdot$  (I)

[0158] 式(I)中,Q为二价烃基(碳原子间可以具有选自-O-、-S-、-CO-和-NR'- (其中,R'为氢原子或一价烃基)中的1个或2个以上组合而成的基团)。作为二价烃基,可举出上述的例子。

[0159] 作为Q,从容易获得且即便凹凸高度厚也不易产生防眩膜5的裂纹、膜剥离的方面考虑,优选为碳原子数2~8的亚烷基,进一步优选为碳原子数2~6的亚烷基。

[0160] 式(I)中,L为水解性基团。作为水解性基团,可举出上述的例子,优选的方式也同様。

[0161] R为氢原子或一价烃基。作为一价烃基,可举出上述的例子。

[0162] p为1~3的整数。从反应速度不变得过慢的方面考虑,p优选为2或3,特别优选为3。

[0163] 作为烷氧基硅烷(其中,不包括上述硅烷化合物(A1)),可举出四烷氧基硅烷(四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷等)、具有全氟聚醚基的烷氧基硅烷(全氟聚醚三乙氧基硅烷等)和具有全氟烷基的烷氧基硅烷(全氟乙基三乙氧基硅烷等)等。

[0164] 硅烷化合物(A1)和烷氧基硅烷(其中,不包括硅烷化合物(A1))的水解和缩合可以通过公知的方法进行。

[0165] 例如在四烷氧基硅烷的情况下,使用四烷氧基硅烷的4倍摩尔以上的水和作为催化剂的酸或碱进行。

[0166] 作为酸,可举出无机酸(HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl等)、有机酸(甲酸、草酸、一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸等)。作为碱,可举出氨、氢氧化钠和氢氧化钾等。作为催化剂,从硅烷化合物(A1)的水解缩合物的长期保存性的方面考虑,优选酸。

[0167] 作为二氧化硅前体(A),可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0168] 从防止防眩膜5的裂纹、膜剥离的观点考虑,二氧化硅前体(A)优选包含硅烷化合物(A1)和其水解缩合物中的任一者或两者。

[0169] 从防眩膜5的耐磨损强度的观点考虑,二氧化硅前体(A)优选包含四烷氧基硅烷和

其水解缩合物中的任一者或两者。

[0170] 二氧化硅前体 (A) 特别优选包含硅烷化合物 (A1) 和其水解缩合物中的任一者或两者、以及四烷氧基硅烷和其水解缩合物中的任一者或两者。

[0171] (液态介质 (B))

[0172] 液态介质 (B) 在涂料组合物包含二氧化硅前体 (A) 的情况下溶解或分散二氧化硅前体 (A), 在涂料组合物包含粒子 (C) 的情况下, 分散粒子 (C)。涂料组合物包含二氧化硅前体 (A) 和粒子 (C) 这两者的情况下, 液态介质 (B) 可以具有作为溶解或分散二氧化硅前体 (A) 的溶剂或分散介质的功能、以及作为分散粒子 (C) 的分散介质的功能这两者。

[0173] 液态介质 (B) 至少包含沸点150℃以下的液态介质 (B1)。液态介质 (B1) 的沸点优选为50~145℃, 更优选为55~140℃。

[0174] 如果液态介质 (B1) 的沸点为150℃以下, 则使用具有具备旋转雾化头的静电涂装枪的静电涂装装置将涂料组合物涂布于基材3上进行煅烧而得到的膜具有更优选的防眩性能。如果液态介质 (B1) 的沸点为上述范围的下限值以上, 则在涂料组合物的液滴附着于基材3上后, 能够在充分保持液滴形状的状态下形成凹凸结构。

[0175] 作为液态介质 (B1), 例如, 可举出水、醇类(甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和1-戊醇等)、酮类(丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮等)、醚类(四氢呋喃和1,4-二噁烷等)、溶纤剂类(甲基溶纤剂和乙基溶纤剂等)、酯类(乙酸甲酯和乙酸乙酯等)和二元醇醚类(乙二醇单甲基醚和乙二醇单乙基醚等)等。

[0176] 液态介质 (B1) 可以单独使用1种, 也可以组合2种以上使用。

[0177] 液态介质 (B) 可以根据需要进一步包含液态介质 (B1) 以外的其它液态介质、即沸点超过150℃的液态介质。

[0178] 作为其它液态介质, 例如, 可举出醇类、酮类、醚类、溶纤剂类、酯类、二元醇醚类、含氮化合物和含硫化合物等。

[0179] 作为醇类, 可举出二丙酮醇、1-己醇和乙二醇等。

[0180] 作为含氮化合物, 可举出N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮等。

[0181] 作为二元醇醚类, 可举出乙二醇单丁基醚等。

[0182] 作为含硫化合物, 可举出二甲基亚砷等。

[0183] 其它液态介质可以单独使用1种, 也可以组合2种以上使用。

[0184] 由于二氧化硅前体 (A) 中的烷氧基硅烷等的水解需要水, 因此只要水解后不进行液态介质的置换, 则液态介质 (B) 至少包含水作为液态介质 (B1)。

[0185] 该情况下, 液态介质 (B) 可以仅为水, 也可以为水与其它液体的混合液。作为其它液体, 可以为水以外的液态介质 (B1), 也可以为其它液态介质, 例如, 可举出醇类、酮类、醚类、溶纤剂类、酯类、二元醇醚类、含氮化合物和含硫化合物等。这些之中, 作为二氧化硅前体 (A) 的溶剂, 优选为醇类, 特别优选为甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇。

[0186] (粒子 (C))

[0187] 粒子 (C) 可以单独或者与来自二氧化硅前体 (A) 的基体一起构成防眩膜。

[0188] 涂料组合物在不包含二氧化硅前体 (A) 而包含粒子 (C) 的情况下, 粒子 (C) 的平均粒径优选为30nm以下。

[0189] 作为粒子(C),可举出鳞片状粒子(C1)、鳞片状粒子(C1)以外的其它粒子(C2)等。

[0190] 鳞片状粒子(C1):

[0191] 鳞片状粒子(C1)的平均长径比优选为50~650,更优选为100~350,进一步优选为170~240。如果鳞片状粒子(C1)的平均长径比为50以上,则即便凹凸高度厚也可充分地抑制防眩膜的裂纹、膜剥离。如果鳞片状粒子(C1)的平均长径比为650以下,则涂料组合物中的分散稳定性变得良好。

[0192] 鳞片状粒子(C1)的平均粒径优选为0.08~0.42 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.17~0.21 $\mu\text{m}$ 。如果鳞片状粒子(C1)的平均粒径为0.08 $\mu\text{m}$ 以上,则即便凹凸高度厚也充分地抑制防眩膜的裂纹、膜剥离。如果鳞片状粒子(C1)的平均粒径为0.42 $\mu\text{m}$ 以下,则涂料组合物中的分散稳定性变得良好。

[0193] 作为鳞片状粒子(C1),可举出鳞片状二氧化硅粒子、鳞片状氧化铝粒子、鳞片状二氧化钛和鳞片状氧化锆等。其中,从能够抑制膜的折射率上升、降低反射率的方面考虑,优选鳞片状二氧化硅粒子。

[0194] 鳞片状二氧化硅粒子是薄片状的二氧化硅1次粒子或多片薄片状的二氧化硅1次粒子面间相互平行取向并重叠而形成的二氧化硅2次粒子。二氧化硅2次粒子通常具有层叠结构的粒子形态。

[0195] 鳞片状二氧化硅粒子可以仅为二氧化硅1次粒子和二氧化硅2次粒子中的任一者,也可以为两者。

[0196] 二氧化硅1次粒子的厚度优选为0.001~0.1 $\mu\text{m}$ 。如果二氧化硅1次粒子的厚度在上述范围内,则能够面间相互平行取向而形成1片或多片重叠而成的鳞片状的二氧化硅2次粒子。

[0197] 二氧化硅1次粒子的最小长度与厚度之比(最小长度/厚度)优选为2以上,更优选为5以上,进一步优选为10以上。

[0198] 二氧化硅2次粒子的厚度优选为0.001~3 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.005~2 $\mu\text{m}$ 。

[0199] 二氧化硅2次粒子的最小长度与厚度之比(最小长度/厚度)优选为2以上,更优选为5以上,进一步优选为10以上。

[0200] 二氧化硅2次粒子优选不熔合而相互独立地存在。

[0201] 鳞片状二氧化硅粒子的 $\text{SiO}_2$ 纯度优选为95质量%以上,更优选为99质量%以上。

[0202] 涂料组合物的制备可使用作为多个鳞片状二氧化硅粒子的集合体的粉体、或者使该粉体分散于液态介质而成的分散体。分散体中的二氧化硅浓度优选为1~80质量%。

[0203] 粉体或分散体中不仅包含鳞片状二氧化硅粒子,而且有时包含在鳞片状二氧化硅粒子的制造时产生的无定形二氧化硅粒子。

[0204] 鳞片状二氧化硅粒子例如通过将鳞片状二氧化硅粒子凝聚且不规则地重合而形成的具有间隙的凝聚体形状的二氧化硅3次粒子(以下,也记载为二氧化硅凝聚体)破碎、分散化而得到。

[0205] 无定形二氧化硅粒子虽然为二氧化硅凝聚体进行了某种程度微粒化的状态,但为未微粒化至各个鳞片状二氧化硅粒子的状态,是多个鳞片状二氧化硅粒子形成块的状态。如果包含无定形二氧化硅粒子,则有所形成的防眩膜的致密性降低而容易产生裂纹、膜剥离的顾虑。因此,粉体或分散体中的无定形二氧化硅粒子的含量越少越优选。

[0206] 无定形二氧化硅粒子和二氧化硅凝聚体在TEM观察中均观察为黑色状。另一方面，薄片状的二氧化硅1次粒子或二氧化硅2次粒子在TEM观察中观察为透明或半透明状。

[0207] 鳞片状二氧化硅粒子可以使用市售的鳞片状二氧化硅粒子，也可以使用制造的鳞片状二氧化硅粒子。

[0208] 作为鳞片状二氧化硅粒子，优选为通过日本特开2014-94845号公报中记载的制造方法而制造的鳞片状二氧化硅粒子。该制造方法具有如下工序：将包含鳞片状二氧化硅粒子凝聚而成的二氧化硅凝聚体的二氧化硅粉体在pH2以下进行酸处理的工序、将进行了酸处理的二氧化硅粉体在pH8以上进行碱处理而对二氧化硅凝聚体进行胶溶的工序、以及将进行了碱处理的二氧化硅粉体进行湿式破碎而得到鳞片状二氧化硅粒子的工序。根据该制造方法，与公知的制造方法（例如，日本专利第4063464号公报中记载的方法）相比，能够得到制造工序中的无定形二氧化硅粒子的产生得到抑制、无定形二氧化硅粒子的含量少的粉体或分散体。

[0209] 粒子(C2)：

[0210] 作为鳞片状粒子(C1)以外的其它粒子(C2)，可举出金属氧化物粒子、金属粒子、颜料系粒子和树脂粒子等。

[0211] 作为金属氧化物粒子的材料，可举出 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CeO_2$ 、含有Sb的 $SnO_x$ (ATO)、含有Sn的 $In_2O_3$ (ITO)、以及 $RuO_2$ 等。作为金属氧化物粒子的材料，由于本发明的防眩膜中优选使用的基体为二氧化硅，因此在该情况下，优选为折射率与基体相同的 $SiO_2$ 。

[0212] 作为金属粒子的材料，可举出金属(Ag和Ru等)、合金(AgPd和RuAu等)等。

[0213] 作为颜料系粒子，可举出无机颜料(钛黑和炭黑等)、有机颜料。

[0214] 作为树脂粒子的材料，可举出丙烯酸树脂、聚苯乙烯、以及三聚氰胺树脂等。

[0215] 作为粒子(C2)的形状，可举出球状、椭圆状、针状、板状、棒状、圆锥状、圆柱状、立方体状、长方体状、金刚石状、星状、无定形状、或者这些形状的组合等。其它粒子可以以各粒子独立的状态存在，也可以各粒子连接成链状，还可以各粒子进行凝聚。

[0216] 粒子(C2)可以为实心粒子，也可以为空心粒子，多孔粒子等开孔粒子。

[0217] 作为粒子(C2)，优选为球状二氧化硅粒子、棒状二氧化硅粒子和针状二氧化硅粒子等二氧化硅粒子(其中，不包括鳞片状二氧化硅粒子)。其中，从带防眩膜的基材1的雾度充分变高，且防眩膜5的表面的 $60^\circ$ 镜面光泽度充分变低，其结果，可充分地发挥防眩效果的方面出发，优选为球状二氧化硅粒子，更优选为多孔球状二氧化硅粒子。

[0218] 粒子(C2)的平均粒径优选为 $0.3\sim 2\mu m$ ，更优选为 $0.5\sim 1.5\mu m$ 。如果粒子(C2)的平均粒径为 $0.3\mu m$ 以上，则可充分地发挥防眩效果。如果粒子(C2)的平均粒径为 $2\mu m$ 以下，则涂料组合物中的分散稳定性变得良好。

[0219] 多孔球状二氧化硅粒子的BET比表面积优选为 $200\sim 300m^2/g$ 。

[0220] 多孔球状二氧化硅粒子的细孔容积优选为 $0.5\sim 1.5cm^3/g$ 。

[0221] 作为多孔球状二氧化硅粒子的市售品，可举出日产化学株式会社制的Lightstar(注册商标)系列。

[0222] 粒子(C)可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0223] 粒子(C)优选包含鳞片状粒子(C1)，也可以进一步包含粒子(C2)。通过包含鳞片状

粒子(C1),从而防眩膜5的雾度提高,可得到更优异的防眩性能。另外,与粒子(C2)相比,包含鳞片状粒子(C1)时,使防眩膜5的凹凸高度变厚时不易产生裂纹、膜剥离。

[0224] (粘合剂(D))

[0225] 作为粘合剂(D)(其中,不包括二氧化硅前体(A)),可举出溶解或分散于液态介质(B)的无机物、树脂等。

[0226] 作为无机物,例如可举出二氧化硅以外的金属氧化物前体(金属:钛和锆等)。

[0227] 作为树脂,可举出热塑性树脂、热固化性树脂和紫外线固化性树脂等。

[0228] (添加剂(E))

[0229] 作为添加剂(E),例如,可举出具有极性基团的有机化合物(E1)、紫外线吸收剂、红外线反射剂、红外线吸收剂、抗反射剂、用于提高流平性的表面活性剂、以及用于提高耐久性的金属化合物等。

[0230] 涂料组合物含有粒子(C)时,通过使涂料组合物包含具有极性基团的有机化合物(E1),能够抑制涂料组合物中的由静电力所致的粒子(C)的凝聚。

[0231] 作为具有极性基团的有机化合物(E1),从粒子(C)的凝聚抑制效果的方面考虑,优选为分子中具有羟基和/或羰基的有机化合物,更优选为分子中具有选自羟基、醛基(-CHO)、酮(-C(=O)-)、酯键(-C(=O)O-)和羧基(-COOH)中的1种以上的有机化合物,进一步优选为分子中具有选自羧基、羟基、醛基和酮中的1种以上的有机化合物。

[0232] 作为具有极性基团的有机化合物(E1),可举出不饱和羧酸聚合物、纤维素衍生物、有机酸(其中,不包括不饱和羧酸聚合物)和萜烯化合物等。有机化合物(E1)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0233] 作为不饱和羧酸聚合物,可举出聚丙烯酸。

[0234] 作为纤维素衍生物,可举出聚羟基烷基纤维素。

[0235] 作为有机酸(其中,不包括不饱和羧酸聚合物),可举出甲酸、草酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、柠檬酸、酒石酸、以及马来酸等。

[0236] 应予说明,烷氧基硅烷等的水解中使用有机酸作为催化剂时,该有机酸也包含于作为有机化合物(E1)的有机酸。

[0237] 萜烯是指以异戊二烯(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)为构成单元的(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>(其中,n为1以上的整数)的组成的烃。萜烯化合物是指具有由萜烯衍生的官能团的萜烯类。萜烯化合物也包含饱和度不同的萜烯化合物。

[0238] 应予说明,萜烯化合物有时也作为液态介质发挥作用,但作为“以异戊二烯为构成单元的(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>的组成的烃”的萜烯化合物属于萜烯衍生物,而不属于液态介质。

[0239] 作为萜烯衍生物,可举出萜烯醇(α-萜品醇、萜品烯4-醇、L-薄荷醇、(±)香茅醇、桃金娘烯醇、茨醇、橙花醇、法呢醇和植醇等)、萜烯醛(柠檬醛、β-环柠檬醛和紫苏醛等)、萜烯酮((±)樟脑和β-紫罗酮等)、萜烯羧酸(香茅酸和枞酸等)、以及萜烯酯(乙酸萜品酯和乙酸薄荷酯等)等。

[0240] 作为用于提高流平性的表面活性剂,可举出硅油系和丙烯酸系等。

[0241] 作为用于提高耐久性的金属化合物,优选锆螯合物、钛螯合物和铝螯合物等。作为锆螯合物,可举出四乙酰丙酮锆和三丁氧基硬脂酸锆等。

[0242] (涂料组合物的组成)

[0243] 作为涂料组合物,包含二氧化硅前体(A)和粒子(C)时,涂料组合物中的二氧化硅前体(A)与粒子(C)的合计含量在涂料组合物中的固体成分(100质量%) (其中,二氧化硅前体(A)为 $\text{SiO}_2$ 换算)中,优选为30~100质量%,更优选为40~100质量%。

[0244] 如果二氧化硅前体(A)与粒子(C)的合计含量为上述范围的下限值以上,则防眩膜的与基材3的密合性优异。如果二氧化硅前体(A)与粒子(C)的合计含量为上述范围的上限值以下,则防眩膜5的裂纹、膜剥离得到抑制。

[0245] 涂料组合物包含二氧化硅前体(A)时,涂料组合物中的二氧化硅前体(A) ( $\text{SiO}_2$ 换算)的含量在涂料组合物中的固体成分(100质量%) (其中,二氧化硅前体(A)为 $\text{SiO}_2$ 换算)中,优选为35~95质量%,更优选为50~95质量%。

[0246] 如果二氧化硅前体(A)的含量为上述范围的下限值以上,则可得到防眩膜的与基材3的充分的密合强度。如果二氧化硅前体(A)的含量为上述范围的上限值以下,则即便凹凸高度厚,也可充分地抑制防眩膜5的裂纹、膜剥离。

[0247] 涂料组合物包含二氧化硅前体(A)且二氧化硅前体(A)包含硅烷化合物(A1)和其水解缩合物中的任一者或两者时,二氧化硅前体(A)中的硅烷化合物(A1)和其水解缩合物的比例相对于二氧化硅前体(A)的 $\text{SiO}_2$ 换算固体成分(100质量%),优选为5~100质量%。如果硅烷化合物(A1)和其水解缩合物的比例为上述范围的下限值以上,则即便凹凸高度厚也可充分地抑制防眩膜5的裂纹、膜剥离。

[0248] 涂料组合物包含二氧化硅前体(A)且二氧化硅前体(A)包含四烷氧基硅烷和其水解缩合物中的任一者或两者时,二氧化硅前体(A)中的四烷氧基硅烷和其水解缩合物中的任一者或两者的比例相对于二氧化硅前体(A)的 $\text{SiO}_2$ 换算固体成分(100质量%),优选为60~100质量%。如果四烷氧基硅烷和其水解缩合物中的任一者或两者的比例为上述范围的下限值以上,则防眩膜5的耐磨损强度更优异。

[0249] 二氧化硅前体(A)包含硅烷化合物(A1)和其水解缩合物中的任一者或两者、以及四烷氧基硅烷和其水解缩合物中的任一者或两者时,相对于二氧化硅前体(A)的 $\text{SiO}_2$ 换算固体成分(100质量%),优选硅烷化合物(A1)和其水解缩合物中的任一者或两者的比例超过0质量%且为50质量%以下(更优选超过0质量%且为30质量%以下),且四烷氧基硅烷和其水解缩合物中的任一者或两者的比例为50质量%以上且小于100质量%(更优选为70质量%以上且小于100质量%)。

[0250] 涂料组合物中的液态介质(B)的含量为与涂料组合物的固体成分浓度对应的量。

[0251] 涂料组合物的固体成分浓度在涂料组合物的总量(100质量%)中,优选为1~8质量%,更优选为2~6质量%。

[0252] 如果固体成分浓度为上述范围的下限值以上,则能够减少涂料组合物的液量。如果固体成分浓度为上述范围的上限值以下,则防眩膜的凹凸高度的均匀性提高。

[0253] 涂料组合物的固体成分浓度为涂料组合物中的除液态介质(B)以外的全部成分的含量的合计。其中,二氧化硅前体(A)的含量为 $\text{SiO}_2$ 换算。

[0254] 涂料组合物中的沸点 $150^\circ\text{C}$ 以下的液态介质(B1)的含量相对于液态介质(B)的总量为86质量%以上。通过以86质量%以上的比例包含液态介质(B1),在使用具备具有旋转雾化头的静电涂装枪的静电涂装装置将涂料组合物涂布于基材上进行煅烧时,形成具有更优选的性能的防眩膜。如果液态介质(B1)的比例小于86质量%,则由于在溶剂挥发干燥前

平滑化,因此,无法形成凹凸结构,有可能煅烧后的膜不会成为防眩膜。

[0255] 液态介质(B1)的含量相对于液态介质(B)的总量,优选为90质量%以上。液态介质(B1)的含量也可以相对于液态介质(B)的总量为100质量%。

[0256] 涂料组合物包含粒子(C)时,粒子(C)的含量在涂料组合物中的固体成分(100质量%) (其中,二氧化硅前体(A)为 $\text{SiO}_2$ 换算)中,优选为3~40质量%,更优选为5~30质量%。

[0257] 如果粒子(C)的含量为上述范围的下限值以上,则带防眩膜的基材的雾度充分变高,且防眩膜的表面的 $60^\circ$ 镜面光泽度充分变低,可充分发挥防眩效果。如果粒子(C)的含量为上述范围的上限值以下,则可得到充分的耐磨损强度。

[0258] 涂料组合物包含粒子(C)且粒子(C)包含鳞片状粒子(C1)时,鳞片状粒子(C1)的含量在粒子(C)的总量(100质量%)中,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上。上限没有特别限定,可以为100质量%。

[0259] 如果鳞片状粒子(C1)的比例为上述的下限值以上,则防眩效果更优异。另外,即便凹凸高度厚,也可充分地抑制防眩膜的裂纹、膜剥离。

[0260] (涂料组合物的粘度)

[0261] 涂料组合物的涂布温度下的粘度(以下,也称为“液体粘度”)优选为 $0.003\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下( $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下),特别优选为 $0.001\sim 0.003\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。如果液体粘度为上述上限值以下,则将涂料组合物进行喷雾时形成的液滴变得更微细,容易形成期望的表面形状的防眩膜。如果液体粘度为上述下限值以上,则防眩膜的表面凹凸形状变得均匀。

[0262] 涂料组合物的粘度为利用B型粘度计测定的值。

[0263] (涂料组合物的制备方法)

[0264] 涂料组合物例如可以通过制备二氧化硅前体(A)溶解于液态介质(B)的溶液,并根据需要混合追加的液态介质(B)、粒子(C)的分散液等来制备。

[0265] 粒子(C)包含鳞片状粒子(C1)且二氧化硅前体(A)包含四烷氧基硅烷的水解缩合物时,从能够以高水平再现性良好地制造具有期望的性能的防眩膜的方面考虑,优选将四烷氧基硅烷的溶液或四烷氧基硅烷和其水解缩合物的混合物的溶液与鳞片状粒子(C1)的分散液混合后,在鳞片状粒子(C1)的存在下将四烷氧基硅烷水解并缩合。

[0266] (导电性膜形成工序)

[0267] 导电性膜形成工序中,在掩蔽材料的表面形成导电性膜。通过使用形成有导电性膜的掩蔽材料进行掩盖,从而在掩蔽材料附近也均匀地附着防眩膜涂布液。认为这是由于因施加电压所致的掩蔽端面的静电排斥被导电性膜所缓和而均匀地制成防眩膜。

[0268] (导电性膜)

[0269] 导电性膜优选由导电性材料构成的膜,更优选金属膜。如果在导电性膜的表面形成绝缘层,则容易带电,因此优选表面不形成氧化物等的导电性膜。由于氧化趋势由标准电极电位表示,因此,作为金属,优选标准电极电位为正的金属,更优选标准电极电位为 $0.78\text{eV}$ 以上的金属,特别优选标准电极电位为 $0.79\text{eV}$ 以上的金属。具体而言,导电性膜优选贵金属膜,作为贵金属,特别优选Pt、Au和Ag。

[0270] 如果标准电极电位为上述范围,则容易形成化学稳定的导电性膜。应予说明,导电性膜的标准电极电位与构成导电性膜的材料的标准电极电位同样。即,导电性膜的标准电

极电位优选为正,更优选为0.78eV以上,特别优选为0.79eV以上。

[0271] 另外,导电性膜的表面电阻值越低,则不论基材,掩蔽材料界面的防眩膜均变得更均匀,因而优选。如果为Pt膜,则优选为 $10^6 \Omega / \square$ 以下,更优选为 $10^3 \Omega / \square$ 以下。

[0272] (导电性膜的形成方法)

[0273] 导电性膜可以利用溅射和蒸镀等干式涂敷法而形成。从能够以大面积形成的观点考虑,优选溅射法。

[0274] 溅射时间优选为1~10分钟,可以根据材料、目标膜厚和表面电阻值而适当地调整。

[0275] (掩蔽工序)

[0276] 如图6的(a)和(b)所示,掩蔽工序中,将基材3的至少一个主面的一部分用形成有导电性膜9的掩蔽材料7覆盖。此时,掩蔽材料7的2个主面中,将未形成导电性膜的主面7A侧层叠于基材侧。

[0277] (掩蔽材料)

[0278] 作为掩蔽材料,可以使用聚乙烯系膜、丙烯酸系膜等。另外,也可以根据需要涂布丙烯酸系粘合剂。非防眩部的俯视图中的形状没有特别限制,可以适当选择圆形、椭圆形、三角形、长方形、正方形、梯形等。另外,非防眩部的大小可以根据带防眩膜的基材的用途而适当地设计。为了使非防眩部为期望的形状和大小,贴附于非防眩部的掩蔽材料只要适当地调整形状和大小即可。

[0279] 另外,掩蔽材料的厚度优选为 $500 \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $300 \mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $100 \mu\text{m}$ 以下。如果掩蔽材料的厚度为上述范围,则不易受到因掩蔽材料侧面的电压施加所致的静电排斥的影响。

[0280] (涂布工序)

[0281] 涂布工序中,通过使用静电涂装装置使涂料组合物带电并进行喷雾,从而涂布在基材上而形成涂膜。

[0282] 上述涂料组合物在基材上的涂布通过使用静电涂装装置使上述涂料组合物带电并喷雾而进行。由此,在基材上形成上述涂料组合物的涂膜。

[0283] (静电涂装装置)

[0284] 作为静电涂装装置,例如可以使用具有具备旋转雾化头的静电涂装枪的静电涂装装置。涂料组合物在旋转雾化头中被微粒化,成为液滴以放射状飞散。液滴带负电荷,通过静电引力被吸引向接地的基材。因此,高效地附着于基材的表面。

[0285] 静电涂装时,基材的表面温度优选为 $60^\circ\text{C}$ 以下,优选为 $15\sim 50^\circ\text{C}$ ,更优选为 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 。如果基材的表面温度为上述范围的下限值以上,则涂料组合物的液态介质(B)迅速蒸发,因此容易形成充分的凹凸。如果基材的表面温度为上述范围的上限值以下,则基材与防眩膜的密合性变得良好。由静电涂装枪喷雾的涂料组合物的温度(涂布温度)、涂敷室内的温度的优选的范围也与上述同样。

[0286] 基材的输送速度优选为 $0.6\sim 20.0\text{m}/\text{分钟}$ ,更优选为 $1.5\sim 15.0\text{m}/\text{分钟}$ 。如果基材的输送速度为 $0.6\text{m}/\text{分钟}$ 以上,则生产率提高。如果基材的输送速度为 $20.0\text{m}/\text{分钟}$ 以下,则容易控制涂布在基材上的涂料组合物的膜厚。

[0287] 基材3的输送次数、即、使基材在静电涂装枪的下方通过来涂布涂料组合物的次数

可以根据期望的雾度和光泽度等而适当地设定。从防眩性的方面出发,优选为1次以上,更优选为2次以上。从生产率的方面考虑,优选为10次以下,更优选为8次以下。

[0288] 静电涂装枪的旋转雾化头的外周缘的直径(扩散面的最大直径,以下也称为“杯径”)Dc优选为50mm以上,优选为55~90mm,特别优选为60~80mm。如果杯径为上述的下限值以上,则旋转雾化头的旋转时的离心力大,从旋转雾化头飞散的料组合物的液滴变得更微细,容易形成期望的表面形状的防眩膜。如果杯径为上述范围的上限值以下,则能够使杯稳定地旋转。

[0289] 从静电涂装枪的喷嘴前端(即,涂料组合物的喷雾方向的旋转雾化头的前端)到基材的距离(以下,也称为喷嘴高度)根据基材3宽度、涂布于基材3的涂料组合物的膜厚等而适当地调整。通常为150~450mm。

[0290] 缩短到基材3的距离时涂布效率提高,但过于接近时,发生放电的可能性变高而产生安全上的问题。另一方面,随着到基材的距离增大,涂布区域扩大,但过度增大时,涂布效率的降低成为问题。

[0291] 施加于静电涂装枪的电压可根据涂布在基材上的涂料组合物的涂布量等而适当地调整,通常为-30kV~-90kV的范围。存在如下趋势:电压的绝对值越大,涂着效率越高。应予说明,虽然也取决于液体特性、涂布环境和涂布条件,但施加电压达到一定程度的高度时,涂布效率达到饱和。

[0292] 涂料组合物向静电涂装枪的供给量(以下,也称为涂敷液量)可根据涂布在基材上的涂料组合物的涂布量等而适当地调整。优选小于70mL/分钟,更优选为10~50mL/分钟。

[0293] 如果涂敷液量为上述上限值以下,则从旋转雾化头飞散的涂料组合物的液滴变得更微细,容易形成期望的表面形状的防眩膜。如果涂布液量为上述的下限值以上,则面内雾度率的分布变小。

[0294] 向静电涂装枪供给的压力的空气的压力可根据涂布在基材上的涂料组合物的涂布量等而适当地调整,通常为0.01MPa~0.5MPa。可以通过向静电涂装枪供给的空气压力来控制涂料组合物的涂布图案。

[0295] 涂料组合物的涂布图案是指由从静电涂装枪喷雾出的涂料组合物的液滴在基材上形成的图案。

[0296] 提高向静电涂装枪内的空气涡轮电机供给的压力的空气的压力时,旋转轴的旋转速度上升,旋转雾化头的旋转速度上升,由此显示从旋转雾化头飞散的液滴的大小变小,涂布图案变大的趋势。

[0297] 提高向静电涂装枪内的空气供给路供给的压力的空气的压力、提高从排出口排出的空气(成型空气,SHAPING AIR)的空气压力时,显示从旋转雾化头飞散的液滴的扩散得到抑制,涂布图案变小的趋势。

[0298] 向空气涡轮电机供给的压力的空气的压力可根据旋转雾化头的旋转速度(以下,也称为杯转速)而设定。该空气压力越高,杯转速越快。

[0299] 杯转速优选为30000rpm以上,更优选为30000~80000rpm,特别优选为32000~80000rpm。

[0300] 如果杯转速为上述范围的下限值以上,则从旋转雾化头飞散的涂料组合物的液滴变得更微细,容易形成期望的表面形状的防眩膜。如果杯转速为上述范围的上限值以下,则

涂着效率优异。

[0301] 杯转速可以利用静电涂装装置所附带的测量仪(省略图示)进行测定。

[0302] 向空气供给路供给的的空气的空气压力优选为成型空气的空气压力(以下,也称为成型压力)在0.01~0.3MPa的范围内的压力。成型压力更优选为0.01~0.25MPa,特别优选为0.01~0.2MPa。如果成型压力为上述范围的下限值以上,则由液滴的飞散防止效果提高所带来的涂着效率提高方面优异。如果成型压力为上述范围的上限值以下,则能够确保涂布宽度。

[0303] (掩蔽除去工序)

[0304] 掩蔽除去工序中,将掩蔽材料从基材上除去。如图6的(c)和(d)所示,通过除去掩蔽材料7而一并除去涂膜51,因此基材3的未被掩蔽材料覆盖的部分形成防眩膜5而成为防眩部50,基材3的被掩蔽材料覆盖的部分不形成防眩膜5而成为非防眩部30。

[0305] 作为除去方法,可以将端面的一部分用夹具揭下剥离,也可以将附着有粘合剂的夹具按压于掩蔽材料的周边部进行剥离。另外,还可以在后述的煅烧工序时烧掉。

[0306] 应予说明,掩蔽除去也可以在后述的煅烧工序后进行。

[0307] (煅烧工序)

[0308] 煅烧工序中,对涂布工序中形成于基材上的涂料组合物的涂膜进行煅烧而制成防眩膜。

[0309] 煅烧可以通过在将涂料组合物涂布于基材时对基材进行加热而与涂布同时进行,也可以通过在将涂料组合物涂布于基材后,对涂膜进行加热而进行。

[0310] 煅烧温度优选为30℃以上,例如基材为玻璃时更优选为100~750℃,进一步优选为150~550℃。

[0311] 在以上说明的制造方法的情况下,在基材上形成防眩膜时,能够大致均匀地形成防眩膜直至用掩蔽材料掩盖的区域附近。由此,能够制造具有防眩部和非防眩部,在防眩部的与非防眩部的边界附近,防眩膜大致均匀地形成在基材上且防眩部与非防眩部的边界清晰的带防眩膜的基材。

[0312] 实施例

[0313] 以下,示出实施例对本发明进行详细说明。但是,本发明不受以下的记载限定。

[0314] 后述的例1~例8中,例1~例3、例6~例8为实施例,例4、例5为比较例。

[0315] <涂料制备>

[0316] (鳞片状二氧化硅粒子分散液(a)的制造)

[0317] [二氧化硅粉体的形成]

[0318] 将硅酸钠水溶液( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.0$ (摩尔比), $\text{SiO}_2$ 浓度:21.0质量%)以2000mL/分钟和硫酸水溶液(硫酸浓度:20.0质量%)从分开的导入口向具备放出口的容器内导入而瞬间进行均匀混合,生成硅溶胶。2液的流量比以从放出口向空中放出的硅溶胶的pH成为7.5~8.0的方式进行调整。将硅溶胶从放出口连续地向空气中放出。硅溶胶在空气中成为球形液滴,画一条抛物线并在空中滞留约1秒的期间在空中凝胶化。使凝胶化而成的物质落入到装满水的熟化槽中进行熟化。熟化后,将pH调节为6,进一步充分水洗,得到二氧化硅水凝胶。所得到的二氧化硅水凝胶为球状粒子,平均粒径为6 $\mu\text{m}$ 。二氧化硅水凝胶中的水与 $\text{SiO}_2$ 的质量比为4.55倍。

[0319] 使用双辊破碎机将二氧化硅水凝胶粗粉碎至平均粒径2.5mm。向容量17m<sup>3</sup>的高压釜(带锚式搅拌叶片)中以体系内的总SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O成为12.0(摩尔比)的方式装入二氧化硅水凝胶(SiO<sub>2</sub>浓度:18质量%) (7249kg)和硅酸钠水溶液(SiO<sub>2</sub>浓度:29.00质量%,Na<sub>2</sub>O浓度:9.42质量%,SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.18(摩尔比)) (1500kg)。向其中加入水(1560kg),一边以10rpm进行搅拌一边加入饱和压力1.67MPa的高压水蒸气(4682kg),升温至185℃,进行5小时水热处理,得到二氧化硅分散体。体系内的总SiO<sub>2</sub>浓度为12.5质量%。

[0320] 将所得到的二氧化硅分散体过滤、清洗而取出二氧化硅粉体,使用TEM进行观察。确认到二氧化硅粉体中包含二氧化硅凝聚体。利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(株式会社堀场制作所制,LA-950,以下相同)测得的二氧化硅粉体的平均粒径为8.33μm。

[0321] [酸处理]

[0322] 一边将包含二氧化硅粉体的二氧化硅分散体(利用红外线水分仪测量的固体成分浓度:13.3质量%,pH:11.4) (10100g)用搅拌机搅拌,一边加入硫酸水溶液(硫酸浓度:20质量%) (1083g)。添加后的pH为1.5。直接在室温下继续搅拌18小时,进行处理。

[0323] 将酸处理后的二氧化硅分散体进行过滤,每1g的SiO<sub>2</sub>用50mL的水清洗。回收清洗后的二氧化硅滤饼,加入水制备浆料状的二氧化硅分散体。利用红外线水分仪测量的二氧化硅分散体的固体成分浓度为14.7质量%,pH为4.8。

[0324] [铝酸处理]

[0325] 将酸处理后的二氧化硅分散体(7000g)放入到10L的烧瓶中,一边用顶置搅拌机进行搅拌一边每次少量加入铝酸钠水溶液(浓度:2.02质量%) (197g) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>=0.00087(摩尔比))。添加后的pH为7.2。添加后,在室温下继续搅拌1小时。然后,升温,在加热回流条件下进行4小时处理。

[0326] [碱处理]

[0327] 将铝酸处理后的二氧化硅分散体(775g)一边用搅拌机搅拌一边加入氢氧化钾(43.5g) (1毫摩尔/g—二氧化硅)和水(1381g)。添加后的pH为9.9。直接在室温下继续搅拌24小时,进行处理。碱处理后的二氧化硅粉体的平均粒径为7.98μm。

[0328] [湿式碎解]

[0329] 使用超高压湿式微粒化装置(吉田机械兴业株式会社制,Nanomizer(注册商标)NM2-2000AR,孔径120μm碰撞式发生器)将碱处理后的二氧化硅分散体以喷出压力130~140MPa、30道次进行处理,将二氧化硅粉体碎解、分散化。碎解后的二氧化硅分散体的pH为9.3,利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的平均粒径为0.182μm。

[0330] [阳离子交换]

[0331] 在碎解后的二氧化硅分散体(1550g)中添加阳离子交换树脂(161mL),一边用顶置搅拌机搅拌一边在室温下进行17小时处理。然后,分离阳离子交换树脂。阳离子交换后的二氧化硅分散体的pH为3.7。

[0332] [浓度调整]

[0333] 将阳离子交换后的二氧化硅分散体用超滤膜(DAICEN MEMBRANE SYSTEMS制,MOLSEP(注册商标),截留分子量:150000)处理,进行浓度调整。

[0334] 从所得到的二氧化硅分散体(鳞片状二氧化硅粒子分散液(a))中取出二氧化硅粒子,利用TEM进行观察,结果确认到仅为实质上不包含无定形二氧化硅粒子的鳞片状二氧化

硅粒子。

[0335] 鳞片状二氧化硅粒子分散液 (a) 中包含的鳞片状二氧化硅粒子的平均粒径与湿式破碎后相同,为 $0.182\mu\text{m}$ 。平均长径比为188。

[0336] 利用红外线水分仪测量的鳞片状二氧化硅粒子分散液 (a) 的固体成分浓度为5.0质量%。

[0337] (基液 (b) 的制备)

[0338] 一边搅拌改性乙醇(日本醇销售株式会社制,Solmix(注册商标)AP-11,以乙醇为主剂的混合溶剂,沸点 $78^{\circ}\text{C}$ 。以下相同)(35.90g)一边加入Silicate 40(多摩化学工业株式会社制,四乙氧基硅烷和其水解缩合物的混合物,固体成分浓度( $\text{SiO}_2$ 换算):40质量%,溶剂:乙醇(10%以下)。以下相同)(4.39g)和鳞片状二氧化硅粒子分散液(a)(2.09g),搅拌30分钟。向其中加入离子交换水(3.71g)和硝酸水溶液(硝酸浓度:61质量%)(0.06g)的混合液,搅拌60分钟,制备固体成分浓度( $\text{SiO}_2$ 换算)为4.0质量%的基液(b)。应予说明, $\text{SiO}_2$ 换算固体成分浓度为Silicate40的全部Si转化为 $\text{SiO}_2$ 时的固体成分浓度。

[0339] (硅烷化合物溶液 (c) 的制备)

[0340] 一边搅拌改性乙醇(3.85g)一边加入离子交换水(0.37g)和硝酸水溶液(硝酸浓度:61质量%)(0.01g)的混合液,搅拌5分钟。接着,加入1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷(信越化学工业株式会社制,KBM-3066,固体成分浓度( $\text{SiO}_2$ 换算):37质量%)(0.54g),在水浴中以 $60^{\circ}\text{C}$ 搅拌15分钟,制备固体成分浓度( $\text{SiO}_2$ 换算)为4.3质量%的硅烷化合物溶液(c)。

[0341] (涂布液 (d) 的制备)

[0342] 一边搅拌基液(b)(46.15g)一边加入硅烷化合物溶液(c)(4.77g),搅拌60分钟。向其中加入改性乙醇(154.19g),在室温下搅拌30分钟,得到固体成分浓度( $\text{SiO}_2$ 换算)为1.0质量%的涂布液(d)。

[0343] (例1)

[0344] <基材的清洗>

[0345] 作为基材,准备钠钙玻璃(AGC株式会社制,FL1.1,尺寸:100mm $\times$ 100mm,厚度:1.1mm的玻璃基板)。将该玻璃的表面用碳酸氢钠水溶液清洗后,用离子交换水冲洗,进行干燥。

[0346] <带导电性膜的掩蔽材料的制作>

[0347] 使用掩蔽膜A(Tokyo Film Service株式会社制的单面吸附型膜KTF-50SU)作为掩蔽材料。掩蔽材料切割成12mm $\Phi$ 的圆形而使用。在切割后的掩蔽材料上设置金属层(铂层)作为导电性膜。具体而言,使用设置有Pt靶(田中贵金属工业株式会社制,99.99%纯度)的实验用溅射装置(Sanyu电子株式会社制SC-701),以设定电流5mA进行1分钟溅射处理而设置铂层,制作掩蔽材料。

[0348] <带掩蔽材料的基材的制作>

[0349] 将所制作的带导电性膜的掩蔽材料用镊子夹住,以尽可能不产生气泡的方式贴附在基材上,制作带掩蔽材料的基材。

[0350] <静电涂装装置>

[0351] 作为静电涂装装置,准备液体静电涂敷机(Asahi Sunac株式会社制)。作为静电涂

装枪,准备旋转雾化式自动静电枪(Asahi Sunac株式会社制,SUNBELL,ESA120,70φ杯)。

[0352] 为了更容易实现基材的接地,准备金属网托盘作为导电性基板。

[0353] <利用静电涂装的防眩膜制作>

[0354] 将静电涂装装置的涂敷室内的温度调节为 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,将湿度调节为 $50\%\pm 10\%$ 。

[0355] 将预先加热到 $30^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的清洗完毕的带掩蔽材料的基材隔着导电性基板放置在静电涂装装置的链式输送机上。一边利用链式输送机进行等速输送一边利用在施加电压—60kV、涂敷液量30mL、从喷嘴前端到玻璃板的距离250mm、成型压力0.04MPa、杯转速30krpm、基板输送速度2m/min、基板输送次数2次的条件下的静电涂装法将涂布液(d)涂布到带掩蔽材料的基材的顶面(利用浮法制造时与熔融锡接触的面相反一侧的面),在带掩蔽材料的基材上形成涂膜。

[0356] 通过按压前端缠绕有粘合片的棒状夹具从带掩蔽材料的基材进行剥离,由此除去掩蔽材料。然后,在大气中,以 $300^{\circ}\text{C}$ 进行30分钟煅烧,由此形成防眩膜,得到具有防眩部和非防眩部的带防眩膜的基材。

[0357] 对除去掩蔽材料之前的基材和所得到的带防眩膜的基材进行下述评价。将结果示于表1。

[0358] <防眩膜的凹凸高度测定>

[0359] 使用触针式轮廓系统(BRUKER公司制,Dektak(注册商标)XT)在测定长度 $1000\mu\text{m}$ 、负荷10mg、测定时间10sec、探针前端直径 $12.5\mu\text{m}$ 的条件下测定防眩膜的端部的凹凸高度。对于所得到的粗糙度数据对基线进行平坦校正,测定距离 $x$ 为从测定开始位置向测定方向的测定距离( $\mu\text{m}$ ),累积值 $y$ 为防眩膜的凹凸高度( $0.333\mu\text{m}$ 每)的累积值( $\mu\text{m}$ ),制作在 $x-y$ 正交坐标系中标绘上述测定结果而得的曲线图。

[0360] 将累积值 $y>5$ 且测定距离 $x$ 最小的点设为防眩膜端部 $X_1(x_1, y_1)$ ,将表示测定距离 $x_a=(x_1+100)$ 处的累积值 $y_a$ 的点设为 $A(x_a, y_a)$ ,将表示测定距离 $x_b=(x_a+200)$ 处的累积值 $y_b$ 的点设为 $B(x_b, y_b)$ ,引一条 $A-B$ 间的回归直线。将上述回归直线的 $x$ 截距设为 $X_2(x_2, 0)$ ,作为 $x_1-x_2=P\cdots$ (式1)而求出值 $P(\mu\text{m})$ 。

[0361] 每1个样品进行3次凹凸高度测定和值 $P$ 的计算,得到值 $P$ 的最大值、最小值和平均值。

[0362] (掩蔽材料除去前的端面性状观察)

[0363] 在带掩蔽材料的基材上静电涂装涂膜后的掩蔽材料附近的表面形状使用株式会社KEYENCE制激光显微镜VK-X100进行测定。应予说明,物镜使用“ $\times 10$ ”,以倍率100倍进行测定。

[0364] (表面电阻测定)

[0365] 对于带导电性膜的掩蔽材料的表面电阻值,使用与上述掩蔽材料同样的配方且仅尺寸为 $5\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的长条状的带导电性膜的膜,利用表面电阻计(三菱化学株式会社制,Loresta T600)以四探针探头进行测定。

[0366] (标准电极电位测定)

[0367] 带导电性膜的掩蔽材料中的导电性膜的标准电极电位引自第6版电化学便览(出版商丸善出版)。

[0368] <基于目视的防眩膜端面的雾度不均>

[0369] 判定能否在防眩膜端面(边缘)看到雾度不均。

[0370] ◎:完全无法看到

[0371] ○:几乎无法看到

[0372] ×:能够看到雾度不均

[0373] (例2)

[0374] 掩蔽材料的制作中将溅射处理时间变更为2分钟,除此以外,与例1同样地制作带防眩膜的基材,进行上述评价。将结果示于表1。

[0375] (例3)

[0376] 掩蔽材料的制作中将溅射处理时间变更为3分钟,除此以外,与例1同样地制作带防眩膜的基材,进行上述评价。将结果示于表1。

[0377] (例4)

[0378] 掩蔽材料的制作中不进行溅射处理,不设置导电性膜,除此以外,与例1同样地制作带防眩膜的基材,进行上述评价。将结果示于表1。

[0379] (例5)

[0380] 使用掩蔽材料B(Fujicopian株式会社制的单面吸附型膜HG1)作为掩蔽材料,除此以外,与例4同样地制作带防眩膜的基材,进行上述评价。将结果示于表1。

[0381] (例6)

[0382] 将溅射处理中使用的靶变更为Au靶(田中贵金属工业株式会社制,99.99%纯度),在掩蔽材料上形成金(Au)层作为导电性膜,除此以外,与例3同样地制作带防眩膜的基材。对除去掩蔽材料之前的带防眩膜的基材或所得到的带防眩膜的基材进行上述评价。将结果示于表1。

[0383] (例7)

[0384] 将溅射处理中使用的靶变更为Ag靶(田中贵金属工业株式会社制,99.99%纯度),在掩蔽材料上形成银(Ag)层作为导电性膜,除此以外,与例3同样地制作带防眩膜的基材。对除去掩蔽材料之前的带防眩膜的基材或所得到的带防眩膜的基材进行上述评价。将结果示于表1。

[0385] (例8)

[0386] 使静电涂装中的基板输送次数为1次,除此以外,与例3同样地制作带防眩膜的基材。对除去掩蔽材料之前的带防眩膜的基材或所得到的带防眩膜的基材进行上述评价。将结果示于表1。

[0387] 另外,对于上述例3的带防眩膜的基材的防眩膜的凹凸高度,将在 $x-y$ 正交坐标系中标绘测定距离 $x$ 与凹凸高度 $z$ 的关系而得的曲线图示于图7,将在 $x-y$ 正交坐标系中标绘测定距离 $x$ 与凹凸高度累积值 $y$ 的关系而得的曲线图示于图8。应予说明,图8中虚线为回归直线。

[0388] 然后,对于例5的带防眩膜的基材的防眩膜的凹凸高度,将在 $x-y$ 正交坐标系中标绘测定距离 $x$ 与凹凸高度 $z$ 的关系而得的曲线图示于图9,将在 $x-y$ 正交坐标系中标绘测定距离 $x$ 与凹凸高度累积值 $y$ 的关系而得的曲线图示于图10。应予说明,图10中虚线为回归直线。

[0389] 进而,上述各例3~6的基材中,将从上表面方向观察在带掩蔽材料的基材上静电

涂装涂膜后的掩蔽材料附近的表面形状而得的显微镜照片分别示于图11~14。

[0390] [表1]

[0391]

表1

例	导电性膜	掩蔽材料	样品	x1	x2	P=x1-x2	P最大值	P最小值	P平均值	导电性膜标准电极电位 (ev)	导电性膜表面电阻值( $\Omega/\square$ )	通过目视观察到的边缘的雾度不均	
例 1	Pt 1min蒸镀	A	1-1	268.821	247.681	21.140	65.233	-34.815	17.186	+1.188	$2.9 \times 10^3$	○	
			1-2	251.499	186.266	65.233							
			1-3	252.165	286.980	-34.815							
例 2	Pt 2min蒸镀	A	2-1	248.834	225.397	23.437	23.437	-67.976	-14.746	+1.188	$4.3 \times 10^2$	○	
			2-2	253.831	253.528	0.303							
			2-3	266.489	334.465	-67.976							
例 3	Pt 3min蒸镀	A	3-1	277.482	172.173	105.309	105.309	-17.608	29.849	+1.188	$2.5 \times 10^2$	◎	
			3-2	306.129	323.738	-17.608							
			3-3	240.506	238.658	1.848							
例 4	-	A	4-1	283.811	310.870	-27.059	-11.139	-33.610	-23.936	-	$3.5 \times 10^2$	x	
			4-2	286.476	297.615	-11.139							
			4-3	282.145	315.755	-33.610							
例 5	-	B	5-1	244.171	304.408	-60.237	-1.227	-60.237	-31.196	-	$5.0 \times 10^2$	x	
			5-2	204.530	205.757	-1.227							
			5-3	202.865	234.990	-32.125							
例 6	Au 3min蒸镀	A	6-1	258.161	266.041	-7.880	6.621	-7.880	1.630	+1.52	$2.8 \times 10^2$	○	
			6-2	228.514	222.365	6.149							
			6-3	209.527	202.906	6.621							
例 7	Ag 3min蒸镀	A	7-1	250.167	226.119	24.048	24.048	-30.922	-5.824	+0.7991	$5.0 \times 10^2$	○	
			7-2	320.786	351.708	-30.922							
			7-3	283.145	293.742	-10.598							
例 8	Pt 3min蒸镀	A	8-1	290.140	282.342	7.798	76.722	7.798	31.271	+1.188	$5.0 \times 10^2$	◎	
			8-2	305.130	228.408	76.722							
			8-3	350.433	341.140	9.293							

[0392] 根据上述结果,表明值P的平均值为 $-20\mu\text{m}$ 以上的带防眩膜的基材均匀地形成防眩膜且防眩部与非防眩部的边界清晰。

[0393] 以上,参照附图对各种实施方式进行了说明,但本发明当然不限于上述例子。只要是本领域技术人员,就显然可以在专利请求的范围中记载的范畴内想到各种变更例或修正例,并可理解为它们也当然属于本发明的技术范围。另外,也可以在不脱离发明主旨的范围任意地组合上述实施方式中的各构成要素。

[0394] 应予说明,本申请基于2020年6月3日申请的日本专利申请(日本特愿2020-097127),并将其内容作为参照援引于本申请中。

[0395] 产业上的可利用性

[0396] 本发明的一个实施方式的带防眩膜的基材是在防眩部的与非防眩部的边界附近防眩膜大致均匀地形成在基材上且防眩部与非防眩部的边界清晰的带防眩膜的基材。在为了防止摄像机的分辨率降低等而要求在成为盖板的基板中的相当于摄像机视野的部分不形成防眩膜的搭载有摄像机的智能手机等各种设备中是有用的。

[0397] 符号说明

[0398] 1 带防眩膜的基材

[0399] 3 基材

[0400] 3A 第一主面

[0401] 5 防眩膜

[0402] 30 非防眩部

[0403] 50 防眩部

[0404] 51 涂膜

[0405] 40 连接区域

[0406] 7 掩蔽材料

[0407] 7A 主面

[0408] 9 导电性膜。

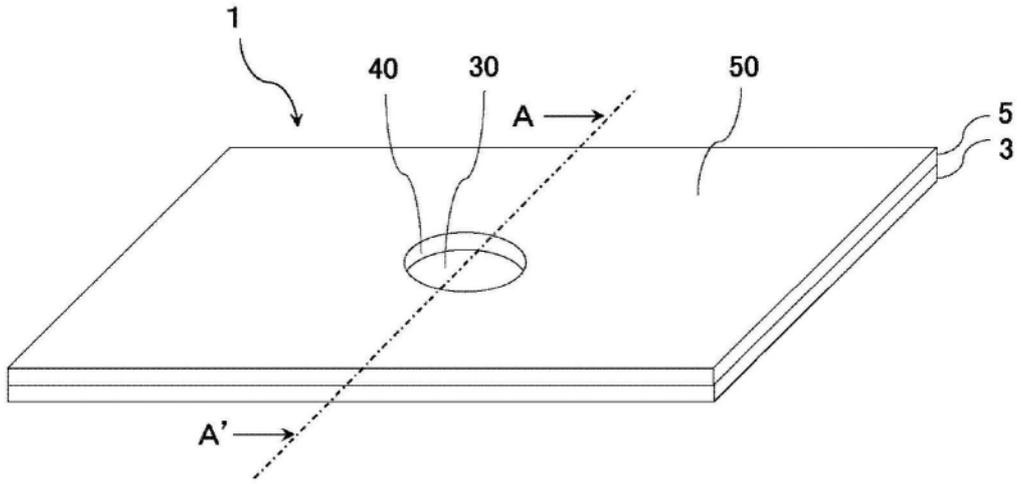


图1

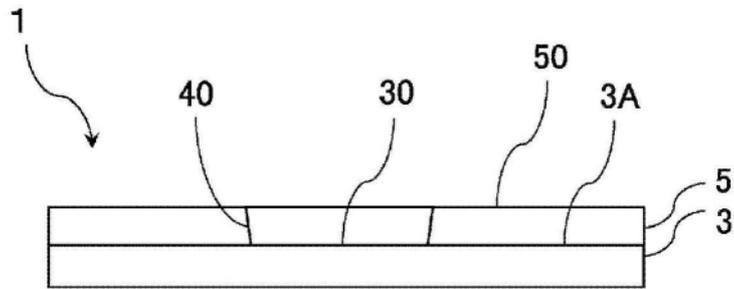


图2

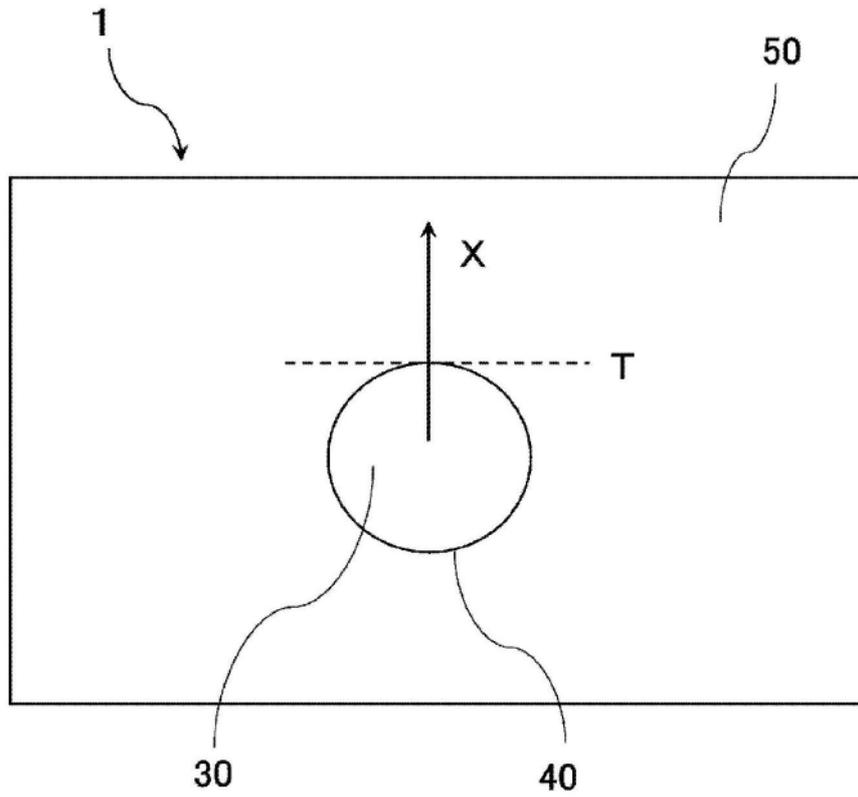


图3

例3

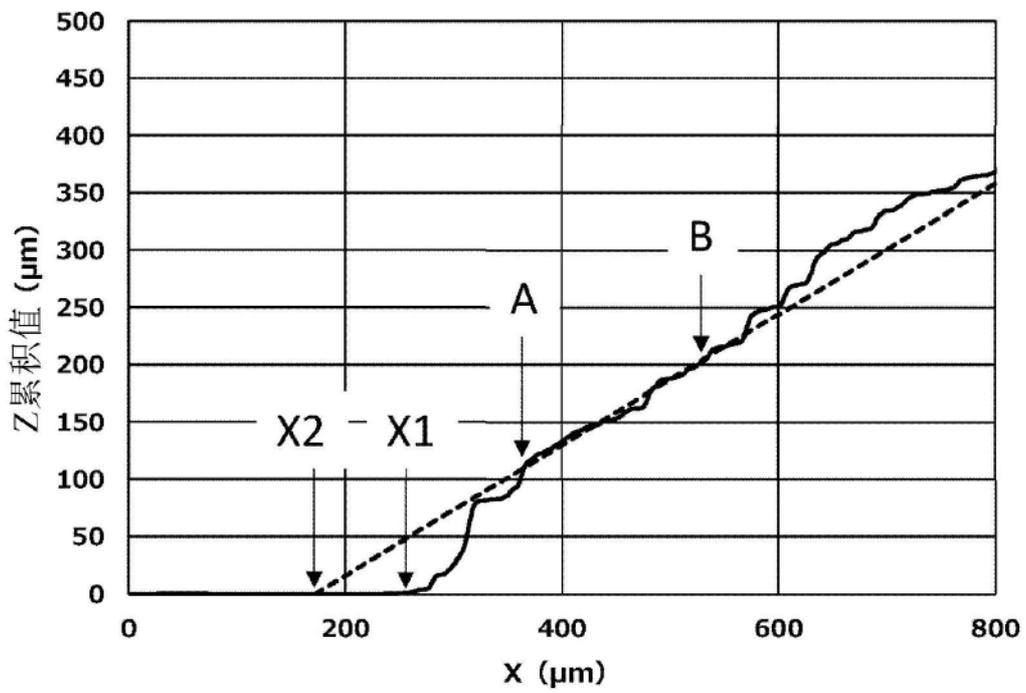


图4

例5

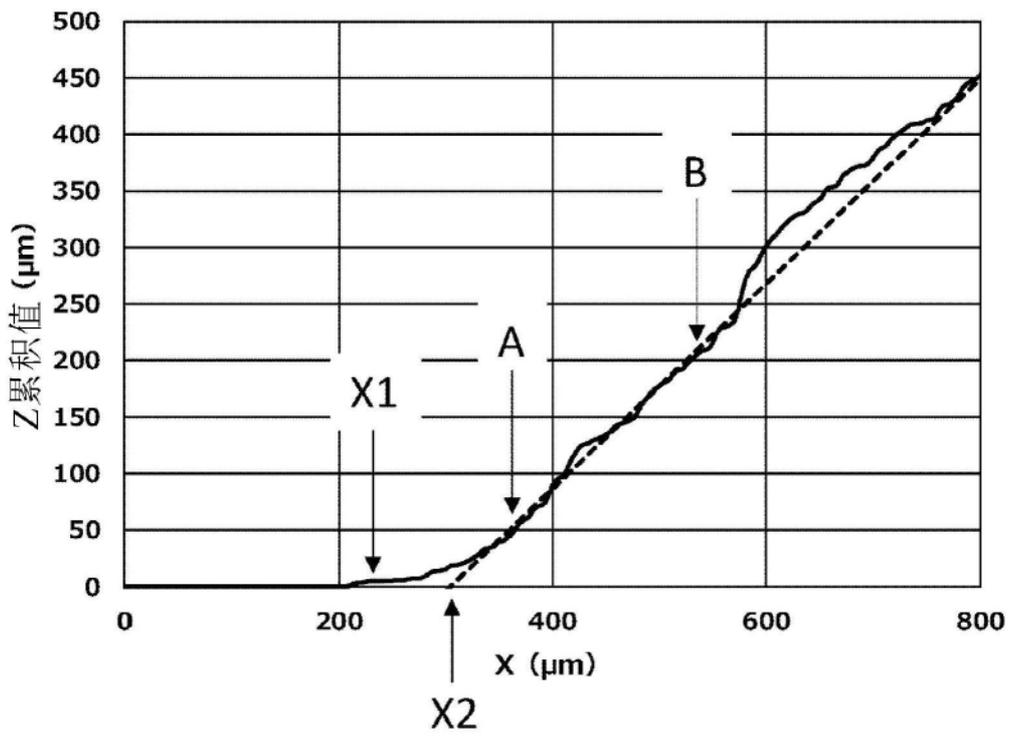


图5

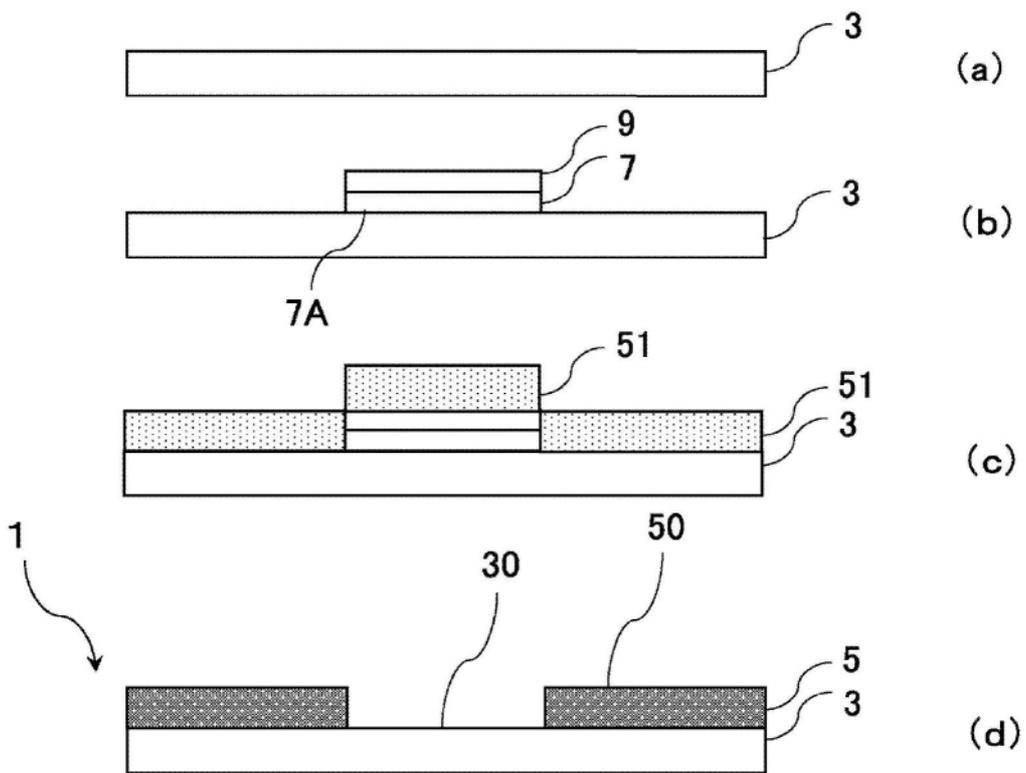


图6

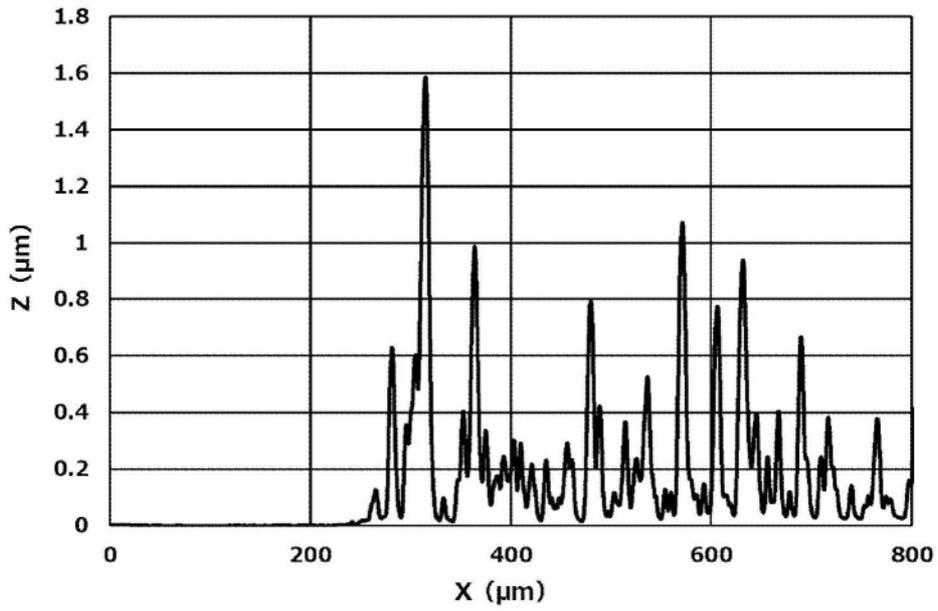


图7

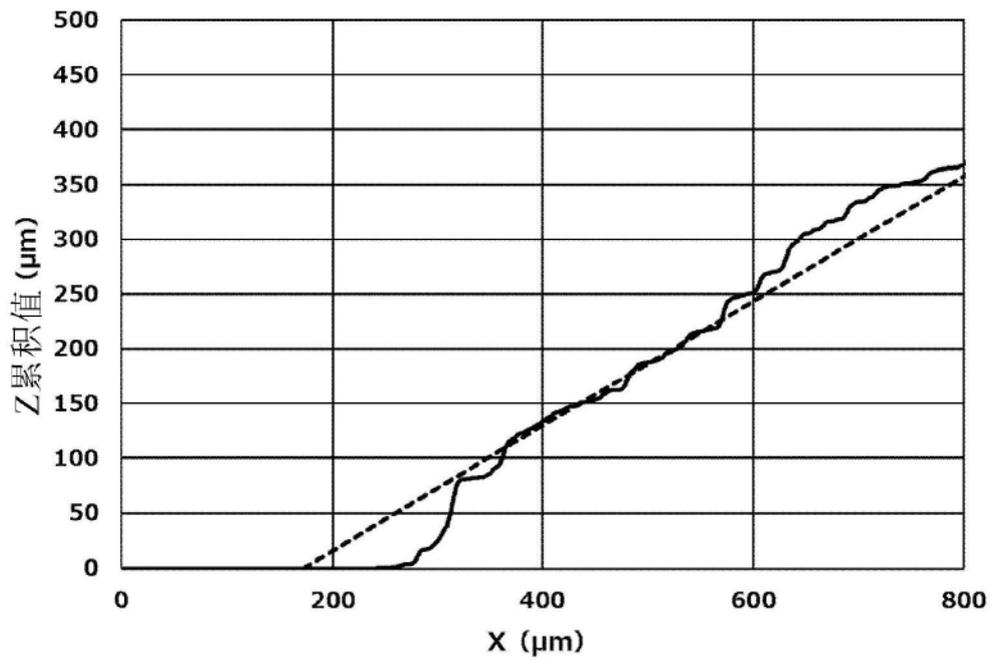


图8

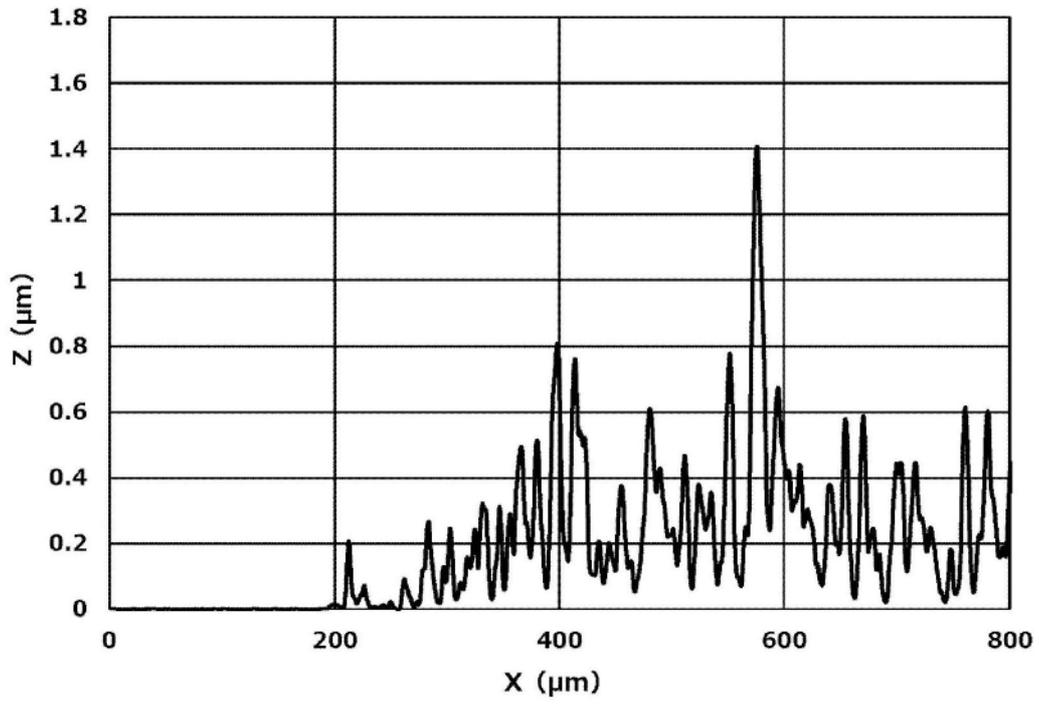


图9

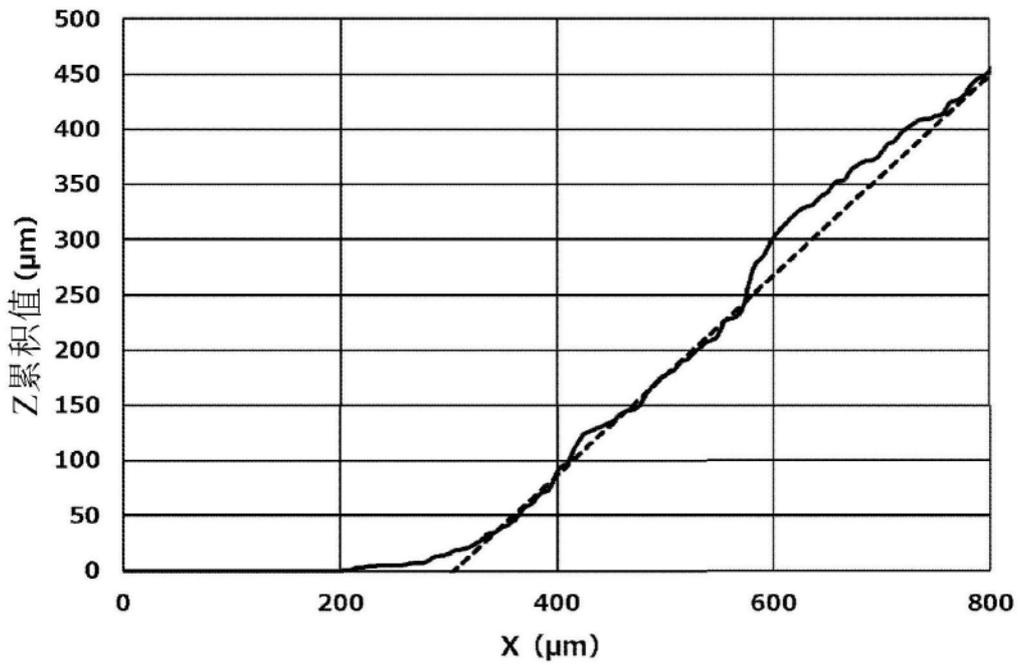


图10

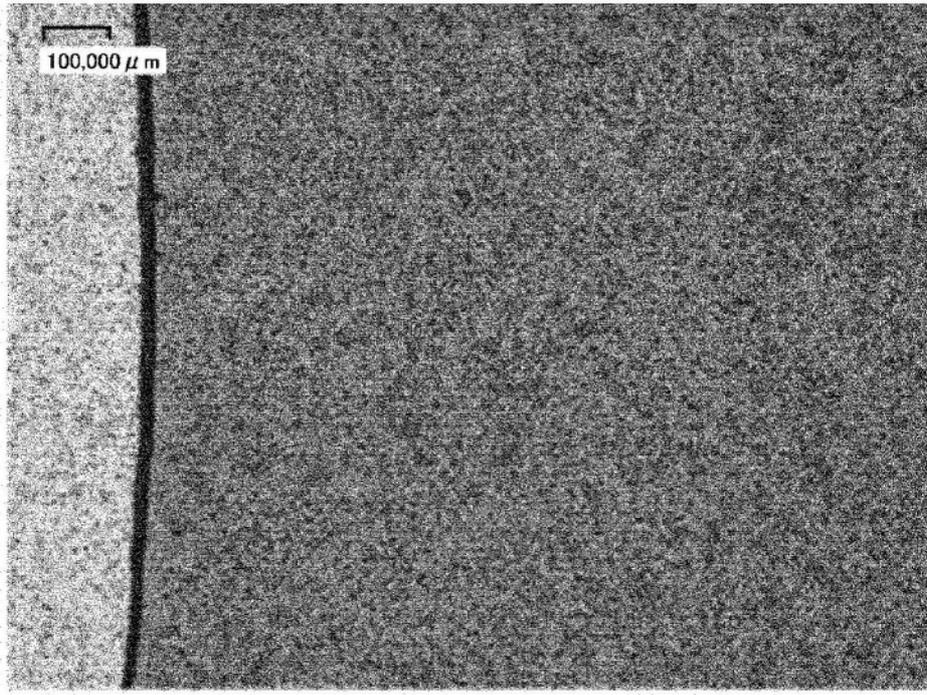


图11

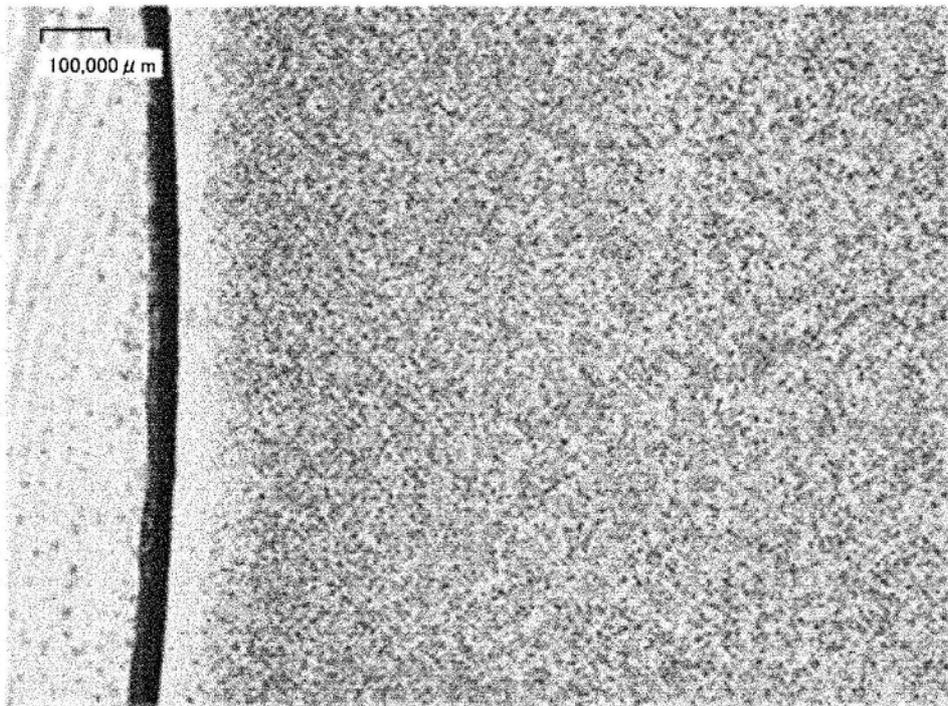


图12

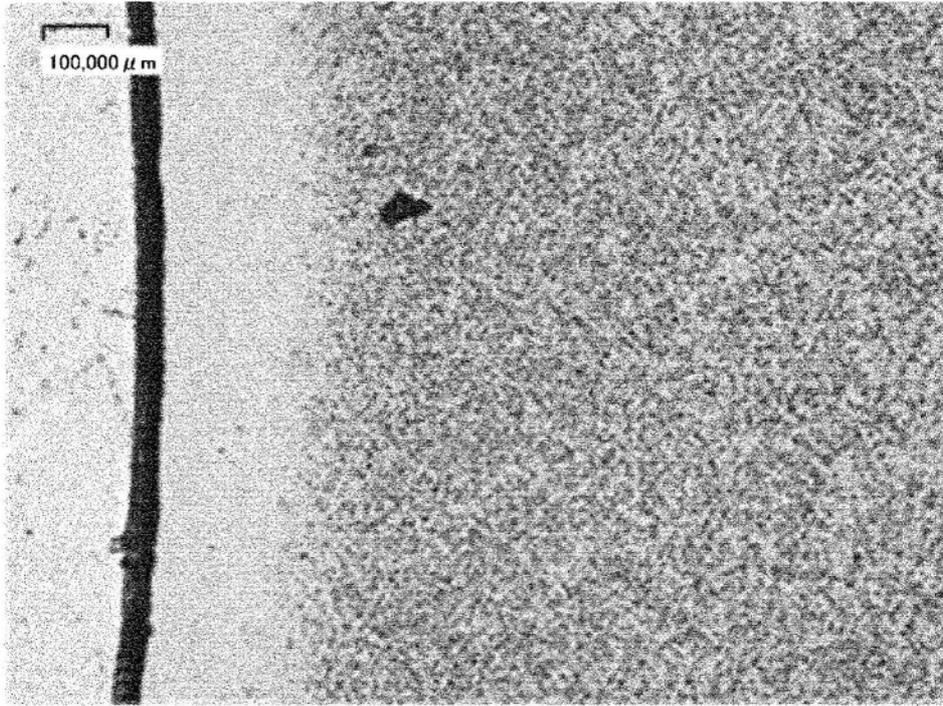


图13

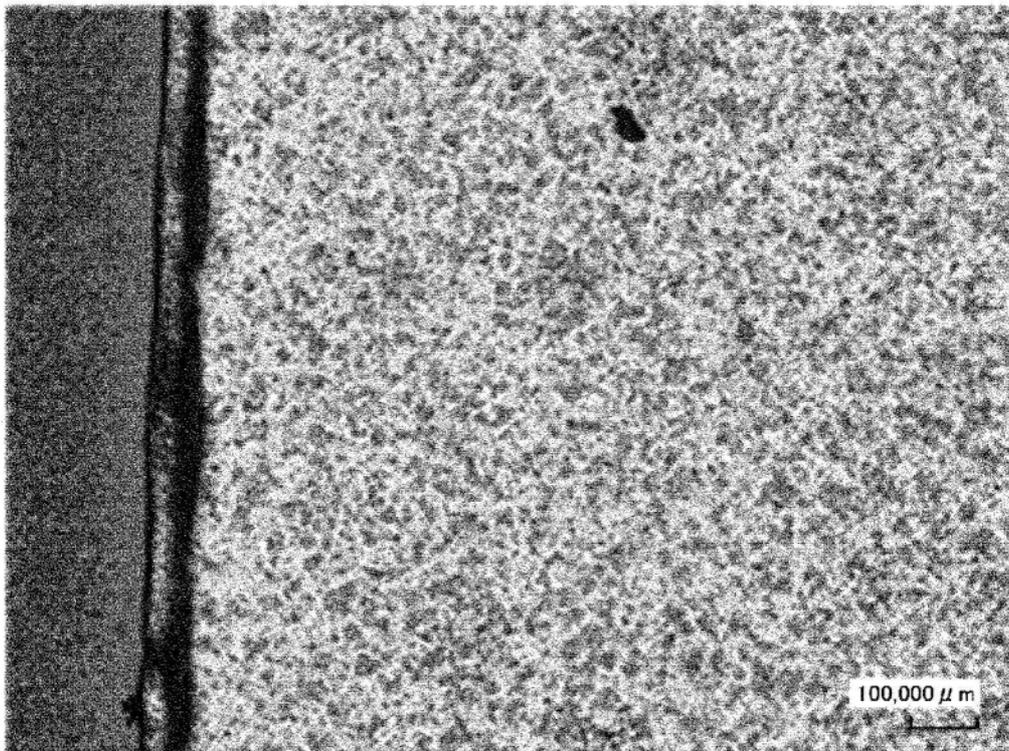


图14