



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112126248 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(21) 申请号 202010927458.7

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2015.08.14

C09C 1/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09C 3/06 (2006.01)

14/460,511 2014.08.15 US

G02B 5/08 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201510498432.4 2015.08.14

(71) 申请人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

申请人 丰田自动车株式会社

(72) 发明人 吴松涛 K·沃 D·班纳吉

石井正彦

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 李跃龙

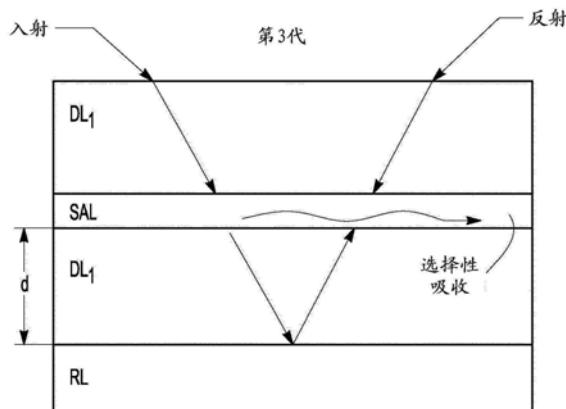
权利要求书1页 说明书23页 附图20页

(54) 发明名称

无色移的多层结构及其上的保护涂层

(57) 摘要

本发明涉及一种无色移的多层结构及其上的保护涂层。具体地，提供了具有保护涂层的全向结构的色颜料。所述颜料具有第一材料的第一层和第二材料的第二层，所述第二层延伸横过第一层。此外，当将颜料暴露至宽频电磁辐射并由介于 0° 和 45° 之间的角度对所述颜料进行观察时，所述颜料反射具有小于300nm的预定半峰全宽(FWHM)和小于 30° 的预定色移的电磁辐射频带。所述颜料具有覆盖其外表面并使所述颜料的相对光催化活性降低至少50%的耐候性涂层。



1. 具有保护涂层的全向结构的色颜料,包含:

颜料,具有反射层、延伸横过所述反射层的介电层和延伸横过所述介电层的吸收层,当将所述颜料暴露至宽频带电磁辐射并由介于0°和45°之间的角度对所述颜料进行观察时,所述颜料反射具有小于200nm的预定半峰全宽(FWHM)和在CIELAB色彩空间中小于30°的预定色移的电磁辐射频带;

耐候性涂层,覆盖所述颜料的外表面,并且与不具有所述耐候性涂层的颜料相比,使所述颜料的光催化活性降低至少50%。

2. 权利要求1的具有保护涂层的全向结构的色颜料,其中所述耐候性涂层具有氧化物层。

3. 权利要求2的具有保护涂层的全向结构的色颜料,其中所述第二氧化物层选自由氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛和氧化铈构成的组。

4. 权利要求3的具有保护涂层的全向结构的色颜料,其中所述耐候性涂层具有第一氧化物层和第二氧化物层,所述第二氧化物层与所述第一氧化物层不同。

5. 权利要求4的具有保护涂层的全向结构的色颜料,其中所述第二氧化物层为混合氧化物层,其为两种不同氧化物的组合。

6. 权利要求5的具有保护涂层的全向多层结构的色颜料,其中所述第一氧化物层为氧化硅,并且所述第二氧化物层选自由氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛和氧化铈构成的组中的至少两种。

7. 权利要求1的具有保护涂层的全向多层结构的色颜料,其中所述颜料不包含氧化物层。

无色移的多层结构及其上的保护涂层

[0001] 本申请是申请日为2015年8月14日,题为“无色移的多层结构 及其上的保护涂层”的中国专利申请201510498432.4的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请为2014年4月1日提交的序列号为14/242,429的美国专利 申请的部分继续(CIP),序列号为14/242,429的美国专利申请又为 2013年12月23日提交的序列号为14/138,499的美国专利申请的CIP, 序列号为14/138,499的美国专利申请又为2013年6月8日提交的序列 号为13/913,402的美国专利申请的CIP,序列号为13/913,402的美国 专利申请又为2013年2月6日提交的序列号为13/760,699的美国专利 申请的CIP,序列号为13/760,699的美国专利申请又为2012年8月 10日提交的13/572,071的CIP,13/572,071又为2011年2月5日提交 序列号为13/021,730的美国专利申请的CIP,序列号为13/021,730的美国专利申请又为2010年6月4日提交的12/793,772(美国专利 8,736,959)的CIP,12/793,772又为2009年2月18日提交的12/388,395 (美国专利8,749,881)的CIP,12/388,395又为2007年8月12日提 交的序列号为11/837,529的美国专利申请(美国专利7,903,339)的CIP。2013年6月8日提交的序列号为13/913,402的美国专利申请为 2011年1月26日提交的13/014,398的CIP,13/014,398为2010年6 月4日提交的12/793,772的CIP。2011年1月26日提交的序列号为 13/014,398的美国专利申请为2010年1月13日提交的12/686,861(美 国专利8,593,728)的CIP,12/686,861为2009年2月19日提交的 12/389,256(美国专利8,329,247)的CIP,通过引用将上述所有申请 的全部内容并入本文。

发明领域

[0004] 本发明涉及在其上具有保护涂层的多层薄膜结构,并且特别是涉 及当暴露至宽 频带电磁辐射并从不同角度观察其上的保护涂层时,表 现出最小的或者不显著的色移的 多层薄膜结构。

[0005] 发明背景

[0006] 由多层结构制成的颜料是已知的。此外,表现出或者提供高色度 全向结构色的颜 料也是已知的。然而,这样的现有技术颜料需要多达 39个薄膜层以便获得所需要的颜色性 质。

[0007] 理解的是,与薄膜多层颜料的制备相关的成本与所需要的层的数 量成比例。如 此,与使用多层介电材料堆叠体来制备高色度全向结构 色相关的成本可高得负担不起。因 此,需要最小数目的薄膜层的高色 度全向结构色会是所需的。

[0008] 除了上述的以外,理解的是,当暴露至太阳光、并且特别是紫外 线时,颜料可表现 出褪色、颜色变化等。如此,为耐候性的高色度全 向结构的色颜料也会是所需的。

发明内容

[0009] 提供了一种具有保护涂层的全向结构的色颜料。所述颜料具有第一材料的第一 层和第二材料的第二层,所述第二层延伸横过第一层。此外,当将颜料暴露至宽频带电磁

辐射并由在0°和45°之间的角度对所述颜料观察时，所述颜料反射具有小于300nm的预定半峰全宽(FWHM)和小于30°的预定色移的电磁辐射频带。此外，所述颜料具有覆盖其外表面并使所述颜料的相对光催化活性降低至少50%的耐候性涂层。

[0010] 耐候性涂层可以包括氧化物层，并且所述氧化物层选自氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛和/或氧化铈。此外，所述耐候性涂层可以包括第一氧化物层和第二氧化物层，所述第二氧化物层不同于第一氧化物层。此外，所述第二氧化物层可以是至少是两种不同氧化物的组合的混合氧化物层。最后，所述颜料自身，即不具有保护涂层的颜料，不包含氧化物层。

[0011] 还公开了一种用于制备具有保护涂层的全向结构的色颜料的方法。所述方法包括提供多个具有如上所述的结构和性质的颜料颗粒，并使所述多个颜料颗粒悬浮于第一液体中以形成颜料悬浮液。此外，提供了氧化物前体，其包含第二液体以及形成氧化物的元素例如硅、铝、锆、钛或铈。混合所述的颜料悬浮液和氧化物前体，并且其导致耐候性氧化物涂层沉积在所述多个颜料颗粒上，所述涂层使颜料颗粒的相对光催化活性降低至少50%。

[0012] 在一些情况下，第一液体为第一有机溶剂，并且第二液体为第二有机溶剂。此外，第一和第二有机溶剂可以是有机极性溶剂，例如正丙醇、异丙醇、乙醇、正丁醇和丙酮。在其它情况下，第一有机溶剂和第二有机溶剂可以是有机极性质子溶剂。

[0013] 关于氧化物前体，形成氧化物的元素硅可以是四乙氧基硅烷的形式，形成氧化物的元素铝可以是硫酸铝和三仲丁氧基铝中的至少一种的形式，形成氧化物的元素锆可以是丁醇锆的形式，形成氧化物的元素铈可以是六水合硝酸铈、硫酸铈中的至少一种的形式，并且形成氧化物的元素钛可以是乙醇钛、异丙醇钛和丁醇钛中的至少一种的形式。

[0014] 在其它情况下，第一液体为第一含水液体，并且第二液体为第二含水液体。此外，形成氧化物的元素硅可以是硅酸钠的形式，形成氧化物的元素铝可以是硫酸铝、水合硫酸铝和铝酸钠中的至少一种的形式，形成氧化物的元素锆可以是八水合氯化锆的形式，形成氧化物的元素铈可以是六水合硝酸铈的形式，并且形成氧化物的元素钛可以是四氯化钛的形式。

附图说明

- [0015] 图1A为反射并透射入射的电磁辐射的介电层(DL)的示意性说明；
- [0016] 图1B为反射入射的电磁辐射的反射体层(RL)的示意性说明；
- [0017] 图1C为吸收入射的电磁辐射的吸收层(AL)的示意性说明；
- [0018] 图1D为反射、吸收和透射入射的电磁辐射的选择性吸收层(SAL)的示意性说明；
- [0019] 图2为通过由多个介电层制成的第一代全向结构色多层薄膜来反射和透射入射的电磁辐射的示意性说明；
- [0020] 图3为由多个介电层制成的第一代全向结构色多层薄膜的示意性说明；
- [0021] 图4为示出对于横磁模式和横电模式的电磁辐射来说范围与中值的比率为0.2%的对比的图示；
- [0022] 图5为在图4所示的情况II中反射率与波长的函数关系的图示；
- [0023] 图6为在图4所示的情况I、II和III中中心波长的分散性的图示；

- [0024] 图7为通过由多个介电层和吸收层制成的第二代全向结构色多层 薄膜来反射和吸收入射的电磁辐射的示意性说明；
- [0025] 图8为由多个介电层和吸收层和/或反射层制成的第二代全向结构 色多层薄膜的示意性说明；
- [0026] 图9A为由多个介电层和吸收/反射层制成的色度 (C*) 为100并 且反射率 (Max R) 为60%的第二代5层全向结构色多层薄膜的示意 性说明；
- [0027] 图9B为在图9A中所示的第二代5层多层堆叠体薄膜与第一代 13层多层薄膜对比 并从0和45度的角度观察的反射率对波长的图示；
- [0028] 图10为由介电层、选择性吸收层 (SAL) 和反射体层制成的第三 代全向结构色多层 薄膜的示意性说明；
- [0029] 图11A为暴露至波长为500nm的电磁辐射 (EMR) 的ZnS介电 层内的零电场点或者接 近零的电场点的示意性说明；
- [0030] 图11B为当暴露至波长为300、400、500、600和700nm的EMR 时图1A中所示的ZnS介 电层的电场强度的平方 ($|E|^2$) 对厚度的图示；
- [0031] 图12为在基材或反射体层上方延伸并相对于介电层外表面的法 线方向以角度 θ 暴露至电磁辐射的介电层的示意性说明；
- [0032] 图13为对于波长为434nm的入射EMR来说，具有位于ZnS介 电层内的零电场点或者接 近零的电场点处的Cr吸收体层的ZnS介电 层的示意性说明；
- [0033] 图14为暴露至白光的不具有Cr吸收体层的多层堆叠体 (例如图 11A) 和具有Cr吸 收体层的多层堆叠体 (例如图13) 的百分比反射 率对反射的EMR波长的图示；
- [0034] 图15A为通过在A1反射体层上方延伸的ZnS介电层 (例如图11A) 所表现出的第一 谐波和第二谐波的图示；
- [0035] 图15B为具有延伸横过A1反射体层的ZnS介电层加上位于ZnS 介电层内的Cr吸收 体层的多层堆叠体 (从而吸收在图15A中所示的 第二谐波) 的百分比反射率对反射的EMR波 长的图示；
- [0036] 图15C为具有延伸横过A1反射体层的ZnS介电层加上位于ZnS 介电层内的Cr吸收 体层的多层堆叠体 (从而吸收在图15A中所示的 第一谐波) 的百分比反射率对反射的EMR波 长的图示；
- [0037] 图16A为以0和45度暴露至入射光时显示出Cr吸收层的电场角 度依赖性的电场平 方值对介电层厚度的图示；
- [0038] 图16B为当相对于外表面的法线以 0° 和 45° 角度暴露至白光时 (0° 为与表面垂直) Cr吸收体层的百分比吸收率对反射的EMR波长的图 示；
- [0039] 图17A为根据本发明的一种实施方案的红色全向结构色多层堆叠 体的示意性说明；
- [0040] 图17B为白光以 0° 和 45° 的入射角暴露至图17A中所示的多层堆 叠体时，在图17A 中所示的Cu吸收体层的百分比吸收率对反射的 EMR波长的图示；
- [0041] 图18为概念验证的红色全向结构色多层堆叠体以 0° 的入射角暴 露至白光时百分 比反射率对反射的EMR波长的计算/模拟数据和试验 数据之间的对比图；
- [0042] 图19为根据本发明的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的 百分比反射率对

波长的图示；

[0043] 图20为根据本发明的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的 百分比反射率对波长的图示；

[0044] 图21为根据本发明的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的 百分比反射率对波长的图示；

[0045] 图22为根据本发明的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的 百分比反射率对波长的图示；

[0046] 图23为使用CIELAB色彩空间的a*b*颜色映射的一部分的图示，其中在常规涂料和由根据本发明的一种实施方案的颜料制备的涂料之 间比较色度和色调偏移；

[0047] 图24为根据本发明的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的 示意性说明；

[0048] 图25为根据本发明的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的 示意性说明；

[0049] 图26为根据本发明的一种实施方案的全向结构色多层堆叠体的 示意性说明；

[0050] 图27为根据本发明的一种实施方案的四层全向结构的色颜料的 示意性说明；

[0051] 图28为根据本发明的一种实施方案的七层全向结构的色颜料的 示意性说明；

[0052] 图29为根据本发明的一种实施方案的具有保护涂层的七层全向 结构的色颜料的 示意性说明；

[0053] 图30为根据本发明的一种实施方案的包含两个或更多个层的保 护涂层的示意性说明；

[0054] 图31为描述具有数个不同保护涂层的全向结构的色颜料的归一 化相对光解活性的图表；并且

[0055] 图32A为不具有保护涂层的多个七层全向结构的色颜料的一对扫 描电子显微镜 (SEM) 图像之一；和图32B是具有氧化硅和氧化锆- 氧化铝保护涂层的多个七层全向结构的色颜料的一对扫描电子显微镜 (SEM) 图像之一。

[0056] 发明详述

[0057] 提供了一种全向结构色。所述的全向结构色具有多层薄膜(在这 里还称作多层次堆叠体)的形式,当由介于0至45度之间的角度观察多 层薄膜时,其反射可见光谱内的窄频带电磁辐射并具有小的或者不显 著的色移。可将多层薄膜用作涂料组合物中的颜料,结构上 连续的薄 膜等。

[0058] 所述多层薄膜包括多层次堆叠体,其具有第一层以及延伸横过第一 层的第二层。在一些情况下,多层次堆叠体反射窄频带电磁辐射,其具 有的FWHM小于300nm、优选小于200nm 并且在一些情况下小于 150nm。当将所述多层次堆叠体暴露至宽频带电磁辐射(例如白光)并 由介于0和45度之间的角度对所述多层次堆叠体进行观察时,所述多层次 薄膜还具有小于 50nm、优选小于40nm并且更优选小于30nm的色 移。此外,所述多层次堆叠体在UV范围和/或IR 范围内可具有或可不 具有单独的电磁辐射反射频带。

[0059] 多层堆叠体的总体厚度小于2μm,优选小于1.5μm,并且还更优 选小于1.0μm。如 此,多层次堆叠体可用作薄膜涂料涂层中的涂料颜料。

[0060] 第一和第二层可以由介电材料制成,或者可替代地,第一和/或第 二层可以由吸收材料制成。吸收材料包括选择性吸收材料,例如Cu、Au、Zn、Sn、其合金等,或者可替代地, 包括具有颜色的介电材料, 例如Fe₂O₃、Cu₂O、其组合等。吸收材料还可以是非选择性吸收材

料，例如Cr、Ta、W、Mo、Ti、Ti-氮化物、Nb、Co、Si、Ge、Ni、Pd、V、氧化铁、其组合或合金等。由选择性吸收材料制成的吸收层的厚度在20-80nm之间，而由非选择性吸收材料制成的吸收层的厚度在5-30nm之间。

[0061] 多层堆叠体还可以包括反射体层，第一层和第二层延伸横过所述反射体层，反射体层由金属例如Al、Ag、Pt、Cr、Cu、Zn、Au、Sn、其合金等制成。所述反射体层典型地具有在30-200nm之间的厚度。

[0062] 多层堆叠体可以具有反射的窄频带电磁辐射，其在可见光谱范围内具有对称峰的形式。可替代地，在可见光谱内反射的窄频带电磁辐射可以与UV范围相邻近，从而使得电磁辐射的反射频带部分即UV部分是肉眼无法看到的。可替代地，电磁辐射的反射频带可具有IR范围中的部分，从而使得IR部分也是肉眼无法看到的。

[0063] 无论在可见光谱范围内的电磁辐射的反射频带是接近UV范围、IR范围还是在可见光谱范围内具有对称峰，在这里公开的多层薄膜在可见光谱范围内具有电磁辐射的反射窄频带，其具有低的、小的或者不显著的色移。该低的或者不显著的色移可以是电磁辐射的反射窄频带的中心波长的小偏移的形式。可替代地，该低的或者不显著的色移可以是分别邻接IR范围或UV范围的电磁辐射的反射频带的UV侧边缘或IR侧边缘的小偏移的形式。当由介于0至45度之间的角度观察该多层薄膜时，这样的中心波长、UV侧边缘和/或IR侧边缘的小偏移典型地小于50nm，在一些情况下小于40nm，并且在其它情况下小于30nm。

[0064] 除了上述的以外，多层薄膜形式的全向结构色可以是在其上具有保护涂层的多个颜料颗粒的形式。如此，提供了耐候性颜料。该保护涂层可以包括一个或多个氧化物层，其降低颜料颗粒的相对光催化活性。所述氧化物层可以是本领域技术人员已知的任何氧化物层，示例性地包括氧化硅层、氧化铝层、氧化锆层、氧化钛层、氧化铈、其组合等。在一些情况下，该保护涂层包括第一氧化物层和第二氧化物层。此外，第一氧化物层和/或第二氧化物层可以是混合氧化物层，即组合两种不同氧化物的氧化物层。此外并且如上所述的，颜料自身可以是不包含氧化物层的多层薄膜的形式。

[0065] 用于制备全向结构的色颜料的方法可以包括或者可以不包括酸、酸性化合物、酸性溶液等的使用。换句话说，可以在酸性溶液中或者可以不在酸性溶液中处理多个全向结构的色颜料颗粒。所述的全向结构的色颜料以及用于制备所述颜料的方法的其它教导和细节将在本文中随后进行讨论。

[0066] 现在转向图1，图1A-1D描述了全向结构色设计的基本部分。特别地，图1A描述了暴露至入射的电磁辐射的介电层。此外，介电层(DL)反射入射的电磁辐射的一部分，并透射其一部分。此外，入射的电磁辐射等于透射部分和反射部分，并且典型地，透射部分比反射部分大得多。介电层由介电材料例如SiO₂、TiO₂、ZnS、MgF₂等制成。

[0067] 与之形成强烈对比，图1B描述了反射层(RL)，其中反射所有入射的电磁辐射，并且基本上具有零透射。反射体层典型地由材料例如铝、金等制成。

[0068] 图1C描述了吸收层(AL)，其中入射的电磁辐射由所述层吸收，并且不被反射或透射。这样的吸收层例如可以由石墨制成。此外，吸收全部入射的电磁辐射，并且透射率和反射率约为零。

[0069] 图1D描述了部分或选择性吸收层(SAL)，其中入射的电磁辐射的一部分由所述层吸收，透射了一部分并反射了一部分。如此，透射、吸收和反射的电磁辐射的量等于入射的

电磁辐射的量。此外,这样的选择性吸收层可以由材料例如薄铬层,铜、黄铜、青铜等的层制 成。

[0070] 关于本发明,公开了三代全向结构色薄膜的设计和制备。

[0071] 第一代

[0072] 现在参考图2,示出具有多个介电层的多层薄膜的示意性说明。此外,示意性地示出入射的电磁辐射的反射率和透射率。如上所述的,入射的电磁辐射的典型透射率比其反射率大得多,并且因此需要许多 个层。

[0073] 图3示出由介电层制成的多层薄膜的一部分,所述介电层具有第一折射指数(DL₁)和第二折射指数(DL₂)。应当理解的是,所述层 之间的双线简单地表示出不同层之间的界面。

[0074] 不由理论所限制,设计和制备所需的多层堆叠体的一种方法或途 径如下。

[0075] 当电磁辐射冲击材料表面时,可以由所述材料反射辐射波或者穿 过所述材料透射辐射波。此外,当电磁辐射以角度θ₀冲击多层结构10 的第一端12时,电磁波相对于高折 射指数层和低折射指数层的表面的 反射角分别为θ_H和θ_L。使用斯涅耳定律:

$$[0076] n_0 \sin \theta_0 = n_L \sin \theta_L = n_H \sin \theta_H \quad (1)$$

[0077] 如果折射指数n_H和n_L是已知的,那么可以确定角θ_H和θ_L。

[0078] 关于全向反射率,对于TE模式和TM模式的电磁辐射的必要但 非充分条件需要使第一层内的最大折射角(θ_{H,MAX}) 小于第一层和第 二层之间界面的布儒斯特角(θ_B)。如果不满足该条件,那么TM模 式的电磁波将不会在第二以及所有随后的界面处反射,并且由此将透 射穿过该结构。使用这种考虑:

$$[0079] \sin \theta_{H,Max} = \frac{n_0}{n_H} \quad (2)$$

[0080] 和

$$[0081] \tan \theta_B = \frac{n_L}{n_H} \quad (3)$$

[0082] 因此要求:

$$[0083] n_0 < \frac{n_H n_L}{\sqrt{n_H^2 + n_L^2}} \quad (4)$$

[0084] 除了由式4表示的必要条件以外,如果波长为λ的电磁辐射以角 度θ₀落在多层结 构上,并且多层结构的单个双层具有厚度d_H和d_L并 且各自的折射指数为n_H和n_L,那么可将 特性转换矩阵(F_T)表示为:

$$[0085] F_T = \frac{1}{1 + \rho_T} \begin{vmatrix} e^{i\delta_L} & \rho_T e^{-i\delta_L} \\ \rho_T e^{i\delta_L} & e^{-i\delta_L} \end{vmatrix} \times \frac{1}{1 - \rho_T} \begin{vmatrix} e^{i\delta_H} & \rho_T e^{-i\delta_H} \\ \rho_T e^{i\delta_H} & e^{-i\delta_H} \end{vmatrix} \quad (5)$$

[0086] 还可将其表示为:

$$[0087] F_T = \frac{1}{1 - \rho_T^2} \begin{vmatrix} e^{i(\delta_L + \delta_H)} - \rho_T^2 e^{-i(\delta_H - \delta_L)} & -2i\rho_T e^{-i\delta_H} \sin \delta_L \\ 2i\rho_T e^{i\delta_H} \sin \delta_L & e^{-i(\delta_L + \delta_H)} - \rho_T^2 e^{-i(\delta_H - \delta_L)} \end{vmatrix} \quad (6)$$

[0088] 并且其中:

[0089] $\delta_H = \frac{2\pi}{\lambda} n_H d_H \cos \theta_H$ (7)

[0090] $\delta_L = \frac{2\pi}{\lambda} n_L d_L \cos \theta_L$ (8)

[0091] $\cos \theta_H = \sqrt{1 - \frac{n_o^2 \sin^2 \theta_0}{n_H^2}}$ (9)

[0092] 和

[0093] $\cos \theta_L = \sqrt{1 - \frac{n_o^2 \sin^2 \theta_0}{n_L^2}}$ (10)

[0094] 此外,

[0095] $\rho_T = \frac{n_{HT} - n_{LT}}{n_{HT} + n_{LT}}$ (11)

[0096] 其中

[0097] $n_{HT} = \begin{cases} \frac{n_H}{\cos \theta_H} \\ n_H \cos \theta_H \end{cases}$ (分别对于 TM 和 TE 极化) (12)

[0098] 和

[0099] $n_{LT} = \begin{cases} \frac{n_L}{\cos \theta_L} \\ n_L \cos \theta_L \end{cases}$ (分别对于 TM 和 TE 极化) (13)

[0100] 明确地解出TE和TM的 ρ_T :

[0101] $\rho_{TM} = \frac{n_H \cos \theta_L - n_L \cos \theta_H}{n_H \cos \theta_L + n_L \cos \theta_H}$ (14)

[0102] 和

[0103] $\rho_{TE} = \frac{n_H \cos \theta_H - n_L \cos \theta_L}{n_H \cos \theta_H + n_L \cos \theta_L}$ (15)

[0104] 可以由总体反射区域的边缘(还已知为频带边缘)的边界条件来 获得依赖于观察角度的频带结构。出于本发明的目的,将频带边缘定 义为分离对于给定频带结构的总体反射区域与透射区域的线的因素。

[0105] 确定高反射率频带的频带边缘频率的边界条件可由下式给出:

[0106] $\text{Trace } |F_T| = -1$ (16)

[0107] 由此,根据式3:

[0108] $\frac{\cos(\delta_H + \delta_H) - \rho_T^2 \cos(\delta_H - \delta_L)}{1 - \rho_T^2} = -1$ (17)

[0109] 或者换种方式表示为:

[0110] $\text{Cos}^2\left(\frac{\delta_H + \delta_L}{2}\right) = \rho_r^2 \text{Cos}^2\left(\frac{\delta_H - \delta_L}{2}\right)$ (18)

[0111] 结合式15和7, 获得如下的频带边缘式:

[0112] $\text{Cos}\left(\frac{\pi L_+}{\lambda}\right) = \pm |\rho_r| \text{Cos}\left(\frac{\pi L_-}{\lambda}\right)$ (19)

[0113] 其中:

[0114] $L_+ = n_H d_H \text{Cos} \theta_H + n_L d_L \text{Cos} \theta_L$ (20)

[0115] 和:

[0116] $L_- = n_H d_H \text{Cos} \theta_H - n_L d_L \text{Cos} \theta_L$ (21)

[0117] 上文示出的频带边缘式中的+符号表示长波长 (λ_{long}) 的频带边缘, 并且-符号表示短波长 (λ_{short}) 的频带边缘。重新编写式20和21, 对于 TE模式:

[0118] $\text{Cos}\left(\frac{\pi L_+}{\lambda_{long}}\right) = +|\rho_{TE}| \text{Cos}\left(\frac{\pi L_-}{\lambda_{long}}\right)$ 和 $\text{Cos}\left(\frac{\pi L_+}{\lambda_{Short}}\right) = -|\rho_{TE}| \text{Cos}\left(\frac{\pi L_-}{\lambda_{Short}}\right)$ (22)

[0119] 并且对于TM模式:

[0120] $\text{Cos}\left(\frac{\pi L_+}{\lambda_{long}}\right) = +|\rho_{TM}| \text{Cos}\left(\frac{\pi L_-}{\lambda_{long}}\right)$ 和 $\text{Cos}\left(\frac{\pi L_+}{\lambda_{Short}}\right) = -|\rho_{TM}| \text{Cos}\left(\frac{\pi L_-}{\lambda_{Short}}\right)$ (23)。

[0121] 频带边缘的近似解可以通过如下的表达式来确定:

[0122] $L_- = n_H d_H \text{Cos} \theta_H - n_L d_L \text{Cos} \theta_L \sim 0$ (24)

[0123] 当考虑经选择成彼此相等的交替层的四分之一波长设计(在下文更加详细地描述)和光学厚度时, 这种近似解是合理的。此外, 交替层的光学厚度相对小的差别提供接近于一的余弦。由此, 式23和24产生近似的频带边缘式,

[0124] 对于TE模式:

[0125] $\lambda_{long}(\theta_0) = \frac{\pi L_+(\theta_0)}{\text{Cos}^{-1}|\rho_{TE}(\theta_0)|}$ 和 $\lambda_{Short}(\theta_0) = \frac{\pi L_+(\theta_0)}{\text{Cos}^{-1}(-|\rho_{TE}(\theta_0)|)}$ (25)

[0126] 并且对于TM模式:

[0127] $\lambda_{long}(\theta_0) = \frac{\pi L_+(\theta_0)}{\text{Cos}^{-1}|\rho_{TM}(\theta_0)|}$ 和 $\lambda_{Short}(\theta_0) = \frac{\pi L_+(\theta_0)}{\text{Cos}^{-1}(-|\rho_{TM}(\theta_0)|)}$ (26)。

[0128] L_+ 和 ρ_{TM} 的值与入射角的函数关系可以由式7、8、14、15、20和21获得, 由此允许计算TE和TM模式中 λ_{long} 和 λ_{short} 与入射角的函数关系。

[0129] 全向反射体的中心波长 (λ_c) 可以由如下的关系确定:

[0130] $\lambda_c = 2(n_H d_H \text{Cos} \theta_H + n_L d_L \text{Cos} \theta_L)$ (27)

[0131] 中心波长可以是重要的参数, 因为其值指示电磁波长和/或要反射的色谱的近似范围。将可以提供指示关于反射频带宽度的另一个重要参数 定义为全向反射频带内波长的范围与全向反射频带内波长的中值的比率。这种“范围与中值的比率” (η) 在数学上表示为:

[0132] 对于TE模式:

$$[0133] \quad \eta_{TE} = 2 \frac{\lambda_{long}^{TE}(\theta_0 = 90^\circ) - \lambda_{short}^{TE}(\theta_0 = 0^\circ)}{\lambda_{long}^{TE}(\theta_0 = 90^\circ) + \lambda_{short}^{TE}(\theta_0 = 0^\circ)} \quad (28)$$

[0134] 并且对于TM模式：

$$[0135] \quad \eta_{TM} = 2 \frac{\lambda_{long}^{TM}(\theta_0 = 90^\circ) - \lambda_{short}^{TM}(\theta_0 = 0^\circ)}{\lambda_{long}^{TM}(\theta_0 = 90^\circ) + \lambda_{short}^{TM}(\theta_0 = 0^\circ)} \quad (29).$$

[0136] 理解的是,范围与中值的比率可以表示为百分数,并且出于本发明的目的,术语范围与中值的比率和范围与中值的比率百分数可互换地使用。还理解的是,在这里提供的“范围与中值的比率”值在下文具有“%”符号,其为范围与中值的比率的百分数值。TE模式和TM模式的范围与中值的比率可以根据式28和29来进行数字上的计算,并绘制为与高折射指数和低折射指数的函数关系。

[0137] 理解的是,为了获得窄全向频带,必须使中心波长的分散性最小化。由此,根据式27,中心波长的分散性可以表示为:

$$[0138] \quad \Delta\lambda_c = \lambda_c|_{\theta_0=0^\circ} - \lambda_c|_{\theta_0=90^\circ} = 2 \left(\frac{n_H d_H}{1} + \frac{n_L d_L}{1} - \sqrt{1 - \frac{n_0^2}{n_H^2}} - \sqrt{1 - \frac{n_0^2}{n_L^2}} \right) \quad (31)$$

[0139] 其中:

$$[0140] \quad \Delta\lambda_c = \frac{\lambda_0}{4} F_c \quad (32)$$

[0141] 并且中心波长分散性因子F_c可以表示为:

$$[0142] \quad F_c = \left(2 - \sqrt{1 - \frac{n_0^2}{n_H^2}} - \sqrt{1 - \frac{n_0^2}{n_L^2}} \right) \quad (33)$$

[0143] 考虑到上述内容,可以由折射指数为n_L的低折射指数材料和一个或多个具有厚度为d_L的层以及折射指数为n_H的高折射指数材料和一个或多个具有厚度为d_H的层来设计具有所需的低中心波长偏移($\Delta\lambda_c$)的多层堆叠体。

[0144] 特别地,图4提供了绘制为横磁模式和横电模式的电磁辐射的0.2%的范围与中值的比率与高折射指数和低折射指数之间的函数关系的对比图示。如在图中所示的,描述了三种情况,其中情况I涉及横磁模式和横电模式之间的大差别,情况II涉及横磁模式和横电模式之间的较小差别,并且情况III涉及横磁模式和横电模式之间的非常小的差别。此外,图5描述了在与情况II类似的情况下反射的电磁辐射的百分比反射率对波长。

[0145] 如在图5中所示的,示出与情况III对应的多层薄膜的中心波长的小分散性。此外,并且参考图6,当在0和45度之间观察多层薄膜结构时,情况II提供了小于50nm的中心波长的偏移(情况II),并且当薄膜结构在0和45度之间暴露至电磁辐射时,情况III提供了小于25nm的中心波长偏移。

[0146] 第二代

[0147] 现在参考图7,示出根据第二代的说明性结构/设计。在图7中示出的多层结构具有多个介电层和下方的吸收层。此外,入射的电磁辐射都没有透射穿过所述结构,即反射

或者吸收所有入射的电磁辐射。如在图7中所示的结构允许减少用以获得合适量的反射率所需要的介电层数目。

[0148] 例如,图8提供了这样的结构的示意性说明,其中多层堆叠体具有由Cr制成的中心吸收层,延伸横过Cr吸收层的第一介电材料层(DL₁),延伸横过DL₁层的第二介电材料层(DL₂),以及随后延伸横过DL₂层的另一个DL₁层。在这样的设计中,第一介电层和第三介电层的厚度可以是相同或者不同的。

[0149] 特别地,图9A示出其中中心Cr层由两个TiO₂层来界定、所述两个TiO₂层又由两个SiO₂层来界定的结构的图示。如图所示的,TiO₂和SiO₂层在厚度上彼此不相等。此外,图9B示出在图9A中所示的5层结构的反射率对波长谱,并与根据第一代设计的13层结构相比较。如在图9B中所示的,当在0和45度之间观察所述结构时,提供了小于50nm并且优选小于25nm中心波长的偏移。在图9B中还示出这样的事实:根据第二代的5层结构的表现基本上等价于第一代的13层结构。

[0150] 第三代

[0151] 参考图10,示出第三代设计,其中下方的反射体层(RL)具有延伸横过反射体层的第一介电材料层DL₁,和延伸横过DL₁层的选择性吸收层SAL。此外,可以提供或者可以不提供另一个DL₁层,其延伸横过选择性吸收层。在所述图中还示出由多层结构反射或者选择性吸收的所有入射的电磁辐射的说明。

[0152] 在图10中描述的这样的设计与用于设计和制备所需的多层堆叠体的不同方法相对应。特别地,对于介电层来说,下面使用和讨论了介电层的零能量点厚度或者接近零的能量点厚度。

[0153] 例如,图11A为ZnS介电层的示意性说明,其延伸横过Al反射体层。所述ZnS介电层具有143nm的总厚度,并且对于波长为500nm的入射的电磁辐射来说,零能量点或接近零的能量点存在于77nm处。换句话说,对于波长为500nm的入射EMR,ZnS介电层在距离Al反射体层77nm处表现出零电场或接近零的电场。此外,图11B提供了对于数个不同的入射EMR波长来说,跨过ZnS介电层的能量场的图示。如在所述图中所示的,对于500nm波长,介电层在77nm厚度处具有零电场,但是对于300、400、600和700nm的EMR波长,在77nm厚度处具有接近零的电场。

[0154] 关于零电场点或接近零的电场点的计算,图12描述了具有总厚度“D”、增量厚度“d”和折射指数“n”的介电层4,其位于显示折射指数为n_s的基材或芯层2上。入射光相对于与垂直于外表面5的线6以角度θ冲击介电层4的外表面5,并以相同的角度从外表面5反射。入射光透射穿过外表面5并相对于线6以角度θ_F进入介电层4中,并且以角度θ_s冲击基材层2的表面3。

[0155] 对于单一介电层来说,θ_s=θ_F并且当z=d时能量/电场(E)可以表示为E(z)。根据Maxwell方程,对于s极化,电场可以表示为:

$$[0156] \bar{E}(d) = \{u(z), 0, 0\} \exp(ik\alpha z) \quad (34)$$

[0157] 并且对于p极化,可以表示为:

$$[0158] \bar{E}(d) = \left\{ 0, u(z), -\frac{\alpha}{\tilde{\epsilon}(z)} v(z) \right\} \exp(ik\alpha z) \quad (35)$$

[0159] 其中 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 和 λ 为将反射的所需波长。此外, $\alpha = n_s \sin \theta_s$, 其中“s”对应于 图5中的

基材, 并且 $\tilde{\epsilon}(\mathbf{z})$ 为作为 z 的函数的所述层的介电常数。如此, 对于 s 极化

$$[0160] |E(d)|^2 = |u(z)|^2 \exp(2ikay) \Big|_{z=d} \quad (36)$$

[0161] 并且对于 p 极化

$$[0162] |E(d)|^2 = \left[|u(z)|^2 + \left| \frac{\alpha}{\sqrt{n}} v(z) \right|^2 \right] \exp(2ikay) \Big|_{z=d} \quad (37)$$

[0163] 理解的是, 电场沿着介电层 4 的 Z 方向上的变化可以通过计算未知参数 $u(z)$ 和 $v(z)$ 来估算, 其可示出为:

$$[0164] \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Big|_{z=d} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & (i/q) \sin \varphi \\ iq \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Big|_{z=0, \text{ 基材}} \quad (38)$$

[0165] 自然地, “i”为 -1 的平方根。使用边界条件 $u_{z=0}=1$, $v_{z=0}=q_s$, 以及如下的关系式:

$$[0166] \text{对于 s 极化, } q_s = n_s \cos \theta_s \quad (39)$$

$$[0167] \text{对于 p 极化, } q_s = n_s / \cos \theta_s \quad (40)$$

$$[0168] \text{对于 s 极化, } q = n \cos \theta_F \quad (41)$$

$$[0169] \text{对于 p 极化, } q = n / \cos \theta_F \quad (42)$$

$$[0170] \boldsymbol{\varphi} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d} \cos(\theta_F) \quad (43)$$

[0171] $u(z)$ 和 $v(z)$ 可以表示为:

$$[0172] \begin{aligned} u(z) \Big|_{z=d} &= u \Big|_{z=0} \cos \varphi + v \Big|_{z=0} \left(\frac{i}{q} \sin \varphi \right) \\ &= \cos \varphi + \frac{i q_s}{q} \sin \varphi \end{aligned} \quad (44)$$

[0173] 和

$$[0174] \begin{aligned} v(z) \Big|_{z=d} &= i q u \Big|_{z=0} \sin \varphi + v \Big|_{z=0} \cos \varphi \\ &= i q \sin \varphi + q_s \cos \varphi \end{aligned} \quad (45)$$

[0175] 因此, 对于 $\boldsymbol{\varphi} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d} \cos(\theta_F)$ 的 s 极化:

$$[0176] \begin{aligned} |E(d)|^2 &= \left[\cos^2 \varphi + \frac{q_s^2}{q^2} \sin^2 \varphi \right] e^{2ikay} \\ &= \left[\cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi \right] e^{2ikay} \end{aligned} \quad (46)$$

[0177] 并且对于 p 极化:

$$[0178] \begin{aligned} |E(d)|^2 &= \left[\cos^2 \varphi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \varphi + \frac{\alpha^2}{n} (q_s^2 \cos^2 \varphi + q^2 \sin^2 \varphi) \right] \\ &= \left[\left(1 + \frac{\alpha^2 q_s^2}{n} \right) \cos^2 \varphi + \left(\frac{n_s^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 q^2}{n} \right) \sin^2 \varphi \right] \end{aligned} \quad (47)$$

[0179] 其中：

[0180] $\alpha = n_s \sin \theta_s = n \sin \theta_F \quad (48)$

[0181] $q_s = \frac{n_s}{\cos \theta_s} \quad (49)$

[0182] 和

[0183] $q_s = \frac{n}{\cos \theta_F} \quad (50)$

[0184] 由此,对于 $\theta_F=0$ 或者垂直入射的简单情况, $\phi=\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}\cdot\mathbf{d}$ 并且 $\alpha=0$:

[0185] s极化的 $|E(d)|^2=p$ 极化的 $|E(d)|^2 = \left[\cos^2 \phi + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2 \phi \right] \quad (51)$

[0186] $= \left[\cos^2(k \cdot n \cdot d) + \frac{n_s^2}{n^2} \sin^2(k \cdot n \cdot d) \right] \quad (52)$

[0187] 其允许解出厚度“d”,即介电层内电场为零的位置或地点。

[0188] 现在参考图13,使用式52来计算在图11A中所示的ZnS介电层 中的零电场点或接近零的电场点,当暴露至波长为434nm的EMR时,其位于70nm处(对于500nm波长,其位于77nm)。此外,在距 Al反射体层70nm厚度处插入15nm厚的Cr吸收体层,以提供零电 场或接近零的电场ZnS-Cr界面。这样的发明结构允许波长为434nm 的光通过Cr-ZnS界面,但是吸收不具有434nm波长的光。换句话说, Cr-ZnS界面相对于波长434nm的光具有零电场或接近零的电场,并 且由此434nm光通过所述界面。然而,Cr-ZnS界面对于波长不为434 nm的光并不具有零电场或接近零的电场,并且由此,这样的光由Cr 吸收体层和/或Cr-ZnS界面吸收,并且不会由Al反射体层反射。

[0189] 理解的是,所需的434nm的 $+/-10$ nm范围内的一定百分比的光 将通过Cr-ZnS界面。然而,还理解的是,这样的窄频带反射光,例 如434 $+/-10$ nm,仍会对人眼提供锐利的结构色。

[0190] 图13中的多层堆叠体中的Cr吸收体层的结果在图14中描述,其中示出百分比反射率对反射的EMR波长。如通过虚线所示出的,其对应于在图13中所示的没有Cr吸收体层的ZnS介电层,狭窄的反 射峰存在于约400nm处,但是宽得多的峰存在于约550+nm处。此外,在500nm波长区域,仍然反射大量的光。如此,存在防止多层 堆叠体具有或者表现出结构色的双峰。

[0191] 与之相比,图14中的实线对应于在图13中示出的存在Cr吸收 层的结构。如在图中所示的,在约434nm处存在尖锐峰并且由Cr吸 收体层提供了对于大于434nm的波长的反射率的急剧下降。理解的 是,由实线表示的尖锐峰在视觉上呈现为锐利/结构色。此外,图14 描述了反射峰或频带的宽度的测量,即在最大反射波长的50%反射率 处确定频带的宽度(其还已知为半峰全宽(FWHM))。

[0192] 关于在图13中所示的多层结构的全向行为,可以设计或设定ZnS 介电层的厚度使得仅提供反射光的第一谐波。理解的是,这对于“蓝 色”颜色是足够的,然而,“红色”颜色的产生需要其它的条件。例 如,红色颜色的角度独立性的控制是困难的,因为需要较厚的介 电层,这又导致高谐波设计,即第二谐波或者可能的第三谐波的存在是不可 避免的。而

且,暗红色色调空间是非常狭窄的。如此,红色多层堆叠 体具有较高的角度色散 (angular variance)。

[0193] 为了克服红色颜色的较高的角度色散,本申请公开了一种独特的 和新颖的设计/结构,其提供不依赖于角度的红色颜色。例如,图15A 描述了当从0和45度观察介电层的外表面时对于入射的白光来说表现 出第一谐波和第二谐波的介电层。如通过图示所示出的,由介电层的 厚度来提供低角度依赖性(小的 $\Delta \lambda_c$) ,然而,这样的多层堆叠体具有 蓝色颜色(第一谐波)和红色颜色(第二谐波)的组合,并且由此并 不适用于所需的“仅为红色”颜色。因此,开发出了对使用吸收体层 来吸收所不需要的谐波系列的概念/结构。图15A还描述了对于给出的 反射峰来说反射频带的中心波长 (λ_c) 的位置的例子,以及当从0和 45度观察试样时中心波长的分散性或位移 ($\Delta \lambda_c$)。

[0194] 现在转向图15B,在恰当的介电层厚度(例如72nm)处用Cr 吸收体层来吸收在图15A中示出的第二谐波,并且提供了锐利的蓝色 颜色。对于本发明更重要的是,图15C描述了通过在不同的介电层厚 度(例如125nm)处用Cr吸收体吸收第一谐波来提供红色颜色。然而,图15C还描述了Cr吸收体层的使用不只是导致多层堆叠体的需 要的角度依赖性,即比 所需的 $\Delta \lambda_c$ 大。

[0195] 理解的是,对于红色颜色来说,与蓝色颜色相比,相对大的 λ_c 偏 移是由于暗红色色调空间非常狭窄以及这样的事实:Cr吸收体层吸收 与非零电场相关的波长,即不吸收当电场为零或接近零时的光。如此, 图16A描述了零点或非零点对于不同入射角度下的光波长来说是不同的。这样的因素导致在图16B中所示的角度依赖性吸收,即在0° 和 45°吸收率曲线的不同。由此,为了进一步细化多层堆叠体设计和角 度独立性性能,使用例如吸收蓝光的吸收体层,而无论电场是否为零 或者不为零。

[0196] 特别地,图17A示出具有Cu吸收体层的多层堆叠体,所述的Cu 吸收体层替代Cr吸收体层,延伸横过介电ZnS层。使用这样的“多 彩”或者“选择性”吸收层的结果在图17B中示出,其论证了对于在 图17A中所示的多层堆叠体来说0°和45°吸收线的“较紧密”的群 聚。如此,图16B和图16B之间的对比描述了当使用选择性吸收体层 而不是非选择性吸收体层时吸收率的角度独立性的显著改进。

[0197] 基于上述内容,设计并制备了概念验证的多层堆叠体结构。此外, 对比了用于概念验证的样品的计算/模拟结果和实际试验数据。特别 地,并且通过图18中的曲线图所示的,产生了锐利的红色颜色(大于 700nm的波长典型地不会由人眼看到),并且在计算/模拟和由实际 样品获得的试验光数据之间获得非常好的一致性。换句话说,计算/ 模拟可以用于和/或用于模拟根据本发明的一种或多种实施方案的多 层堆叠体设计和/或现有技术多层堆叠体的结果。

[0198] 在下文的表1中提供了一系列的模拟和/或实际制备的多层堆叠体 样品。如在表 格中所示的,在这里公开的发明设计包括至少5个不同 的层状结构。此外,可以由多种不同的材料来模拟和/或制作样品。提 供表现出高色度、低色调偏移和极佳反射率的样品。而且,三 层和五 层样品具有在120–200nm之间的总厚度;七层样品具有在350–600nm 之间的总厚度;九层试样具有在440–500nm之间的总厚度;并且十一 层试样具有在600–660nm之间的总厚度。

[0199] 表1

	平均色度 (0-45)	Δh (0-65)	最大反射率	样品名称
[0200]	3 层	90	2	96
	5 层	91	3	96
	7 层	88	1	92
		91	3	92
		91	3	96
		90	1	94
		82	4	75
		76	20	84
	9 层	71	21	88
		95	0	94
		79	14	86
		90	4	87
		94	1	94
		94	1	94
		73	7	87
	11 层	88	1	84
		92	1	93
		90	3	92
		89	9	90
				11-4

[0201] 现在转向图19,示出当相对于反射体的表面以0°和45°的角度 暴露至白光时全向反射体的百分比反射率与反射的EMR波长的曲线 图。如曲线图所示的,对于大于500nm的波长来说,0°和45°曲线 均描述了由全向反射体提供的非常低的反射率,例如小于20%。然而, 如通过所述曲线所示的,反射体在400-500nm之间的波长处提供了反 射率的急剧增加,并在450nm达到约90%的最大值。理解的是,所 述曲线的左手侧 (UV侧) 上的图形部分或区域表示由反射体提供的 反射频带的UV部分。

[0202] 由全向反射体提供的反射率的急剧增加的特征在于每条曲线的 IR侧边缘从波长大于500nm的低反射率部分延伸至高反射率部分 (例如大于70%)。IR侧边缘的线性部分 200相对于x轴以大于60° 的角度 (β) 倾斜,具有在反射率轴上约50的长度L以及1.2的斜率。在一些情况下,线性部分相对于x轴以大于70°的角度倾斜,而在其它情况下, β 大于75°。而且,反射频带具有小于200nm的可见 FWHM,并且在一些情况下具有小于150nm的可见FWHM,并且在 其它情况下具有小于100nm的可见FWHM。此外,将在图19中所 描述的可见反射频带的中心波长 λ_c 定义为在可见FWHM的反射频带 的IR侧边缘和UV光谱的UV边缘之间等距离的波长。

[0203] 理解的是,术语“可见FWHM”意指曲线IR侧边缘和UV光谱 范围的边缘之间的反射频带宽度,超出该宽度,由全向反射体提供的 反射对人眼是不可见的。以这种方式,在这里公开的发明设计和多层 堆叠体使用电磁辐射光谱的不可见UV部分来提供锐利色或结构色。换句话说,尽管存在这样的事实,即反射体可以反射延伸至UV区域 内的较宽频带的电磁辐射,但是在这里公开的全向反射体利用电磁辐 射光谱的不可见UV部分以提供狭窄频带的反射的可见光。

[0204] 现在转向图20,示出由根据本发明的一种实施方案的多层堆叠体 提供的并且当以0°和45°观察时的整体上对称的反射频带。如在图 中所示的,当以0°观察时由多层堆叠

体提供的反射频带具有的中心 波长 ($\lambda_c(0^\circ)$) 偏移比当以 45° 观察多层堆叠体时 ($\lambda_c(45^\circ)$) 小于 50nm , 即 $\Delta\lambda_c(0-45^\circ) < 50\text{nm}$ 。此外, 0° 反射频带和 45° 反射频带的 FWHM 均小于 200nm 。

[0205] 图21示出当相对于反射体的表面以 0° 和 45° 的角度暴露至白光 时另一个全向反射体设计的百分比反射率对反射的EMR波长的曲线 图。类似于图19,并且如通过图所示的, 0° 和 45° 曲线均说明了对于小于 550nm 的波长来说由全向反射体提供的非常低的反射率, 例 如 小于 10% 。然而, 如由所述曲线所示的, 反射体在 $560-570\text{nm}$ 之 间的波长处提供反射率的急剧增加, 并在 700nm 处达到约 90% 的最 大值。理解的是, 所述曲线的右手侧 (IR侧) 上的图形部分或区域表 示由反射体提供的反射频带的IR部分。

[0206] 由全向反射体提供的反射率的急剧增加的特征在于每条曲线的UV侧边缘由波长 小于 550nm 的低反射率部分延伸至高反射率部分 (例如大于 70%)。UV侧边缘的线性部分 200 相对于 x 轴以大于 60° 的角度 (β) 倾斜, 具有在反射率轴上约 40 的长度 L 以及 1.4 的斜率。在一些情况下, 线性部分相对于 x 轴以大于 70° 的角度倾斜, 而在其 它情况下, β 大于 75° 。而 且, 反射频带具有小于 200nm 的可见 FWHM, 并且在一些情况下具有小于 150nm 的可见 FWHM, 并且在 其它情况下具有小于 100nm 的可见 FWHM。此外, 将在图18中所 描述的可见反射频带 的中心波长 λ_c 定义为在可见 FWHM 的反射频带 的UV侧边缘和IR光谱的IR边缘之间等距离的 波长。

[0207] 理解的是, 术语“可见 FWHM”意指曲线UV侧边缘和IR光谱 范围的边缘之间的反射 频带的宽度, 超出该宽度, 由全向反射体提供 的反射对人眼是不可见的。以这种方式, 在这里公开的发明设计和多 层堆叠体使用电磁辐射光谱的不可见IR部分来提供锐利色或结构 色。换句话说, 尽管存在这样的事实, 即反射体可以反射延伸至IR区域 内的较宽频带的电 磁辐射, 但是在这里公开的全向反射体利用电磁辐 射光谱的不可见IR部分以提供狭窄频 带的反射的可见光。

[0208] 现在参考图22,示出当相对于反射体表面以 0° 和 45° 的角度暴 露至白光时, 另一个七层设计全向反射体的百分比反射率对波长的曲 线图。此外, 示出了由在这里公开的全 向反射体提供的全向性质的定 义或表征。特别地, 并且当由发明反射体提供的反射频带具有如在图 中所示的最大值即峰值时, 每条曲线具有中心波长 (λ_c), 其定义为 表现出或者 经历最大反射率的波长。术语最大反射的波长还可以用于 λ_c 。

[0209] 如在图22中所示的, 当从角度 45° ($\lambda_c(45^\circ)$) 观察全向反射体的 外表面、例如外表 面相对于观察所述表面的人眼倾斜 45° 时, 与由 0° 的角度 ($\lambda_c(0^\circ)$)、即垂直于所述表面来 观察所述表面时相比, 存在 λ_c 的偏移或位移。这种 λ_c 的偏移 ($\Delta\lambda_c$) 提供了全向反射体的全向 性质 的量度。自然地, 零偏移即完全无偏移会是完美的全向反射体。然而, 在这里公开的全向反射体可以提供小于 50nm 的 $\Delta\lambda_c$, 其对于人眼来说 可以表现为仿佛反射体的表面没 有改变颜色, 并且因此从实际的角度 来看, 所述的反射体为全向的。在一些情况下, 在这里公 开的全向反 射体可以提供小于 40nm 的 $\Delta\lambda_c$, 在其它情况下可以提供小于 30nm 的 $\Delta\lambda_c$, 并且还在其它情况下可以提供小于 20nm 的 $\Delta\lambda_c$, 而又在一些 情况下可以提供小于 15nm 的 $\Delta\lambda_c$ 。 $\Delta\lambda_c$ 的这样的偏移可以通过反射体 实际的反射率对波长的曲线图来确定, 和/或可替代 地, 如果已知材料 和层厚度, 那么可以通过对反射体进行建模来确定。

[0210] 反射体的全向性质的另一个定义或表征可以通过所给出的一组角 度反射频带的侧边缘的偏移来确定。例如, 并且参考图19, 与对于由 45° 观察相同的反射体的反射率 (S_{IR}

(45°))来说的IR侧边缘相比,对于由0°观察全向反射体的反射率($S_{IR}(0^\circ)$)来说的IR侧边缘的偏移或位移(ΔS_{IR})提供了全向反射体的全向性质的量度。此外,使用 ΔS_{IR} 作为全向性的量度可以优选使用 $\Delta \lambda_c$,例如用于提供与在图19中所示的、即具有与不在可见范围内的最大反射波长对应的峰的反射频带相类似的反射率频带的反射体(参见图19和21)。理解的是,在和/或可以在可见FWHM下测量IR侧边缘的偏移(ΔS_{IR})。

[0211] 参考图21,与对于由45°观察的相同反射体的反射率($S_{UV}(45^\circ)$)的IR侧边缘相比,对于由0°观察的全向反射体的反射率($S_{UV}(0^\circ)$)的UV侧边缘的偏移或位移(ΔS_{IR})提供了全向反射体的全向性质的量度。理解的是,在和/或可以在可见FWHM下测量UV侧边缘的偏移(ΔS_{UV})。

[0212] 自然地,零位移即完全无偏移($\Delta S_i=0\text{nm}; i=IR,UV$)会表征完美的全向反射体。然而,在这里公开的全向反射体可以提供小于50 nm的 ΔS_L ,其对于人眼来说可以表现为仿佛反射体的表面没有改变颜色,并且由此从实际的角度来说,所述反射体为全向的。在一些情况下,在这里公开的全向反射体可以提供小于40nm的 ΔS_i ,在其它情况下可以提供小于30nm的 ΔS_i ,并且还在其它情况下可以提供小于20 nm的 ΔS_i ,而又在其它情况下可以提供小于15nm的 ΔS_i 。 ΔS_i 的这样的位移可以通过反射体的实际反射率对波长的曲线图来确定,和/或可替代地,如果已知材料和层厚度,那么通过对反射体进行建模来确定。

[0213] 还可以通过低色调偏移来测量全向反射的偏移。例如,如在图23中所示的(参见 $\Delta \theta_1$),由根据本发明的一种实施方案的多层堆叠体制备的颜料的色调偏移为30°或更小,并且在一些情况下,色调偏移为25°或更小,优选小于20°,更优选小于15°,并且还更优选小于10°。与之相比,传统的颜料表现出45°或更大的色调偏移(参见 $\Delta \theta_2$)。

[0214] 总的来说,在图24中示出根据本发明的一种实施方案的全向多层薄膜的示意性说明,其中第一层110具有延伸横过第一层的第二层120。可包括光学反射体层100。此外,对称的成对层可以位于反射体层100的相对侧上,即反射体层100可以具有与在图中所示的层110相对布置的第一层110,从而将反射体层100夹在成对的第一层110之间。此外,第二层120可以与反射体层100相对地布置,从而提供五层结构。因此,理解的是,在这里提供的多层薄膜的讨论还包括关于一个或多个中心层的镜像结构的可能性。如此,图24可以是五层多层次堆叠体的一半的说明。

[0215] 第一层110和第二层120可以是介电层,即由介电材料制成。可可替代地,所述层之一可以是吸收层,例如选择性吸收层或者非选择性吸收层。例如,第一层110可以是介电层,并且第二层120可以是吸收层。

[0216] 图25描述了附图标记为20的七层设计的一半。多层次堆叠体20具有延伸横过第二层120的额外层130。例如,额外层130可以是延伸横过吸收层110的介电层。理解的是,层130可以与层110为相同或者不同的材料。此外,可以使用与施加层100、110和/或120所使用的方法相同或者不同的方法(例如溶胶凝胶法)将层130添加至多层次堆叠体20上。

[0217] 图26描述了附图标记为24的九层设计的一半,其中额外层105位于光学反射体层100和第一层110之间。例如,额外层105可以是吸收层105,其在反射体层100和介电层110之间延伸。在下文的表2中示出可以制成各种层的非穷尽的材料列表。

[0218] 表2

折射指数材料 (可见区域)		折射指数材料 (可见区域)	
材料	折射指数	材料	折射指数
锗 (Ge)	4.0-5.0	铬 (Cr)	3.0
碲 (Te)	4.6	硫化锡(SnS)	2.6
		低孔 Si	2.56
砷化铟 (InAs)	4.0	硫属化物玻璃	2.6
硅 (Si)	3.7	氧化铈 (CeO ₂)	2.53
		钨 (W)	2.5
		氮化镓 (GaN)	2.5
磷化镓 (GaP)	3.31	锰 (Mn)	2.5
钒 (V)	3	氧化铌 (Nb ₂ O ₃)	2.4
硒化砷 (As ₂ Se ₃)	2.8	碲化锌 (ZnTe)	3.0
CuAlSe ₂	2.75	硫属化物玻璃 + Ag	3.0
硒化锌 (ZnSe)	2.5-2.6	硫化锌 (ZnS)	2.5-3.0
二氧化钛 (TiO ₂) - 溶胶凝胶	2.36	二氧化钛 (TiO ₂) - 真空沉积	2.43
氧化铝 (Al ₂ O ₃)	1.75	氧化铪 (HfO ₂)	2.0
氧化钇 (Y ₂ O ₃)	1.75	氟化铝钠 (Na ₃ AlF ₆)	1.6
聚苯乙烯	1.6	聚醚砜 (PES)	1.55
氟化镁 (MgF ₂)	1.37	高孔 Si	1.5
氟化铅 (PbF ₂)	1.6	氧化铟锡纳米棒 (ITO)	1.46
氟化钾 (KF)	1.5	氟化锂 (LiF ₄)	1.45
聚乙烯 (PE)	1.5	氟化钙	1.43
氟化钡 (BaF ₂)	1.5	氟化锶 (SrF ₂)	1.43
二氧化硅 (SiO ₂)	1.5	氟化锂 (LiF)	1.39
PMMA	1.5	PKFE	1.6
		氟化钠 (NaF)	1.3
溶胶凝胶二氧化硅(SiO ₂)	1.47	纳米孔二氧化硅 (SiO ₂)	1.23
N,N'-二(1-萘基)-4,4'二胺 (NPB)	1.7	溅射二氧化硅 (SiO ₂)	1.47
聚酰胺-酰亚胺 (PEI)	1.6	真空沉积二氧化硅 (SiO ₂)	1.46
硫化锌 (ZnS)	2.3 + i(0.015)	氧化铌 (Nb ₂ O ₅)	2.1
氮化钛 (TiN)	1.5 + i(2.0)	铝 (Al)	2.0 + i(15)
铬 (Cr)	2.5 + i(2.5)	氮化硅 (SiN)	2.1
五氧化二铌 (Nb ₂ O ₅)	2.4	云母	1.56
氧化锆 (ZrO ₂)	2.36	聚异质同晶体	1.492
氧化铪 (HfO ₂)	1.9-2.0	聚丁烯	1.50
氟碳化合物 (FEP)	1.34	离聚物	1.51
聚四氟乙烯(TFE)	1.35	聚乙烯 (低密度)	1.51
氟碳化合物 (FEP)	1.34	尼龙 (PA) II 型	1.52
聚四氟乙烯(TFE)	1.35	丙烯酸共聚物	1.52

[0219]

[0220]	三氟氯乙烯(CTFE)	1.42	聚乙烯 (中密度)	1.52
	丙酸纤维素	1.46	苯乙烯丁二烯热塑性材料	1.52-1.55
	乙酸丁酸纤维素	1.46-1.49	PVC (刚性)	1.52-1.55
	乙酸纤维素	1.46-1.50	尼龙(聚酰胺) 6/6 型	1.53
	甲基戊烯聚合物	1.485	脲甲醛	1.54-1.58
	聚甲醛均聚物	1.48	聚乙烯 (高密度)	1.54
	丙烯酸	1.49	苯乙烯丙烯腈共聚物	1.56-1.57
	硝酸纤维素	1.49-1.51	聚苯乙烯 (热&化学)	1.57-1.60
	乙基纤维素	1.47	聚苯乙烯 (一般用途)	1.59
	聚丙烯	1.49	聚碳酸酯 (未填充)	1.586
	聚砜	1.633	SnO2	2.0

[0221] 用于制备在这里公开的多层堆叠体的方法可以是本领域技术人员 已知的任何方法或工艺,或者是本领域技术人员尚不知晓的一种或多 种方法。典型的已知方法包括湿法,例如溶胶凝胶处理、逐层处理、旋涂等。其它已知的干法包括化学气相沉积处理和物理气相沉积处理,例如溅射、电子束沉积等。

[0222] 在这里公开的多层堆叠体可以用于大多数的任何色彩应用,例如 用于涂料的颜料,施加至表面的薄膜等。

[0223] 如上所述,提供了具有保护/耐候性涂层的全向结构的色颜料。例 如,并且转向图27和28,示出可涂覆的示例性颜料。特别地,图27 为3层颜料12的示意性说明,其具有芯层100、第一非氧化物层112、选择性吸收层114和延伸横过选择性吸收层114的额外非氧化物层 116。图28为颜料12a的示意性说明,其与颜料12相类似,除了添加 图28中的层112a、114a,以及额外非氧化物层116a。理解的是,层 112-112a、114-114a和/或116-116a可以由或者可以不由相同材料制 成,并且可以具有或者可以不具有相同厚度。

[0224] 图29提供了颜料22的示意性说明,其示出在其上具有保护涂层 200的颜料12a。此外,图30描述的保护涂层200可以是单个层,或 者可替代地可以是两个或更多个层,例如第一层202和第二层204。理解的是,第一层202和/或第二层204可以是单一氧化物层,或者可替代地可以是由两种或更多种氧化物制成或者包含两种或更多种氧化 物的混合氧化物层。例如,保护涂层200可以是单一氧化物层,例如 氧化硅、氧化铝、氧化锆或氧化铈的单一层。可替代地,保护涂层200 可以包括第一层202和第二层204,并且第一层202和第二层204各 自为氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛或氧化铈的单一氧化物层。在 另一种可替代的形式中,第一层202可以是单一氧化物层,并且第二 层204可以是混合氧化物层,其为氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛 和氧化铈中至少两种的组合。在又一种可替代的形式中,第二层 204 可以是单一氧化物层,并且第一层202可以是混合氧化物层,其为氧 化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛和氧化铈中至少两种的组合。

[0225] 为了更好地教导本发明,但不以任何方式限制其范围,在下文讨 论了耐候性全向结构的色颜料以及制备这样的颜料的工艺方案的例 子。

[0226] 方案1-用磷酸蚀刻并涂覆有SiO₂层的7层颜料

[0227] 将0.13ml的磷酸(85%)添加至包含分散于110ml丙酮中的10 g 7层设计颜料的悬浮液，并在室温下搅拌30分钟。随后过滤所述悬浮液，并用丙酮洗涤两次。过滤固体颗粒，并获得用磷酸处理的7层 颜料。所述7层颜料具有如在图28中所示的结构，其具有A1芯层，界定A1芯层的一对ZnS层，界定该对ZnS层的一对Cr选择性吸收 层，以及界定该对Cr层的另一对ZnS层。

[0228] 随后在装备有回流冷凝器的圆底烧瓶中将磷酸处理过的7层颜料 悬浮于160ml的乙醇中。在添加35g水和3.5g 28%氨水溶液后，将 悬浮液加热至65℃。接下来，在搅拌的同时，将用13ml乙醇稀释的 10g四乙氧基硅烷的溶液以少量添加至加热的悬浮液。将这种反应混合物在65℃下搅拌14小时，随后从液体过滤出固体颗粒，用乙醇洗 涤，并随后用异丙醇(IPA)洗涤。在100℃下干燥固体颗粒24小时 后，获得SiO₂涂覆的七层颜料。

[0229] 方案1A-涂覆有SiO₂层的7层颜料

[0230] 在装备有回流冷凝器的圆底烧瓶中，将10g 7层颜料悬浮于160 ml乙醇中，而没有如方案1中那样首先用磷酸进行处理。在添加35g 水和3.5g 28%氨水溶液后，将悬浮液加热至65℃。接下来，在搅拌 的同时，将用13ml乙醇来稀释的10g四乙氧基硅烷的溶液以少量添 加至加热的悬浮液。将这种反应混合物在65℃下搅拌14小时，随后 从液体过滤出固体颗粒，用乙醇洗涤，并随后用异丙醇 (IPA) 洗涤。在100℃下干燥固体颗粒24小时后，获得SiO₂涂覆的七层颜料。

[0231] 方案2-使用水溶液涂覆有SiO₂层的7层颜料

[0232] 将15g 7层颜料置于250ml三颈烧瓶中。随后，添加100ml DI 水，并在加热至80℃的乙二醇浴内搅拌溶液。通过添加几滴1M NaOH 溶液，将所述溶液的pH设定为7.5。接下来，使用注射泵，在0.1ml/ 分钟的恒定流量下将20ml Na₂SiO₃ (13wt% SiO₂) 添加至所述溶液。在添加Na₂SiO₃的同时，还添加1M HCl的水溶液以使用自动pH控 制系统维持pH 7.5。将混合物冷却至室温，过滤，用IPA洗涤，并在 100℃下干燥24小时。可以进一步将涂覆材料在200 ℃下退火24小时。

[0233] 方案3-涂覆有SiO₂层和混合SiO₂-Al₂O₃层的7层颜料

[0234] 将根据方案1或1A的2g涂覆有SiO₂的颜料悬浮于20ml的水 溶液中，并具有约为10 的pH(通过稀NaOH溶液调节)。在100ml 圆底烧瓶中将悬浮液加热至60℃，同时持续搅拌。随后，将0.5ml 的18wt%Na₂SiO₃溶液和1ml的0.5M Al₂(SO₄)₃溶液以恒定的速率在 1小时内同时滴定至颜料悬浮液中。没有控制浆料pH。在滴定后，在 搅拌下使悬浮液老化30分钟。过滤混合物，并用DI水洗涤剩余的固 体颗粒，随后用IPA洗涤。在100℃下干燥剩余的固体颗粒 24小时之 后，获得具有SiO₂层和Al₂O₃层的七层颜料。

[0235] 方案4-涂覆有SiO₂层和ZrO₂+Al₂O₃混合层的7层颜料

[0236] 在100ml圆底烧瓶中，将根据方案1或1A的3g SiO₂涂覆的颜 料悬浮于20ml的乙醇中，并在室温下搅拌。此外，将0.66g的三仲 丁氧基铝和2.47ml的丁醇锆溶解于15ml IPA 中。将三仲丁氧基铝+ 丁醇锆混合物以恒定速率在2小时内滴定至颜料悬浮液中。与此同时，计量加入在2ml乙醇中稀释的0.66ml的DI水。在滴定后，搅拌悬 浮液另外30分钟。过滤混合物并且用乙醇洗涤剩余的固体颗粒，且随 后用IPA洗涤。在100℃下干燥剩余的固体颗 粒24小时后，或者可替 代地，在进一步在200℃下退火24小时后，获得具有SiO₂层和混合 ZrO₂+Al₂O₃层的七层颜料。

[0237] 方案5-涂覆有SiO₂层和ZrO₂+Al₂O₃混合层的7层颜料

[0238] 在100ml圆底烧瓶中,将根据方案1或1A的3g SiO₂涂覆的颜 料悬浮于20ml的DI水 中,pH为8(通过稀NaOH溶液调节),并 在持续搅拌的同时加热至50℃。随后,将0.5ml 5wt% NaAlO₂溶液和 0.5ml 10wt% ZrOCl₂溶液以恒定速率在30分钟内同时滴定至颜料悬 浮液中。通过添加稀HCl或NaOH溶液将浆料pH控制为8。在滴定 之后,在搅拌下使悬浮液老化30 分钟。过滤混合物,用DI水洗涤, 并随后用IPA洗涤。在100℃下干燥24小时后,或者可替代地,在进 一步在200℃下退火24小时后,获得涂覆颜料。

[0239] 方案6-涂覆有SiO₂层、CeO₂层和ZrO₂+Al₂O₃混合物的7层颜料

[0240] 在100ml圆底烧瓶中,将根据方案1或1A的涂覆氧化硅(SiO₂) 的颜料(3.5g) 悬浮于26.83ml的水中,并在70℃下搅拌20分钟。随后,以2ml/小时的恒定速率将处于1.18ml H₂O溶液中的0.33g Ce (NO₃)₃ • 6H₂O滴定至颜料悬浮液中,并且在滴定之后,持续搅拌混 合物额外1.5小时。在反应期间,使用稀NaOH溶液将溶液的pH恒 定保持在7.0。过滤混合物,并用水洗涤剩余的固体颗粒三次,随后用 IPA洗涤额外三次。在100℃下干燥剩余的固体颗粒 24小时之后,获 得具有SiO₂层和CeO₂层的七层颜料。

[0241] 接下来,在100ml圆底烧瓶中,将3g涂覆颜料悬浮于20ml乙 醇中,并在室温下搅 拌。将溶解于15ml IPA中的0.66g三仲丁氧基 铝和2.47ml丁醇锆的混合物以恒定速率在2 小时内滴定至颜料悬浮 液中。与此同时,计量加入在2ml乙醇中稀释的0.66ml DI水。在滴 定之后,搅拌悬浮液另外30分钟。过滤混合物,并用乙醇洗涤剩余的 固体颗粒,随后用IPA 洗涤。在100℃下干燥剩余的固体颗粒24小时 后,获得具有SiO₂层、CeO₂层和ZrO₂+Al₂O₃混合 层的七层颜料。

[0242] 方案7-涂覆有CeO₂层和ZrO₂+Al₂O₃混合层的7层颜料

[0243] 在100ml圆底烧瓶中,将3g 7层设计颜料悬浮于20ml IPA中, 并在75℃下搅拌。以 恒定速率在1小时内滴定在20ml IPA中溶解的 0.44g Ce (NO₃)₃ • 6H₂O的溶液。与此同时,计 量加入在0.9ml DI水 中 稀释的0.15ml乙二胺(EDA)。随后计量加入额外的在0.9ml DI 水 中稀释的0.15ml EDA。在滴定之后,搅拌悬浮液另外15分钟。过 滤混合物,并用IPA洗涤剩 余的固体颗粒。在100℃下干燥剩余的固 体颗粒5小时后,获得具有CeO₂层的七层颜料。

[0244] 随后在100ml圆底烧瓶中,使CeO₂涂覆的颜料悬浮于20ml乙 醇中,并在室温下搅 拌。接下来,将溶解于15ml IPA中的0.66g三 仲丁氧基铝和2.47ml丁醇锆的混合物以恒定 速率在2小时内滴定至 颜料悬浮液中。与此同时,计量加入在2ml乙醇中稀释的0.66ml DI水。在滴定之后,搅拌悬浮液另外30分钟。过滤混合物并且用乙醇洗 涤剩余的固体颗粒,且 随后用IPA冲洗。在100℃下干燥剩余的固体 颗粒24小时之后,或者可替代地,在进一步在 200℃下退火24小时 之后,获得具有CeO₂层和ZrO₂+Al₂O₃混合层的七层颜料。

[0245] 方案8-涂覆有ZrO₂层的七层颜料

[0246] 在100ml圆底烧瓶中,将2g 7层设计颜料悬浮于30ml乙醇中, 并在室温下搅拌。将 溶解于10ml乙醇中的2.75ml丁醇锆(80%1- 丁醇)的溶液以恒定速率在1小时内滴定。与此 同时,计量加入在3ml 乙醇中稀释的1ml DI水。滴定之后,搅拌悬浮液另外15分钟。在从 溶液过滤剩余的固体颗粒,用乙醇洗涤并在100℃下干燥5小时之后, 或者可替代地,在进一步在 200℃下退火24小时之后,获得具有ZrO₂层的七层颜料。

[0247] 方案9-涂覆有SiO₂层和Al₂O₃层的7层颜料

[0248] 在100ml圆底烧瓶中,将2g根据方案1或1A的涂覆SiO₂的颜 料悬浮于20ml pH约为8(通过稀NaOH溶液调节)的水溶液中,并 加热至50℃,同时持续搅拌。随后,将0.5ml 5wt% NaAlO₂溶液以恒 定速率在30分钟内滴定至颜料悬浮液中。使用1M HC1溶液将浆料 pH控制在8。在滴定之后,在搅拌的同时使悬浮液老化30分钟。过 滤混合物,用DI水洗涤,并随后用IPA洗涤。在100℃下干燥24小 时后,获得涂覆颜料。

[0249] 方案10-涂覆有SiO₂层和TiO₂层的7层颜料

[0250] 将250ml三颈圆底烧瓶置于乙二醇油浴中,温度设定为80℃。随后,将15g根据方案1或1A的涂覆SiO₂的薄片以及100ml DI水 加入烧瓶中,并在400rpm下搅拌。通过添加几滴浓HC1溶液,将溶 液的pH设定为2。随后通过注射泵将预稀释的35% TiCl₄溶液以0.1 ml/分钟的恒定流量滴定至混合物中。为了维持pH恒定,将碱溶液 NaOH溶液(8M)通过自动pH控制系统滴定至烧瓶中。在沉积过程 中,以特定的时间间隔提取薄片样品来确定层厚度。将混合物冷却至 室温,随后过滤,用IPA洗涤,并在100℃下干燥24小时,或者可替 代地,进一步在200℃下退火24小时。

[0251] 以如下的方式测试涂覆颜料的耐候性性质。七个柱形派莱克斯烧 瓶(容量约120mL)用作为光反应器容器。每个烧瓶包含40ml红色 荧光染料(曙红B)溶液(1×10^{-5} M) 和 13.3mg待测试的颜料。在暗 处将颜料-曙红B溶液磁搅拌30分钟,并随后暴露至源于太阳模 拟器 的光(Oriel.®.Sol2A™型ABA太阳模拟器)。对于每种颜料,将用 铝箔包裹的相同类 型的颜料用作直接对照物。此外,将商业TiO₂ (Degussa P25) 用作为参比物,用其在相同的试验条件下对光催化活 性进行对比。在光暴露65小时后,记录UV/可见光吸收光谱,从而监 视每种样品的光催化活性。

[0252] 将测试结果绘制成如在图31中所示的相对光催化活性与颜料类 型。此外,将不具有保护涂层的7层颜料设定为表现出100%的光催 化活性,并用作涂覆颜料样品的对比。如在图31中所示的,与未涂覆 样品相比,所有的涂覆颜料样品均表现出光催化活性的降低。此外,当与未涂覆的颜料相比时,具有SiO₂涂层的7层颜料(标记为P/S), 具有SiO₂涂层和 混合ZrO₂+Al₂O₃涂 覆层的7层颜料(标记为 P/S/Z-A), 具有SiO₂涂 覆层、CeO₂涂 覆层和混 合 ZrO₂+Al₂O₃涂 覆 层的7层颜料(标记为P/S/C/Z-A) 以及具有CeO₂涂 覆层和混 合ZrO₂+Al₂O₃涂 覆 层的7层颜料(标记为P/C/Z-A) 表现出光催化活性 的至少50%的降低。与之相比,具有 SiO₂涂 覆层和混 合SiO₂+Al₂O₃涂 覆层的7层颜料表现出光催化活性的仅33.8%的降低。

[0253] 在图32A和32B中分别示出涂覆SiO₂层和ZrO₂-Al₂O₃层(方案 4)之前和之后的7层 颜料的扫描电子显微镜图像。如通过所述图像示 出的,颜料表面为平滑的,并且在涂覆之 后颜料的物理形状和结构完 整性与涂覆之前的颜料相同。此外,具有涂覆有第一SiO₂层和 第二混 合ZrO₂-Al₂O₃层(方案4)保护涂层的外ZnS层的7层全向结构的色 颜料的EDX点描图 图像显示出涂层结构中预期的相对高浓度的Zn、S、Si、Zr和Al。

[0254] 在下文的表3中示出涂层、用于制备涂层的方法、涂层厚度、涂 层厚度均匀性和光 催化活性的概述。

[0255] 表3

样品	芯*	层	材料	涂覆方案	厚度 (nm)	均匀性	光催化活性**
1	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
2	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
3	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
4	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	30	G	
5	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	40	G	
6	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	50	G	
7	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	15	G	
8	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	10	G	
9	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	30	G	50%
[0256]	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	30	G	
		2 nd	Al ₂ O ₃	9	<10	G	

[0257]	11	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	30	G	
			2 nd	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	5	15	NG	
	12	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	30	G	
			2 nd	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	6	15	G	
	13	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
			2 nd	CeO ₂	7		NG	
	14	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	66%
			2 nd	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3	10	G	
	15	P7	1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
	16	P7	2 nd	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3	10	G	
			1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
	17	P7	2 nd	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3	10	G	
			1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
	18	P7	2 nd	Al ₂ O ₃	9	10	G	33%
			1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
	19	P7	2 nd	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	6	15	G	33%
			1 st	SiO ₂	1,1A	80	G	
			2 nd	CeO ₂	6	3	G	
	20	P7	3 rd	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	6	15	G	21%
			1 st	CeO ₂	7	3	G	
			2 nd	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	6	15	G	
	21	P7	1 st	CeO ₂	7	3	G	
			2 nd	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	6	15	G	
	22	P7	1 st	CeO ₂	7	3	G	
			2 nd	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	6	15	G	
	27	P7	1 st	ZrO ₂	11	~20	G	

[0258] *P7=7层颜料

[0259] **与未涂覆的7层颜料相比

[0260] 考虑到上述内容,表4提供了在本教导中包括的不同氧化物层、可被涂覆的基体以及涂层厚度范围的列表。

[0261] 表4

氧化物层	基体	涂层厚度范围 (nm)
------	----	-------------

SiO ₂	云母,P7,金属,氧化物	10-160
TiO ₂	云母,P7,金属,氧化物	20-100
ZrO ₂	云母,P7,金属,氧化物	20-100
Al ₂ O ₃	云母,P7,金属,氧化物	5-30
CeO ₂	云母,P7,氧化物	~5-40
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	云母,P7,氧化物	20-100
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	云母,P7,金属,氧化物	10-50

[0263] 除了上述的以外,还可以使具有保护涂层的全向结构的色颜料经受有机硅烷表面处理。例如,一种说明性的有机硅烷处理方案为在100 ml圆底烧瓶中,使涂覆有如上所述的一种或多种保护层的0.5g颜料 悬浮于pH为约5.0(通过稀乙酸溶液调节)的10ml乙醇/水(4:1) 溶液中。超声处理浆料20秒,随后在500rpm下搅拌15分钟。接下 来,将0.1-0.5体积%的有机硅烷试剂添加至所述浆料,并在500rpm 下搅拌溶液另外2小时。随后使用DI水离心或过滤所述浆料,并将 剩余颜料再分散于10ml乙醇/水(4:1) 溶液中。在发生回流下将 颜料 -乙醇/水浆料加热至65°C,并在500rpm下搅拌30分钟。随后相继使 用DI水和IPA离心或过滤所述浆料,从而制备颜料颗粒饼状物。最 后,在100°C下干燥所述饼状物12小时。

[0264] 有机硅烷方案可以使用本领域技术人员已知的任何有机硅烷偶联 剂,示例性地包括N-(2-氨基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS), N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基 硅烷(MAPTMS), N-[2(乙烯基苄基氨基)-乙基]-3-氨丙基三甲氧基 硅烷,3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷等。

[0265] 上文的实施例和实施方案仅为说明性的目的,并且变化、改变等 对于本领域技术人员来说将是清楚的,并且也同样会落入本发明的范 围内。如此,本发明的范围由权利要求及其所有等价形式来定义。

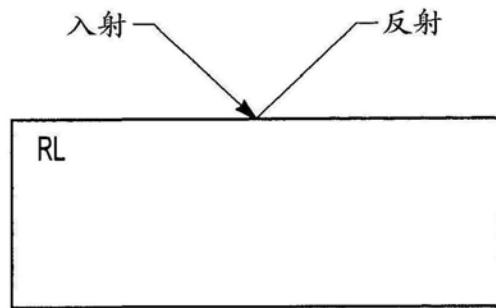
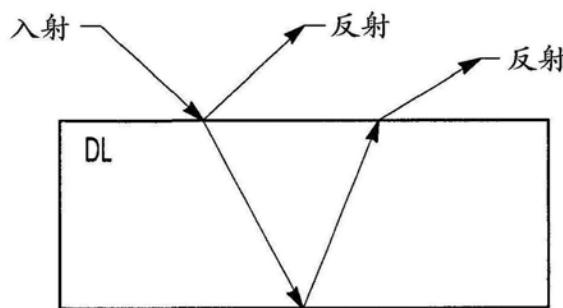


图 1A

图 1B

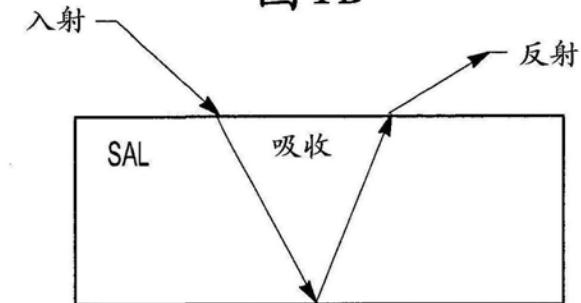
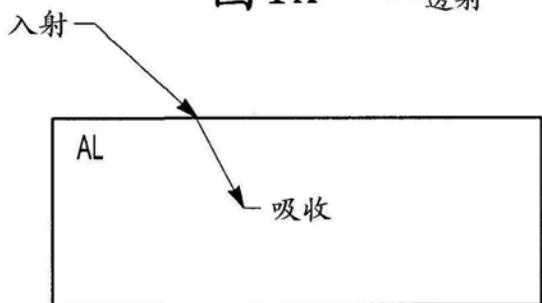
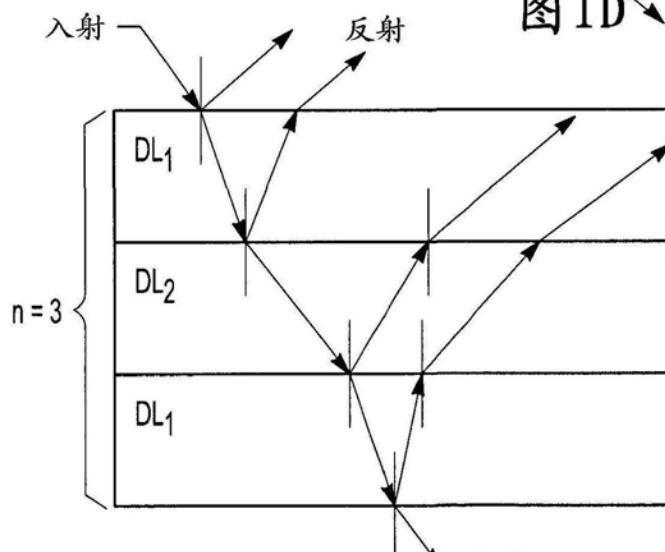


图 1C

图 1D



第1代

图 2

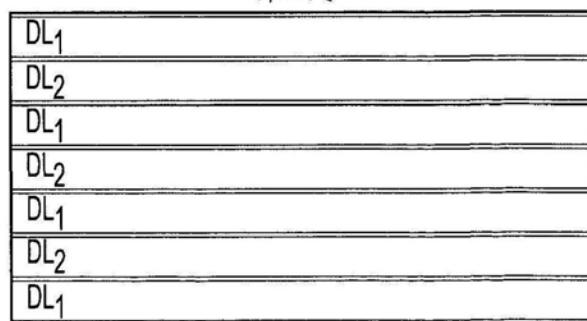


图 3

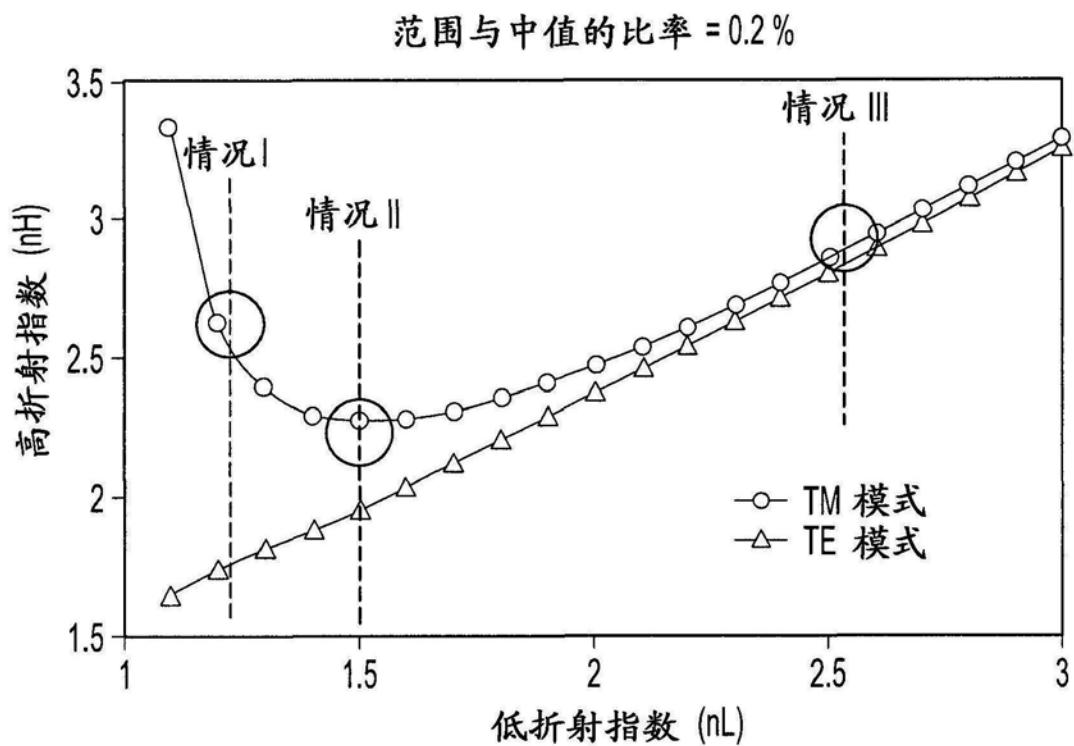


图4

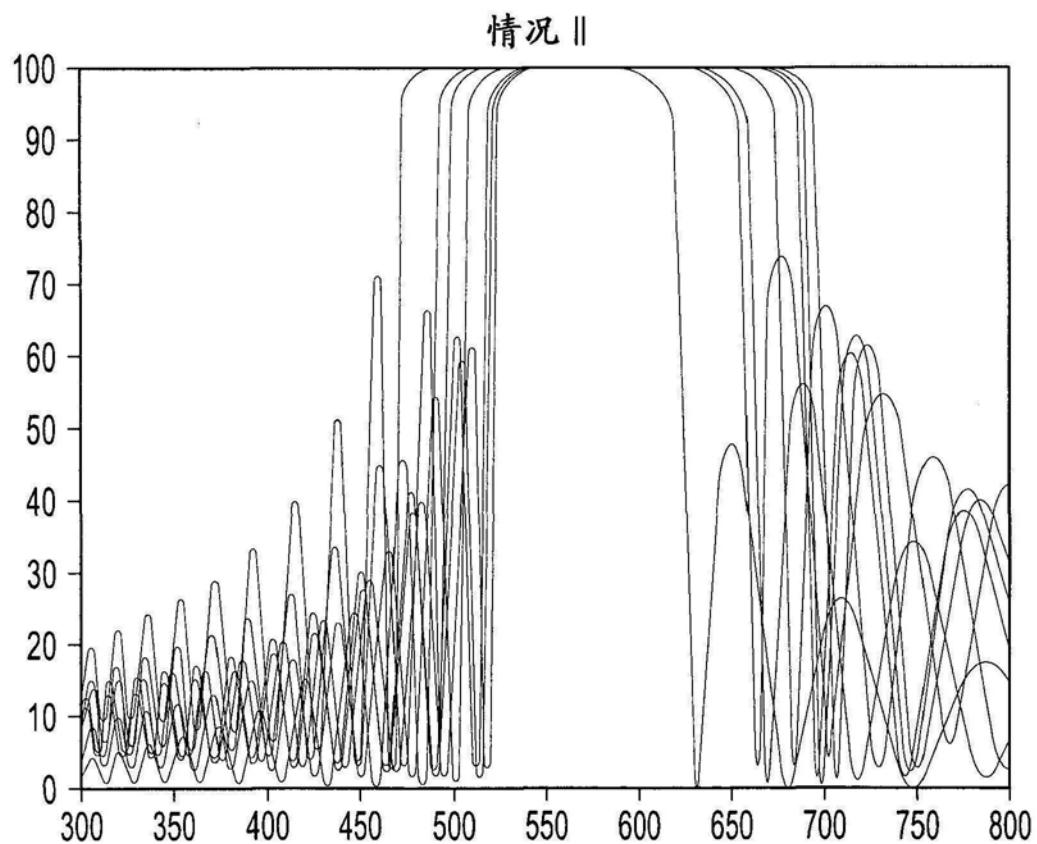


图5

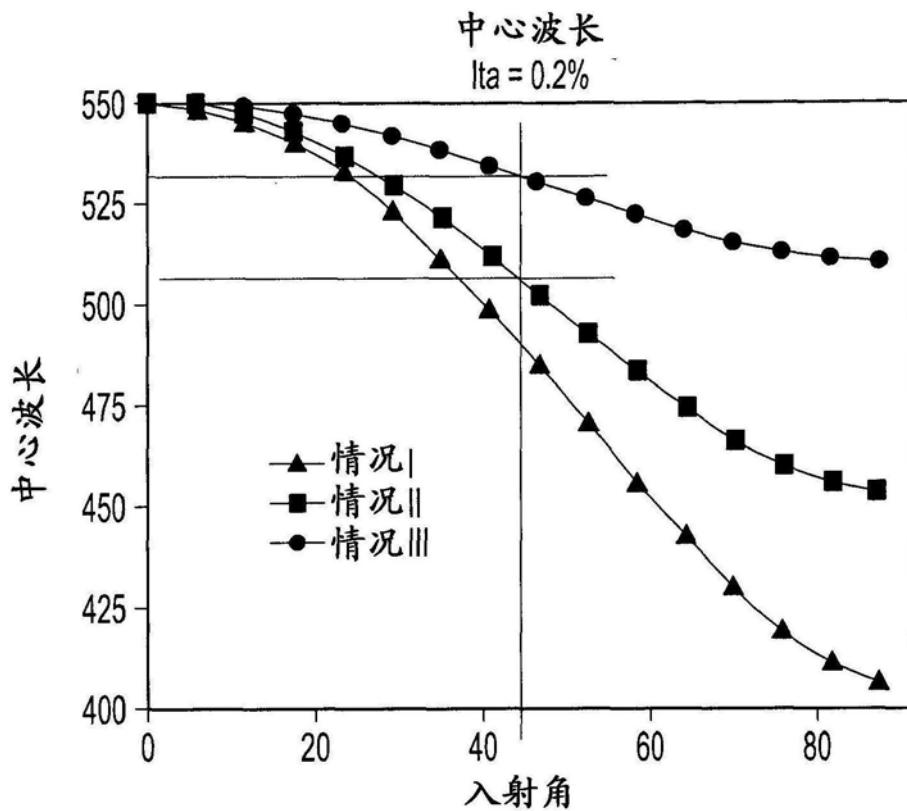


图6

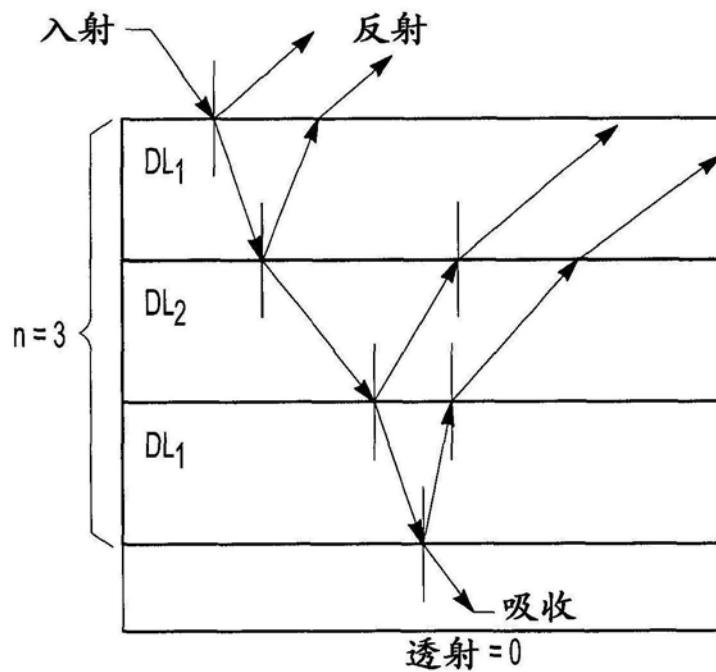


图7

第2代

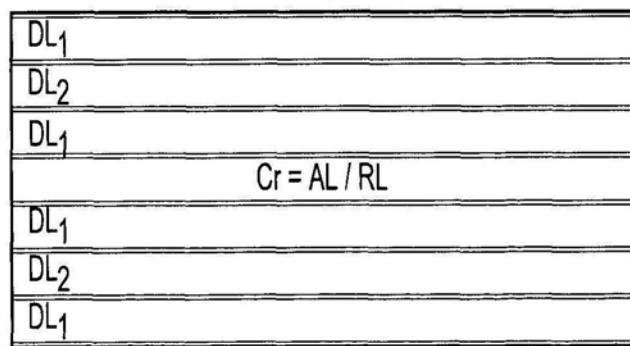


图8

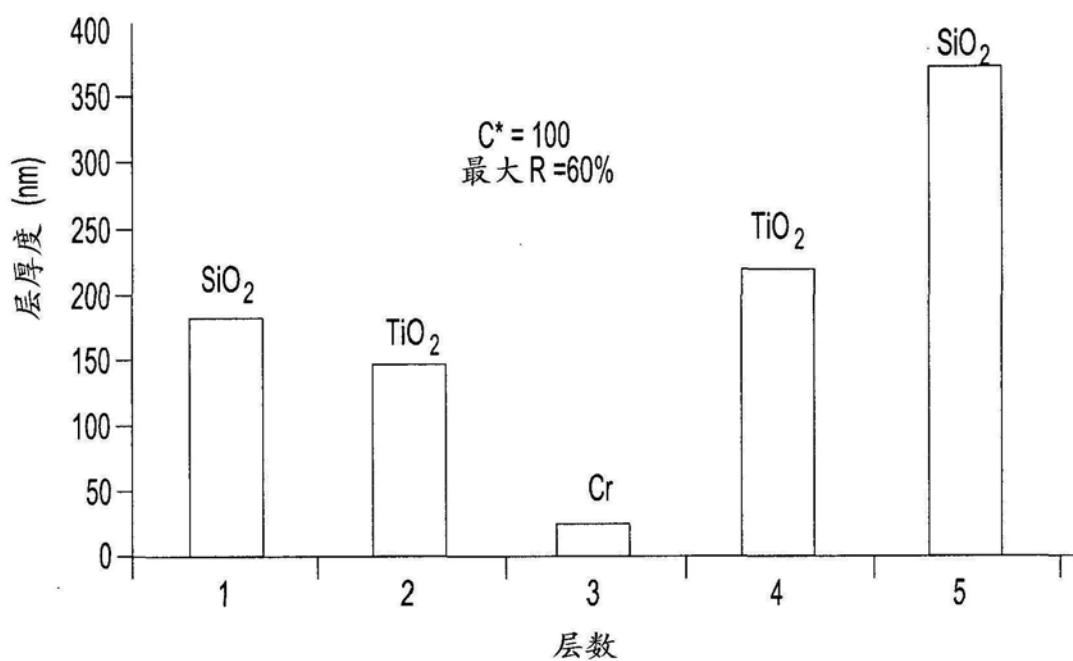


图9A

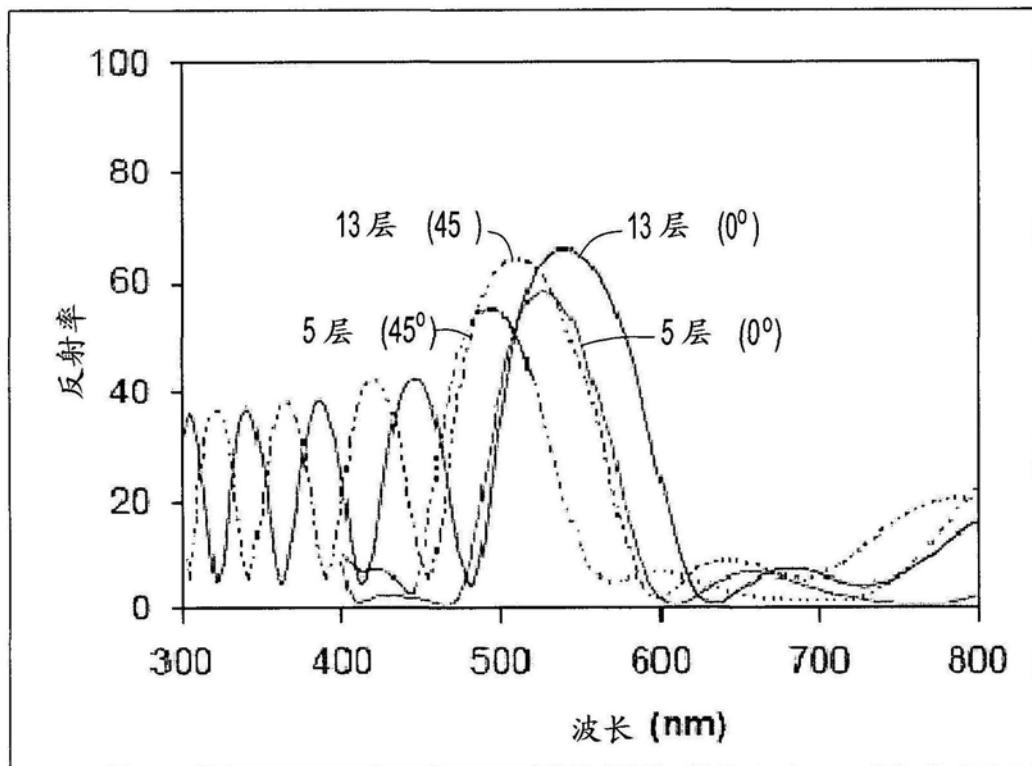


图9B

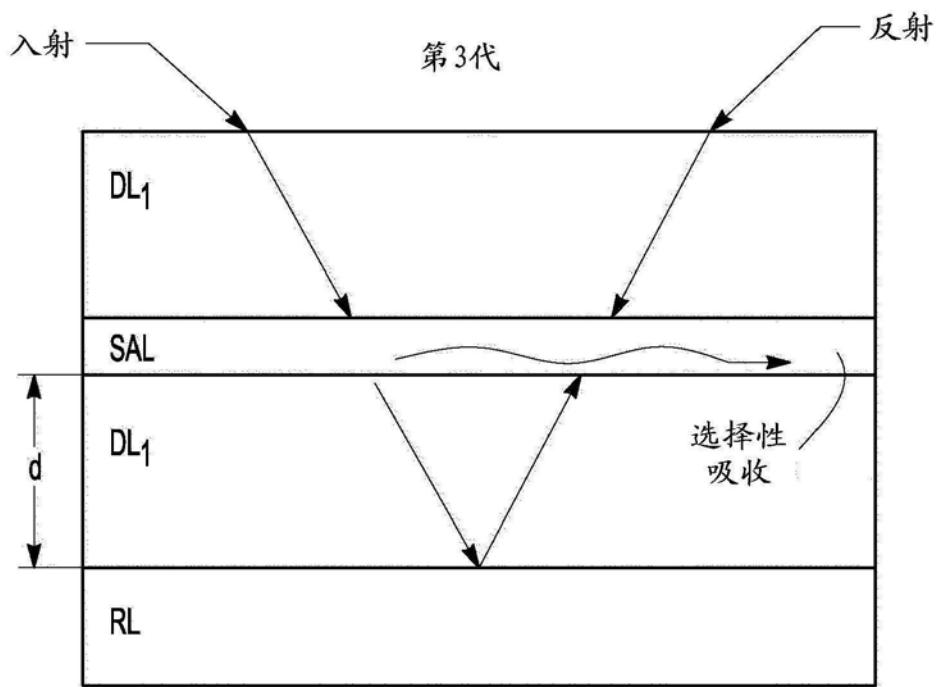


图10

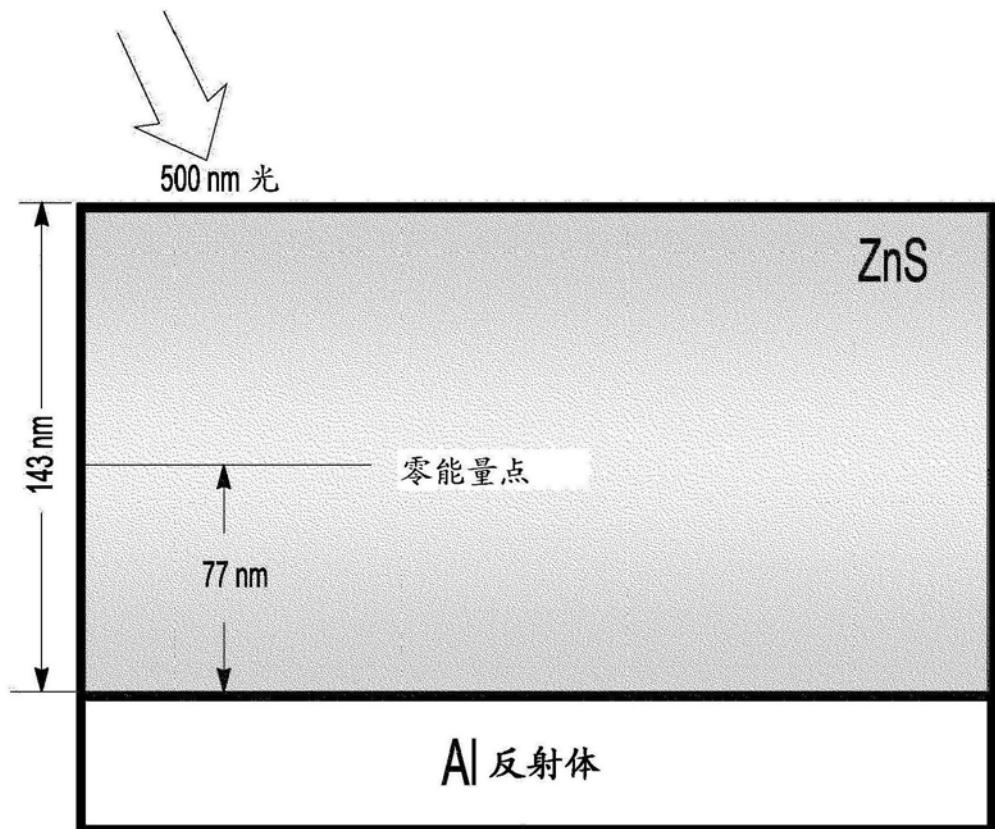


图11A

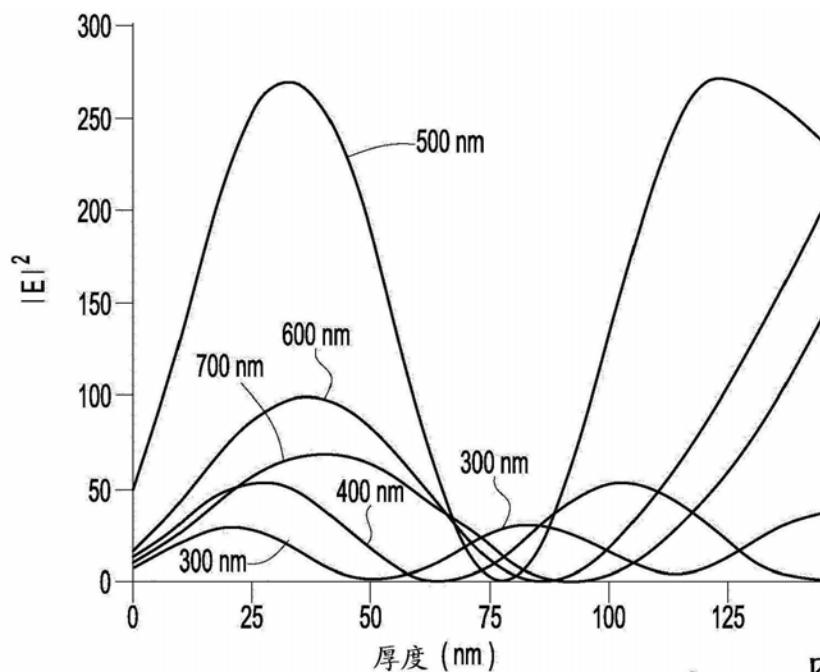


图 11B

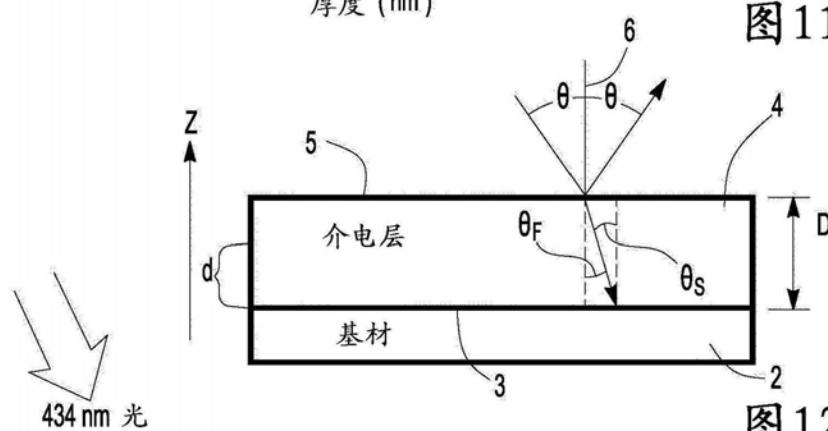


图 12

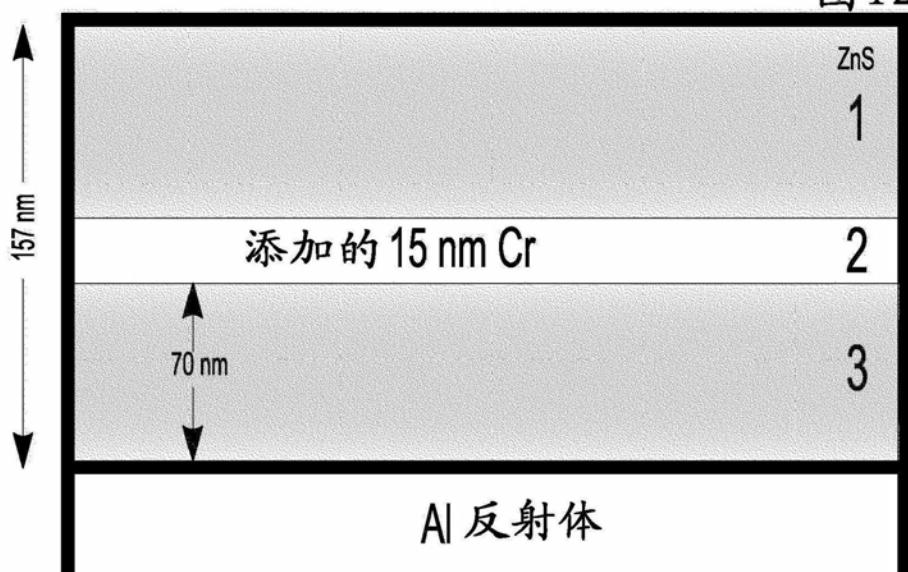


图 13

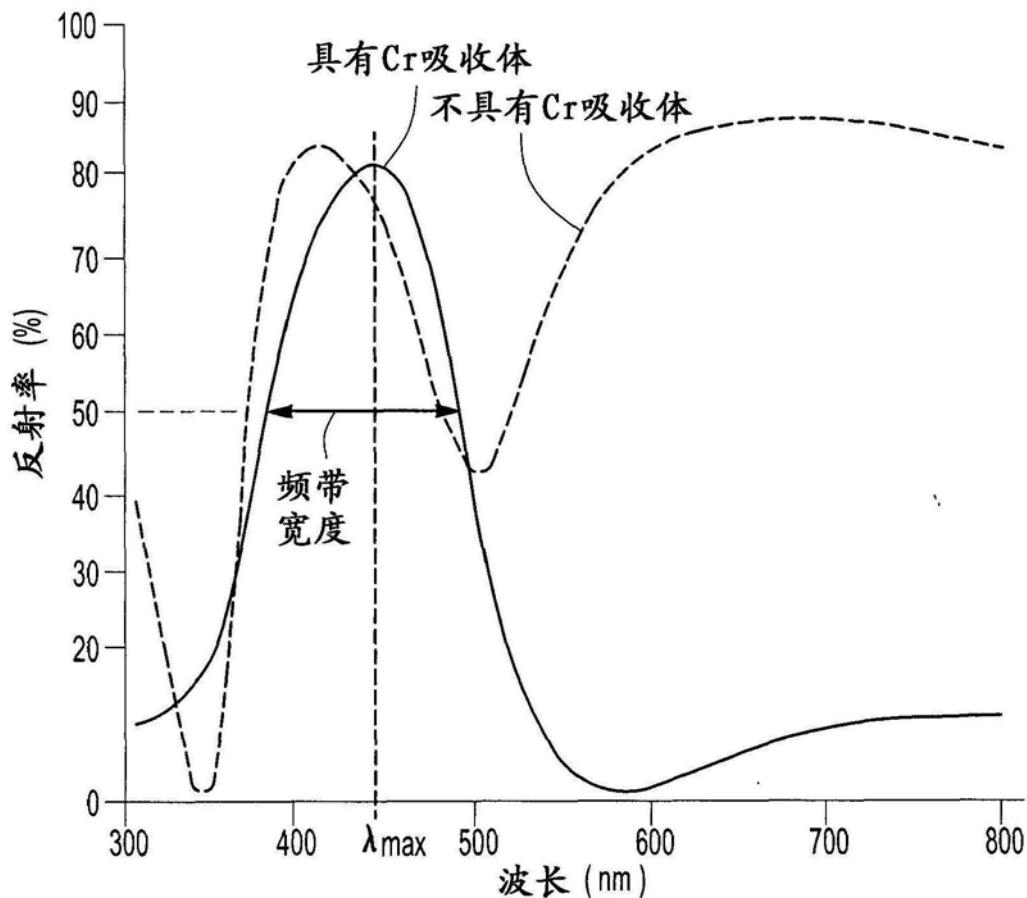


图14

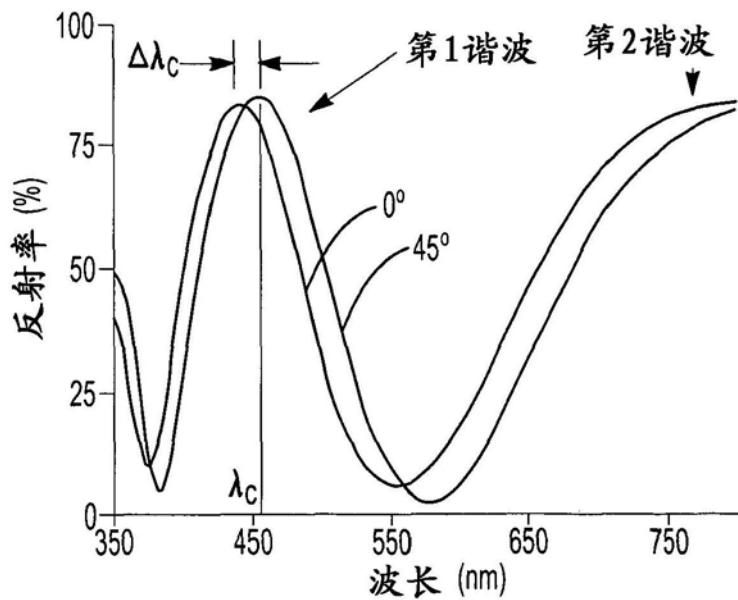


图15A

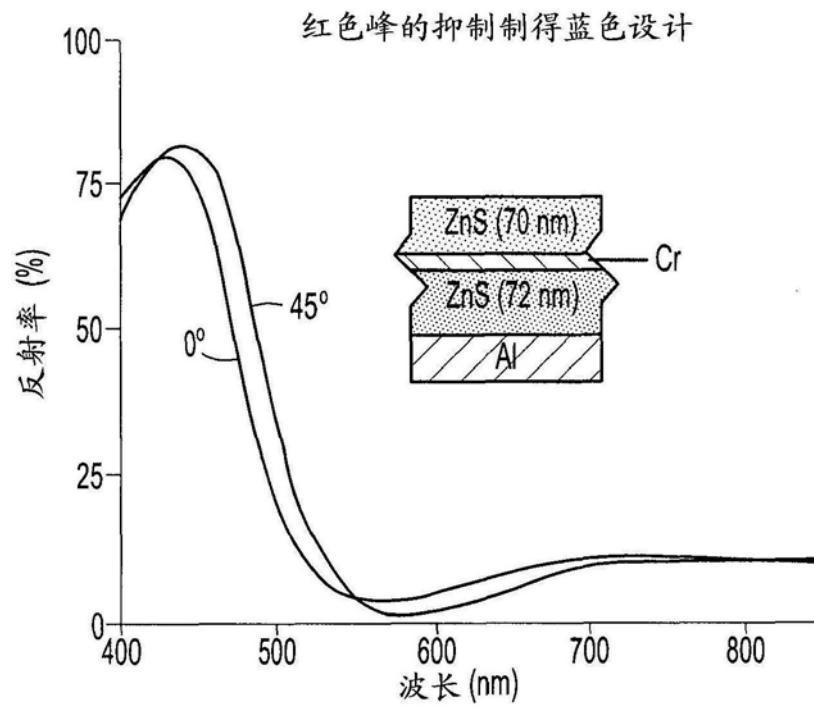


图15B

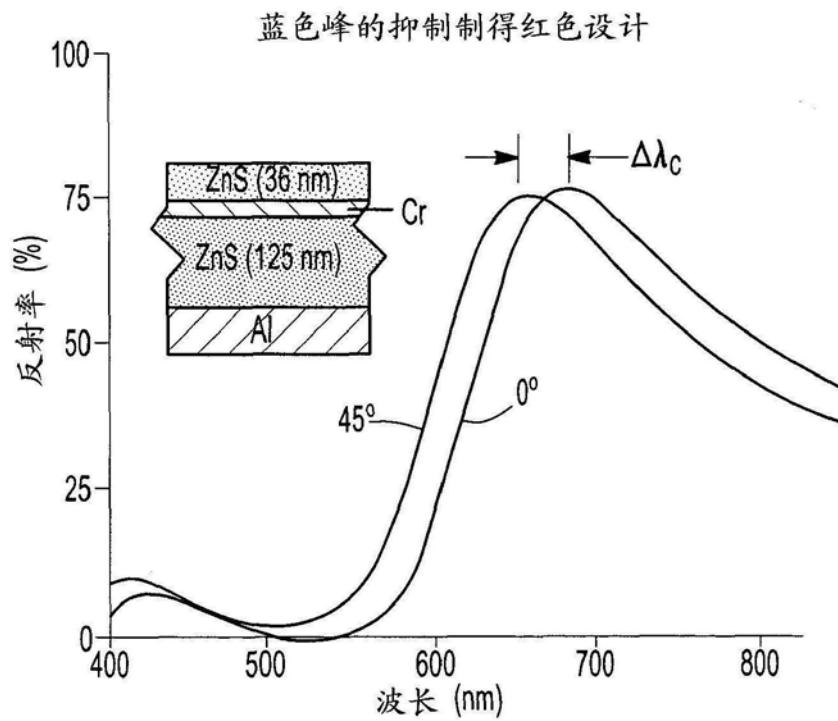


图15C

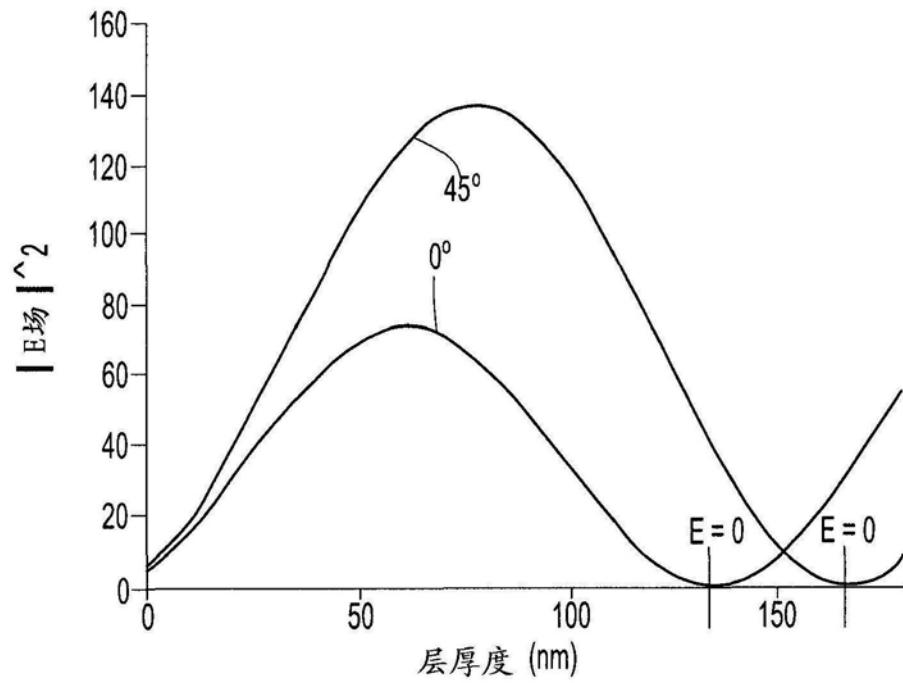


图16A

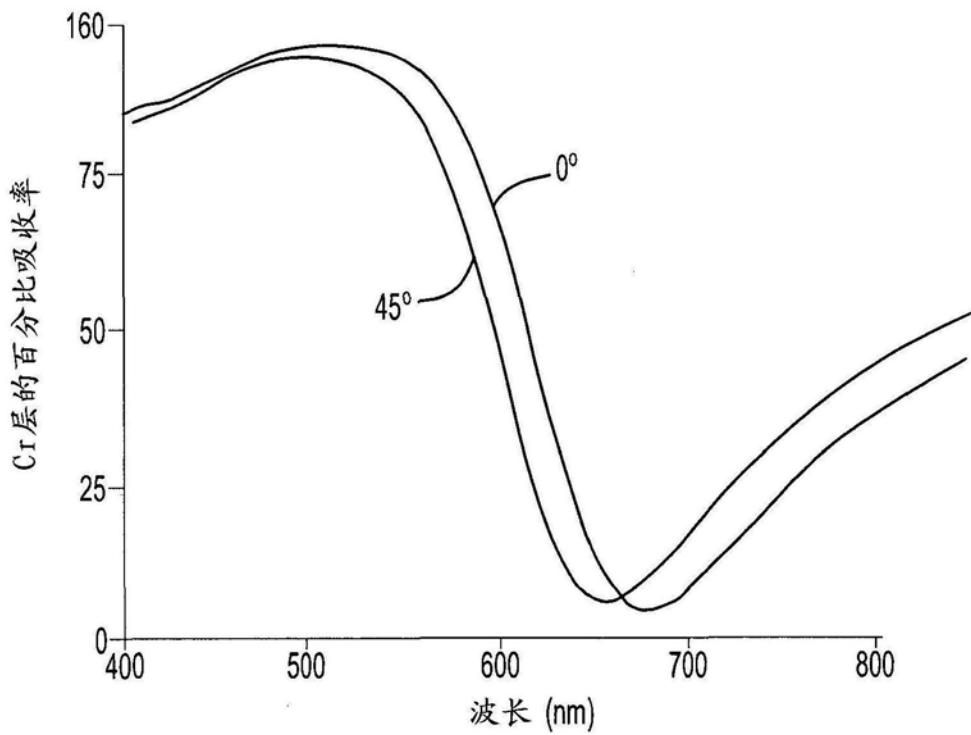


图16B



图17A

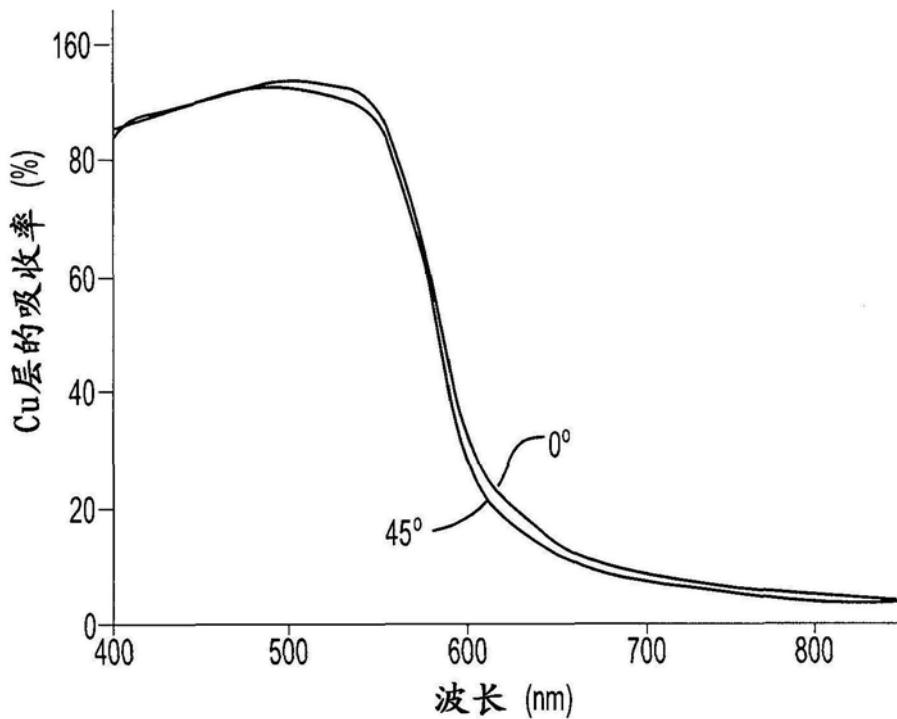


图17B

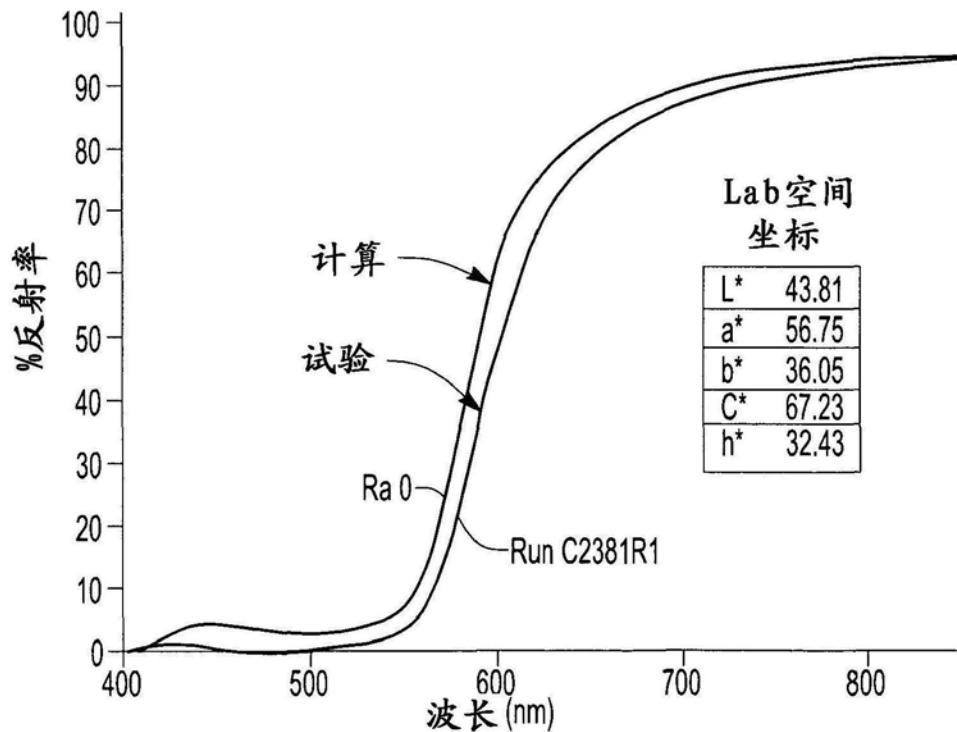


图18

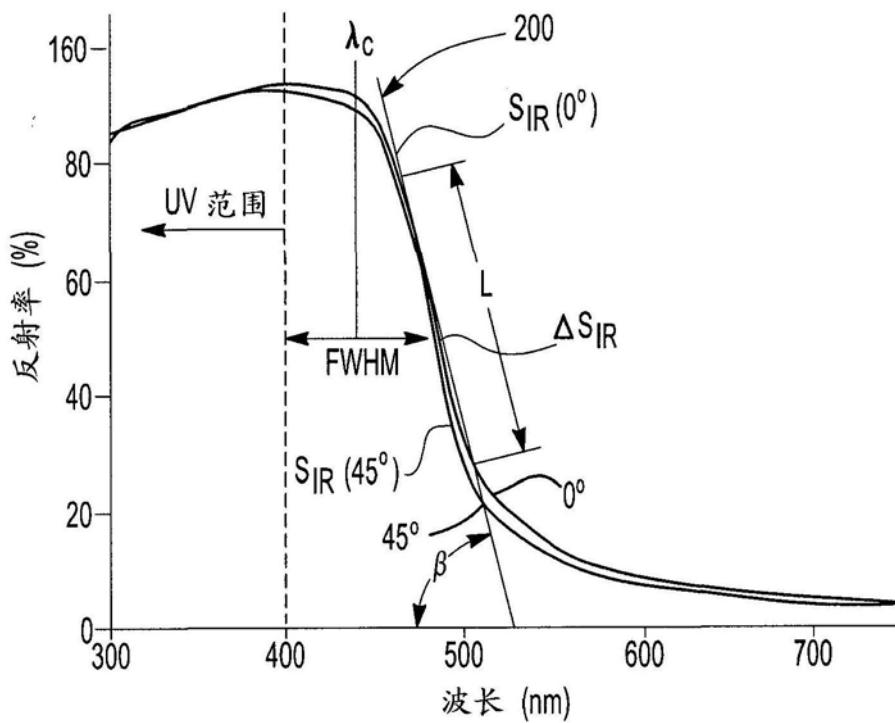


图19

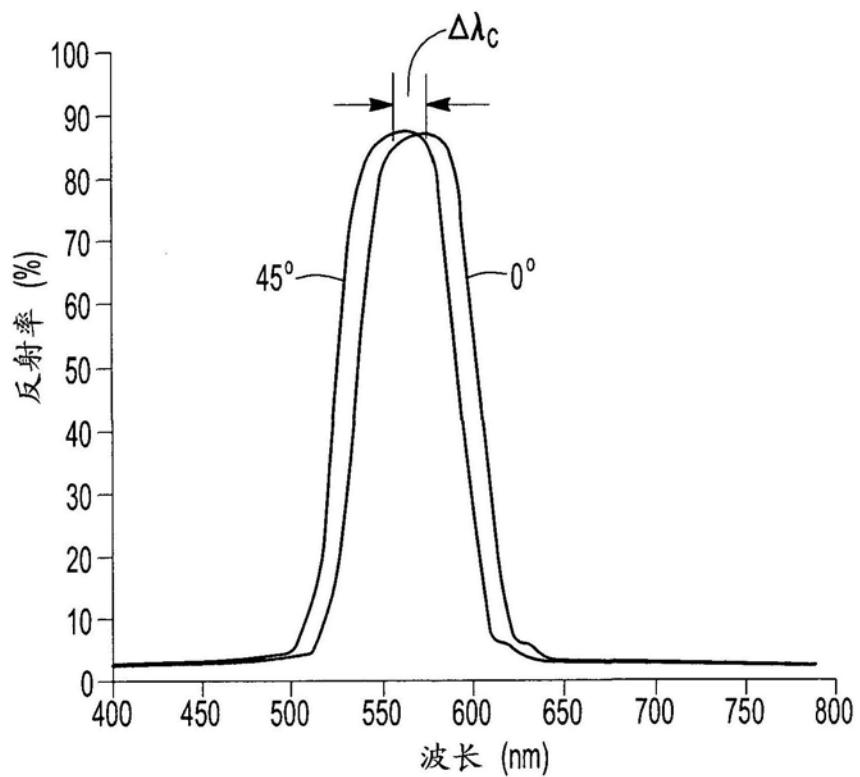


图20

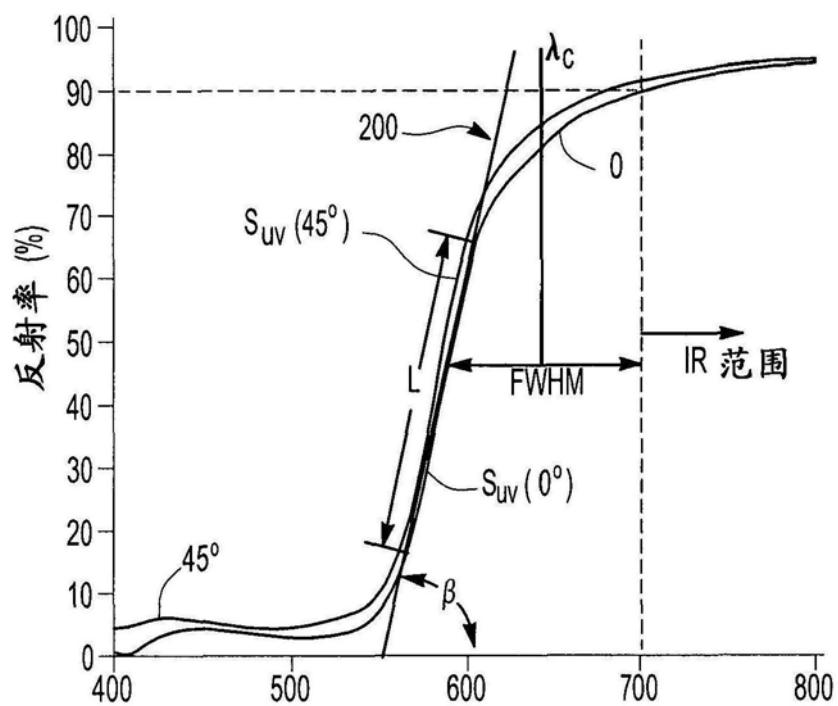


图21

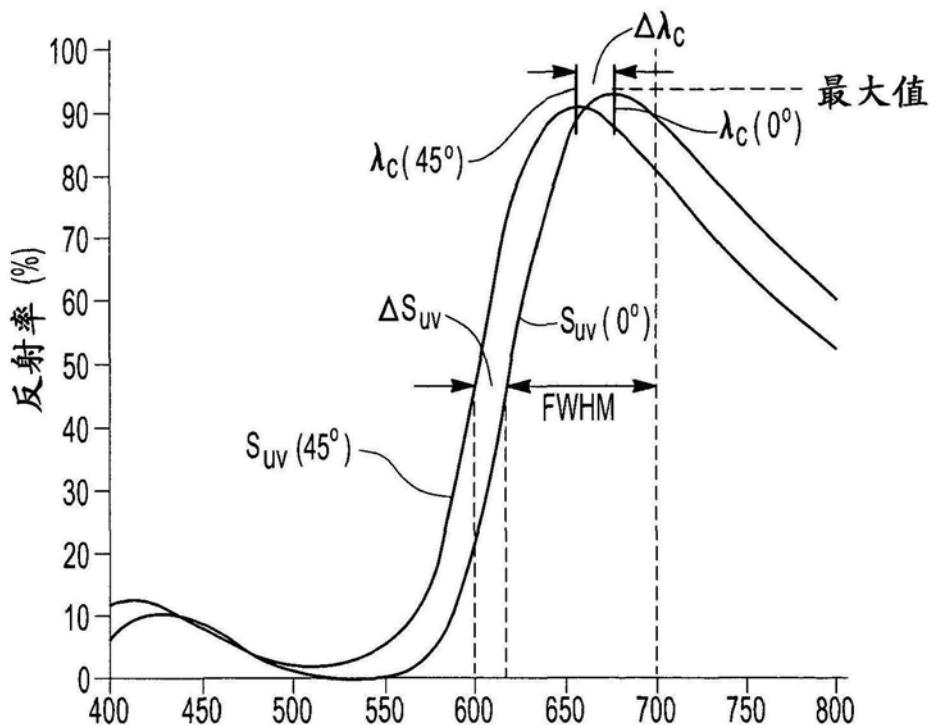


图22

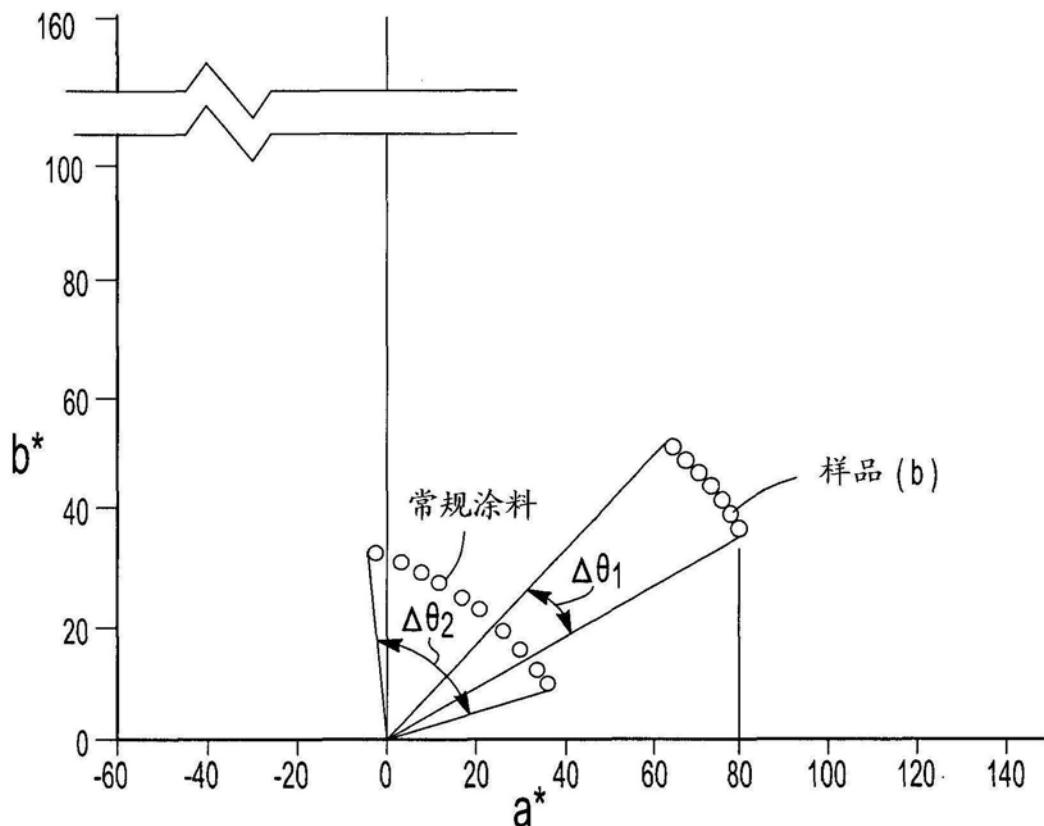
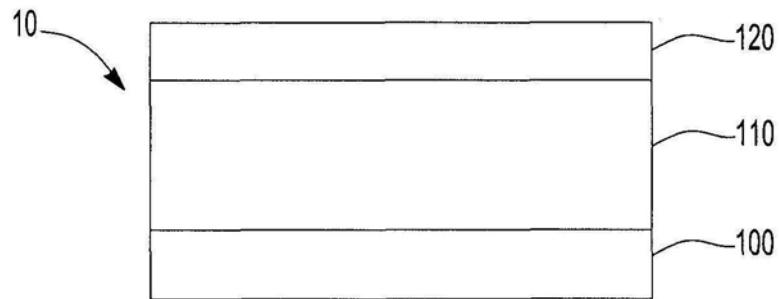
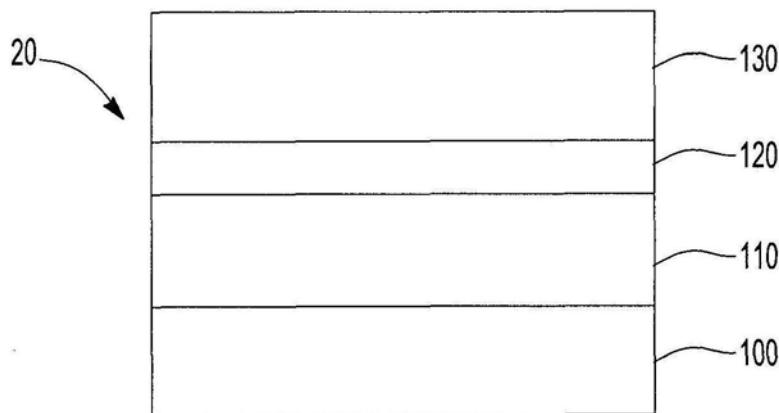


图23



介质：空气或聚合物

图24



空气或聚合物

图25

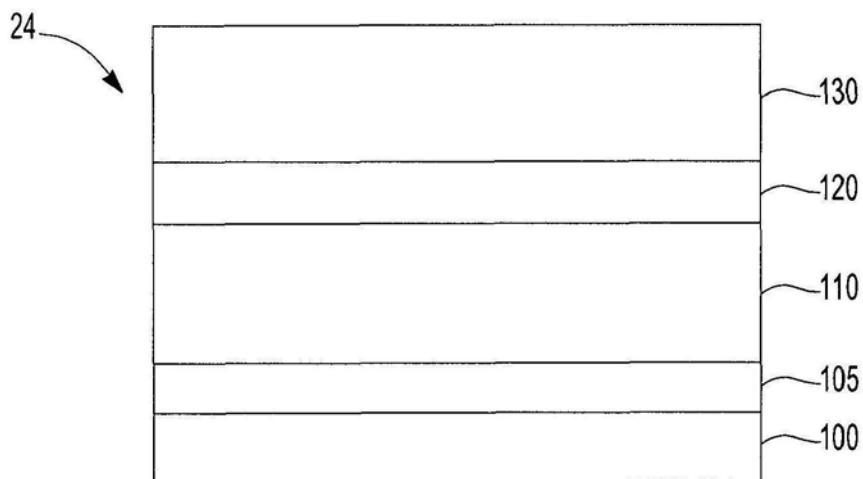


图26

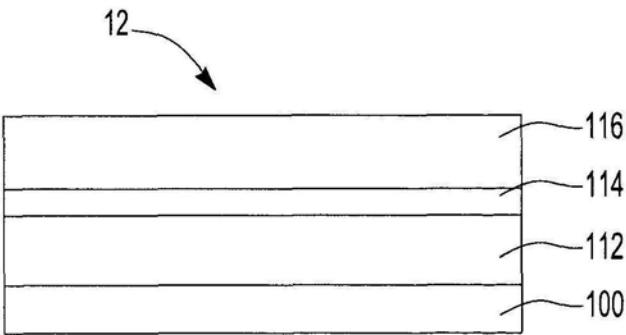


图27

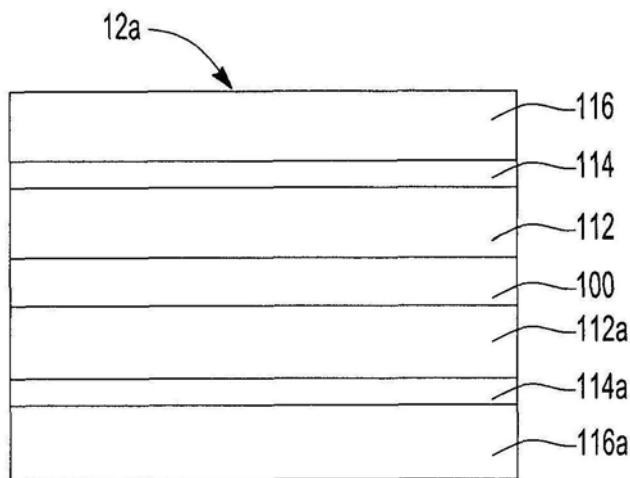


图28

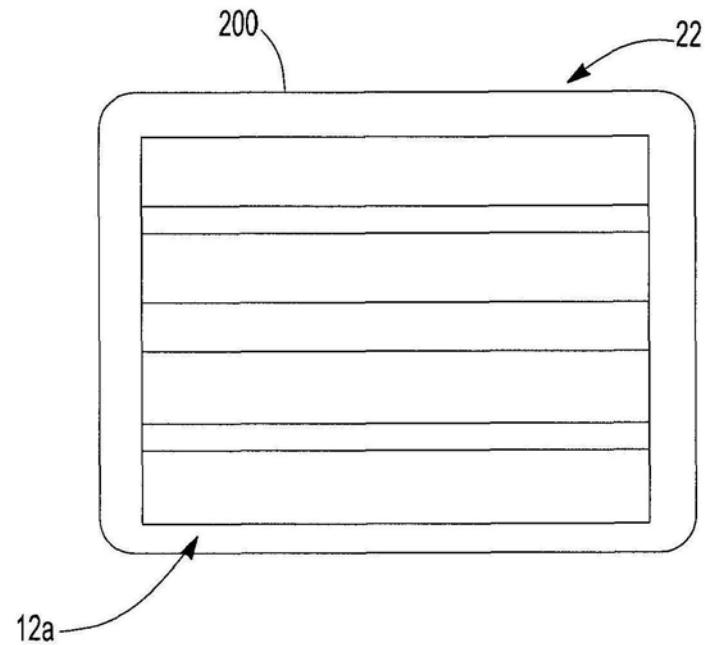


图29

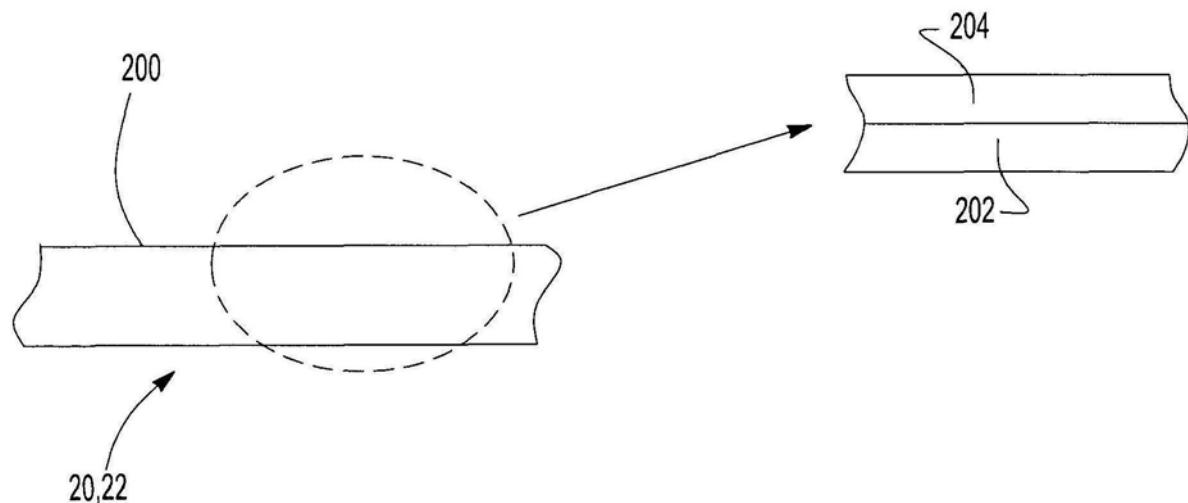


图30

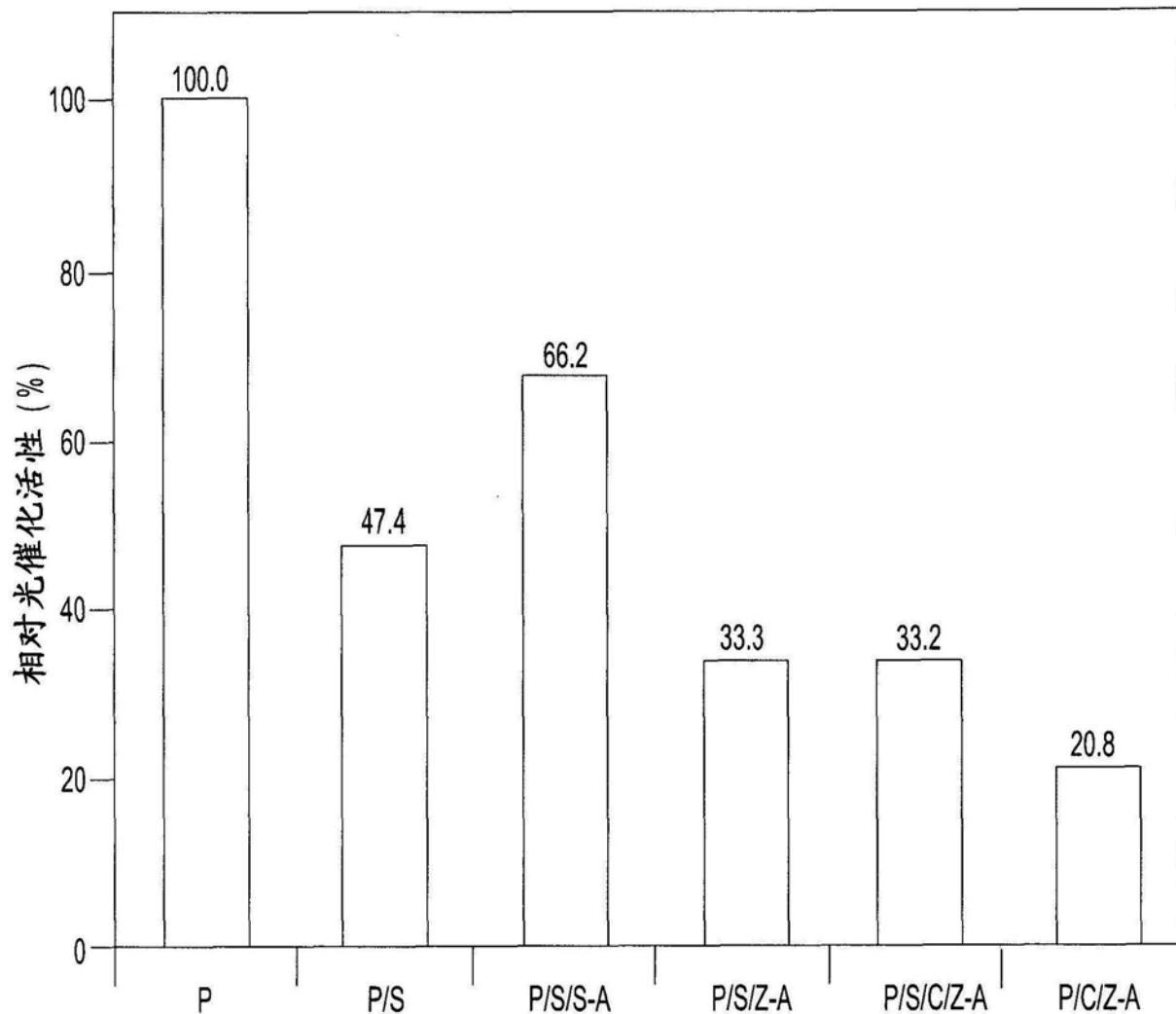


图31

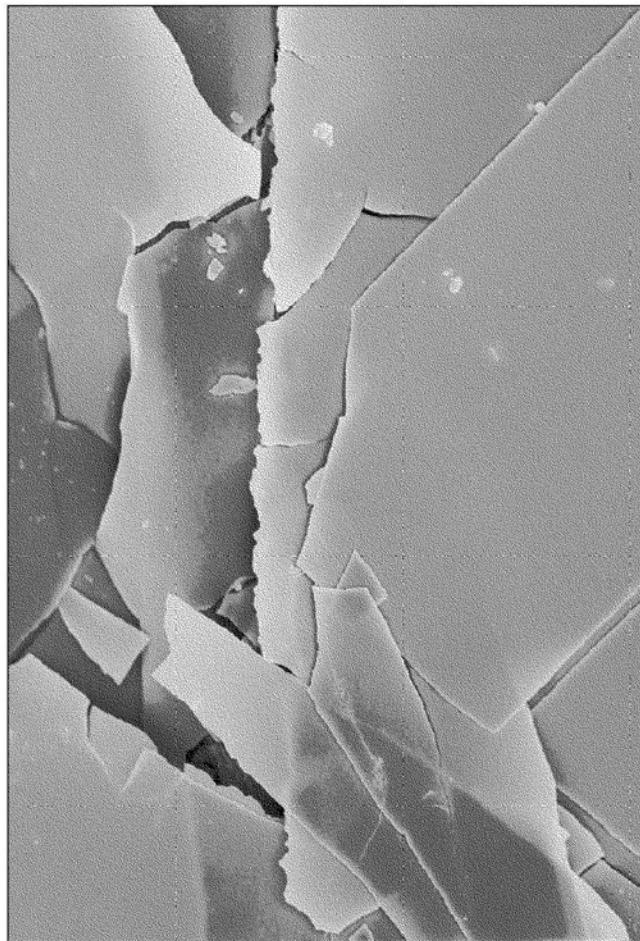


图32A

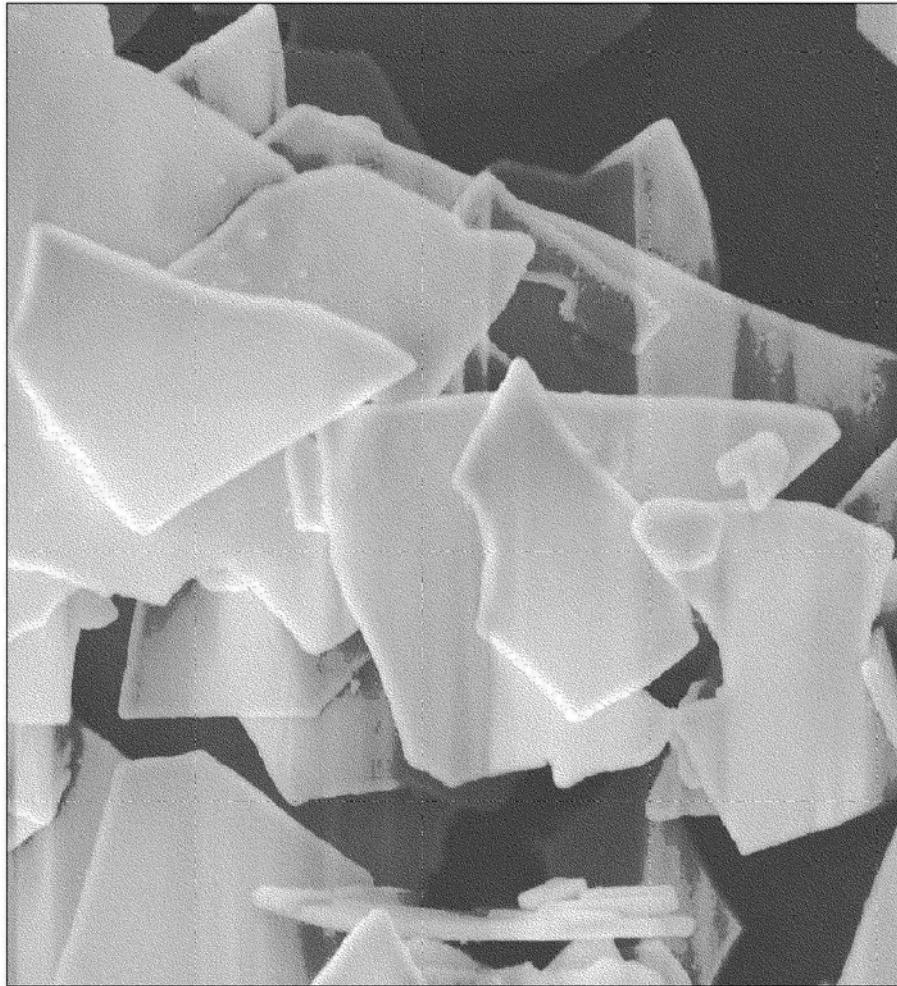


图32B