

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 5/20 (2006.01)

C09D 5/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02826141.0

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100399067C

[22] 申请日 2002.12.20 [21] 申请号 02826141.0

[30] 优先权

[32] 2001.12.27 [33] US [31] 10/034,825

[86] 国际申请 PCT/US2002/041290 2002.12.20

[87] 国际公布 WO2003/058299 英 2003.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.25

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 C·H·芒罗 M·D·梅里特

P·H·拉默斯

[56] 参考文献

US5824733A 1998.10.20

US5624731A 1997.4.29

US6299979B1 2001.10.9

US5944994A 1999.8.31

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

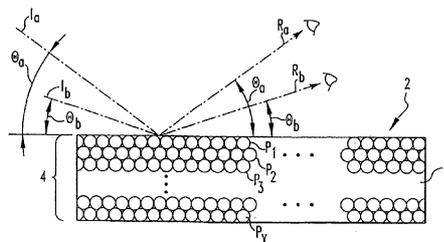
权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图 2 页

[54] 发明名称

有色组合物，辐射衍射材料，以及将颗粒的
阵列固定在基体中的方法

[57] 摘要

一种涂布组合物，含有树脂性粘合剂和颗粒形
式的色效应着色剂。该着色剂含有保持在聚合物中
的颗粒的有序周期性阵列，其中聚合物和颗粒之间
的折光指数差为至少约 0.01。该着色剂按照布拉
格定律反射可见光，使涂布组合物产生角色差效
应。



1、一种辐射衍射材料，含有保持在基体中的颗粒的有序周期性阵列，其中，通过提供带相同极性的电荷的颗粒在载体中的分散液，将分散液涂敷至底物上，将载体蒸发以产生颗粒在底物上的有序周期性阵列，用基体涂布所述颗粒的阵列，并将该颗粒阵列固定在所述基体内，制成该辐射衍射材料，所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.01，所说的基体是交联聚合物，所说的聚合物选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物、和得自于含环氧聚合物的聚合物。

2、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.1。

3、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的基体选自金属氧化物和半导体。

4、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的颗粒含有聚合物物料，该聚合物物料选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物、和得自于含环氧聚合物的聚合物。

5、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的颗粒含有选自金属氧化物和半导体的物料。

6、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的阵列小于 20 μm 厚。

7、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的阵列小于 10 μm 厚。

8、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的阵列小于 5 μm 厚。

9、权利要求 6 的辐射衍射材料，其中所说的阵列具有长径比为至少 2。

10、权利要求 6 的辐射衍射材料，其中所说的阵列具有长径比为 5-100。

11、权利要求 6 的辐射衍射材料，其中所说的阵列具有长径比为 10。

- 12、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说颗粒的粒度相差最多 5-15%。
- 13、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说颗粒的直径为 0.01-1 微米。
- 14、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说颗粒的直径为 0.06-0.5 微米。
- 15、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中每个所说颗粒的表面与另一个所说颗粒接触。
- 16、权利要求 15 的辐射衍射材料，其中所说的颗粒按多层排列。
- 17、权利要求 16 的辐射衍射材料，其中所说的阵列包括至少 5 层所说层的颗粒。
- 18、权利要求 16 的辐射衍射材料，其中所说颗粒的阵列包括 10-30 层的所说颗粒。
- 19、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的颗粒占着色剂的 25-80 vol. %。
- 20、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的颗粒占着色剂的 72-76 vol. %。
- 21、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的材料反射可见光。
- 22、权利要求 1 的辐射衍射材料，其中所说的材料反射可见光光谱以外的电磁辐射。
- 23、一种辐射衍射组合物，含有载体和根据权利要求 1-22 中任一项所述的辐射衍射材料。
- 24、权利要求 23 的辐射衍射组合物，其中所述的辐射衍射材料是粒状形式的着色剂。
- 25、权利要求 23 的辐射衍射组合物，其中所说的载体包括树脂性粘合剂。
- 26、权利要求 23 的辐射衍射组合物，其中所说的组合物是油漆。
- 27、权利要求 23 的辐射衍射组合物，其中所说的组合物是化妆品。
- 28、权利要求 23 的辐射衍射组合物，其中所说的基体或所说的颗粒

还含有多种纳米级颗粒。

29、权利要求 28 的辐射衍射组合物，其中所说的纳米级颗粒增加所说基体或颗粒的折光指数。

30、权利要求 29 的辐射衍射组合物，其中所说的纳米级颗粒选自金属、金属氧化物，混合金属氧化物，金属溴化物和半导体。

31、权利要求 28 的辐射衍射组合物，其中所说的纳米级颗粒降低所说基体或颗粒的折光指数。

32、权利要求 31 的辐射衍射组合物，其中所说的纳米级颗粒选自金属氧化物，混合金属氧化物和金属氟化物。

33、一种制备权利要求 23 所述的辐射衍射组合物的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 提供带相同极性的电荷的颗粒在载体中的分散液，将分散液涂敷至底物上，将载体蒸发以产生所述颗粒在底物上的有序周期阵列；

(b) 用基体涂布颗粒的阵列；并且

(c) 将颗粒的阵列固定在基体内。

34、权利要求 33 的方法，其中分散液含有 1-70 vol. % 的带电颗粒。

35、权利要求 33 的方法，其中分散液含有 30-65 vol. % 的带电颗粒。

36、权利要求 33 的方法，其中所说的提供带电颗粒分散液的步骤还包括 (i) 将带电颗粒分散在载体中，以产生预分散液和 (ii) 将预分散液纯化，以产生分散液。

37、权利要求 36 的方法，其中步骤 (ii) 包括通过超滤将预分散液纯化。

38、权利要求 36 的方法，其中步骤 (ii) 包括通过离子交换、渗析、静电分离、场流分级或离心将预分散液纯化。

39、权利要求 33 的方法，还包括从底物中取出颗粒的固定阵列。

40、权利要求 39 的方法，其中底物是柔性材料。

41、权利要求 40 的方法，其中柔性材料含有聚合物膜或金属。

42、权利要求 39 的方法，其中底物含有刚性材料。

43、权利要求 42 的方法，其中刚性材料含有玻璃或金属。

44、权利要求 33 的方法，其中步骤 (c) 中产生的固定阵列小于 20 μm 厚。

45、权利要求 33 的方法，其中将分散液涂敷至底物上是通过浸涂、喷涂、刷涂、辊涂、凹槽辊涂布、幕涂、槽式模具涂布或喷墨式涂布。

46、权利要求 33 的方法，其中将基体涂布至颗粒的阵列上是通过浸涂、喷涂、刷涂、辊涂、凹槽辊涂布、幕涂、槽式模具涂布或喷墨式涂布。

47、权利要求 33 的方法，其中将颗粒的固定阵列以薄片的形式从底物中取出。

48、权利要求 33 的方法，其中载体是水。

49、权利要求 33 的方法，其中基体是可固化的聚合物并且步骤 (c) 包括将聚合物固化。

50、权利要求 33 的方法，其中所说的颗粒含有聚合物物料，该聚合物物料选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物、和得自于含环氧聚合物的聚合物。

51、权利要求 33 的方法，其中所说的颗粒含有选自金属氧化物和半导体的物料。

有色组合物，辐射衍射材料，以及 将颗粒的阵列固定在基体中的方法

技术领域

本发明涉及色效应颜料，制作这些颜料的方法并且，更具体说，本发明涉及所说颜料提供角色差性漆面的用途。

背景技术

角色差性是看得见颜色随照射或观察角度变化而改变的效应。角色差性颜料应用于，例如汽车涂层、装饰性涂层、塑料颜料、印刷油墨(特别是，保密性油墨)、纺织物和化妆品中。它们的光学效应是由光线从以片状为主的颗粒上定向反射而引起的，其中所说的以片状为主的颗粒常规上是金属颗粒或具有结构化折光指数对比度的颗粒，其长度数量级与光的波长差不多。根据颜料颗粒的性质，颜料已知为金属效应颜料(例如，铝、锌、铜或其合金)或干扰颜料(例如，以二氧化钛为基料-涂布的云母，如白云母，金云母和黑云母)。

入射光被以片状为主的颗粒定向反射的结果，在例如涂层中取向的色效应颜料显出角色差性；即，它们的看得见的颜色(光亮度和/或色调和/或色品度)随照射或观察角度而变化。

干扰颜料可以含有单层的片状层或多层结构。看得见的颜色受例如单层薄层或多层薄层中干扰的影响，并且非必须地还受生色团(吸收可见光和/或 UV 范围内光的波长的有机部分或无机络合物)或颜色中心吸收作用的影响。颜色中心是一电子空穴对，其由结晶固态物质中的晶格缺陷所产生并且吸收可见光和/或 UV 范围内的光的波长。干扰作用，同时有或没有吸收作用，导致色调变化的多样性，色调的变化取决于单层薄层或多层薄层的厚度和单层或多层的有效折光指数。

依赖于干扰现象的色效应颜料是由于存在一层或多层薄层以便形

成高度色品(即,颜色的纯度)而产生的,通常使用一至五层具有高折光指数对比度的物质的薄层。这种类型的实例是通常已知的并且包括,但不限于,金属氧化物涂布的硅酸盐(包括云母)和金属颜料。这种含金属物料的密度一般比它们周围的涂布组合物(例如,在油漆中)的密度大2-4倍。结果,这些含金属的物料往往会沉积下来,造成涂布组合物的色效应不均匀。

避免与含金属物质有关的问题的一种方式是使用有机液晶,如US专利5,824,733中所公开的。然而,在涂布组合物中,液晶从物理性质上讲不如含金属的色效应物料耐久,并且它们的高度芳族组合物会发生光降解,同时伴随色效应的改变或损失,这是非常不期望的。

尽管含金属物料的多层颜料颗粒由于其角度依赖性光学特性而已得到成功使用,但多层有机物料只限于以膜的形式使用。US专利5,122,905描述了一种作为反射片或反射体使用的多层有机膜。类似地,US专利5,783,120公开了一种分散在基体中的聚合物颗粒的光学膜。这些物料是柔性的并且具有延展性,因而不适宜用于转化成粒状形式作为颜料。

近来,聚合物颗粒的基体被用作射线滤光器。这些基体的实例在包括US专利5,281,370;5,711,884;5,944,994;6,001,251和6,123,845在内的一族专利中有所描述。这些基体由在聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、二氧化硅、氧化铝或氟化聚合物颗粒在流体介质中的水凝胶膜的有序阵列形成。阵列选择性地从较宽光谱的入射光中过滤窄谱带波长的光(射线)。通过各种技术,使颗粒保持有序阵列的形式,包括将周围的液体蒸发并且使颗粒融合在一起,使颗粒彼此聚合,将周围的液体固化(如,通过聚合)或者将带类似电荷的颗粒进行电场处理。阵列能够将射线布拉格衍射成反射光和透射光。这些凝胶膜当破碎成小块并且混合至涂布组合物中时显出某些折射性质。然而,由于它们的胶凝状性质,它们作为着色剂的应用只局限于,例如,塑料或涂布组合物,如油漆。胶凝状物料容易变形或者可以用水或有机溶剂溶胀或消溶胀,引起看得见的色效应改变或不均匀,这是不期望的。

因此，仍然需要一种耐用的角色差性材料，其可以以粒状的形式生产并且适宜用作着色剂。

发明内容

本发明提供粒状形式的辐射衍射材料，该材料可以起色效应颜料的作用，称作“着色剂”。下面所有关于“着色剂”的称谓都可同样适用于本发明作为辐射衍射材料的总体性特征，不同之处是“着色剂”特定地反射可见光光谱中的射线，而辐射衍射材料是指反射任何波长电磁辐射的材料。着色剂包括保持在基体中的颗粒的有序周期性阵列，其中基体和颗粒之间的折光指数差为至少约 0.01，优选至少约 0.05，并且更优选至少约 0.1。基体可以是有机聚合物，如聚氨酯，聚碳酸酯，聚苯乙烯，丙烯酸类，醇酸聚合物，聚酯，硅氧烷，聚硫化物，环氧聚合物或其混合物，并且优选是交联的。或者，基体可以是无机聚合物，如金属氧化物（例如，氧化铝，二氧化硅或二氧化钛）或半导体（例如，硒化镉）。

颗粒的阵列可以大于几毫米厚。为便于以类似于常规效应颜料颗粒的形式作为着色剂使用，颗粒的阵列优选最大为约 20 微米厚，更优选最大为约 10 微米厚，首选最大为约 5 微米厚。颗粒的长径比为至少约 2，更优选约 5-100，首选约 10。阵列中的颗粒优选是粒度相似的并且粒度相差最多约 5-约 15%。一般来说，阵列包括至少约 5 层的颗粒，更优选约 10-约 30 层的颗粒。颗粒可以由有机聚合物组成，如聚氨酯，聚碳酸酯，聚苯乙烯，丙烯酸类聚合物，醇酸聚合物，聚酯，硅氧烷，聚硫化物，含环氧聚合物或得自于含环氧聚合物的聚合物，并且优选，是交联的，或者，颗粒可以由无机材料组成，如金属氧化物（例如，氧化铝，二氧化硅或二氧化钛）或半导体（例如，硒化镉）。

通过提供颗粒在载体中的分散液，其中所说的颗粒携带相似的电荷，将分散液涂敷至底物上，将载体挥发，以便产生颗粒在底物上的有序的周期性阵列，在颗粒阵列上涂以聚合物，并且将聚合物固化，以便将颗粒阵列固定在聚合物内，使颗粒固定在聚合物基体中。分散液可以

含有约 1-约 70 vol. % 的带电颗粒, 优选约 30-约 65 vol. % 的带电颗粒。将固定的阵列从底物中取出, 并且转化成颗粒形式。底物可以是柔性材料(如, 聚酯膜)或刚性材料(如, 玻璃)。可以通过浸涂、喷涂、刷涂、辊涂、幕涂、流涂或模具涂布, 将分散液涂敷至底物上, 涂敷至合意的厚度, 优选最多厚度为约 20 微米, 更优选最大为约 10 微米, 首选最大为约 5 微米。将颗粒的固定阵列以延长膜的形式或者以薄片的形式从底物中取出, 其可以悬浮于涂布组合物中。

根据本发明, 提供了如下内容:

1、一种有色组合物, 含有载体和粒状形式的着色剂, 其中通过提供带类似电荷的颗粒在载体中的分散液产生颗粒的有序周期性阵列, 用基体涂布所述颗粒的阵列, 并将该颗粒阵列固定在所述基体内制成该着色剂, 以使所说的着色剂含有保持在所述基体中的颗粒的有序周期性阵列, 其中所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.01, 所说的基体是交联聚合物。

2、第 1 项的有色组合物, 其中所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.1。

3、第 1 项的有色组合物, 其中所说的聚合物选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。

4、第 1 项的有色组合物, 其中所说的基体选自金属氧化物和半导体。

5、第 1 项的有色组合物, 其中所说的颗粒含有聚合物物料, 该聚合物物料选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物, 含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。

6、第 1 项的有色组合物, 其中所说的颗粒含有选自金属氧化物和半导体的物料。

7、第 1 项的有色组合物, 其中所说的阵列小于 20 μm 厚。

8、第 1 项的有色组合物, 其中所说的阵列小于 10 μm 厚。

9、第 1 项的有色组合物, 其中所说的阵列小于 5 μm 厚。

- 10、第 7 项的有色组合物，其中所说的阵列具有长径比为至少 2。
- 11、第 7 项的有色组合物，其中所说的阵列具有长径比为 5-100。
- 12、第 7 项的有色组合物，其中所说的阵列具有长径比为 10。
- 13、第 1 项的有色组合物，其中所说颗粒的直径为 0.01-1 微米。
- 14、第 13 项的有色组合物，其中所说颗粒的粒度相差最多 5-15%。
- 15、第 1 项的有色组合物，其中所说的阵列包括至少 5 层的所说颗粒。
- 16、第 1 项的有色组合物，其中所说颗粒的阵列包括 10-30 层的所说颗粒。
- 17、第 1 项的有色组合物，其中所说的载体包括树脂性粘合剂。
- 18、第 1 项的有色组合物，其中所说的组合物是油漆。
- 19、第 1 项的有色组合物，其中所说的组合物是化妆品。
- 20、第 1 项的有色组合物，其中所说的基体或所说的颗粒还含有多种纳米级颗粒。
- 21、第 20 项的有色组合物，其中所说的纳米级颗粒增加所说基体或颗粒的折光指数。
- 22、第 21 项的有色组合物，其中所说的纳米级颗粒选自金属、金属氧化物，混合金属氧化物，金属溴化物和半导体。
- 23、第 20 项的有色组合物，其中所说的纳米级颗粒降低所说基体或颗粒的折光指数。
- 24、第 23 项的有色组合物，其中所说的纳米级颗粒选自金属氧化物，混合金属氧化物和金属氟化物。
- 25、一种辐射衍射材料，含有保持在基体中的颗粒的有序周期性阵列，其中通过提供带类似电荷的颗粒在载体中的分散液产生颗粒的有序周期性阵列，用基体涂布所述颗粒的阵列，并将该颗粒阵列固定在所述基体内制成该辐射衍射材料，所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.01，所说的基体是交联聚合物。
- 26、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.1。

27、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的聚合物选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。

28、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的基体选自金属氧化物和半导体。

29、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的颗粒含有聚合物物料，该聚合物物料选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。

30、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的颗粒含有选自金属氧化物和半导体的物料。

31、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的阵列小于 20 μm 厚。

32、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说颗粒的粒度相差最多 5-15%。

33、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说颗粒的直径为 0.01-1 微米。

34、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说颗粒的直径为 0.06-0.5 微米。

35、第 25 项的辐射衍射材料，其中每个所说颗粒的表面与另一个所说颗粒接触。

36、第 35 项的辐射衍射材料，其中所说的颗粒按多层排列。

37、第 36 项的辐射衍射材料，其中所说的阵列包括至少 5 层所说法的颗粒。

38、第 36 项的辐射衍射材料，其中所说颗粒的阵列包括 10-30 层的所说颗粒。

39、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的颗粒含有 25-80 vol. % 的着色剂。

40、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的颗粒含有 72-76 vol. % 的着色剂。

41、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的材料反射可见光。

42、第 25 项的辐射衍射材料，其中所说的材料反射可见光光谱以外的电磁辐射。

43、一种辐射衍射组合物，含有载体和辐射反射材料，其中所说的辐射反射材料含有保持在基体中的颗粒的有序阵列，其中所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.01。

44、第 43 项的辐射衍射组合物，其中所说基体和所说颗粒的折光指数差为至少 0.1。

45、第 43 项的辐射衍射组合物，其中所说的基体是交联聚合物。

46、第 45 项的辐射衍射组合物，其中所说的聚合物选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。

47、第 43 项的辐射衍射组合物，其中所说的基体选自金属氧化物和半导体。

48、第 43 项的辐射衍射组合物，其中所说的颗粒含有聚合物物料，其中所说的聚合物物料选自聚氨酯、丙烯酸类聚合物、醇酸聚合物、聚酯、含硅氧烷的聚合物、聚硫化物、含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。

49、第 43 项的辐射衍射组合物，其中所说的颗粒含有选自金属氧化物和半导体的物料。

50、第 43 项的辐射衍射组合物，其中所说的材料反射可见光。

51、第 43 项的辐射衍射组合物，其中所说的材料反射可见光光谱以外的电磁辐射。

52、一种将颗粒的阵列固定在基体中的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 提供带类似电荷的颗粒在载体中的分散液以产生所述颗粒的有序周期阵列；

(b) 用基体涂布颗粒的阵列；并且

(c) 将颗粒的阵列固定在基体内。

53、第 52 项的方法，其中分散液含有 1-70 vol. % 的带电颗粒。

54、第 52 项的方法，其中分散液含有 30-65 vol. % 的带电颗粒。

合物、聚硫化物、含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。

73、第 52 项的方法，其中所说的颗粒含有选自金属氧化物和半导体的物料。

附图说明

图 1 是按照本发明制作的着色剂的截面图；

图 2 是图 1 着色剂的详细视图，其从一个观察角显示可见光的布拉格衍射；

图 3 是图 1 着色剂的的截面图，其从两个观察角显示可见光的布拉格衍射；并且

图 4 是制备本发明着色剂的方法流程图。

具体实施方式

以下的描述中，应当理解的是本发明可以采用各种可供选择的变化方案和步骤顺序，除非明确说明与之相反。还应当理解的是，附图中列举的以及以下说明书中描述的具体装置和过程，仅仅是本发明的示例性实施方案。因此，本文公开的实施方案中所涉及的具体尺寸和其它物理性能不应当认为具有限制性。

本发明的着色剂中含有被保持在聚合物基体中的颗粒的有序周期性阵列，其中聚合物和颗粒之间的折光指数差为至少约 0.01，优选至少约 0.05，首选至少约 0.1。

正如图 1 所示，着色剂 2 含有被保持在聚合物基体 6 中的颗粒 P_1 、 P_2 、... P_{x-1} 和 P_x 的阵列 4。颗粒以层 L_1 、 L_2 、... L_{x-1} 和 L_x 的形式排列，这些层彼此堆叠在另一层之上，从而颗粒 P_1 - P_x 的表面彼此接触。每个颗粒的表面与至少一个其它颗粒接触。颗粒 P_1 - P_x 可以由有机聚合物组成，如聚氨酯，聚碳酸酯，聚苯乙烯，丙烯酸类聚合物，醇酸聚合物，聚酯，

硅氧烷聚合物, 聚硫化物, 含环氧聚合物或得自于含环氧聚合物的聚合物, 并且优选是交联的。或者, 颗粒 P_1-P_x 可以由无机聚合物组成, 如金属氧化物 (例如, 氧化铝, 二氧化硅或二氧化钛) 或半导体 (例如, 硒化镉)。

借助诸如超滤、渗析或离子交换的方式, 将诸如未反应单体、小聚合物、水、引发剂、表面活性剂、未结合盐和砂砾 (附聚的颗粒) 等的不期望物质除去, 产生带电颗粒 P_1-P_x 的单分散液, 将带电颗粒 P_1-P_x 从分散液中纯化。超滤是用于纯化带电颗粒 P_1-P_x 的优选技术。据发现, 经过超滤步骤后, 带电颗粒 P_1-P_x 变得有序, 形成阵列 4。当去除多余的原料、副产物、溶剂等等时, 颗粒 P_1-P_x 由于它们近似的 (相互排斥性) 电荷, 自然而然地使自己对齐排列, 形成阵列 4。当在含有其它物质 (例如, 盐或副产物) 的分散液中时, 带电颗粒的相互排斥力被减轻。然而, 当将分散液纯化至基本上仅含带电颗粒 P_1-P_x 时, 颗粒 P_1-P_x 容易彼此排斥并且形成有序的阵列。

聚合物基体 6 优选是可固化的聚合物组合物, 如具有高丙烯酸酯含量的可 UV 固化组合物。适宜用于基体 6 的聚合物包括聚氨酯, 丙烯酸类聚合物, 醇酸聚合物, 聚酯, 含硅氧烷的聚合物, 聚硫化物, 含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物。聚合物基体 6 可以含有基本上一种聚合物物料或者可以是含有多种适宜聚合物物料的混合物。表 1 列举了用于颗粒 P_1-P_x 各颗粒和聚合物基体 6 的具有代表性的材料以及它们的折光指数。

表 1

| 聚合物组合物 | 折光指数 | 聚合物组合物 | 折光指数 |
|-------------------------------|--------|---------------------------|--------|
| 聚(六氟氧化丙烯) | 1.301 | 藻酸, 钠盐 | 1.3343 |
| 羟丙基纤维素 | 1.337 | 聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯) | 1.338 |
| 聚(丙烯酸十五氟辛酯) | 1.339 | 聚(丙烯酸四氟-3-(七氟丙氧基)丙酯) | 1.346 |
| 聚(丙烯酸四氟-3-(五氟乙氧基)丙酯) | 1.348 | 聚(四氟乙烯) | 1.35 |
| 聚(丙烯酸十一氟己酯) | 1.356 | 聚(丙烯酸九氟戊酯) | 1.36 |
| 聚(丙烯酸四氟-3-(三氟甲氧基)丙酯) | 1.36 | 聚(丙酸五氟乙烯酯) | 1.364 |
| 聚(丙烯酸七氟丁酯) | 1.367 | 聚(乙酸三氟乙烯酯) | 1.375 |
| 聚(丙烯酸八氟戊酯) | 1.38 | 聚(甲基 3, 3, 3-三氟丙基硅氧烷) | 1.383 |
| 聚(丙烯酸五氟丙酯) | 1.385 | 聚(丙烯酸 2-(七氟丁氧基)乙酯) | 1.39 |
| 聚(氟三氟乙烯) | 1.39 | 聚(丙烯酸 2, 2, 3, 4, 4-六氟丁酯) | 1.392 |
| 聚(甲基氢硅氧烷) | 1.397 | 聚(甲基丙烯酸), 钠盐 | 1.401 |
| 聚(二甲基硅氧烷) | 1.4035 | 聚(丙烯酸三氟乙酯) | 1.407 |
| 聚(丙烯酸 2-(1, 1, 2, 2-四氟乙氧基)乙酯) | 1.412 | 聚(甲基丙烯酸三氟异丙酯) | 1.4177 |
| 聚(甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟-1-甲基乙酯) | 1.4185 | 聚(丙烯酸 2-三氟乙氧基乙酯) | 1.419 |
| 聚(偏 1, 1-二氟乙烯) | 1.42 | 聚(甲基丙烯酸三氟乙酯) | 1.437 |
| 聚(甲基十八烷基硅氧烷) | 1.443 | 聚(甲基己基硅氧烷) | 1.443 |
| 聚(甲基辛基硅氧烷) | 1.445 | 聚(甲基丙烯酸异丁酯) | 1.447 |
| 聚(乙烯基异丁基醚) | 1.4507 | 聚(甲基十六烷基硅氧烷) | 1.451 |
| 聚(氧化乙烯) | 1.4539 | 聚(乙烯基乙基醚) | 1.454 |
| 聚(甲基十四烷基硅氧烷) | 1.455 | 聚(乙二醇一甲基醚) | 1.4555 |
| 聚(乙烯基正丁基醚) | 1.4563 | 聚(氧化丙烯) | 1.457 |
| 聚(3-丁氧基氧化丙烯) | 1.458 | 聚(3-己氧基氧化丙烯) | 1.459 |

| | | | |
|--------------------|--------|------------------------------|--------|
| 聚(乙二醇) | 1.459 | 聚(乙烯基正戊基醚) | 1.459 |
| 聚(乙烯基正己基醚) | 1.4591 | 聚(4-氟-2-三氟甲基苯乙烯) | 1.46 |
| 聚(乙烯基辛基醚) | 1.4613 | 聚(丙烯酸乙烯基正辛酯) | 1.4613 |
| 聚(乙烯基 2-乙基己基醚) | 1.4626 | 聚(乙烯基正癸基醚) | 1.4628 |
| 聚(2-甲氧基丙烯酸乙酯) | 1.463 | 聚(丙烯酰氧基丙基甲基硅氧烷) | 1.463 |
| 聚(4-甲基-1-戊烯) | 1.463 | 聚(3-甲氧基氧化丙烯) | 1.463 |
| 聚(甲基丙烯酸叔丁酯) | 1.4638 | 聚(乙烯基正十二烷基醚) | 1.464 |
| 聚(3-乙氧基丙烯酸丙酯) | 1.465 | 聚(丙酸乙烯酯) | 1.4664 |
| 聚(乙酸乙烯酯) | 1.4665 | 聚(丙酸乙烯酯) | 1.4665 |
| 聚(乙烯基甲基醚) | 1.467 | 聚(丙烯酸乙酯) | 1.4685 |
| 聚(乙烯基甲基醚)(全同立构的) | 1.47 | 聚(丙烯酸 3-甲氧基丙酯) | 1.471 |
| 聚(1-十八烯) | 1.471 | 聚(丙烯酸 2-乙氧基乙酯) | 1.471 |
| 聚(丙烯酸异丙酯) | 1.4728 | 聚(1-癸烯) | 1.473 |
| 聚(丙烯)(无规立构的) | 1.4735 | 聚(甲基丙烯酸月桂酯) | 1.474 |
| 聚(乙烯基仲-丁基醚)(全同立构的) | 1.474 | 聚(丙烯酸正丁酯) | 1.474 |
| 聚(甲基丙烯酸十二烷基酯) | 1.474 | 聚(琥珀酸亚乙酯) | 1.4744 |
| 聚(甲基丙烯酸十四烷基酯) | 1.4746 | 聚(甲基丙烯酸十六烷基酯) | 1.475 |
| 乙酸丁酸纤维素 | 1.475 | 乙酸纤维素 | 1.475 |
| 聚(甲酸乙烯酯) | 1.4757 | 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物-40%乙酸 乙烯酯 | 1.476 |
| 聚(甲基丙烯酸 2-氟乙酯) | 1.4768 | 聚(辛基甲基硅烷) | 1.478 |
| 乙基纤维素 | 1.479 | 聚(丙烯酸甲酯) | 1.4793 |
| 聚(二氧基丙基硅氧烷) | 1.48 | 聚(甲醛) | 1.48 |
| 聚(甲基丙烯酸仲-丁酯) | 1.48 | 聚(二甲基硅氧烷-共- α -甲基苯乙烯) | 1.48 |
| 聚(甲基丙烯酸正己酯) | 1.4813 | 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物-33%乙酸 乙烯酯 | 1.482 |

| | | | |
|--------------------------|--------|---------------------------|--------|
| 聚(甲基丙烯酸正丁酯) | 1.483 | 聚(乙叉二甲基丙烯酸酯) | 1.4831 |
| 聚(甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯) | 1.4833 | 聚(甲基丙烯酸正丙酯) | 1.484 |
| 聚(马来酸亚乙酯) | 1.484 | 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物-28%乙酸 乙烯酯 | 1.4845 |
| 聚(甲基丙烯酸乙酯) | 1.485 | 聚(乙烯醇缩丁醛) | 1.485 |
| 聚(乙烯醇缩丁醛)-11%羟基 | 1.485 | 聚(甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己 酯) | 1.485 |
| 聚(甲基丙烯酸 2-硝基-2-甲基 丙酯) | 1.4868 | 聚(二甲基硅氧烷-共-二苯基硅氧 烷) | 1.488 |
| 聚(甲基丙烯酸 1,1-二乙基丙 酯) | 1.4889 | 聚(甲基丙烯酸三乙基甲酯) | 1.4889 |
| 聚(甲基丙烯酸甲酯) | 1.4893 | 聚(2-癸基-1,4-丁二烯) | 1.4899 |
| 聚丙烯, 全同立构的 | 1.49 | 聚(乙烯醇缩丁醛)-19%羟基 | 1.49 |
| 聚(巯基丙基甲基硅氧烷) | 1.49 | 聚(甲基丙烯酸乙醇酸乙酯) | 1.4903 |
| 聚(甲基丙烯酸 3-甲基环己酯) | 1.4947 | 聚(α -乙氧基丙烯酸环己酯) | 1.4969 |
| 甲基纤维素 | 1.497 | 聚(甲基丙烯酸 4-甲基环己酯) | 1.4975 |
| 聚(十亚甲基二醇二甲基丙烯酸 酯) | 1.499 | 聚(乙烯醇) | 1.5 |
| 聚(乙烯醇缩甲醛) | 1.5 | 聚(2-溴-4-三氟甲基苯乙烯) | 1.5 |
| 聚(1,2-丁二烯) | 1.5 | 聚(α -氯代丙烯酸仲丁酯) | 1.5 |
| 聚(2-庚基-1,4-丁二烯) | 1.5 | 聚(乙烯基甲基酮) | 1.5 |
| 聚(α -氯代丙烯酸乙酯) | 1.502 | 聚(乙烯醇缩甲醛) | 1.502 |
| 聚(2-异丙基-1,4-丁二烯) | 1.502 | 聚(甲基丙烯酸 2-甲基环己酯) | 1.5028 |
| 聚(甲基丙烯酸冰片酯) | 1.5059 | 聚(2-叔丁基-1,4-丁二烯) | 1.506 |
| 聚(二甲基丙烯酸乙二醇酯) | 1.5063 | 聚(甲基丙烯酸环己酯) | 1.5065 |
| 聚(环己二醇-1,4-二甲基丙烯酸 酯) | 1.5067 | 丁基橡胶(未硫化的) | 1.508 |
| Gutta percha b | 1.509 | 聚(甲基丙烯酸四氢糠酯) | 1.5096 |
| 聚(异丁烯) | 1.51 | 聚乙烯, 低密度 | 1.51 |

| | | | |
|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| 乙烯/甲基丙烯酸离子交联聚合物, 钠离子 | 1.51 | 聚乙烯 | 1.51 |
| 硝酸纤维素 | 1.51 | 聚乙烯离子交联聚合物 | 1.51 |
| 聚缩醛 | 1.51 | 聚(甲基丙烯酸 1-甲基环己酯) | 1.5111 |
| 聚(甲基丙烯酸 2-羟基乙酯) | 1.5119 | 聚(1-丁烯)(全同立构的) | 1.5125 |
| 聚(甲基丙烯酸乙酯) | 1.5129 | 聚(氯代乙酸乙酯) | 1.513 |
| 聚(正丁基甲基丙烯酸酰胺) | 1.5135 | Gutta percha a | 1.514 |
| 聚(甲基丙烯酸 2-氯乙酯) | 1.517 | 聚(α -氯代丙烯酸甲酯) | 1.517 |
| 聚(甲基丙烯酸 2-二乙基氨基乙酯) | 1.5174 | 聚(甲基丙烯酸 2-氯环己酯) | 1.5179 |
| 聚(1,4-丁二烯) | 1.518 | 聚(丙烯腈) | 1.5187 |
| 聚(异戊二烯), 顺式 | 1.5191 | 聚(甲基丙烯酸烯丙酯) | 1.5196 |
| 聚(甲基丙烯腈) | 1.52 | 聚(甲基异丙烯基酮) | 1.52 |
| 聚(丁二烯-共-丙烯腈) | 1.52 | 聚(2-乙基-2-噁唑啉) | 1.52 |
| 聚(1,4-丁二烯)(高顺式型) | 1.52 | 聚(N-2-甲氧基乙基)甲基丙烯酰胺 | 1.5246 |
| 聚(2,3-二甲基丁二烯)[甲基橡胶] | 1.525 | 聚(甲基丙烯酸 2-氯-1-(氯甲基)乙酯) | 1.527 |
| 聚(甲基丙烯酸 1,3-二氯丙酯) | 1.527 | 聚(丙烯酸) | 1.527 |
| 聚(N-乙烯基吡咯烷酮) | 1.53 | 尼龙 6[聚(己内酰胺)] | 1.53 |
| 聚(丁二烯-共-苯乙烯)(30%苯乙烯)嵌段共聚物 | 1.53 | 聚(α -氯代丙烯酸环己酯) | 1.532 |
| 聚(甲基苯基硅氧烷) | 1.533 | 聚(α -氯代丙烯酸 2-氯乙酯) | 1.533 |
| 聚(丁二烯-共-苯乙烯)(75/25) | 1.535 | 聚(甲基丙烯酸 2-氯基乙酯) | 1.537 |
| 聚(甲基丙烯酸糠酯) | 1.5381 | 聚(氯乙烯) | 1.539 |
| 聚(巯基甲基丙烯酸丁酯) | 1.539 | 聚(甲基丙烯酸 1-苯基-正戊酯) | 1.5396 |
| 聚(N-甲基甲基丙烯酰胺) | 1.5398 | 聚乙烯, 高密度 | 1.54 |
| 纤维素 | 1.54 | 聚(α -溴代丙烯酸环己酯) | 1.542 |
| 聚(α -溴代丙烯酸仲丁酯) | 1.542 | 聚(甲基丙烯酸 2-溴乙酯) | 1.5426 |

| | | | |
|---------------------------|--------|----------------------------|--------|
| 聚(二氢松香酸) | 1.544 | 聚(松香酸) | 1.546 |
| 聚(巯基甲基丙烯酸乙酯) | 1.547 | 聚(N-烯丙基甲基丙烯酰胺) | 1.5476 |
| 聚(甲基丙烯酸 1-苯基乙酯) | 1.5487 | 聚(2-乙氧基四氢呋喃) | 1.55 |
| 聚(乙氧基呋喃) | 1.55 | 聚(甲基间氯苯基乙基硅氧烷) | 1.55 |
| 聚(甲基丙烯酸对-甲氧基苄酯) | 1.552 | 聚(甲基丙烯酸异丙酯) | 1.552 |
| 聚(对-异丙基苯乙烯) | 1.554 | 聚(异戊二烯), 氯化的 | 1.554 |
| 聚(p, p'-苯二亚甲基二甲基丙烯酸酯) | 1.5559 | 聚(环己基甲基硅烷) | 1.557 |
| 聚(甲基丙烯酸 1-苯基烯丙酯) | 1.5573 | 聚(甲基丙烯酸对-环己基苯酯) | 1.5575 |
| 聚(氯丁二烯) | 1.558 | 聚(甲基丙烯酸 2-苯基乙酯) | 1.5592 |
| 聚(甲基间-氯苯基硅氧烷) | 1.56 | 聚[4,4-庚烷双(4-苯基)碳酸酯] | 1.5602 |
| 聚[甲基丙烯酸 1-(邻-氯苯基)乙酯] | 1.5624 | 苯乙烯/马来酸酐共聚物 | 1.564 |
| 聚(甲基丙烯酸 1-苯基环己酯) | 1.5645 | 尼龙 6, 10[聚(六亚甲基癸二酰二胺)] | 1.565 |
| 尼龙 6, 6 聚(六亚甲基己二酰二胺)] | 1.565 | 尼龙 6(3)T[聚(三甲基六亚甲基对苯二酰二胺)] | 1.566 |
| 聚(2,2,2'-三甲基六亚甲基对苯二酰二胺)] | 1.566 | 聚(α -溴代丙烯酸甲酯) | 1.5672 |
| 聚(甲基丙烯酸苄酯) | 1.568 | 聚[甲基丙烯酸 2-(苯基磺酰)乙酯] | 1.5682 |
| 聚(甲基丙烯酸间-甲酚酯) | 1.5683 | 苯乙烯/丙烯腈共聚物 | 1.57 |
| 聚(甲基丙烯酸邻-甲氧基苯酚酯) | 1.5705 | 聚(甲基丙烯酸苯酯) | 1.5706 |
| 聚(甲基丙烯酸邻-甲酚酯) | 1.5707 | 聚(邻苯二甲酸二烯丙酯) | 1.572 |
| 聚(甲基丙烯酸 2,3-二溴丙酯) | 1.5739 | 聚(2,6-二甲基-对-氧化亚苯基) | 1.575 |
| 聚(对苯二甲酸乙二酯) | 1.575 | 聚(苯甲酸乙烯酯) | 1.5775 |
| 聚[2,2-丙烷双[4-(2-甲基苯基)]碳酸酯] | 1.5783 | 聚[1,1-丁烷双(4-苯基)碳酸酯] | 1.5792 |

| | | | |
|-----------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| 聚(甲基丙烯酸 1,2-二苯基乙酯) | 1.5816 | 聚(甲基丙烯酸邻-氟苄酯) | 1.5823 |
| 聚(甲基丙烯酸间-硝基苄酯) | 1.5845 | 聚(氧羰基氧-1,4-亚苯基异亚丙基 1,4-亚苯基) | 1.585 |
| 聚[N-[2-苯基乙基]甲基丙烯酰胺] | 1.5857 | 聚(1,1-环己烷双[4-(2,6-二氯苯基)碳酸酯]) | 1.5858 |
| 聚碳酸酯树脂 | 1.586 | 双酚-A 聚碳酸酯 | 1.586 |
| 聚(4-甲氧基-2-甲基苯乙烯) | 1.5868 | 聚(邻-甲基苯乙烯) | 1.5874 |
| 聚苯乙烯 | 1.5894 | 聚[2,2-丙烷双[4-(2-氯苯基)]碳酸酯] | 1.59 |
| 聚[1,1-环己烷双(4-苯基)碳酸酯] | 1.59 | 聚(邻-甲氧基苯乙烯) | 1.5932 |
| 聚(甲基丙烯酸二苯基甲酯) | 1.5933 | 聚[1,1-乙烷双(4-苯基)碳酸酯] | 1.5937 |
| 聚(硫化丙烯) | 1.596 | 聚(甲基丙烯酸对-溴苄酯) | 1.5964 |
| 聚(N-苄基甲基丙烯酰胺) | 1.5965 | 聚(对-甲氧基苯乙烯) | 1.5967 |
| 聚(4-甲氧基苯乙烯) | 1.5967 | 聚[1,1-环戊烷双(4-苯基)碳酸酯] | 1.5993 |
| 聚(偏 1,1-二氯乙烯) | 1.6 | 聚(甲基丙烯酸邻-氟二苯基甲酯) | 1.604 |
| 聚[2,2-丙烷双[4-(2,6-二氯苯基)]碳酸酯] | 1.6056 | 聚(甲基丙烯酸五氯苄酯) | 1.608 |
| 聚(2-氯苯乙烯) | 1.6098 | 聚(α -甲基苯乙烯) | 1.61 |
| 聚(α -溴代丙烯酸苄酯) | 1.612 | 聚[2,2-丙烷双[4-(2,6-二溴苯基)碳酸酯]] | 1.6147 |
| 聚(对-二乙烯基苯) | 1.615 | 聚(N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺) | 1.62 |
| 聚(2,6-二氯苯乙烯) | 1.6248 | 聚(氯-对-二甲苯) | 1.629 |
| 聚(甲基丙烯酸 β -萘酯) | 1.6298 | 聚(甲基丙烯酸 α -萘基甲酯) | 1.63 |
| 聚(苯基甲基硅烷) | 1.63 | 聚(砷)[聚[4,4'-异亚丙基二苯氧基二(4-亚苯基)砷]] | 1.633 |
| 聚砷树脂 | 1.633 | 聚(2-乙烯基噻吩) | 1.6376 |

| | | | |
|----------------------|--------|-----------------------|--------|
| 聚(2,6-二苯基-1,4-氧化亚苯基) | 1.64 | 聚(甲基丙烯酸 α -萘酯) | 1.641 |
| 聚(对-亚苯基醚-砜) | 1.65 | 聚[二苯基甲烷双(4-苯基)碳酸酯] | 1.6539 |
| 聚(乙烯基苯基硫) | 1.6568 | 聚(硫化苯乙烯) | 1.6568 |
| 丁基苯酚甲醛树脂 | 1.66 | 聚(对-二甲苯) | 1.669 |
| 聚(2-乙烯基萘) | 1.6818 | 聚(N-乙烯基吡唑) | 1.683 |
| 萘-甲醛橡胶 | 1.696 | 苯酚-甲醛树脂 | 1.7 |
| 聚(甲基丙烯酸五溴苯酯) | 1.71 | | |

着色剂 2 是非胶凝状的并且基本上是固体。“非胶凝状”意指着色剂 2 中不含流化物质，如水。着色剂基本上只含颗粒 P_1-P_x 和聚合物基体 6，及一些残余的溶剂(例如，约 1 vol. % 或更少)并且，由此，基本上是固体。着色剂 2 中颗粒 P_1-P_x 与聚合物基体 6 的体积比为约 25:75-约 80:20，优选约 72:28-约 76:24。换句话说，颗粒占着色剂的 25~80 体积%，优选 72~76 体积%。应当理解的是，本文中所有陈述的数值范围包括这些范围的端点值和介于所述范围端点中间的所有数值。

如图 1 所示按周期性阵列排列的颗粒 P_1-P_x 按照布拉格定律衍射光线。参看图 2，光 I 的入射线在第一颗粒 P_1 的第一层 L_1 被部分地反射。一部分入射光线 I 被反射成第一反射线 R_1 ，其与颗粒 P_1 第一层 L_1 的平面呈 θ 角。入射光线 I 的其余部分透射过颗粒 P_1 的第一层，成为光线 T。光线 T 被阵列 4 的第二层 L_2 部分地反射，形成第二反射线 R_2 ，其也与颗粒 P_2 第二层 L_2 的平面呈 θ 角。反射线 R_2 与反射线 R_1 同相。图 2 中所显示的反射线 R_1 和 R_2 是发源于颗粒 P 的接近中央位置。这并不意味着限制，因为反射被认为是从层 L_1-L_x 上发生的，并且可以在颗粒 P 内的任何地方反射。反射线 R_1 和 R_2 的波长满足以下等式：

$$m\lambda = 2nds \sin\theta \quad \text{等式 1}$$

其中 m 是整数 ($m = 1, 2, 3, \dots$)， n 是着色剂 2 的有效折光指数并且 d 是颗粒层(例如 L_1 和 L_2)之间的距离。存在于着色剂 2 中的有效折

光指数(n)差不多近似计算为颗粒 P_1-P_x 折光指数(称作 $RI_{\text{颗粒}}$)和聚合物基体 6 折光指数(称作 $RI_{\text{聚合物}}$)的体积平均, 按照以下等式测定:

$$n = (\text{vol. \% 颗粒}/100) \times RI_{\text{颗粒}} + (\text{vol. \% 聚合物}/100) \times RI_{\text{聚合物}} \quad \text{等式 2}$$

例如, 聚苯乙烯颗粒具有的折光指数为约 1.6。聚甲基丙烯酸甲酯具有的折光指数为约 1.49。对一种具有聚苯乙烯颗粒 P_1-P_x 和聚甲基丙烯酸甲酯基体 6 相等体积量的着色剂而言, 着色剂的有效折光指数(n)为 1.545。

图 2 显示了从颗粒 P_1-P_x 的两层 L_1-L_x 上光线的反射。干扰效应, 即反射光的强度, 会随阵列 4 中层 L_1-L_x 数量的增加而增加。需要至少两层 L_1-L_2 才能诱导入射光的布拉格效应, 优选至少约五层, 并且更优选需要颗粒 P_1-P_x 的约五、六、七、八、九或十层 L_1-L_x , 来达到合意的反射光强度。颗粒 P_1-P_x 的层 L_1-L_x 越少, 反射的光线越少, 由此降低反射光的强度并且有扩宽反射光波长的趋势。这些效果, 与较少的(二, 三或四)层 L_1-L_x 有关, 可以通过增加 $RI_{\text{颗粒}}$ 和 $RI_{\text{聚合物}}$ 之间的差来补偿。在某些需要较高强度反射光的应用中, 可以使用超过约十层 L_1-L_x 。

颗粒 P_1-P_x 的平均颗粒粒度为约 0.01-约 1 微米, 优选约 0.06-约 0.5 微米。层 L_1-L_x 之间的距离 d 实质上是由颗粒 P_1-P_x 的粒度控制的。如果层 L 内的颗粒粒度变化或者如果层 L_1-L_x 之间的颗粒粒度变化, 则阵列 4 中整个层 L_1-L_x 之间的距离 d 将改变。如上所述, 在布拉格条件下反射的光的波长 λ 是层 L_1-L_x 之间距离 d 的函数。颗粒粒度的分布引起反射光波长的变化, 其被观察为光的带宽变宽, 显出各种颜色的共混颜色, 而不是清楚的、清晰颜色。因此, 为补充规则的阵列, 颗粒 P_1-P_x 的粒度是相似的, 并且, 优选, 彼此的粒度的差最多约 5-约 15%。

对在常规厚度的典型汽车涂层和工业涂层(例如, 用于蜂窝电话)而言, 着色剂 2 的厚度优选不大于约 20 微米, 优选小于约 10 微米, 更优选小于约 5 微米。基本上厚于约 20 微米的着色剂很难合适分散和匹配在典型的汽车或工业用涂料中。基本上厚于约 20 微米的着色剂还可能导致典型汽车或工业用涂层表面粗糙化, 引起涂层光泽性下降, 其可能

是合意的或可能不是合意。在比汽车涂层厚的其它类型的涂层中，较厚的着色剂 2 可能是可接受的或者合意的，并且在例如塑料染色、纺织物和化妆品中，也是可接受的或合意的。选择着色剂 2 中颗粒 P_1-P_x 层 L_1-L_x 的数量来实现合意的光学性能，同时使用最少层数来达到合意的色彩强度。在这些尺寸下，着色剂 2 具有允许着色剂在涂布组合物中沿其长轴彼此对齐和与涂布底物对齐的长径比。对于在汽车用涂布组合物中的着色剂 2 来说，适宜的长径比为至少约 2，更优选约 5-100，首选约 10。

反射光的波长和强度可以按照下表 2 通过改变层 L_1-L_x 之间的距离 (d) (通过调整颗粒 P_1-P_x 的粒度)、颗粒层 L_1-L_x 的数量 (X)、聚合物基体 6 和颗粒 P_1-P_x 之间折光指数的差及着色剂 2 的有效折光指数 (n) 来选择。

表 2

| 变量(具有其它变量常数) | 增加的变量 | 降低的变量 |
|----------------|--------------|--------------|
| 层之间距离 (d) | 较长 λ | 较短 λ |
| 层的数量 (x) | 较高强度 | 较低强度 |
| 颗粒和聚合物之间折光指数的差 | 较高强度 | 较低强度 |
| 着色剂的有效折光指数 (n) | 较长 λ | 较短 λ |

例如，如果需要将可见光谱中的反射光移动至蓝色(移动至较短波长)，则可以将颗粒层之间的距离 (d) 和/或有效折光指数 (n) 降低。同样，反射光的红色位移(位移至较长波长)可以通过颗粒层之间的较大距离和较大的有效折光指数来实现。按此方式，可以选择特定的反射光的颜色。不仅特定的反射光的颜色是可选择的，而且通过使用具有狭窄颗粒粒度分布的颗粒，反射光的波长可以具有相对窄的带宽并且显出清楚、清晰的颜色。

本发明不限于在衍射可见光中使用。可以将位于可见光谱之外的其它波长的电磁辐射反射成射线 R，如紫外辐射或红外辐射。可以使用基体 6 中的有序阵列 2，来反射这些辐射线，以便防止或者最大程度地减

少底物(阵列 4 位于其上)暴露于辐射下。反射线的波长 λ 可以如上所述地通过调整有效折光指数 n 和层 L_1 - L_r 之间的距离来选择。因此,尽管本文中将在基体 6 中的有序阵列 4 总体上称作着色剂,但着色剂 2 不限于在提供有色反射光的用途中使用,而且在反射其它电磁辐射中也是有用的。

着色剂 2 的角色差效应在图 3 中有所显示。多条入射光线(仅显示两条, I_a 和 I_b)射在着色剂 2 上。入射光线 I_a 和 I_b 的部分光从着色剂 2 上反射,形成反射线 R_a 和 R_b 。它们与射在着色剂 2 上的入射光线 I_a 和 I_b 所呈的角度 θ_a 和 θ_b 是不同的,因而,根据等式 1,反射线 R_a 的光波长不同于反射线 R_b 的光波长。由于从一个观察角度看到的反射线 R_a 光的颜色与从另一个角度看到的反射线 R_b 光的颜色不同,从而产生了角色差效应。

当颗粒的折光指数 ($RI_{\text{颗粒}}$) 接近于聚合物的折光指数 ($RI_{\text{聚合物}}$) 时,可以将聚合物基体组合物调节至使 $RI_{\text{聚合物}}$ 得到足够改变,以便增加 $RI_{\text{颗粒}}$ 和 $RI_{\text{聚合物}}$ 之间的差。这可以通过向基体 6 添加纳米级颗粒(粒度约 1-约 50 nm)来实现。纳米级颗粒的颗粒粒度小于可见光的波长,由此基本上不会反射或散射光线。适宜用于纳米级颗粒以增加有效 $RI_{\text{聚合物}}$ 的物料包括金属(例如,金,银,铂,铜,钛,锌,镍),金属氧化物(例如,氧化铝,氧化铈,氧化锌,二氧化钛),混合的金属氧化物,金属溴化物和半导体。适宜用于纳米级颗粒以降低有效 $RI_{\text{聚合物}}$ 的物料包括金属氧化物(例如,二氧化硅),混合的金属氧化物和金属氟化物(例如,氟化镁,氟化钙)。也可以在聚合物基体中产生纳米级气泡来降低 $RI_{\text{聚合物}}$ 。类似地,也可以通过向颗粒 P 中添加纳米级颗粒来调节 $RI_{\text{颗粒}}$ 。

本发明还包括本发明着色剂的制备方法。如图 4 所示,将上述颗粒 P 在载体中的分散液 10 涂布在底物 12 上,其中所说的底物 12 可以是柔性材料(如,聚合物膜,例如,聚对苯二甲酸亚乙酯或金属条)或刚性材料(如,玻璃或金属板)。优选,颗粒 P 的分散液 10 含有约 1-约 70 vol % 的颗粒,更优选约 30-约 65 vol. % 的颗粒。用于载体的适宜组合物是水。图 4 显示了底物 12 沿箭头 A 的方向运行并且被浸入含有分散液 10

的容器中，以便将分散液 10 涂布至底物 12 上。将分散液 10 涂敷至底物 12 上的其它方法包括喷涂、刷涂、辊涂、凹槽辊涂布 (gravure coating)、幕涂、流涂、槽式模具涂布或喷墨式涂布。在用分散液 10 涂布之前，可以对底物 12 进行处理，以便增强底物 12 被分散液 10 的润湿性。表面处理可以包括电晕，等离子体，火焰，臭氧或化学处理。表面处理还可以包括沉积具有适当表面能的薄膜涂布组合物。分散液 10 中的颗粒 P 全部带相似的电荷，从而造成颗粒 P 彼此相互排斥并且形成颗粒 P 的周期性阵列。将涂有分散液 10 层的底物 12 干燥，以便从分散液 10 中除去载体并且允许在三维中基本上彼此相邻近的颗粒 P 群集。干燥可以使用强制风来完成或者通过将底物 12 和/或分散液 10 对流式或辐射式加热。干燥步骤之后，基本上只有颗粒 P 的周期性阵列保留在底物 12 上。将堆积在底物 12 上的颗粒 P 与流体基体组合物互相渗透，如具有高丙烯酸酯含量的可 UV 固化组合物，如二甲基丙烯酸乙二醇酯。可以将此聚合物借助浸涂、喷涂、刷涂、辊涂、凹槽辊涂布、幕涂、流涂、槽式模具涂布或喷墨式涂布涂敷至堆积的颗粒上。将此基体组合物固化(如通过暴置于紫外线下)，以便固定堆积颗粒 P 的阵列。可以使用其它固化机理来将基体组合物在颗粒 P 周围固定。此底物，涂有包封在固化聚合物内的颗粒，可以以此状态作为角色差性膜使用。或者，可以将包埋在聚合物基体组合物中的颗粒从底物 12 中，以着色剂 2 的薄片的形式或者以连续膜的形式(未显示)取出。着色剂薄片 2 适宜用作涂布组合物如油漆中的颜料颗粒。

在本发明的另一个实施方案中，生产涂布组合物，其具有显示角色差性的看得见的颜色，也就是，随照射或观察角度而变化的看得见的颜色。角色差性涂布组合物含有一种或多种成膜材料(其在下面将详细讨论)和多种本发明的着色剂，以及如果需要的话，下述的其它添加剂。

包含在涂布组合物中的成膜材料和其它组分的类型和量部分取决于涂料的性质及涂敷其的方法。据发现，没有特别的措施，对将本发明的着色剂掺入典型的涂布制剂中是必要的。如果需要的话，为改进分散性，可以首先将着色剂掺入糊膏形式的聚合物赋形剂中，非必须地通过

添加与常规其它类型颜料使用的表面活性剂来辅助。

特定着色剂与成膜组分的比可以有很大的变化，只要它能够在合意的膜厚度下和在应用的固体中提供所需的颜色外观即可，并且取决于所用的特定成分、亟待涂布的表面的类型、表面所倾向的用途以及诸如所用着色剂比粒度的因素。以体积为基础计，着色剂的量通常与其它色效应颜料如涂布云母或天然珠光粉(鱼鳞)等所用的量相似。虽然没有界线限制，但在大部分应用中，当着色剂浓度小于 0.2 vol% 时，效果是不可能被看得见的，并且对于含有 50 vol% 以上这些特定效应着色剂(百分比以涂布组合物的总固体含量计)的涂料也是不正常的。

本发明的特定效应着色剂可以在各种各样的涂布组合物中使用，如油漆和指甲油。包括水基和溶剂基的液体涂布组合物、粉状涂布组合物、粉状浆液组合物和电沉积组合物。它们可以在透明涂层(即，所产生的固化膜具有透明性)中使用或者可以将它们添加至彩色涂层的其它颜料和/或染料中。就功能而言，可以含有本发明着色剂的涂层含有底漆、底层涂层和顶层涂层，以及在多涂层组合中的任何一种或多种涂层。经过对着色剂与各种类型聚合物相容性的观察，可以预料可以使用任何已知用于涂层的成膜聚合物组合物。在涂层中较常用的一些聚合物组合物种类包括聚氨酯，丙烯酸类聚合物，醇酸聚合物，聚酯，含硅氧烷的聚合物，聚硫化物，含环氧聚合物和得自于含环氧聚合物的聚合物及其组合。它们已知在清漆、热塑型或热固型组合物的涂层中提供。热固性组合物还含有交联剂，如多异氰酸酯，氨基-甲醛氨基塑料，多酸，聚酐及其组合。本文中，“成膜”是指成膜材料在至少水平表面上，当组合物中存在的任何溶剂或载体被除去或者当在常温或高温下固化时，形成自身支持的连续膜。

可以在液体或粉状浆液涂布组合物中作为稀释剂而包含的挥发性物料包括水和/或有机溶剂，如在涂料工业中常用的醇、醚和醚醇、酮、酯、脂族和脂环族烃及芳族烃。涂层用溶剂的实例包括脂族溶剂，如己烷、石脑油和矿物精油；芳族和/或烷基化芳族溶剂，如甲苯、二甲苯和 SOLVESSO 100 (Exxon Chemicals 的芳族共混物)；醇类，如乙醇，

甲醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，异丁醇和戊醇和 m-ptyol；酯类，如乙酸乙酯，乙酸正丁酯，乙酸异丁酯和异丁酸异丁酯；酮类，如丙酮，甲基乙基酮，甲基异丁基酮，二异丁基酮，甲基正戊基酮和异佛尔酮，二醇醚和二醇醚酯，如乙二醇一丁基醚，二甘醇一丁基醚，乙二醇一己基醚，丙二醇一甲基醚，丙二醇一丙基醚，乙二醇一丁基醚乙酸酯，丙二醇一甲基醚乙酸酯和二丙二醇一甲基醚乙酸酯。

涂布组合物还可以含有一种或多种添加剂，如 UV 吸收剂和稳定剂，流变控制剂，表面活性剂，催化剂，构膜添加剂，填料，平光剂，形变剂，微凝胶，pH 控制添加剂和其它颜料。与本发明的着色剂一起，在某些情形下还含有常规的颜料和染料是有用的。包括云母、氧化铁、碳黑、二氧化钛、铝薄片，青铜薄片，涂布云母、镍薄片，锡薄片，银薄片，铜薄片，及其组合。也可以含有其它有机着色剂（即，染料或有机颜料）。如果需要使涂布组合物的聚合物组分和溶剂组分的比重相匹配，则组合物的着色剂内含物基本上不具有任何元素金属组分，并且优选，基本上也不具有任何金属氧化物组分。

涂布漆面，特别是用于汽车，通常是通过多层不同的涂层来提供的。汽车涂层一般来说可以包括电沉积的底漆、底漆表面涂层、彩色底层涂层和透明顶层涂层。出于外观或性能的目的，可以使用附加的涂层。本发明的着色剂可以掺入其它透明涂层中，该透明涂层可以涂敷至不含着色剂但按常规加颜料的底层涂层上（即，所谓的“彩色-加-透明”复合漆面）。在此实例中，底层涂层和透明漆中任一种或二者可以是如本领域已知的水基漆。

在另一个可供选择的实施方案中，含有色效应着色剂的涂层可以是底层涂层，在其上涂敷不含着色剂的透明涂层。底层涂层的组分和透明涂层的组分可以是如上所述的任何组分。

在另一个可供选择的实施方案中，含有着色剂的涂层可以是透明涂层，将其涂敷至也含有着色剂的底层涂层上。底层涂层的组分和透明涂层的组分可以是如上所述的任何组分。

在另一个可供选择的实施方案中，含有色效应着色剂的涂层可以是

透明涂层，将其涂敷至不含着色剂的底层涂层上，并且在其上涂敷另一层不含着色剂的透明涂层。底层涂层的组分和两层透明涂层的组分可以是如上所述的任何组分。

可以将液体或粉状浆液涂料，通过任何适宜的本领域技术人员公知的涂布方法，涂敷至亟待被涂布的表面，例如通过浸涂、直接辊涂，反向辊涂，幕涂，喷涂，刷涂，凹槽辊涂布，流涂，槽式模具涂布，喷墨式涂布，电沉积，及其组合。粉状涂料通常可以通过静电沉积来涂敷。

本发明还包括着色剂(或辐射衍射材料)2 在除成膜组分外的其它类型载体中的用途。着色剂 2 的其它非限定性用途包括作为分散在化妆品中的组分或者作为浸渍在塑料中的颜料。

以下的实施例中将举例说明本发明着色剂的制备和应用。以下的实施例仅仅是对本发明的举例说明，并且不旨在限定。除非另有说明，所有份数均以重量计。

实施例

实施例 1: 有机聚合物基体

通过以下过程制备可紫外辐射固化的有机组合物。将二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷/2-羟基-2-甲基苯基乙基酮(40 g)，存在于116 g 乙醇中的 50/50 共混物(得自 Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI)和 250 g 乙氧基化(4)四丙烯酸季戊四醇酯(得自 Sartomer Company, Inc., Exton, PA)，搅拌添加至 750 g 二丙烯酸新戊二醇酯(得自 Sartomer Company, Inc., Exton, PA)中。

实施例 2: 有机颗粒

通过以下过程制备聚苯乙烯-二乙烯基苯颗粒在水中的分散液。将 1g 碳酸氢钠(得自 Aldrich Chemical Company, Inc.)与 853 g 去离子水混合，并且添加至反应釜(6947-21型，得自 Corning, Inc., Corning NY)，该反应釜装配有热电偶、挡板、搅拌器、回流冷凝器、加热罩和氮气入口。将混合物用氮气吹扫 40 分钟，同样搅拌并且覆盖氮气。将

存在于 90 g 去离子水中的 Aerosol MA80-1 (8.2g) (得自 Cytec Industries, Inc.) 添加至混合物中, 同时搅拌, 并且使用电加热罩将混合物加热至 50℃。将苯乙烯单体 (360 g) (得自于 Aldrich Chemical Company, Inc.) 搅拌加入。将 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸, 钠盐 (17.2 g, 40%于水中) (得自于 Aldrich Chemical Company, Inc.) 和 5 g 去离子水搅拌添加至混合物中。将混合物加热至 60℃。将过硫酸钠 (得自于 Aldrich Chemical Company, Inc.) (4.5 g, 于 30 g 去离子水中) 搅拌添加至混合物。将混合物的温度保持 40 分钟。将二乙烯基苯 (得自 Aldrich Chemical Company, Inc.) (14 g) 搅拌添加至混合物中, 并且将混合物的温度保持在大约 60℃ 下 6 小时。允许所得的聚合物分散液冷却至室温, 并且通过 325 目不锈钢筛过滤。该过程重复三次。将四份所得的分散液添加在一起并且使用 150mm 直径的系列三板型超滤器 50,000 NMWL PAN/PVC 共聚物膜 (得自 Millipore Corporation, Bedford, MA.) 超滤, 并且使用流速大约 250ml/秒的隔膜泵进行泵抽。待除去 500g 超滤液之后, 向分散液添加去离子水 (500 g)。此交换过程重复 9 次。然后, 除去附加的超滤液, 直至混合物的固体含量为 40wt%。

实施例 3: 无机颗粒

通过以下过程制备大约 150 nm 直径二氧化硅颗粒在水中的分散液。将氢氧化铵 (12 g, 28%氨水) (得自 Aldrich Chemical Company, Inc.)、40 g 去离子水和 320 g 试剂级乙醇 (得自 Aldrich Chemical Company, Inc.) 添加至 16 流体盎司玻璃罐中并且将混合物摇动 30 秒。将原硅酸四乙酯 (80 g, 98% 纯度) 和 320 g 试剂级乙醇 (均得自 Aldrich Chemical Company, Inc.) 添加至第二个 16 流体盎司玻璃罐中并且将混合物摇动 30 秒。将这两份混合物倾入 32 流体盎司玻璃罐中并且摇动混合物 60 秒, 然后在室温下保持 3 小时。将所得的分散液按 100ml 等分吸移至 25 mm 平宽、20 微米壁厚、12,000-14,000 分子量截留的再生纤维素渗析管 (得自 Fisher Scientific, Pittsburgh, PA) 中并且用去离子水渗析大约 500 小时。平均每 30 小时更换去离子水。

实施例 4

将 700 g 实施例 2 制备的物料,通过槽式模具涂布器(得自 Frontier Technologies, Towanda, PA),涂敷至聚对苯二甲酸亚乙酯底物上并且在 150°F 下干燥 1 分钟,形成厚度大约为 2.5 微米的多孔干膜。将 100 g 实施例 1 制备的物料,通过槽式模具涂布器(得自 Frontier Industrial Technologies),涂敷至聚对苯二甲酸亚乙酯底物上的多孔干膜的空隙空间,在 120 °F 下干燥 1 分钟,然后使用 100W 汞灯,紫外辐射固化。然后将硬化的膜从聚对苯二甲酸亚乙酯底物上取下。

实施例 5 : 带无机颗粒的着色剂

重复实施例 4,不同之处是使用实施例 3 制备的物料代替得自实施例 2 的物料。

实施例 6: 含有带有有机颗粒着色剂的涂布组合物

| 组分 | Wt. % |
|-----------|--------|
| DCU2042 | 62.02 |
| DT870 | 13.60 |
| 实施例 4 的物料 | 6.77 |
| DCX61 | 17.61 |
| 总计 | 100.00 |

按以下方式,将实施例 4 制备的物料掺入涂料中。将实施例 4 的膜与干冰屑一起放入瓷研钵中。借助于瓷研棒,将膜手动研磨 15 分钟,研磨成细粉状。将粉末在设定在 120°F 的烘箱中干燥。干燥 1 小时,并且冷却 15 分钟后,将粉末添加至含有成膜粘合剂第一组分 DCU2042 (透明涂层组分,可获得自 PPG Industries, Pittsburgh, PA)和稀释剂 DT870(退粘剂,可获得自 PPG Industries)的容器中。给此容器封盖并且手摇 1 分钟。摇动后,将容器打开盖,并且加入粘合剂的第二组分

DCX61(交联组分,可获得自 PPG Industries)。将容器重新封盖并且手摇 1 分钟。油漆组分的相对量如上。

所得的油漆组合物随时可以用于喷涂应用。制备用于评价的面板(APR24711,可获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, MI), 通过用非常细的 Scotch-Brite 垫(磨擦垫,可获得自 3M Corp., Minneapolis, MN)磨擦-打磨。将经过磨擦的面板用手擦拭并且用 DX330(洗涤剂,可获得自 PPG Industries)清洁。将密封的面板干燥并且固化 1 小时后,给面板涂布用 D871 稀释 100%的黑色底层涂料 D9700(底层涂料和退粘剂包装,可获得自 PPG Industries)。待将底层涂层干燥 1/2 小时后,给面板喷涂油漆。

将涂布油漆的面板干燥并且固化 24 小时。用非常细的 Scotch-Brite 垫擦拭将面板磨擦-打磨,并且用 DX330 清洁,并且再涂一层保护型透明涂料 DCU2042/DCX61。

待保护型透明涂层干燥并且固化 24 小时后,检查涂布面板的面部和角度颜色。该涂布面板平行或者 0 度角观察时提供铜-红色。同样的涂布面板在 45 度或更大角观察时提供绿色。

实施例 7: 含有带无机颗粒着色剂的涂布组合物

按照实施例 6 的过程,不同之处是使用实施例 5 的物料代替实施例 4 的物料。

待保护型透明涂层干燥并且固化 24 小时后,检查涂布面板的面部和角度颜色。该涂布面板平行或者 0 度角观察时提供绿色。同样的涂布面板在 45 度或更大角观察时提供蓝色。

本领域技术人员容易领会,在不背离前面描述所公开的概念的前提下可以做出很多改进。这种改进认为是包含在以下权利要求的范围内的,除非权利要求通过它们的语言清楚表明了相反情况。因此,本文详细描述的具体实施方案仅是举例说明性的并且不限制本发明的范围,本发明的范围是由所附权利要求书的全部宽范围及其任何所有的等效范围来给出的。

DCX61(交联组分,可获得自 PPG Industries)。将容器重新封盖并且手摇 1 分钟。油漆组分的相对量如上。

所得的油漆组合物随时可以用于喷涂应用。制备用于评价的面板(APR24711,可获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, MI),通过用非常细的 Scotch-Brite 垫(磨擦垫,可获得自 3M Corp., Minneapolis, MN)磨擦-打磨。将经过磨擦的面板用手擦拭并且用 DX330(洗涤剂,可获得自 PPG Industries)清洁。将密封的面板干燥并且固化 1 小时后,给面板涂布用 D871 稀释 100%的黑色底层涂料 D9700(底层涂料和退粘剂包装,可获得自 PPG Industries)。待将底层涂层干燥 1/2 小时后,给面板喷涂油漆。

将涂布油漆的面板干燥并且固化 24 小时。用非常细的 Scotch-Brite 垫擦拭将面板磨擦-打磨,并且用 DX330 清洁,并且再涂保护层透明涂料 DCU2042/DCX61。

待保护层透明涂层干燥并且固化 24 小时后,检查涂布面板的面部和角度颜色。该涂布面板平行或者 0 度角观察时提供铜-红色。同样的涂布面板在 45 度或更大角观察时提供绿色。

实施例 7: 含有带无机颗粒着色剂的涂布组合物

按照实施例 6 的过程,不同之处是使用实施例 5 的物料代替实施例 4 的物料。

待保护层透明涂层干燥并且固化 24 小时后,检查涂布面板的面部和角度颜色。该涂布面板平行或者 0 度角观察时提供绿色。同样的涂布面板在 45 度或更大角观察时提供蓝色。

本领域技术人员容易领会,在不背离前面描述所公开的概念的前提下可以做出很多改进。这种改进认为是包含在以下权利要求的范围内的,除非权利要求通过它们的语言清楚表明了相反情况。因此,本文详细描述的具体实施方案仅是举例说明性的并且不限制本发明的范围,本发明的范围是由所附权利要求书的全部宽范围及其任何所有的等效范围来给出的。

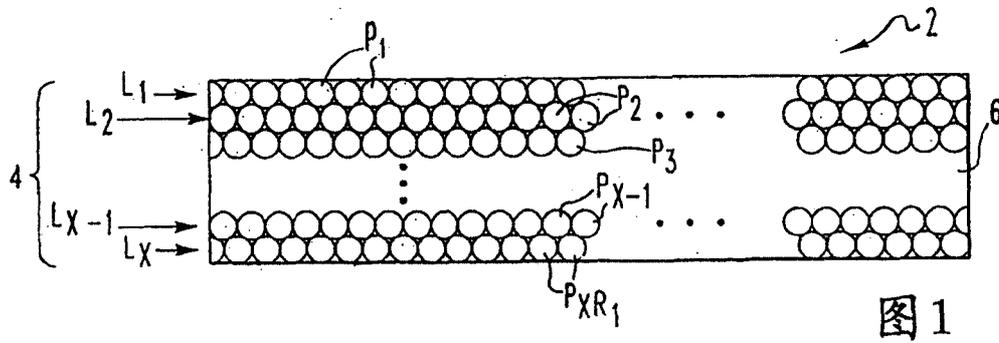


图 1

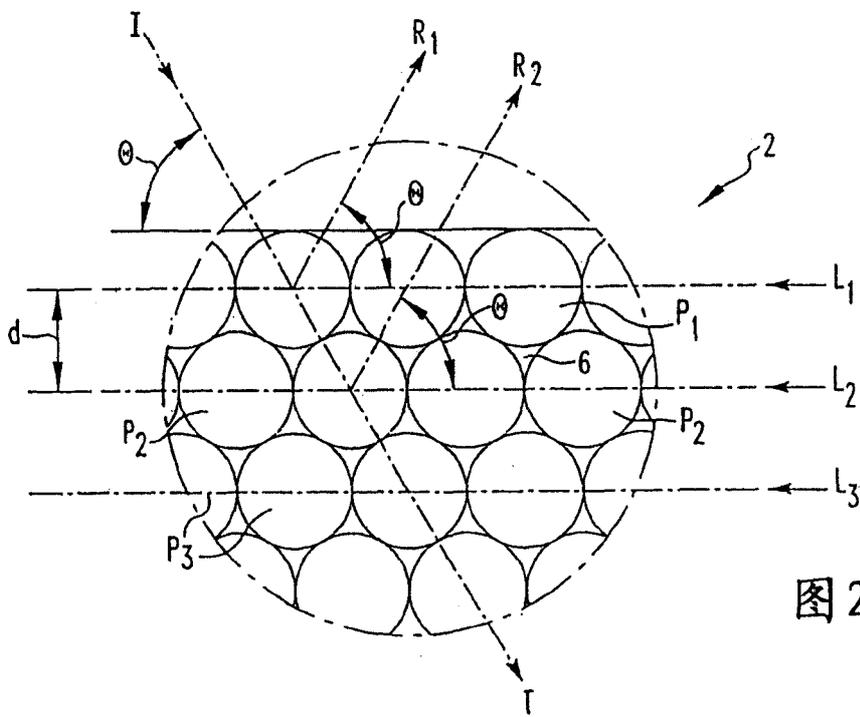


图 2

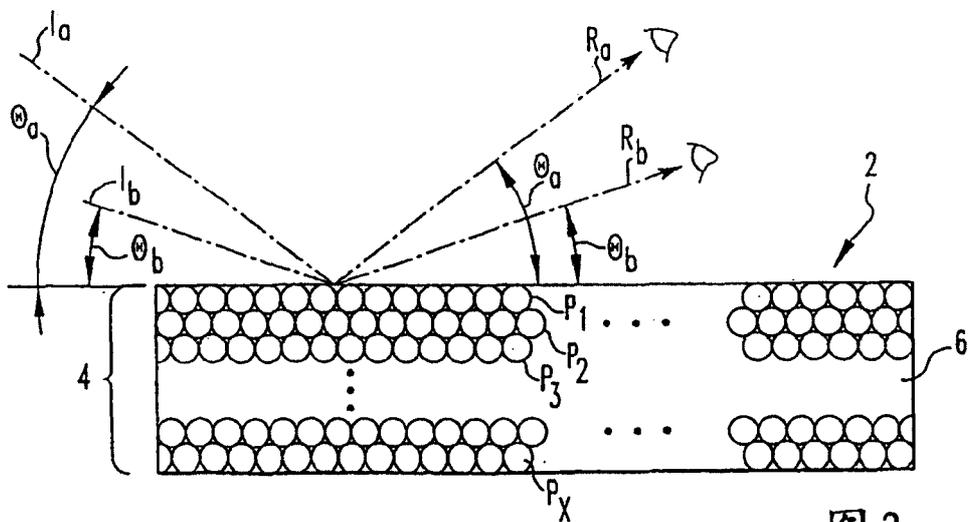


图 3

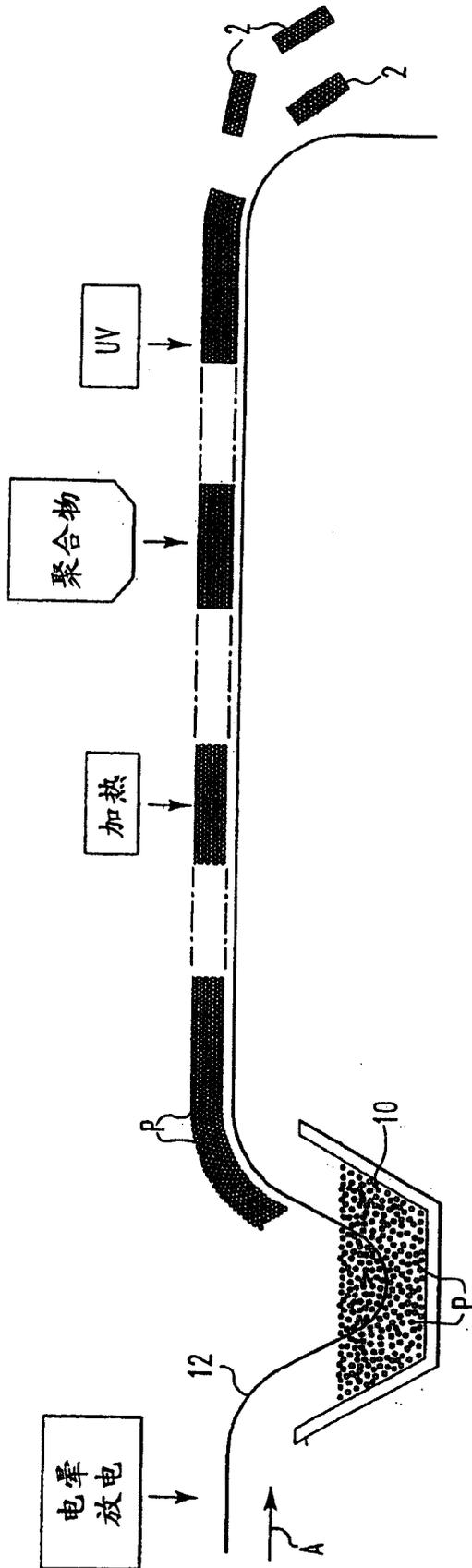


图4