



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101501533 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 15

(21) 申请号 200680055471. 6

(22) 申请日 2006. 07. 28

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 01. 23

(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2006/064823 2006. 07. 28

(87) PCT申请的公布数据
W02008/011919 DE 2008. 01. 31

(73) 专利权人 依福德成像瑞士有限公司
地址 瑞士马尔利

(72) 发明人 罗伯特·贝尔 吉尔贝特·古格勒
马尔克·波沙尔 斯特凡·许特尔

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.
G02B 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1022587 A1, 2000. 07. 26, 说明书第 [0028]-[0034], [0036]-[0039], [0052]-[0053], [0056]-[0057], [0097]-[0105], [0153]-[0160] 段及附图 1-3.

CN 1580823 A, 2005. 02. 16, 说明书第 5 页第 4 段、第 10 页第 4、5 段.

CN 87100711 A, 1988. 08. 31, 全文.

审查员 薛瑾瑾

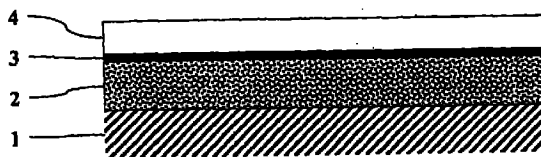
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于光学用途的挠性材料

(57) 摘要

本发明公开了一种用于在 λ_1 至 λ_2 的波长范围内的光学用途的挠性材料, λ_1 小于 λ_2 。所述挠性材料由挠性载体和至少一个多层体组成, 所述多层体包括多孔或纳米多孔层以及非多孔聚合物层, 所述多孔或纳米多孔层具有低折射率并含有无机纳米粒子和至少一种粘合剂, 所述非多孔聚合物层具有高折射率并与所述多孔或纳米多孔层直接接触。所公开的挠性材料的特征在于界面层的最大厚度等于波长 λ_2 的 0.2 倍, 所述界面层中折射率从一个值变化到另一个值, 并且所述界面层位于所述多孔或纳米多孔层和与其直接接触的所述非多孔聚合物层之间。所述多孔或纳米多孔层与所述非多孔聚合物层的折射率差至少为 0.20, λ_1 和 λ_2 的典型值为 200nm 和 2500nm。



1. 用于在 λ_1 至 λ_2 的波长范围内的光学用途的挠性材料, λ_1 小于 λ_2 , 所述挠性材料由挠性载体和至少一个多层体组成, 所述多层体包括纳米多孔层以及非多孔聚合物层, 所述纳米多孔层具有低折射率并含有无机纳米粒子和至少一种粘合剂, 所述非多孔聚合物层具有高折射率并与所述纳米多孔层直接接触, 其特征在于具有低折射率的所述纳米多孔层与所述挠性载体直接接触, 并且所述无机纳米粒子选自: 沉淀二氧化硅或热解二氧化硅、氧化铝、氧化铝 / 氢氧化铝、 β 沸石、ZSM-5 沸石、丝光沸石、LTA(Linde A 型) 沸石、八面沸石和 LTL(Linde L 型) 沸石或这些化合物的混合物,

其中具有高折射率的所述非多孔聚合物层由选自以下的聚合物组成: 改性的聚乙烯醇、聚氨酯、(甲基)丙烯酸酯化的聚丁二烯、(甲基)丙烯酰胺的共聚物和聚丙烯腈、或这些化合物的混合物,

或所述非多孔聚合物层由玻璃化转变温度在 30°C 和 170°C 之间的水分散性热塑性聚合物组成, 并且其中通过在压力下的热处理形成所述非多孔聚合物层; 和

其中在含有无机纳米粒子的所述纳米多孔层中, 相对于该层中含有的纳米粒子的量, 粘合剂的量为 0.5 重量% 至 60 重量%。

2. 根据权利要求 1 的材料, 其特征在于 λ_1 为 200nm 以上并且 λ_2 为 2500nm 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一项的材料, 其特征在于在 λ_1 至 λ_2 的波长范围内, 所述纳米多孔层与所述非多孔聚合物层的折射率差至少为 0.20。

4. 根据权利要求 1 的材料, 其特征在于所述材料在所述载体上具有第一个多层体。

5. 根据权利要求 4 的材料, 其特征在于在所述第一个多层体上面存在第二个多层体。

6. 根据权利要求 5 的材料, 其特征在于在所述第二个多层体中的层的顺序与所述第一个多层体中的顺序相同。

7. 根据权利要求 5 的材料, 其特征在于在所述第二个多层体中的层的顺序与所述第一个多层体中的顺序相反。

8. 根据权利要求 1 的材料, 其特征在于所述纳米多孔层的干厚度为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $60\ \mu\text{m}$, 并且所述非多孔聚合物层的干厚度为 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $2.5\ \mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 1 的材料, 其特征在于所述无机纳米粒子具有在 5nm 和 200nm 之间的平均粒子直径。

10. 根据权利要求 1 的材料, 其特征在于所述纳米多孔层中的所述粘合剂选自: 改性的聚乙烯醇和未改性的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或这些化合物的混合物。

11. 根据权利要求 1 的材料, 其特征在于所述水分散性热塑性聚合物选自下列物质的粒子、胶乳或蜡: 聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺类、聚酯类、聚氨酯类、丙烯腈类、聚甲基丙烯酸酯类、聚丙烯酸酯类、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、乙烯和丙烯酸的共聚物、以及石蜡。

12. 制备根据权利要求 1 所述的材料的方法, 其特征在于在两个独立的涂覆步骤中, 将含有无机纳米粒子的所述纳米多孔层和所述非多孔聚合物层涂覆到所述挠性载体上。

13. 根据权利要求 12 的制备所述材料的方法, 其特征在于通过阶流式涂覆或幕涂方法对所述挠性载体进行涂覆。

用于光学用途的挠性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及用于光学用途的挠性材料,所述挠性材料由挠性载体以及在所述载体上直接接触的至少两个薄层组成。这两层的折射率至少相差 0.20。这些层中的一层为多孔或纳米多孔的,并且含有无机纳米粒子,另一层为非多孔聚合物层。

背景技术

[0002] 电介质薄层为薄的、通常透明的层,其由不同的化合物组成,并且典型具有在微米或纳米范围内的层厚度。电介质薄层被用在光学用途中以改变表面和界面的光学性能。在这样的界面处,入射光被部分反射,以及被部分透射并折射。可以通过对材料和层厚度的适当选择而有效地影响衍射行为和反射行为。感兴趣的层的厚度处于 λ_1 至 λ_2 的波长范围内,所述波长范围对于特定的用途是感兴趣的波长范围。

[0003] 具有 $\lambda/4$ 的厚度的所谓 $\lambda/4$ 层优选用在抗反射涂层和高反射电介质反射镜中。在层厚度为 $\lambda/4$ 的倍数的情况下,所期望的效果仍然存在,但是随着层厚度的增加而逐渐减小。

[0004] 例如,通过利用一系列具有高衍射率和低衍射率的层制备仅在特定波长处为透明的干涉滤光器是可行的。此类干涉滤光器广泛用作光谱学中的电介质滤光器。

[0005] 通过利用在特定波长处选择性地以及几乎完全地反射光的此类多层材料,还可以制备布拉格反射器。可以获得大于 99% 的反射率。如 N. Tessler, G. J. Denton 和 R. H. Friend 在“来自共轭聚合物微腔的激光作用 (Lasing from conjugated-polymer microcavities)”, Nature 382, 695-697 (1996) 中所述,可以将此类布拉格反射器用于聚合物激光器的构造。

[0006] 此类干涉效应还可以被用于例如,调制在具有优异的光稳定性的有色墨镜的生产中采用的“物理色”。物理色还可以被用作钞票上或产品标签中的光学安全要素 (element)。

[0007] 利用具有高折射率和低折射率的层的适当的组合,可以制备具有如下性能的波导器件:某些光波长在这些器件中被导向至指定区域中,并且可以在界限分明的区域内取出。在这些波导器件中,具有高衍射率的层(芯)被具有较低衍射率的层(覆盖层)所包围。光在芯内通过全内反射传播。芯的层厚度决定何种模式的光波可以被传播。

[0008] 其中仅传播基本波模的波导被称作单模态或单模波导。如例如 X. Peng, L. Liu, J. Wu, Y. Li, Z. Hou, L. Xu, W. Wang, F. Li 和 M. Ye 在“在固态染料波导中的宽波段放大自发发射波长调谐 (Wide-range amplifiedspontaneous emission wavelength tuning in a solid-state dye waveguide)”, Optics Letters 25, 314-316 (2000) 中所述,芯的层厚度取决于在特定用途中所使用的材料的衍射率和感兴趣的光波长范围 λ_1 至 λ_2 。用在玻璃纤维中的材料的芯的层厚度典型为 2 至 6 个光波长。在层的折射率差超过 0.20 的情况下,单模波导的芯的层厚度小于一个波长。随着芯的层厚度的增加,越来越多的高阶波模被传播。这样的器件被称作多模波导。与多模波导相比,单模波导具有许多优点,并且因此在某些用途中被优选。因此,如果可以实现具有高的折射率差的薄的波导层,将是非常令人感兴趣

趣的。此类波导的令人感兴趣的用途为,例如在用于信号传播的集成光学芯片中,或在用于通过与光的相互作用进行分析的传感器芯片中。

[0009] 在许多提到的用途中,两个相邻层的折射率具有大的差别是一个大的优点。折射率必须从一层到下一层突然地变化。例如,如在例如专利申请 2004/0' 096' 574 中所述,在相同的反射水平上,通过增加所使用的层的折射率差,可以显著降低在电介质反射镜中的 $\lambda/4$ 层的必需数量。

[0010] 如在以下文献中指出,无机材料的折射率从 1.45(硅酸盐玻璃)变化到 3.40(磷化铟):N. Kambe, S. Kumar, S. Chirovolu, B. Chaloner-Gill, Y. D. Blum, D. B. MacQueen 和 G. W. Faris, 在“纳米结构的合成,功能性和用途 (Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures)”, Materials Research Society Symposium Proceedings 676, Y8. 22. 1-Y8. 22. 6 页 (2002), ISBN 1-55899-612-5 中,“纳米聚合物复合材料的折射率设计 (Refractive Index Engineering of Nano-Polymer Composites)”。可以在相当窄的限度内,通过掺杂改变特定的无机材料的折射率。专利申请 EP 1' 116' 966 描述了如何通过掺杂 B_2O_3 轻微地降低纯的硅酸盐玻璃的折射率,或如何通过掺杂 P_2O_5 轻微地增加纯的硅酸盐玻璃的折射率。

[0011] 通常可用的有机聚合物具有 1.34 和 1.66 之间的折射率。至今所知的具有 1.76 的最高折射率的聚合物在专利申请 US 2004/0' 158' 021 中被描述。

[0012] 表 1 中列出了可用的或经表征的有机聚合物在 550nm 处的折射率 n。

[0013]

材料	n
聚四氟乙烯	1.34
全氟烷氧基共聚物	1.35
聚偏 1,1-二氟乙烯	1.42
乙酸纤维素 / 丁酸纤维素	1.47
聚甲基丙烯酸甲酯	1.49
聚乙烯醇	1.50
环烯	1.53
苯并环丁烯	1.57
聚碳酸酯	1.59
聚砒	1.63
聚酯	1.65
聚酰亚胺	1.66
聚酰亚胺 (US2004/0' 158' 021)	1.76

[0014] 表 1

[0015] 可以通过有机聚合物和无机物的适当组合,获得高于 1.76 的折射率。例如, Y. Wang, T. Flaim, S. Fowler, D. Holmes 和 C. planje 在“杂化高折射率聚合物涂层 (Hybrid high refractive index polymer coatings)”, Proceedings of SPIE 5724, 42-49 (2005) 中描述了含有二氧化钛和有机聚合物的杂化材料的制备,所述杂化材料在 400nm 波长处具有 1.94 的折射率。

[0016] 可以通过使用在层的孔隙中含有大量空气或其它气体的多孔或纳米多孔结构,覆盖在 1.05 和 1.40 之间的折射率范围。例如,美国专利 6'204'202 描述了折射率在 1.10 和 1.40 之间的多孔 SiO₂ 层的制备。这些层是在溶胶-凝胶过程中,并通过使用可热分解的聚合物而获得的。这种含有聚合物的层需要在至少 400℃ 的温度被加热 10 至 60 分钟,以使聚合物分解,并获得具有所需性能的纯 SiO₂ 层。例如 A. Köhler, J. S. Wilson 和 R. H. Friend 在“有机材料的荧光和磷光 (Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials)”, Advanced Materials 14, 701 (2002) 中所述,气凝胶也可被用于此类多孔层的制备。

[0017] 通过非多孔无机化合物在不同层中的适当组合,可以获得不同层的大的折射率差,其高达 2.00 的数值。

[0018] 例如,通过真空溅射或在溶胶-凝胶湿法中制备这样的层。

[0019] 例如,专利申请 US 2004/0'096'574 描述了由 Al₂O₃ 和 GaP 组成,并具有 1.87 的折射率差的电介质反射镜的层的组合。

[0020] 在某些情况下,可以通过非多孔无机层和非多孔有机层的适当组合进一步增加折射率差。然而,可允许的层组合的数目受到化合物的有限相容性和可行的涂覆技术的限制。

[0021] 还可以通过非多孔有机层和多孔或纳米多孔无机层的组合获得大的折射率差。R. L. Oliveri, A. Sciuto, S. Libertino, G. D' Arrigo 和 C. Arnone 在以下文献中描述了这样的实例:“利用标准硅加工技术的聚合物光波导的制备和表征 (Fabrication and Characterization of Polymeric Optical Waveguides Using Standard Silicon Processing Technology)”, Proceedings of WFOPC 2005, 关于纤维和光学无源部件的第四届 IEEE/LEOS 专题讨论会, 265-270 页 (2005)。此处,在硅芯片上制备具有低折射率的多孔 SiO₂ 层,并在具有高折射率的层中使用聚甲基丙烯酸甲酯。

[0022] 上面提到的所有这些无机层是脆性的,并仅具有非常有限的机械挠性。此类材料仅可以被用在需要很大的折射率差,以及机械稳定性并不重要的情况下。

[0023] 前面提到的用在光学用途中的多孔层也不具有所需的机械性能,此外,有时在生产中必须进行不适宜的步骤(高温处理、超临界干燥等)。因此它们不适合用于在挠性载体上的廉价、大规模的生产。

[0024] 对于某些用途,所制备的层的高机械挠性是必需的。挠性层可以通过涂覆适当的有机聚合物的溶液或适当的聚合物的熔体而获得。专利申请 JP2005-055'543 描述了用于光学用途的聚合物多层体的制备方法。然而,在这种情况下,可实现的层组合的数目也被化合物的有限相容性(粘附性、不同溶剂中的溶解性等)以及精确的多层涂覆的问题所限制。因而,可实现的折射率差远低于 0.42 的理论值,该值可以由具有最低折射率的聚合物(折射率为 1.34 的聚四氟乙烯)和具有最高折射率的聚合物(折射率为 1.76 的聚酰亚胺)的组合计算。例如,在专利申请 JP 2005-055'543 中所实现的最高折射率差为 0.20。

[0025] 含有无机纳米粒子和少量粘合剂的多孔或纳米多孔墨水接受层被用在用于喷墨印刷的快速干燥记录片材中。这种层具有高机械挠性。

[0026] 还已知的是在挠性载体上具有含无机纳米粒子的挠性层,以及在这层之上的聚合物层的喷墨印刷用记录片材。例如,在专利申请 EP 1' 188' 572 和 EP 1' 591' 265 中描述了结合非多孔聚合物层的此类记录片材,其中聚合物层的厚度通常为 $3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。层厚度不能低于 $3\mu\text{m}$, 因为那样保证不了所需的聚合物膜的吸墨性能。

[0027] 例如,在专利申请 EP 0' 761' 459 中描述了具有多孔聚合物层的记录片材。在这种情况下,在印刷后将记录片材加热,以密封多孔聚合物层,并以此方式保护位于其下的图像。

[0028] 在专利 US 6' 025' 068 中,在记录片材的印刷后通过涂覆聚合物溶液而涂覆出聚合物膜,或借助于粘附促进剂将聚合物膜层压到经印刷的记录片材上。

[0029] 适用于光学用途的聚合物层需要具有在所用光的约四分之一至一个波长的范围内的厚度。

[0030] 在多孔或纳米多孔层与聚合物层之间始终存在的界面层的质量,以及聚合物层的均一性对于光学用途不够好。在用于喷墨印刷的记录片材中,由于不适宜的颜色效果,过于敏锐 (sharp) 的界面层是不利的。

[0031] 专利申请 EP 1' 492' 389 中描述了一种光学增强材料,其中将薄而透明的增强层和在此层上面的发光层涂覆到载体上,所述增强层含有纳米晶体、纳米多孔氧化铝或氧化铝 / 氢氧化铝以及任选的粘合剂,所述发光层优选由三 (8- 羟基喹啉) 铝组成。通过溅射将发光化合物沉积,并且所得发光层仅在小于 200nm 的厚度具有充分的机械挠性。

附图说明

[0032] 图 1 示意性地显示根据本发明的用于光学用途的材料的最简单组件。在挠性载体 (1) 上有多层体,其包括含有无机纳米粒子的多孔或纳米多孔层 (2),和在这层上的非多孔聚合物层 (4)。(3) 表示在多孔或纳米多孔层 (2) 和非多孔聚合物层 (4) 之间的界面层。

[0033] 图 2 示意性地显示根据本发明的用于光学用途的另一种材料。在这种材料中,将两个图 1 的多层体系相反地组合。(1) 还是挠性载体,(2) 和 (2') 分别是含有任选不同的无机纳米粒子的多孔或纳米多孔层,(4) 和 (4') 是任选不同的非多孔聚合物层,并且 (3) 和 (3') 表示在多孔或纳米多孔层 (2) 和 (2') 与非多孔聚合物层 (4) 和 (4') 之间的界面层。

发明内容

[0034] 本发明的一个目的是提供用于光学用途的挠性材料,其由挠性载体和在所述载体上直接接触的至少两层组成,该至少两层具有大的折射率差。这些材料具有高机械挠性,并且可以有成本效益的方式大量生产。令人惊讶地,我们发现,通过含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层与具有高折射率的非多孔聚合物层的适当组合,可以实现该目的。

[0035] 所述两层在感兴趣的 λ_1 至 λ_2 的波长范围内的折射率差至少为 0.20。优选在感兴趣的 λ_1 至 λ_2 的波长范围内的更高值,优选在 0.20 和 0.76 之间。此外,始终假设 λ_1 小

于 λ_2 。

[0036] 在所述两层之间始终存在界面层,其中折射率从一个值变化到另一个值。此界面层的厚度对光学用途极为重要,并且极大地影响被反射的光的百分比。光的波长是决定性的。在感兴趣的波长范围 λ_1 至 λ_2 内界面层的厚度不大于光波长的 $1/5$ 的情况下,界面层是光学敏锐的。

[0037] 用于光学用途的材料在 $200\text{nm}(\lambda_1)$ 至 $2500\text{nm}(\lambda_2)$ 的波长范围内使用。

[0038] 对于例如所有需要应当被人眼看到的光学效果的用途,波长为 400nm 至 700nm 的光的光谱的可见部分是令人感兴趣的。例如,这可以是用于装饰目的、用于在安全特征中的颜色效果或用于基于试验片的颜色变化的简单光学传感器的物理色的产生。用于根据本发明的材料的感兴趣的波长范围 λ_1 至 λ_2 包括从 400nm 至 700nm 的整个可见光谱范围。在此范围内,光学敏锐的界面层必须具有不大于 140nm 的厚度。优选不大于 70nm 的界面层厚度。

[0039] 在将紫外线辐射用于例如仅在 UV 光下可见的安全特征的用途中,用于根据本发明的材料的感兴趣的波长范围 λ_1 至 λ_2 为 200nm 至 400nm 。用于此用途的光学敏锐的界面层必须具有不大于 80nm 的厚度。优选不大于 40nm 的界面层厚度。

[0040] 在将红外线辐射用于例如仅能被红外线传感器或红外线检测器看到的安全特征的用途中,用于根据本发明的材料的感兴趣的波长范围 λ_1 至 λ_2 为 700nm 至 2500nm 。用于此用途的光学敏锐的界面层必须具有不大于 500nm 的厚度。优选不大于 250nm 的界面层厚度。

[0041] 包含具有低折射率的多孔或纳米多孔层和直接接触的具有高折射率的非多孔层的多层体是根据本发明的材料的最小基本单元。根据本发明的材料包含至少一个这样的多层体或多个这样的多层体,其中不同层的折射率差、层的顺序、层的取向、层的组成和它们的厚度取决于应用领域。

[0042] 根据本发明的材料的多孔或纳米多孔层具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $60.0\mu\text{m}$, 优选 $1.0\mu\text{m}$ 至 $40.0\mu\text{m}$, 更优选 $2.0\mu\text{m}$ 至 $20.0\mu\text{m}$ 的干厚度,所述多孔或纳米多孔层具有低折射率并含有无机纳米粒子。

[0043] 根据本发明的材料的具有高折射率的非多孔聚合物层具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$, 优选 $0.2\mu\text{m}$ 至 $2.0\mu\text{m}$, 更优选 $0.3\mu\text{m}$ 至 $0.8\mu\text{m}$ 的干厚度。

[0044] 根据本发明的材料可在多层体之间(如果存在多于一个的多层体)、在载体和多层体之间、或在多层体之上任选地包括具有其它功能的一个或多个附加层(例如发光层、导电层、反射层、保护层、机械稳定层或剥离层)。

[0045] 在本发明的一个优选实施方案中,如图 1 中所示,根据本发明的材料由挠性载体,以及至少一个多孔或纳米多孔层和其上的非多孔聚合物层组成,所述多孔或纳米多孔层含有无机纳米粒子并具有低折射率,所述非多孔聚合物层具有高折射率。此实施方案对于以下用途是令人感兴趣的,其中应当将在具有高折射率的聚合物层中传播的光从挠性载体去耦,而与光已经被耦合到具有高折射率的非多孔聚合物层中或已经在该层中产生无关。T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano 和 M. Yokoyama 在“利用薄的二氧化硅气凝胶层将有机发光器件中的耦合输出效率加倍 (Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using a Thin Silica Aerogel Layer)”, Advanced

Materials 13,1149-1152(2001) 中描述了此类用途的一个实例,其中研究了在有机发光二极管中光的耦合输出效率。

[0046] 在本发明的另一个优选实施方案中,如图 2 中所示,根据本发明的材料具有第二个多层体,其包括含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层,和具有高折射率的非多孔聚合物层,该第二个多层体以倒置的顺序在第一个多层体之上,所述第一个多层体包括含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层,和具有高折射率的非多孔聚合物层。对于应当以特殊方式控制环境对具有高折射率的聚合物层的光学性能的影响的用途,此实施方案是令人感兴趣的。在这样的用途中,具有高折射率的非多孔聚合物层起到光波导的作用,并且含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层在波导的覆盖层的两侧屏蔽波导。在两个非多孔层(4)和(4')的折射率相同的情况下,不存在附加的光学界面层。以这种方式,例如,可以产生每一个由芯层和两个覆盖层组成的数个独立的波导,或选择性地影响这些波导之间的通信。波导的覆盖层允许例如将根据本发明的挠性材料胶合或转移到另一载体上,而不影响具有高折射率的非多孔聚合物层的性能。

[0047] 由于含有无机纳米粒子并具有低折射率的层是多孔或纳米多孔的,因此直径小于平均孔直径的化合物可以渗入多孔或纳米多孔层的孔中,并且选择性地影响例如波导的行为。这一原理在传感器技术和光通信工程中的波导的应用领域中是众所周知的。例如,在以下参考文献中对其进行了描述:W. Bludau,“Lichtwellenleiter in Sensorik und optischer Nachrichtentechnik”一书,第 191-198 页和 215-227 页, Springer Editions 1998, ISBN 3-540-63848-2; 或 P. J. Skrdla, S. B. Mendes, N. R. Armstrong 和 S. S. Saavedra,“用于水性介质中的异丙醇的平面集成光波导传感器 (Planar Integrated Optical Waveguide Sensor for Isopropyl Alcohol in Aqueous Media)”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 24, 167-173 (2002)。

[0048] 具有低折射率的多孔或纳米多孔层含有无机纳米粒子,并且任选地含有少量粘合剂和其它成分。在干燥后,它们具有确定的可测量的孔体积。可以通过使用 BET 方法测定孔体积。S. Brunauer, P. H. Emmet 和 I. Teller 在“多分子层中的气体吸附 (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers)”, Journal of the American Chemical Society 60, 309-319 (1938) 中描述了用于测定孔体积的 BET 方法。

[0049] 在一种更简单的方法中,将孔充满合适的已知密度的溶剂,并且通过层的重量的增加测定孔体积。以这种方法对根据本发明的多孔或纳米多孔层测定的孔体积为 0.1 mL/g 至 2.5 mL/g,其中基准为含有无机纳米粒子的多孔或纳米多孔层的单位重量。

[0050] 以这种方法对根据本发明的材料测定的优选孔体积为 0.2 mL/g 至 2.5 mL/g,特别优选 0.4 mL/g 至 2.5 mL/g 的孔体积。

[0051] 含有无机纳米粒子的多孔或纳米多孔层的折射率受孔隙率的影响。孔隙率的增加降低折射率。理论上,可以获得在 1.00(空气)和所使用的无机纳米粒子的折射率之间的所有折射率值,例如,当使用 SiO_2 作为无机纳米粒子时,该值为 1.45。可以以这种方式调节实际使用的从 1.05 至 1.40 的所有有关的折射率值。可以通过计算纳米粒子网络的折射率的值与充气孔的值的体积平均总和而近似地计算折射率的有效值。

[0052] 例如,主要由折射率为 1.45 的 SiO_2 纳米粒子和折射率为 1.00 的空气组成,孔隙率为 0.80 的多孔或纳米多孔层具有 1.09 的有效折射率。

[0053] 在涂覆含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层的涂覆溶液后,在干燥过程中缓慢形成这些纳米粒子的三维网络。这个网络的空隙被所使用的溶剂或相应的分散剂以及其它任选使用的成分填充。随后在干燥步骤中,所使用的溶剂或相应的分散剂被除去。如果使用足够少量的成分,例如粘合剂,则其余的成分不能够完全填充纳米粒子之间的空隙。因此,在纳米粒子网络内产生了充气孔。这种由两相,即固相和气相组成的三维网络具有亚微米尺寸的结构。通过仔细控制这些结构的尺寸,可以影响根据本发明的层的散射效应,从而影响其透明度。例如,对于在透明聚合物载体上的层,这些效应可以通过在 550nm 的波长处的光透射进行表征。

[0054] 在本发明的一个优选实施方案中,对 550nm 波长的光,多孔或纳米多孔层具有从 60%至 99%的透明度值。在本发明的一个更优选实施方案中,对 550nm 波长的光,纳米多孔层具有从 80%至 95%的透明度值。在本发明的最优选实施方案中,对 550nm 波长的光,纳米多孔层具有从 85%至 95%的透明度值。

[0055] 根据本发明的材料解决在背景技术中所描述的用于光学用途的多孔或纳米多孔层的脆性和刚性的问题。所期望的机械性能是通过向含有无机纳米粒子的多孔或纳米多孔层中添加合适的粘合剂而获得的。

[0056] 天然的、沉淀的或热解的金属氧化物、金属氧化物/氢氧化物和天然的或合成的沸石可以被用于制备具有低折射率的多孔或纳米多孔层的无机纳米粒子。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 和 SnO_2 或铟和锡的混合氧化物可以被用作金属氧化物。还可以使用所有这些化合物的混合物。例如,AlOOH 可以被用作金属氧化物/氢氧化物。

[0057] 优选的无机纳米粒子在 550nm 的波长处具有低于 1.80 的折射率。特别优选的无机纳米粒子为沉淀的或热解的氧化铝、氧化铝/氢氧化铝和 β 沸石、ZSM-5 沸石、丝光沸石、LTA(Linde A 型)沸石、八面沸石和 LTL(LindeL 型)沸石。

[0058] 前面提到的沸石的正式结构名称列在例如 C. **Bärlocher**, W. M. Meier 和 D. H. Olson 的著作,“沸石结构类型的图集 (Atlas of Zeolite Framework Types)”,第五版,Elsevier(2001),ISBN 0-444-50701-9 中。

[0059] 无机纳米粒子(初级粒子)的尺寸可以通过图像显示方法,如高分辨率透射电子显微术或扫描电子显微术测定。

[0060] 无机纳米粒子(初级粒子)的平均粒子直径优选为 5nm 至 200nm。特别优选 10nm 至 60nm 的尺寸范围。无机纳米粒子优选具有窄粒度分布,其中至少 90%的初级粒子具有小于前面所提到的平均直径的两倍的直径,并且其中实际上没有初级粒子具有大于前面提到的平均粒子直径的三倍的直径。

[0061] 无机纳米粒子也可以以团聚体(二级粒子)的形式存在,其中固体具有可测量的 BET 孔体积。

[0062] 可以使用两种不同类型的特别优选的二氧化硅,第一种在湿法中通过沉淀制备(沉淀二氧化硅),而第二种在气相反应中制备(热解二氧化硅)。

[0063] 沉淀二氧化硅可以在例如湿法中通过硅酸钠与酸的复分解而制备,或通过以二氧化硅溶胶的形式通过离子交换树脂层,通过此二氧化硅溶胶的加热和熟化而制备,或通过二氧化硅溶胶的凝胶化而制备。

[0064] 热解二氧化硅通常通过火焰裂解制备,例如通过在氢和氧的存在下使四氯化硅燃

烧而制备。此类热解二氧化硅的一个实例是可从德国 DEGUSSA AG, Frankfurt/Main 得到的 Aerosil® 200 (SiO₂ 在 2.0 的 pH 值具有其等电点)。根据其数据表, 此物质具有约 200m²/g 的 BET 比表面积和约 12nm 的初级粒子尺寸。另一实例是可从美国 Cabot Corporation, Billerica 得到的 Cab-O-Sil® M-5。根据其数据表, 此物质具有约 200m²/g 的 BET 比表面积和约 12nm 的初级粒子尺寸。团聚体具有在 0.2 μm 和 0.3 μm 之间的长度。

[0065] 在本发明中, 优选平均尺寸为至多 20nm 的初级粒子并且 BET 比表面积为至少 150m²/g 的热解二氧化硅。

[0066] 优选的 β 沸石可从德国 NanoScape AG, Munich 以平均尺寸为 30nm 的纳米粒子形式得到。从相同的来源也可以得到其它纳米晶体沸石 (初级粒子的平均尺寸标注在括号内) ZSM-5 (70nm-100nm)、丝光沸石 (500nm)、LTA (90nm)、八面沸石 (80nm) 和 LTL (50nm)。

[0067] 例如, 氧化铝 / 氢氧化铝可以被用作金属氧化物 / 氢氧化物。特别优选的是假勃姆石。

[0068] 优选在溶胶-凝胶方法中, 在完全没有酸的情况下制备氧化铝 / 氢氧化铝, 这在例如专利 DE 3' 823' 895 中有描述。

[0069] 一种优选的氧化铝是 γ-氧化铝。

[0070] 在本发明的一个特别优选实施方案中, 氧化铝和氧化铝 / 氢氧化铝在它们的晶格中含有稀土金属系元素。例如, 在专利申请 EP 0' 875' 394 中描述了它们的制备。这样的氧化铝或氧化铝 / 氢氧化铝含有元素周期系统中一种或多种具有原子序数 57 至 71 的稀土金属系元素, 优选其相对于 Al₂O₃ 的量为 0.4 至 2.5 摩尔百分比。一种优选的稀土金属系元素为镧。

[0071] 可以对无机纳米粒子的表面进行改性, 以使可能存在的初级粒子的团聚体分裂成更小的单元, 并使它们稳定。被分散的粒子的尺寸对含有这些纳米粒子的多孔或纳米多孔层的透明度具有显著的影响。表面改性还可以改善纳米粒子表面与所使用的粘合剂或分散剂的相容性。这样的改性可以导致不带电荷的、带正电荷的或带负电荷的表面。

[0072] 如在例如专利申请 DE 10' 020' 346 中所述, 用于将二氧化硅表面改性以获得带正电荷的表面的优选方法是用聚羟基氯化铝处理。在专利申请 WO 00/20' 221 中, 描述了用水合氯化铝将热解二氧化硅进行表面改性。

[0073] 如在例如专利申请 EP 0' 663' 620 中所述, 另一种优选的二氧化硅表面改性方法是用氨基有机硅烷进行处理。

[0074] 在专利申请 EP 1' 655' 348 中, 描述了一种特别优选的二氧化硅表面改性方法, 其中将二氧化硅的表面用至少一种氨基有机硅烷与三价铝化合物的反应产物处理。

[0075] 对于使用至少一种氨基有机硅烷与三价铝化合物的反应产物的表面改性, 优选的三价铝化合物为氯化铝、硝酸铝、醋酸铝、甲酸铝和水合氯化铝。

[0076] 相对于二氧化硅的量, 三价铝化合物的量典型地在 0.1 重量% 和 20 重量% 之间。优选在 0.5 重量% 和 10 重量% 之间的值。

[0077] 对于使用至少一种氨基有机硅烷与三价铝化合物的反应产物的表面改性, 特别优选的氨基有机硅烷是 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-二亚乙基三胺、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基-丙基三乙氧基硅烷、(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-二亚乙基三胺和它们的

混合物。

[0078] 相对于二氧化硅的量,氨基有机硅烷或氨基有机硅烷的混合物的总量典型地为 0.1 重量%至 10 重量%。优选 0.5 重量%至 20 重量%的值。

[0079] 优选以这样的方式选择三价铝化合物(如水合氯化铝)与氨基有机硅烷之间的重量比,使得当将两种化合物混合时获得所需的 pH 值。优选从 0.1 至 2.0 的摩尔比。考虑到铝原子的数目和氨基有机硅烷的氨基的数目,特别优选从 0.5 至 1.5 的摩尔比。

[0080] 对于使用三价铝化合物(如水合氯化铝)与至少一种氨基有机硅烷的反应产物的表面改性,特别优选初级粒子尺寸不大于 20nm 的热解二氧化硅。

[0081] 对于使用三价铝化合物(如水合氯化铝)与至少一种氨基有机硅烷的反应产物的表面改性,特别优选热解二氧化硅。

[0082] 在高剪切速率下的分散使反应产物在二氧化硅表面上产生均等的分布。此外,分散体的流变特性也被改善。

[0083] 含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层含有其量为 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 至 $60.0\text{g}/\text{m}^2$, 优选 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 至 $40.0\text{g}/\text{m}^2$, 最优选 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 至 $20.0\text{g}/\text{m}^2$ 的无机纳米粒子。

[0084] 在多孔或纳米多孔层中粘合剂的量应足够低,以获得所需的孔隙率,但也要足够高,以获得与挠性载体粘合良好的机械稳定、非脆性涂层。相对于无机纳米粒子的量,可以使用至多 60 重量%的量。相对于具有低折射率的多孔或纳米多孔层中的无机纳米粒子的量,优选 0.5 重量%至 40.0 重量%的量。相对于具有低折射率的多孔或纳米多孔层中的无机纳米粒子的量,特别优选 10.0 重量%至 30.0 重量%的量。

[0085] 用于含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层的适宜粘合剂通常为水溶性亲水聚合物。

[0086] 可以使用合成聚合物、天然聚合物或改性天然聚合物,如全部或部分水解的聚乙烯醇、或醋酸乙烯酯与其它单体的共聚物;改性的聚乙烯醇类;聚环氧乙烷类;(甲基)丙烯酸酰胺的均聚物或共聚物;聚乙烯基吡咯烷酮类;聚乙烯醇缩醛类;聚氨酯类以及淀粉、纤维素或改性纤维素,如羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和明胶。也可以将所有这些聚合物作为混合物使用。

[0087] 还可以将如下聚合物作为导电粘合剂使用:聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚(3,4-亚乙基)二氧噻吩、聚(3,4-亚乙基)二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐)的混合物、聚芴、聚亚苯基和处于双链改性形式的聚亚苯基亚乙烯基,以及不同的导电聚合物和非导电聚合物的嵌段共聚物。优选聚(3,4-亚乙基)二氧噻吩。

[0088] 用于含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层的特别优选的合成粘合剂是改性或非改性的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或它们的混合物。

[0089] 可以使上面提到的具有可以与交联剂反应的基团的聚合物交联或硬化,以形成基本上不溶于水的层。这样的交联键可以是共价的或离子的。所述层的交联或硬化允许对层的物理性能进行改变,例如它们的液体吸收能力、它们暴露在液体、蒸气或温度变化下的尺寸稳定性、或它们对层损害和脆性的抵抗力。

[0090] 根据待交联的水溶性聚合物的种类选择交联剂或硬化剂。

[0091] 有机交联剂和硬化剂包括例如,醛类(如甲醛、乙二醛或戊二醛)、N-羟甲基化合物(如二羟甲基脲或羟甲基二甲基乙内酰脲)、二氧六环类(如 2,3-二羟基二氧六环)、反

应性乙烯基化合物（如 1,3,5- 三丙烯酰基六氢化均三嗪或二（乙烯基磺酰基）乙基醚）、反应性卤素化合物（如 2,4- 二氯 -6- 羟基 - 均三嗪）；环氧化物类；氮丙啶类；氨基甲酰基吡啶鎓化合物、或两种或更多种的前述交联剂的混合物。

[0092] 无机交联剂或硬化剂包括例如，铬明矾、铝明矾、硼酸、锆化合物或二茂钛类。

[0093] 所述层还可以含有在紫外光、电子束、X- 射线或热的影响下使层交联的反应性物质。

[0094] 这些聚合物可以与不溶于水的天然或合成高分子量化合物，特别是与丙烯酸酯胶乳或与苯乙烯丙烯酸酯胶乳共混。

[0095] 在本发明的另一个实施方案中，具有低折射率的纳米多孔层还可以含有吸收在 200nm 至 2500nm 的感兴趣的波长范围内的光的化合物。在本发明的一个优选实施方案中，这些化合物是吸收在 200nm 至 700nm 波长范围内的光的有机化合物。

[0096] 在本发明的另一个实施方案中，具有低折射率的纳米多孔层还可以含有发光有机分子、发光有机染料、发光有机聚合物、发光无机纳米粒子以及在它们的内部含有发光化合物的有机或无机纳米粒子，它们发射在 200nm 至 2500nm 的感兴趣的波长范围内的光。

[0097] 具有高折射率的非多孔聚合物层由合成的、天然的或改性的天然聚合物组成，所述聚合物是例如，全部或部分水解的聚乙烯醇或醋酸乙烯酯与其它单体的共聚物；改性的聚乙烯醇类；（甲基）丙烯酸酯化的聚丁二烯；（甲基）丙烯酰胺的均聚物或共聚物；聚乙烯基吡咯烷酮类；聚乙烯醇缩醛类；聚氨酯类以及淀粉或改性淀粉、纤维素或改性纤维素，如羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和明胶或它们的混合物。

[0098] 优选的合成聚合物是改性的聚乙烯醇；聚氨酯、（甲基）丙烯酸酯化的聚丁二烯、（甲基）丙烯酰胺的共聚物和聚丙烯腈、或它们的混合物。

[0099] 还可以将如下导电聚合物作为导电粘合剂使用：聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚（3,4- 亚乙基）二氧噻吩、聚（3,4- 亚乙基）二氧噻吩 - 聚（苯乙烯磺酸盐）的混合物、聚芴、聚亚苯基和处于双链改性形式的聚亚苯基亚乙烯基，以及不同的导电聚合物的嵌段共聚物，以及导电聚合物和非导电聚合物的嵌段共聚物。优选聚（3,4- 亚乙基）二氧噻吩。

[0100] 还可以使用聚电解质，如聚苯乙烯磺酸的盐、聚乙烯基磺酸的盐、聚 4- 乙烯基苄基铵阳离子的盐、聚烯丙胺的盐、聚乙烯亚胺的盐、聚（二甲基二烯丙基）阳离子的盐、聚烯丙胺盐酸盐、壳聚糖、聚丙烯酸及它们的盐、葡聚糖硫酸盐、藻酸盐、聚（1-[4-(3- 羧基 -4- 羟苯基偶氮) 苯亚磺酰氨基]-1,2- 乙烷) 的盐、聚（二甲基二烯丙基铵）阳离子的盐、嵌段共聚物以及它们的混合物。

[0101] 如上面对具有低折射率的层的描述一样，该层也可以交联或硬化。

[0102] 在本发明的另一个实施方案中，具有高折射率的非多孔聚合物层也可以由水分散性热塑性聚合物组成。在这种情况下，如果需要，在涂覆所述层后，在附加的步骤中通过压力下的热处理形成聚合物膜。这种附加的在压力下的热处理不是必需的，例如，在干燥处理过程中该层达到或超过热塑性聚合物的玻璃化转变温度一定时间的情况下。

[0103] 所述水分散性热塑性聚合物是例如下列物质的粒子、胶乳或蜡：聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺类、聚酯类、聚氨酯类、丙烯腈类、聚甲基丙烯酸酯类如甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯类、聚苯乙烯类、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、乙烯和丙烯酸的共聚物以及石蜡（如可从比利时 Lawter Int. 得到的 Polysperse）。还可以使用这些化合物或聚

合物的混合物,如聚苯乙烯和丙烯酸酯、乙烯和丙烯酸酯的共聚物。胶乳的粒子尺寸为 20nm 至 5000nm。优选 40nm 至 1000nm 的尺寸。特别优选的是从 50nm 至 500nm 的尺寸。玻璃化转变温度为 30°C 至 170°C,优选 50°C 至 110°C,最优选 60°C 至 90°C。

[0104] 在含有胶乳粒子的层没有在制备过程中已经形成膜的情况下,可以在如照相纸或喷墨印刷纸的层压过程中所使用的条件下,使用本领域技术人员已知的设备将胶乳粒子熔融以形成膜。例如,可以使用可从荷兰 GBCEuropean Films Group, Mercuriusstraat 9, Kerkrade 得到的 GBC 3500 Pro 层压机。此设备特别适合于在 120°C 的温度下以约 27cm/min 的生产能力进行热处理。

[0105] 水分散性热塑性聚合物也可以由数个壳层构成,其中例如芯和外壳具有不同的溶胀能力或不同的玻璃化转变温度。

[0106] 聚合物粒子或聚合物胶乳可以具有不带电的表面或具有带正电或负电的表面电荷。

[0107] 可以将聚合物粒子与水溶性粘合剂例如前述粘合剂混合,优选与聚乙烯醇或不同的聚乙烯醇的混合物混合。优选粘度为至少 26mPasec,并且水解度为至少 70% 的聚乙烯醇。

[0108] 在本发明的另一个实施方案中,可以使用可以通过紫外线辐射交联的聚合物粒子。将这些聚合物粒子分散在水中,并涂覆到含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层上。之后,如 M. M. G. Antonisse, P. H. Binda 和 S. Udding-Louwrier 在“UV 固化性粉末涂料在纸状基底上的涂覆 (Application of UV-curable powder coatings on paperlike substrates)”, American Ink Maker 79(5), 22-26 (2001) 中所述,通过压力下的热处理和 / 或通过采用紫外线辐射的照射形成非多孔聚合物层。

[0109] 在本发明的另一个实施方案中,除粘合剂之外,具有高折射率的非多孔聚合物层还可以含有可以进一步增加折射率的非多孔无机化合物。为此目的,使用在感兴趣的 200nm 至 2500nm 的波长范围内,折射率比在非多孔聚合物层中所使用的聚合物更高的无机化合物。通过添加该无机化合物,非多孔层的折射率被提高。与含有无机化合物并具有低折射率的多孔或纳米多孔层相反,将无机化合物相对于所用聚合物的百分比保持如此低,以致不导致孔隙,因为充气孔的存在会降低折射率。在孔体积与总体积的比率低于 4% 的情况下,层是“非多孔的”。所得到的非多孔层的可有效获得的折射率总在不含有该无机化合物的非多孔层的折射率与该无机化合物的折射率之间。

[0110] 在本发明的一个优选实施方案中,这些无机纳米粒子(初级粒子)的平均粒子直径优选为 5nm 至 200nm。特别优选的是 10 至 60nm 的尺寸范围。无机纳米粒子优选具有窄粒度分布,其中至少 90% 的初级粒子具有小于前面所提到的平均直径的两倍的直径,并且其中实际上没有初级粒子具有大于前面提到的平均粒子直径的三倍的直径。

[0111] 非多孔聚合物层中的这类优选的纳米粒子的实例为 PbS、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、ZnO 和 SnO₂。

[0112] 在本发明的另一个实施方案中,无机化合物为聚合物,例如聚钛酸二丁酯。

[0113] 在本发明的另一个实施方案中,除所述聚合物以外,具有高折射率的非多孔聚合物层还可以含有吸收在感兴趣的 200nm 至 2500nm 的波长范围内的光的化合物。这些化合物是吸收在 200nm 至 700nm 的波长范围内的光的有机化合物。

[0114] 在本发明的另一个实施方案中,具有高折射率的非多孔聚合物层还可以含有发光有机分子、发光有机染料、发光有机聚合物、发光无机纳米粒子以及在其内部含有发光化合物的有机或无机纳米粒子,它们发射在感兴趣的 200nm 至 2500nm 的波长范围内的光。

[0115] 多种挠性载体可以被用于根据本发明的材料的制备。可以使用在照相工业中所使用的全部载体。为了制备根据本发明的材料,可以使用在照相材料的制备中所使用的全部载体,如由以下聚合物制成的透明膜:纤维素酯类如三乙酸纤维素、乙酸纤维素、丙酸纤维素或乙酸纤维素/丁酸纤维素、聚酯类如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰胺类、聚碳酸酯类、聚酰亚胺类、聚烯烃类、聚乙烯醇缩醛类、聚醚类、聚氯乙烯和聚乙烯基砜类。由于其优异的尺寸稳定性的特性,优选聚酯膜载体,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯,例如 Du-Pont Tejin Films 所生产的 Cronar®、或聚萘二甲酸乙二醇酯。

[0116] 可以使用在照相材料的制备中所使用的通常不透明的载体,包括例如钨地纸、聚烯烃涂覆纸、带空隙的聚酯例如 Du-Pont Tejin Films 所生产的 Melinex®。特别优选的是聚烯烃涂覆纸或带空隙的聚酯。

[0117] 也可以使用由以下化合物组成的载体:丙烯腈、丁二烯和苯乙烯、聚碳酸酯类、聚醚酰亚胺、聚酯酮类、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲醛和聚苯乙烯。

[0118] 当使用此类载体,特别是聚酯时,首先有利地涂覆出底层,以改善层与载体的粘合。可用于该目的的底层在照相工业中是众所周知的,并包括例如偏二氯乙烯、丙烯腈和丙烯酸三元共聚物,或偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯和衣康酸的三元共聚物。可以在涂覆工序之前对载体的表面进行电晕放电或电晕/气溶胶处理,代替底层的使用。

[0119] 所有这些挠性载体可以在它们的表面上具有导电层。优选塑性载体或在它们的表面上具有金属层或氧化锡层的塑性载体。

[0120] 也可以使用挠性金属箔,如由铝制成的箔。

[0121] 所有这些载体在它们的表面上还可以具有三维结构。

[0122] 通常由含有所有必需的成分的水溶液或分散体将根据本发明的层涂覆到挠性载体上。在许多情况下,将润湿剂加入到这些涂覆溶液中,以提高层的涂覆性能和均匀性。尽管在本发明中没有特别要求保护这些表面活性化合物,但是它们构成本发明的一个重要部分。

[0123] 为了防止含有无机粒子并且具有低折射率的层的脆性,可以加入增塑剂,例如甘油。

[0124] 根据本发明的材料具有至少一个多层体,其包含具有低折射率的多孔或纳米多孔层和具有高折射率的非多孔聚合物层,或数个这样的多层体,其中不同层的折射率差、层的顺序、层的取向、层的组成和它们的厚度取决于这些材料的用途。在数个多层体的情况下,可以将它们相继地或同时地涂覆到挠性载体上。

[0125] 在用于制备用于光学用途的此类挠性材料的本发明的第一个实施方案中,首先将含有无机纳米粒子和粘合剂以及任选的其它成分的多孔或纳米多孔层涂覆到挠性载体上。在从 0°C 至 100°C,优选从 15°C 至 60°C 的温度下,将这些无机纳米粒子和粘合剂以及任选的其它成分的水性胶态分散体涂覆到挠性金属、纸或塑性载体上,所述塑性载体还可以具有氧化锡或金属的涂层。然后将经涂覆的挠性载体干燥。在第二步中,在从 0°C 至 100°C,优选从 15°C 至 60°C 的温度下,通过涂覆还可任选地含有其它成分的聚合物的水溶液,或在

使用水分散性热塑性聚合物的情况下,通过涂覆这些热塑性聚合物和任选的附加粘合剂的胶态分散体,将具有高折射率的非多孔聚合物层涂覆到经涂覆的挠性载体上。然后将经涂覆的挠性载体干燥。

[0126] 在用于制备用于光学用途的此类挠性材料的本发明的第二个实施方案中,首先将具有高折射率的非多孔聚合物层涂覆到挠性载体上。然后,将含有无机纳米粒子和粘合剂以及任选的其它成分的多孔或纳米多孔层涂覆到经涂覆的挠性载体上。

[0127] 在本发明的另一个实施方案中,可以通过使用前述方法中的一种,将其它的多层体涂覆到已经涂覆了一个多层体的挠性载体上。在第一个多层体中,具有高折射率的非多孔聚合物层或具有低折射率的多孔或纳米多孔层可以直接与载体接触。

[0128] 在本发明的一个优选实施方案中,两个多层体被涂覆到挠性载体上,其中层的顺序可以如下:挠性载体、具有低折射率的多孔或纳米多孔层、具有高折射率的非多孔层、然后是具有高折射率的第二个非多孔层、在其上面是具有低折射率的第二个多孔或纳米多孔层。

[0129] 在本发明的另一个实施方案中,在一个步骤中将其它的多层体同时涂覆到挠性金属、纸或塑性载体上,所述其它的多层体各自包括含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层和具有高折射率的非多孔层,所述塑性载体还可以具有氧化锡铟或金属的涂层。然后将以这种方式涂覆的挠性载体干燥。

[0130] 在本发明的一个特别优选实施方案中,在两个独立的涂覆步骤中将各个多层体涂覆到挠性载体上,所述多层体各自包括含有无机纳米粒子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层和具有高折射率的非多孔层。

[0131] 可以利用空气、红外线辐射、微波辐射,通过接触干燥(通过来自被加热的介质表面的热传导将干燥能量传输到材料)或通过这些方法的组合进行干燥。

[0132] 优选在气体混合物,优选空气中,在干燥过程中层的温度不超过 100°C,优选 60°C 的条件下进行干燥。

[0133] 可以通过不同方法将涂覆溶液涂覆到挠性载体上。涂覆方法包括所有众所周知的涂覆方法,例如凹版式涂覆、辊涂、棒涂、狭缝式涂覆、挤出涂覆、刮刀涂覆、阶流式涂覆、幕涂和其它的普通涂覆方法。在挠性载体被固定到固体表面上的情况下,还可以使用浸涂或旋涂。

[0134] 涂覆速度取决于所使用的涂覆方法,并可以在宽的范围内变化。对于根据本发明的材料的制备,在 30m/min 至 2000m/min,优选 50m/min 至 500m/min 的速度下的幕涂是优选的涂覆方法。

[0135] 所有前述多层体可以在一个或多个层中任选地含有其它成分,例如发光或吸光化合物。

[0136] 所有前述多层体可以在具有高折射率的非多孔聚合物层中任选地含有无机化合物,以增加折射率。

[0137] 在本发明的另一个实施方案中,在多层体(如果存在多于一个的话)之间、在多层体和载体之间、或在多层体上面,可以存在一个或多个具有其它功能的附加层(例如发光层、导电层、反射层、保护层、机械稳定层或剥离层)。

[0138] 还可以在涂覆结束时,或在多次涂覆的情况下的中间步骤中,向涂覆的层中引入

结构。这样的结构可以通过喷墨印刷、光刻、胶印、激光标记或压花产生。

[0139] 将通过以下实施例更详细地说明本发明，而不以任何方式限制本发明的范围。

[0140] 实施例

[0141] 实施例 1

[0142] 将具有低折射率并具有如表 2 中所列的组成（在干燥状态）的多孔或纳米多孔层涂覆于下面的透明聚酯膜 Cronar®742 上，该聚酯膜可从卢森堡的 DuPont Teijin Films 得到。

[0143]

成分	量 (g/m ²)
表面改性的 SiO ₂	6.000
聚乙烯醇 C	1.300
交联剂	0.229

[0144] 表 2

[0145] 表面改性的 SiO₂ 是根据专利申请 EP 1' 655' 348 的实施例 1 的方法制备的。

[0146] 聚乙烯醇 C 可从瑞士 Omya AG, Oftringen 以 Mowiol 40-88 的形式得到。交联剂为硼酸，其可从瑞士 Schweizerhall Chemie AG, Basel 得到。

[0147] 将具有高折射率并由聚乙烯醇 B 组成、厚度为约 0.24 μm 的非多孔层涂覆到此具有低折射率的多孔或纳米多孔层上。

[0148] 聚乙烯醇 B 可从瑞士 Omya AG, Oftringen 以 Mowiol 56-98 的形式得到。

[0149] 实施例 2

[0150] 将具有低折射率并具有如表 3 中所列的组成（在干燥状态）的多孔或纳米多孔层涂覆于下面的实施例 1 的透明聚酯膜上。

[0151]

成分	量 (g/m ²)
表面改性的 SiO ₂	21.052
聚乙烯醇 C	4.928
交联剂	0.800

[0152] 表 3

[0153] 将具有高折射率并具有如表 4 中所列的组成（在干燥状态）的非多孔层涂覆到此具有低折射率的多孔或纳米多孔层上。

[0154]

成分	量 (g/m ²)
聚乙烯醇 D	0.070
胶乳	0.930

[0155] 表 4

[0156] 聚乙烯醇 D 可从日本 Nippon Synthetic Chemical Industry Ltd., Osaka 以 Gohsefimer K-210 的形式得到。胶乳是 Jonrez E2001, 其可从美国 MeadWestvaco Corporation, Stamford 得到。

[0157] 利用层压机 GBC 3500, 在 120℃ 的温度下, 以约 27cm/min 的速度将该层密封。

[0158] 实施例 3

[0159] 将具有低折射率并具有如表 5 中所列的组成 (在干燥状态) 的多孔或纳米多孔层涂覆到下面的实施例 1 的透明聚酯膜上。

[0160]

成分	量 (g/m ²)
含镧的氧化铝 / 氢氧化铝	20.250
乳酸	0.369
聚乙烯醇 A	0.785
聚乙烯醇 B	1.830
交联剂	0.021

[0161] 表 5

[0162] 氧化铝 / 氢氧化铝是根据专利申请 EP 0'967'086 的实施例 1 的方法制备的。

[0163] 将具有高折射率并具有如表 6 中所列的组成 (在干燥状态) 的非多孔层涂覆到此具有低折射率的多孔或纳米多孔层上。

[0164]

成分	量 (g/m ²)
聚乙烯基吡咯烷酮	0.500
交联剂	0.250

[0165] 表 6

[0166] 聚乙烯基吡咯烷酮可从瑞士 BASF AG, **Wädenswil** 以 Luviskol K90 的形式得到。

[0167] 测试方法

[0168] 在白天观察时, 根据本发明的用于光学用途的挠性材料显示出充分可见的干涉色。这些干涉色是由入射光在界面层处的多次反射产生的, 所述界面层在含有无机纳米粒

子并具有低折射率的多孔或纳米多孔层与具有高折射率的非多孔聚合物层之间。仅仅在其中界面层在光学上是足够敏锐的,并且其中层的折射率差至少为 0.20 的情况下,它们才是充分可见的。

[0169] J. Henrie, S. Kellis, S. M. Schultz 和 A. Hawkins 在“在硅上的电介质膜上的电子比色图表 (Electronic color charts for dielectric films on silicon)”, *Optics Express* 12, 1464-1469 (2004) 中列出了这类干涉色的表的实例。

[0170] 由于眼睛的灵敏度,在光谱的可见部分 (400nm-700nm) 中的视觉评价是极有意义的。对于评价,原则上也可以通过光谱仪记录干涉色。然而,仅仅在其中出现位于人眼可见区域之上或之下的干涉色,或其中多光束干涉超过 (overcharge) 人眼的光谱分辨率的情况下,这种方法才具有优势。结果

[0171] 表 7 中列出了通过测试方法如所述那样测定的样品干涉色的评价。

[0172]

实施例编号	非多孔聚合物层的厚度 (nm)	干涉色的出现	颜色
1	200-240	极为显著	紫色
2	950-1000	显著	绿色
3	500-540	显著	蓝-绿色

[0173] 表 7

[0174] 表 7 的结果清楚地表明,在所有情况下均出现了显著的、充分可见的干涉色。它们在实施例 1 中极为显著。

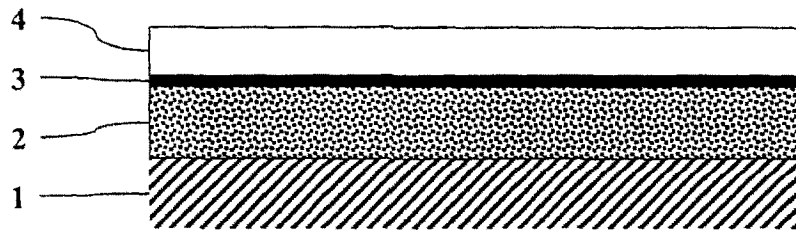


图 1

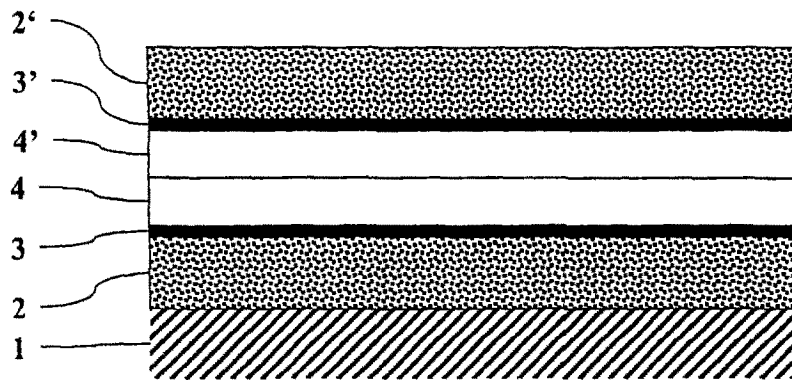


图 2