

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/25

C03C 17/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99810624.0

[43] 公开日 2001 年 10 月 10 日

[11] 公开号 CN 1316980A

[22] 申请日 1999.9.3 [21] 申请号 99810624.0

[30] 优先权

[32] 1998.9.6 [33] DE [31] 19840525.1

[86] 国际申请 PCT/EP99/06513 1999.9.3

[87] 国际公布 WO00/14023 德 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.5

[71] 申请人 新材料公共服务公司研究所

地址 德国萨尔布吕肯

[72] 发明人 克劳迪娅·芬克-斯特劳伯

阿克塞尔·卡莱德 托马斯·科克

马丁·曼尼格

赫尔穆特·施米特

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 生产具有均匀层厚的光学层的方法

[57] 摘要

一种生产具有均匀层厚的光学层的方法,通过溶胶-凝胶法制备涂覆组合物,它含有高沸点溶剂和基于无机的或有机改性的无机成分,使用平面喷射装置将涂覆组合物喷射到基质上,随后进行热处理,在向基质喷涂涂覆组合物时,优选调整湿膜的厚度,使之至少 8 倍于所要求的干膜厚度。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种生产厚度均匀的光学层的方法, 特征是, 利用溶胶-凝胶法制备涂覆组合物, 包括高沸点溶剂, 并基于无机的或有机改性的无机成分, 使用
5 平面喷射装置将上述组合物喷涂在基质上, 随后进行热处理。
2. 根据权利要求 1 的方法, 特征是, 在向基质上喷射的涂覆组合物时, 将湿的薄膜厚度要调整到使其厚度至少 8 倍于最终干膜厚度的厚度。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 特征是, 湿薄膜的厚度设定为 800nm ~ 100μm。
- 10 4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法, 特征是, 干膜的厚度设定为 100nm ~ 10μm。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 特征是, 高沸点溶剂可使用选自二元醇、乙二醇醚、聚乙二醇、聚乙二醇醚、多元醇、萜类, 及其二种或多种混合物。
- 15 6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项的方法, 特征是, 以涂覆组合物的液相体积计算, 高沸点溶剂的量为 1 ~ 50 %。
7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项的方法, 特征是, 涂覆组合物的固体成分是无机的或有机改性的无机氧化物成分。
8. 根据权利要求 7 的方法, 特征是, 氧化物成分选自 SiO₂、TiO₂、
20 ZrO₂、PbO、B₂O₃、Al₂O₃、P₂O₅、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、氧化铈、氧化钼、氧化钨和氧化钒。
9. 根据权利要求 7 或 8 的方法, 特征是, 有机改进的氧化物成分选自纳米级氧化物颗粒, 该颗粒具有另外可聚合的或可缩合的表面基团。
10. 根据权利要求 1 ~ 9 中任一项的方法, 特征是, 涂覆组合物包括, 选
25 自纳米颗粒、固化催化剂、染料、颜料、颜料前体和表面活性剂的另外成分。
11. 根据权利要求 1 ~ 10 中任一项的方法, 特征是, 热处理包括层的干燥, 如果需要的话, 固化和/或致密(烧结)和/或煅烧。
12. 根据权利要求 1 ~ 11 中任一项的方法, 特征是, 在热处理前或干燥后, 施加到基质上的层, 可通过模压法、光刻法、全息照相术、电子束光刻
30 法或激光直接书写法等方法形成微观结构。
13. 根据权利要求 1 ~ 12 中任一项的方法, 特征是, 可向基质上依次施加二层或更多层。

说明书

生产具有均匀层厚的
光学层的方法

5

本发明是关于生产厚度均匀的光学层的方法，尤其是关于如在平面玻璃或在活化或钝化光学元件上的透明成形制品上生产优质光学层膜的方法。

10 因为对光学层的均匀性有着严格的要求，所以，生产光学层时，几乎全部使用气相沉积法(PVD/CVD)或浸渍法。利用浸渍法时可获得非常均匀的层，这是由于采用具有均匀牵引速率的无振动浸渍法。根据 Landau 和 Lewitsch 的公式和 James 和 Strawbridge 的研究，由涂覆溶液和牵引速度的参数，能极精确地计算出层的厚度。如果在无尘环境下，以非常均匀的牵引速度引出基质的话，可获得非常好的层膜。为了获得适宜的光学效果，对于这样的层膜，则要求精度达到几个纳米(nm)。借助于旋转涂覆法，只是在较小的面积上能获得同等质量的效果，这种方法是将涂覆溶液涂覆在旋转的基质上，然后通过离心力将该溶液均匀分布在表面上。

15 为获得光学效果，要求层厚度一般低于所用光的波长(如， $\lambda/4$ 层)，因为在此范围内，可通过干涉，特别是在具有不同折射率的多层情况下，可以获得相应的光学效果(反射、抗反射、干涉)。

20 上述方法的缺点在于旋转涂覆法是仅限于非常小的基质，而浸渍涂覆法的工艺相当复杂。对于具有光学效果的涂覆方法，过去所进行的许多研究，已进入到众所周知的溶胶-凝胶法。这种方法通常涉及纳米级的无机颗粒的胶体悬浮液，这种纳米级颗粒悬浮在适宜的溶剂中(例如水或醇类)，并在浸渍涂覆过程中，在表面上形成纳米级颗粒状薄膜。就 SiO_2 来说，所涉及的结构也可以不同，更像聚合物。然后用热处理将这些薄膜致密化而成为氧化物层，一般在玻璃表面上形成高阻抗均匀薄膜。由于它们是以纳米级范围的微结构大小，所以这些层膜实际上不呈现光散射，因此是透明的。用这种方法带来的技术问题是溶胶只有有限的使用期，对潮湿敏感，一般要求用酸稳定，尤其是，就广泛应用来说，容许非常小的产额(所用溶胶量与表面沉积层的比率)。

25 30 一般情况下，这种产额小于 10 %，结果是，除了高成本外，而且由于溶胶的处置而产生环境问题。

进入到其他涂覆方法的早期研究已经表明，用这些方法不可能用于有效获得均匀层膜，因为这种层膜厚度很低，因此不可能在薄膜内流动以对不同的层厚度进行补偿。例如，不可能设想一种层补偿过程能在有限的期间内，在几 m^2 的面积上进行。

5 针对这种情况，本发明的一个目的是提供一种生产光学层的方法，该方法能够通过上述流动方法在很大面积上调整层膜厚度的均匀性，以致只需要在基质表面上有少量物料转移，而最终效果就能获得很均匀的层膜厚度。

10 根据本发明即可达到这一目的，即，通过溶胶-凝胶法制备涂覆组合物，它包括利用工业上通用的平面喷射装置将高沸点溶剂(该组合物以下称作溶胶-凝胶涂覆材料)喷射到基质上，随后进行热处理。这结果达到出乎意料的惊人程度，在公知的文献或实际技术中都没有这种暗示，即利用溶胶-凝胶材料，通过喷射方法获得光学质量，而层厚度大大低于 $1\mu\text{m}$ 的层膜。

15 利用平面喷射装置对基质喷射，应在确保层厚度的最大均匀性的条件下进行。已发现，在应用喷射溶胶-凝胶涂覆材料时，如果将湿膜厚度调整到至少 8 倍于最终干膜厚度的话，即通过干燥去除各种溶剂后的层厚度，就可达到这一目的。

就此而论，湿膜厚度范围优选为 $800\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ ，而干膜厚度范围优选为 $100\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 。

20 用溶胶-凝胶涂覆材料涂覆基质获得高均匀性涂覆的另一个方面，是设定平面喷射装置的参量，如喷嘴型式，喷嘴压力和喷嘴移动。尤其是喷嘴距基质表面的大距离(如, 30cm 或更大)。通过喷嘴产生的空气移动(如涡流)，其效果要这样产生质量流动密度的补偿，以致当喷射液滴撞击在基质表面上时，就可获得所要求的高均匀性。在本发明方法的一个特定实施方案中，可以使用专门的喷射枪，例如，选择具有 HVLP(高容量低压力)的枪。

25 已经发现，例如，用 $0.47 \sim 1.67\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 的横向基质转移速度和适宜的技术参量(在固体含量 $< 15\%$ 质量份额下，层应用： $< 5\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)，可获得 100nm 到几 μm (如 $5\mu\text{m}$) 的层厚度，并具有 $< \pm 5\%$ 的偏差范围。这些值足以使其根据本发明进行涂覆平面玻璃，例如，为了抛光目的。

30 另一个重要方面是这种装置的通风，就工作场所安全和环境保护的原因，在实施工业生产时，这种装置是必需的。为防止由使用溶剂引起的对健康有害，并防止溶剂液滴排入大气中，这种类型的喷射装置，可以仅用有效

的废气装置运行。必需提供新鲜空气，但它与喷射装置的极小液滴尺寸相关，会引起溶剂迅速离开液滴，以致这些液滴，又导致需要喷嘴和基质之间的均质流动和喷嘴与基质的更大距离，就撞击表面来说，当使用通常的溶胶时(在水或有机溶剂，如一羟基醇中形成的纳米颗粒悬浮液)则以粒状固体到达，因此，不能在表面上诱导所需要层厚的补偿。

根据本发明解决了这个问题，即，除了所使用的或在溶胶-凝胶法中形成的溶剂外，将溶胶与高沸点溶剂混合，该溶剂在涂覆条件下或在环境温度中不会导致液滴干枯。本文中的高沸点溶剂是指沸点在 120 °C 以上，最好在 150 °C 以上的溶剂。适用的高沸点有机溶剂的优选实例是二元醇和二元醇醚，如乙二醇、丙二醇或丁二醇和相应的二聚物，三聚物、四聚物、五聚物或六聚物，还有相应的单醚或二醚，其中的一个或二个羟基基团可以被取代，例如由甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基取代；萜类，例如，萜品醇；和多元醇，例如，2-甲基-2,4-戊烷二醇。具体的高沸点溶剂是聚乙二醇及其醚，如二甘醇、三甘醇和四甘醇、二甘醇二乙醚，四甘醇二甲醚或二甘醇单丁醚。其中，二甘醇、四甘醇和二甘醇单丁醚尤其好，当然，这些溶剂可以以两种或多种混合使用。

根据本发明，以所用溶胶-凝胶涂覆材料的液相体积计算，高沸点溶剂的用量优选为 1 ~ 50 体积%，特别好的为 10 ~ 40 体积%。

作为溶胶-凝胶涂覆材料的固体成分，可以使用适用于溶胶-凝胶法的无机的或有机改性的无机成分，优选是氧化物或有机改性的氧化物成分。这种类型的溶胶-凝胶体系的实例描述于 WO 95/13249, WO 95/28663 和 DE 19714949 中，这里以其全文列入作为参考。

无机涂覆成分例如是形成玻璃或陶瓷元素的氧化物成分，例如 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 PbO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 ，碱金属氧化物和碱土金属氧化物，还有氧化烯、氧化钼、氧化钨和氧化钒。对它们的制备，上述元素通常以化合物的形式使用，如醇盐，络合物或溶解性盐。用这些体系，在溶剂如水、醇、羧酸或其混合物中，在添加或不添加缩合催化剂(如酸或碱)的情况下进行溶胶-凝胶反应。

可以使用的有机改性无机成分的一种特定方案包括在 DE 19746885 中描述的溶胶，其中溶胶颗粒具有另外的可聚合的或可缩聚的表面基团(例如，环氧基团或(甲基)丙烯酸基团)。

除了上述提到的无机或有机改性的无机成分外，溶胶-凝胶涂覆材料还可包括的成分有，例如在 WO 93/06508 中描述的预先制备的纳米颗粒的实例。这种纳米颗粒可以以粉末或溶胶形式添加。另外适宜的添加剂例如包括染料、颜料或颜料的前体，和表面活性剂。如果有有机改性的成分包括另外的可聚合的或可缩聚的基团，为了热固化和/或光化学固化，也可添加相应的催化剂/引发剂。

溶胶-凝胶涂覆材料的固体含量，以质量份额计，通常低于 15 %，但在特殊情况下，也可以使用更高的质量份额。优选为 1-15 %，更好为 5-10 %。

用于本发明方法的适宜基质材料的实例是玻璃、陶瓷、塑料、金属(如不锈钢或铝)和纸，优选是透明的基质。

用溶胶-凝胶涂覆材料喷涂基质的热处理，至少包括层的干燥(去除溶剂)，但也可以包括热固化(例如用 IR 照射)和/或光化学固化(例如用紫外(UV)照射)或热致密(烧结)。也可适当使用高温热处理，通过烧掉有机化合物，而使有机改性层转变成无机的玻璃质层。

在热处理之前或干燥后，施加到基质上的涂覆材料，如果需要，例如可通过模压法、光刻法、全息照相术、电子束光刻法或激光直接书写法，形成微结构。

根据本发明，也可以对基质连续施加两层或更多层。

本发明的方法适于制造装饰或功能性的溶胶-凝胶涂覆层，特别是，光致变色体系、电致变色体系、有色涂层、反射或抗反射层或多层，它可用于建筑领域中(如正面构件)、汽车领域(如玻璃窗)、镜子生产业、光学元件生产业，建筑内装饰领域(如砖瓦、玻璃窗)，用于家具和设备，用于显示器，和用于所有类型的保护涂层。

下面的实施例说明本发明，但并不限制本发明，所用缩写如下：

DIAMO：3-(2-氨基乙氧基)丙基三甲氧硅烷

GPTS:3-缩水甘油基氧丙基三甲氧硅烷

TEOS:四乙氧硅烷

实施例 1：含金胶体的 $\text{PbO}_2\text{-SiO}_2$ 层的制备

在 30ml 的乙醇和 1.16g DIAMO 中溶解 1.88g $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，在该溶液中添加 50ml 予水解的 GPTS/TEOS 碱性溶胶(描述于 WO 95/13249 的制

备实例中)。再将该混合物滴加到含有 4.25g $\text{Pb}(\text{ac})_2$, 30ml 甲醇和 2.91g DIAMO 的第二溶液中, 将该体系搅拌 10 分钟。

将获得的含有金胶体的溶胶用溶剂混合物稀释, 该溶剂混合物由 120ml 乙醇、120ml 异丙醇、120ml n-丁醇、24ml 丁二醇和 24ml 四甘醇所组成。

- 5 使用 Venjakob 生产的平面喷射装置, 用上述稀释溶胶涂覆 $35 \times 35\text{cm}$ 的浮法玻璃板。在中轴线上将 2 个标准枪(从 Devilbiss 购得)垂直固定于玻璃基体上, 使其 2 个喷枪的雾化罩偏置 90° 。以便获得交叉喷射。靶基质和喷头之间的距离为 30cm, 物料的喷入压力设定在 0.7 巴, 雾化器压力为 4.2 巴。带速可在 $0.47 \sim 1.67\text{m/min}$ 之间变动。将层在 150°C 下干燥 15 分钟, 以 150k/h
- 10 加热到 450°C , 并在 450°C 下致密 30 分钟。

实施例 2: 含金胶体的 SiO_2 层的制备

- 按照 WO 95/13249 的实施例 8 合成金溶胶。将获得的溶胶, 以 1:3 的比率, 用等份额的乙醇、异丙醇和 n-丁醇进行稀释, 在每种情况下添加 5 体积 % 的丁二醇和 5 体积 % 的四甘醇。平面喷射装置的喷射参量, 和致密条件,
- 15 类似于实施例 1。

实施例 3: 电致变色 WO_3 层的制备

- 由通过钨金属与过氧化氢(30 % 浓度的水溶液)反应而制备的醇化过钨酸溶液(WO 95/28663)制备电致变色氧化钨层, 它是通过开始时导入过氧化物溶液, 乙醇和醋酸, 并添加金属。借助于恒温槽将反应温度控制在 0°C 。反应
- 20 后, 将溶液在 80°C 下加热 90 分钟。在减压(50 ~ 300 毫巴)下将清彻的溶液浓缩到几乎干燥。利用在乙醇中的溶解, 制备含有 20 重量 % 过氧酸的溶液, 随后, 以每摩尔钨添加 0.10 摩尔锂浓度的氢氧化锂, 再用每 ml 溶液以 0.57ml 的 n-丁醇溶液进一步稀释, 最后, 以每 ml 总溶液添加 0.06ml 的四甘醇。

- 使用由 Venjakob 生产的平面喷射装置, 并装有 Krautzberger 的自动喷射
- 25 装置(A-14 型、HVLP、双流喷嘴、喷嘴设定 0.5), 进行基质的喷涂($35 \times 35\text{cm}$ FTO-涂覆玻璃, FTO:掺氟氧化锡)。或采用实施例 1 中描述的方法。在 240°C 下将涂覆的基质进行热的后处理 60 分钟。

实施例 4: 硅酸钠溶胶 + 胶体

- 在 30ml 的乙醇和 1.16g DIAMO 中溶解 1.88g $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 向上
- 30 述溶液中加入 50ml 的按照 DE 19714949 的实施例 2 制备硅酸钠溶胶。

按照实施例 1 进一步进行加工, 应用和致密。

实施例 5 : SiO_2 溶胶 + 颜料

按照 DE 19714949 的实施例 1 合成碱性溶胶，向 50ml 该溶胶中搅拌加入 5g 颜料(得自 Merck 的 Iriodin 103)。

进一步处理，即稀释该溶胶，以实施例 1 中描述的方式添加四甘醇，和
5 应用随后在 500 °C 靶温度的隧道式炉内将涂覆层密实。