



(10) 申请公布号 CN 115427491 A

(43) 申请公布日 2022.12.02

(21) 申请号 202180024265.3

(22) 申请日 2021.03.25

(30) 优先权数据

FR2002984 2020.03.26 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/057845 2021.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/191394 EN 2021.09.30

(71) 申请人 盛禧奥欧洲有限责任公司

地址 瑞士霍尔根

(72) 发明人 S·汤波拉托

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 李进 初明明

(51) Int.Cl.

*G08K 3/22* (2006.01)

*G08K 3/24* (2006.01)

*G03C 14/00* (2006.01)

*G02B 5/02* (2006.01)

*G08L 33/12* (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

包含散射粒子的组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种包含散射粒子的组合物。具体地,本发明涉及用于照明应用或光导的包含散射粒子的聚合物组合物。本发明还涉及一种用于制造此种用于照明应用或光导的包含散射粒子的聚合物组合物的方法。更具体地,本发明涉及一种用于照明应用或光导的包含无机散射粒子的聚合物(甲基)丙烯酸组合物。

1. 一种组合物C1,其包含:

a) 透明材料M1,和

b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子;所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

c) 与所述无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者;

其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含所述组分a)、b)和c)的所述组合物C1的0.1ppm与10重量%之间。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在於,所述粒子P2的折射率 $n_2$ 与所述粒子P1的折射率 $n_1$ 不同。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在於,所述粒子P2的折射率 $n_2$ 与所述粒子P1的折射率 $n_1$ 相差至少大于0.01。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在於,所述粒子P2的重均粒径 $d_2$ 与所述粒子P1的重均粒径 $d_1$ 不同。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在於,所述粒子P2的重均粒径 $d_2$ 与所述粒子P1的重均粒径 $d_1$ 相差至少大于10nm。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在於,所述粒子P2的折射率 $n_2$ 和重均粒径 $d_2$ 与所述粒子P1的折射率 $n_1$ 和重均粒径 $d_1$ 均不同。

7. 根据权利要求1所述的组合物C1,其特征在於,所述组合物C1包含基于所述组分a)、b)和c)计算的所述组合物C1中按重量计0.1ppm与100ppm之间的粒子P1和P2的总和。

8. 根据权利要求1所述的组合物C1,其特征在於,所述组合物C1包含基于所述组分a)、b)和c)计算的所述组合物C1中按重量计10ppm与1000ppm之间的粒子P1和P2的总和。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物C1,其特征在於,所述透明材料M1是透明聚合物P01。

10. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物C1,其特征在於,所述透明材料M1是选自以下的透明聚合物P01: (甲基)丙烯酸聚合物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯(PCV)、环烯烃共聚物、苯乙烯甲基丙烯酸甲酯(SMMA)、苯乙烯丙烯腈(SAN)、聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共混物。

11. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物C1,其特征在於,所述透明材料M1是包含至少50重量%的(甲基)丙烯酸聚合物组合物MPCo的透明聚合物P01组合物。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物C1,其特征在於,所有式中的X均是氧O。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物C1,其特征在於,所述式中的A、A'或A''选自碱金属阳离子或碱土金属阳离子。

14. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物C1,其特征在於,所述式中的A、A'或A''选自金属阳离子,并且A'不同于A''并选自钙、锶或钡的阳离子。

15. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物C1,其特征在於,所述阳离子C选自铋、

钽、钛或锆的阳离子。

16. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物C1, 其特征在于, 所述阳离子B选自锰、铌、钽、钛、锆或镜的阳离子。

17. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物C1, 其特征在于, 所述无机化合物是  $\text{BaTiO}_3$  或  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$  或  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 。

18. 一种用于制备根据权利要求1至17中任一项所述的组合物C1的方法, 其特征在于, 所述方法包括以下步骤:

- a) 提供无机粒子P1,
- b) 提供粒子P2,
- c) 将所述无机粒子P1和粒子P2掺入所述透明材料M1中。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其特征在于, 掺入步骤是通过将所述无机粒子P1与所述透明材料M1共混来进行的。

20. 根据权利要求1至17中任一项所述的组合物C1在照明应用中的用途。

21. 根据权利要求1至17中任一项所述的组合物C1在制备包含小于1000ppm的无机粒子P1和P2的总和的组合物C2中的用途。

22. 一种用于制造用于照明应用的制品的方法, 其包括以下步骤:

- a) 提供根据权利要求1至17中任一项所述的或通过根据权利要求18至19中任一项所述的方法制备的组合物C1,
- b) 转化所述组合物C1。

23. 一种制品, 其包含根据权利要求1至17中任一项所述的或通过根据权利要求18至19中任一项所述的方法制备的组合物C1。

24. 根据权利要求23所述的制品, 其特征在于, 制品呈片材、楔形物、杆或管的形式。

## 包含散射粒子的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含粒子的组合物。

[0002] 具体地,本发明涉及用于照明应用或光导的包含散射粒子的聚合物组合物。本发明还涉及一种用于制造此种用于照明应用或光导的包含散射粒子的聚合物组合物的方法。

[0003] 更具体地,本发明涉及一种用于照明应用或光导的包含无机散射粒子的聚合物(甲基)丙烯酸组合物。

[0004] 技术问题

[0005] 透明材料广泛用于照明应用。为了也漫射光,这些透明材料包含散射粒子。取决于散射粒子的负载,透明材料仍然是透明的或变为亚透明(semi-transparent)、半透明(translucent)或不透明的,但由于散射粒子而全部漫射光。

[0006] 照明盖例如呈片材或弯曲片材的形式或更复杂的形式。光源在盖的后面。取决于应用,盖可以是透明的或不透明的,在后一种情况下用于隐藏光源。

[0007] 光漫射体可以是用于光学应用的屏幕或透射屏幕。

[0008] 光导或光导体例如呈片材或楔形物或杆的形式。它们通常具有垂直于发光表面入射光的光源,但也可通过其他方式入射光。

[0009] 由于光源不同,无论是光源的技术还是出射光的波长不同,都难以具有良好的均匀散射光。如果有色光或白光散射,则不应改变颜色,这意味着不应有色偏移。

[0010] 此外,散射光的强度、透射的均匀性都受到散射粒子选择的影响。

[0011] 本发明的目的是获得一种包含散射粒子的组合物,所述组合物在使光漫射的同时具有足够的透明度,尤其是在光导体中,以便还具有足够的发光强度。

[0012] 本发明的一个目的还在于具有一种包含粒子并具有均匀光透射的组合物,这意味着光透射不会以重要方式随可见光波长的变化而变化。

[0013] 又一个目的是提出一种包含散射粒子的组合物,所述组合物具有减少的光的色偏移,尤其是在光漫射体或光导体中,这意味着例如当透过光漫射体或光导观察时,来自光源的白光保持白色并且看起来没有着色。

[0014] 本发明的另一个目的是提供照明盖或光漫射体或光导或光导体,其具有均匀的光透射,这意味着光透射不会以重要方式随可见光波长的变化而变化,并且具有减少的光的色调偏移。

[0015] 另一个目的是具有一种用于制备包含散射粒子的组合物的方法,所述组合物在使光漫射的同时具有足够的透明度,尤其是在照明盖或光漫射体或光导体中,以便还具有足够的发光强度和减小的光的色调偏移。

[0016] 又一个目的是包含散射粒子的组合物的用途,所述组合物在使光漫射的同时具有足够的透明度,尤其是在照明盖或光漫射体或光导体中,以便还在照明应用或光导中具有足够的发光强度和减小的光的色调偏移。

[0017] 又一个目的是包含散射粒子的组合物用于制备另一种组合物的用途,所述另一种组合物在使光漫射的同时具有足够的透明度,尤其是在照明盖或光漫射体或光导体中,以

便还在照明应用或光导中具有足够的发光强度和减小的光的色调偏移。

### 背景技术

[0018] 文献EP1864274公开了一种发光装置,其包括至少一个发光二极管和至少一个由透明塑料制成的盖,在所述盖中分散了散射由发光二极管发出的光的粒子。散射粒子必须具有在 $0.5\mu\text{m}$ 与 $100\mu\text{m}$ 之间的平均直径,并且散射粒子聚酰胺粒子、PTFE粒子、基于交联苯乙烯的粒子、基于甲基丙烯酸甲酯的交联粒子或有机硅粒子是 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子或中空玻璃微球。

[0019] 文献DE102012216081公开了通过注塑制造光漫射模制部件。注塑用组合物包含聚甲基丙烯酸甲酯的基质和粒度为 $1\mu\text{m}$ 至 $24\mu\text{m}$ 的球形塑料粒子。

[0020] 文献W02004/034136公开了一种用于平板显示器的体漫射体(bulk diffuser)。体漫射体材料可以是包含聚碳酸酯和微粒状光漫射组分的片材或膜。实施例中使用了PMMA和有机硅粒子。

[0021] 文献W02011/124412公开了具有改进的发光强度和透明度的光导体。光导体由聚甲基丙烯酸甲酯和按重量计 $0.1\text{ppm}$ 至 $100\text{ppm}$ 的平均粒度为 $150\text{nm}$ 至 $500\text{nm}$ 的二氧化钛粒子组成。

[0022] 现有技术文献均未公开如所要求保护的尤其包含本发明的无机粒子的组合物,或其用途或包含它的光导。

### 发明内容

[0023] 令人惊讶的是,已发现一种组合物C1,其包含

[0024] a) 透明材料M1,和

[0025] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}\text{X}_3$ 的无机化合物,其中 $x$ 为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $\text{A}'_{1-y}\text{A}''_y\text{CX}_3$ 的无机化合物,其中 $y$ 为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $\text{A}'_{1-y}\text{A}''_y\text{B}_x\text{C}_{1-x}\text{X}_3$ 的无机化合物,其中 $x$ 为0至1, $y$ 为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有 $1\text{nm}$ 与 $1\mu\text{m}$ 之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0026] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率 $n$ 或重均粒径 $d$ 或两者;

[0027] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的 $0.1\text{ppm}$ 与 $10\%$ 重量%之间,产生具有均匀的光透射或漫射和减少的色调变化的组合物。

[0028] 令人惊讶的是,还发现一种聚合物组合物,其包含

[0029] a) 透明材料M1,和

[0030] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}\text{X}_3$ 的无机化合物,其中 $x$ 为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $\text{A}'_{1-y}\text{A}''_y\text{CX}_3$ 的无机化合物,其中 $y$ 为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $\text{A}'_{1-y}\text{A}''_y\text{B}_x\text{C}_{1-x}\text{X}_3$ 的无机化合物,其中 $x$ 为0至1, $y$ 为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有 $1\text{nm}$ 与 $1\mu\text{m}$ 之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0031] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率 $n$ 或重

均粒径d或两者；

[0032] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间,产生具有均匀的光透射或漫射和减少的色调变化的组合物。

[0033] 令人惊讶的是,还发现了一种用于制造组合物C1的方法,其包括以下步骤:

[0034] a) 提供具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0035] b) 提供与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者;

[0036] c) 将粒子P1和P2掺入透明材料M1中;

[0037] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间;

[0038] 产生具有均匀的光透射或漫射和减少的色调变化的组合物C1。

[0039] 令人惊讶的是,还发现了包含组合物C1的制品,所述组合物C1包含

[0040] a) 透明材料M1,和

[0041] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0042] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者,

[0043] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间,

[0044] 产生具有均匀的光透射或漫射和减少的色调变化的制品。

[0045] 令人惊讶的是,已发现一种组合物C1,其包含

[0046] a) 透明材料M1,和

[0047] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,以及

[0048] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者;

[0049] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间,可用于制备组合物C2,因为粒子P1和P2的量的总和占小于1000ppm或优选在0.1ppm与1000ppm之间,所述组合物C2具有均匀的光透射。

### 具体实施方式

[0050] 根据第一方面,本发明涉及一种组合物C1,其包含

[0051] a) 透明材料M1,和

[0052] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0053] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者;

[0054] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间。

[0055] 根据第二方面,本发明涉及组合物C1在照明应用中的用途,所述组合物C1包含

[0056] a) 透明材料M1,和

[0057] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0058] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者;

[0059] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间。

[0060] 在第三方面,本发明涉及一种用于制造组合物C1的方法,其包括以下步骤:

[0061] a) 提供具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子,所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0062] b) 提供与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者;

[0063] c) 将粒子P1和P2掺入透明材料M1中;

[0064] 其特征在于,粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b)和c)的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间。

[0065] 在第四方面,本发明涉及一种用于制造用于照明应用的制品的方法,其包括以下步骤:

[0066] a) 提供如前面所定义的组合物C1,

[0067] b) 转化组合物C1。

[0068] 在第五方面,本发明涉及一种包含组合物C1的制品,所述组合物C1包含

[0069] a) 透明材料M1, 和

[0070] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1, 其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物, 其中 $x$ 为0至1, 并且A、B和C为阳离子且X为阴离子; 或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物, 其中 $y$ 为0至1, 并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子; 或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物, 其中 $x$ 为0至1,  $y$ 为0至1, 并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子, 所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0071] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2, 所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率 $n$ 或重均粒径 $d$ 或两者;

[0072] 其特征在于, 粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b) 和c) 的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间。

[0073] 在第六方面, 本发明涉及一种用于制造组合物C2的方法, 其包括以下步骤:

[0074] a) 提供组合物C1, 其包含

[0075] a2) 透明材料M1, 和

[0076] a1) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1, 其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物, 其中 $x$ 为0至1, 并且A、B和C为阳离子且X为阴离子; 或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物, 其中 $y$ 为0至1, 并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子; 或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物, 其中 $x$ 为0至1,  $y$ 为0至1, 并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子, 所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ , 使得粒子P1占包含组分a1) 和a2) 的组合物C1的至少1000ppm;

[0077] a3) 与无机粒子P1不同的粒子P2, 所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率 $n$ 或重均粒径 $d$ 或两者, 粒子P1和P2的总和占组合物C1的0.1ppm与10重量%之间;

[0078] b) 将组合物C1与透明材料M2共混;

[0079] 其特征在于, 粒子P1和P2的总和占组合物C2的小于按重量计1000ppm。

[0080] 根据第七方面, 本发明涉及组合物C1的用途, 所述组合物C1包含

[0081] a) 透明材料M1, 和

[0082] b) 具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1, 其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物, 其中 $x$ 为0至1, 并且A、B和C为阳离子且X为阴离子; 或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物, 其中 $y$ 为0至1, 并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子; 或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物, 其中 $x$ 为0至1,  $y$ 为0至1, 并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子, 所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ,

[0083] c) 与无机粒子P1不同的粒子P2, 所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率 $n$ 或重均粒径 $d$ 或两者;

[0084] 其特征在于, 粒子P1和P2的总和占包含组分a)、b) 和c) 的组合物C1的0.1ppm与10重量%之间, 该用途是用于制备组合物C2, 优选地粒子P1和P2的总和占组合物C2的小于按重量计1000ppm。

[0085] 所使用的术语“粒子”表示包含纳米范围内的粒子或无机粒子的大概球形的聚合物。优选地, 粒子具有2nm与1000nm之间的重均粒度。通过

[0086] 所使用的术语“粒度”表示被视为球形(具有相同重量或体积的等效球体, 两者通过密度关联)的粒子的重均直径。

[0087] 所使用的术语“共聚物”表示所述聚合物由至少两种不同的单体组成。



- [0088] 所使用的术语“(甲基)丙烯酸单体”表示所有种类的丙烯酸和甲基丙烯酸单体。
- [0089] 所使用的术语“(甲基)丙烯酸聚合物”表示(甲基)丙烯酸聚合物主要包含有包含(甲基)丙烯酸单体的聚合物,所述(甲基)丙烯酸单体占(甲基)丙烯酸聚合物的50重量%或更多。
- [0090] 所使用的术语“透明”表示相应材料具有根据ASTM D-1003(片材厚度为3mm)为至少85%的透光率。
- [0091] 本发明中所说的x至y的范围意指包括此范围的上限和下限,相当于至少x且至多y。
- [0092] 本发明中所说的x与y之间的范围意指不包括此范围的上限和下限,相当于大于x且小于y。
- [0093] 根据本发明,可以任何组合方式组合组分的各自不同特性的优选实施方案。例如,粒子P2的优选重均粒径 $d_2$ 可与无机粒子P1的优选重均粒径 $d_1$ 组合;或者例如,粒子P2的优选重均粒径 $d_2$ 可与无机粒子P1的无机化合物的阳离子A、A'或A''的优选选择组合。
- [0094] 关于本发明的组合物C1,其包含a)透明材料M1;b)具有折射率 $n_1$ 的无机粒子P1,其包含式 $AB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,并且A、B和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yCX_3$ 的无机化合物,其中y为0至1,并且A'、A''和C为阳离子且X为阴离子;或无机粒子P1包含式 $A'_{1-y}A''_yB_xC_{1-x}X_3$ 的无机化合物,其中x为0至1,y为0至1,并且A'、A''、B和C为阳离子且X为阴离子;所述粒子具有1nm与1 $\mu$ m之间的重均粒径 $d_1$ ;以及c)与无机粒子P1不同的粒子P2,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率n或重均粒径d或两者。
- [0095] 优选地,式中的数字x和y是0至1的有理数。
- [0096] 无机粒子P1和粒子P2的总和的相对重量的量在包含组分a)、b)和c)的组合物C1的按重量计0.1ppm与10重量%之间。
- [0097] 优选地,无机粒子P1和粒子P2的总和的量在包含组分a)、b)和c)的组合物C1的1ppm与10重量%之间。
- [0098] 在第一更优选的实施方案中,组合物C1包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C1中按重量计0.1ppm与100ppm之间的无机粒子P1和粒子P2的总和。
- [0099] 在第二更优选的实施方案中,组合物C1包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C1中按重量计10ppm与1000ppm之间的无机粒子P1和粒子P2的总和。
- [0100] 在第三更优选的实施方案中,组合物C1包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C1中按重量计100ppm与1000ppm之间的无机粒子P1和粒子P2的总和。
- [0101] 在第四更优选的实施方案中,组合物C1包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C1中按重量计1ppm与5ppm之间的无机粒子P1和粒子P2的总和。
- [0102] 在第五更优选的实施方案中,组合物C1包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C1中按重量计1.25重量%与10重量%之间的无机粒子P1和粒子P2的总和。在更优选的实施方案中,组合物C1包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C1中按重量计1ppm与150ppm之间的无机粒子P1和粒子P2的总和。
- [0103] 组合物C1还可包含在计算三种化合物a)、b)和c)之间的重量比时未考虑的其他化合物。
- [0104] 组合物C1可包含例如抗冲改性剂、着色剂或其他添加剂。

[0105] 关于透明材料M1,其选自玻璃或透明聚合物。

[0106] 在第一优选的实施方案中,透明材料M1是透明聚合物P01。聚合物P01可以是热塑性聚合物或热固性聚合物。在热塑性聚合物的情况下,也被认为本发明一部分的是,所述热塑性聚合物可以是交联或轻微交联的,只要此聚合物的块仍可得以成形并改变形状,例如通过热成型。

[0107] 透明聚合物P01可选自(甲基)丙烯酸聚合物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯(PCV)、环烯烃共聚物、苯乙烯甲基丙烯酸甲酯(SMMA)、苯乙烯丙烯腈(SAN)、聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共混物。

[0108] 在第一优选的实施方案中,透明聚合物P01是包含至少50重量%、优选至少60重量%、并且更优选至少70重量%的(甲基)丙烯酸聚合物组合物MPCo的组合物。

[0109] 在第二优选的实施方案中,透明聚合物P1是(甲基)丙烯酸聚合物组合物MPCo。

[0110] (甲基)丙烯酸聚合物组合物MPCo可选自(甲基)丙烯酸嵌段共聚物或(甲基)丙烯酸聚合物MP1或交联的(甲基)丙烯酸组合物MCX。

[0111] 关于(甲基)丙烯酸聚合物MP1,它是包含至少50重量%的来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体的单体的聚合的聚合物链。(甲基)丙烯酸聚合物MP1也可以是两种或更多种(甲基)丙烯酸聚合物AP1至APx的混合物。

[0112] 丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、烷基丙烯酸单体、烷基甲基丙烯酸单体及其混合物。

[0113] 优选地,所述单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、烷基丙烯酸单体、烷基甲基丙烯酸单体及其混合物,烷基具有1至22个碳,直链、支链或环状;优选地,烷基具有1至12个碳,直链、支链或环状。

[0114] 有利地,(甲基)丙烯酸单体选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯及其混合物。

[0115] 其他共聚单体可与丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体共聚,只要(甲基)丙烯酸聚合物AP1在其聚合链中包含至少50重量%的来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体的单体。其他共聚单体可选自苯乙烯单体如苯乙烯或苯乙烯衍生物、丙烯腈、乙烯基酯如乙酸乙烯酯。这些共聚单体的量为0重量%至50重量%,优选地0重量%至40重量%,更优选地0重量%至30重量%,有利地0重量%至20重量%。

[0116] 在第一更优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸聚合物MP1是甲基丙烯酸甲酯(MMA)的热塑性均聚物或共聚物,其包含按重量计至少50%、优选地至少60%、有利地至少70%、并且更有利地至少80%的甲基丙烯酸甲酯。

[0117] 甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物包含按重量计50%与99.9%之间的甲基丙烯酸甲酯和按重量计0.1%与50%之间的至少一种具有至少一个烯属不饱和度的可与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体。

[0118] 这些单体是众所周知的并且可提及,特别是丙烯酸和甲基丙烯酸以及烷基(甲基)丙烯酸酯,其中烷基具有1至12个碳原子。作为实例,可提及丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯、丁酯或2-乙基己酯。优选地,共聚单体是烷基丙烯酸酯,其中烷基具有1至4个碳原子。

[0119] 根据第一更优选的实施方案,甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物包含按重量计60%至99.9%、有利地70%至99.9%、并且更有利地80%至99.9%的甲基丙烯酸甲酯和按重量计0.1%至40%、有利地0.1%至30%、并且更有利地0.1%至20%的至少一种具有至少一个烯属不饱和度的可与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体。优选地,共聚单体选自丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯或其混合物。

[0120] (甲基)丙烯酸聚合物MP1可任选地具有根据ISO 1133(230°C/3.8kg)的在0.1g/10min与20g/10min之间的熔体流动指数(MFI)。优选地,熔体流动指数可在0.2g/10min与18g/10min之间,更优选地在0.3g/10min与16g/10min之间,有利地在0.4g/10min与13g/10min之间。

[0121] (甲基)丙烯酸聚合物MP1具有在1.46与1.52之间,优选地在1.47与1.52之间,并且更优选地在1.48与1.52之间的折射率。

[0122] (甲基)丙烯酸聚合物MP1具有根据ASTM D-1003(片材厚度为3mm)的至少85%、优选86%、更优选87%的透光率。

[0123] (甲基)丙烯酸聚合物MP1具有至少90°C的维卡软化温度。维卡软化温度是根据ISO 306:2013(B50方法)测量的。

[0124] 根据本发明的组合物除了(甲基)丙烯酸聚合物MP1之外还可包含(甲基)丙烯酸聚合物MP2。(甲基)丙烯酸聚合物MP1和(甲基)丙烯酸聚合物MP2形成混合物或共混物。此混合物或共混物由以下组成:至少一种MMA均聚物和至少一种MMA共聚物,或平均分子量不同的至少两种MMA均聚物或两种MMA共聚物的混合物,或至少两种单体组成不同的MMA共聚物的混合物。

[0125] 在第二更优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸聚合物MP1是甲基丙烯酸甲酯(MMA)的交联均聚物或共聚物,其包含按重量计至少50%、优选地至少60%、有利地至少70%、并且更有利地至少80%的甲基丙烯酸甲酯。

[0126] 第二优选的实施方案的(甲基)丙烯酸聚合物MP1还包含交联剂。优选地,交联剂是具有至少两个双键的可共聚化合物。

[0127] 在第三更优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸聚合物组合物MPCo是甲基丙烯酸甲酯(MMA)的(甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC,其包含至少50%的甲基丙烯酸甲酯。

[0128] (甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC包含至少一个具有低于20°C、优选低于10°C、更优选低于0°C、有利地低于-5°C并且更有利地低于-10°C的玻璃化转变温度的嵌段。

[0129] 优选地,(甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC包含至少一个为(甲基)丙烯酸嵌段的嵌段。这意味着此嵌段内至少50重量%的单体是已经聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

[0130] 最优选地,(甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC包含(甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC内至少50重量%的是已经聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单体。

[0131] (甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC具有通式(A)<sub>n</sub>B,其中:

[0132] • n是大于或等于1的整数,

[0133] • A是:具有大于50°C、优选大于80°C的T<sub>g</sub>的丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物或共聚物,或聚苯乙烯,或丙烯酸/苯乙烯或甲基丙烯酸/苯乙烯共聚物。优选地,A选自甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯或甲基丙烯酸异冰片酯。优选地,嵌段A是PMMA或经丙烯酸或甲基丙烯酸共聚单体改性的PMMA;

[0134] • B是具有低于20℃的T<sub>g</sub>的丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物或共聚物,优选地包含选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯(BuA)、丙烯酸乙基己酯、苯乙烯(Sty)或甲基丙烯酸丁酯的单体,更优选地所述丙烯酸丁酯单体占B的至少50重量%,优选70重量%。

[0135] 有利地,(甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC是无定形的。

[0136] 优选地,在嵌段A中,单体选自甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯(Sty)或 $\alpha$ -甲基苯乙烯或其混合物。更优选地,嵌段A是PMMA或与丙烯酸或甲基丙烯酸共聚单体共聚的PMMA或聚苯乙烯(PS)或经苯乙烯共聚单体改性的PS。

[0137] 优选地,嵌段B包含选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯(BuA)、丙烯酸乙基己酯或甲基丙烯酸丁酯及其混合物的单体,更优选地,所述丙烯酸丁酯单体占嵌段B的至少50重量%,优选70重量%。

[0138] 此外,嵌段A和/或B可包含带有本领域技术人员已知的各种化学官能团的其他丙烯酸或甲基丙烯酸共聚单体,所述官能团例如酸、酰胺、胺、羟基、环氧或烷氧基官能团。嵌段A可掺有诸如丙烯酸或甲基丙烯酸(MAA)的基团,以增加其温度稳定性。

[0139] 还可将共聚单体如苯乙烯掺入嵌段B中,以使嵌段A的折射率失配。

[0140] 优选地,所述热塑性丙烯酸嵌段共聚物具有选自以下的结构:ABA、AB、A<sub>3</sub>B和A<sub>4</sub>B。

[0141] (甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC可以是例如以下三嵌段共聚物之一:pMMA-pBuA-pMMA,p(MMAcoMAA)-pBuA-p(MMAcoMAA)、p(MMAcoMAA)-p(BuAcoSty)-p(MMAcoMAA)和p(MMAcoAA)-pBuA-p(MMAcoAA)。在第一优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC是p(MMAcoMAA)-p(BuAcoSty)-p(MMAcoMAA)。

[0142] 本领域技术人员已知PMMA类型的聚合物可包含少量丙烯酸酯共聚单体以改进其温度稳定性。少意指聚合物的小于9重量%、优选小于7重量%、并且更优选小于6重量%。

[0143] 嵌段B占嵌段共聚物MBC的总重量的10%至85%,优选15%至80%。

[0144] 嵌段B具有在10000g/mol与500000g/mol之间、优选在20000g/mol与300000g/mol之间的重均摩尔质量。重均摩尔质量可通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量。

[0145] (甲基)丙烯酸嵌段共聚物可通过受控自由基聚合(CRP)或通过阴离子聚合获得;将根据要制造的共聚物类型选择最合适的方法。

[0146] 优选地,对于(A)<sub>n</sub>B型(甲基)丙烯酸嵌段共聚物,所述方法将是CRP,特别是在氮氧化物存在下,并且对于ABA型结构,诸如三嵌段共聚物MAM,所述方法将是阴离子或氮氧自由基聚合。在用于获得嵌段共聚物的文献中,即在W003/062293中描述了受控自由基聚合。

[0147] (甲基)丙烯酸嵌段共聚物MBC可通过挤出或注塑转化为物体形式。

[0148] 在第四更优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸聚合物组合物MPCo是交联的(甲基)丙烯酸组合物MCX,其由具有大于0℃的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>的脆性基质(I)和具有小于100nm的特征尺寸的弹性体域(domain)组成,所述弹性体域由具有玻璃化转变温度为低于0℃的柔性性质的大分子序列(II)组成,其特征在于具有柔性性质的大分子序列(II)具有在150000g/mol与800000g/mol之间的重均分子量M<sub>w</sub>。

[0149] 关于基质(I),其表现出通过差示扫描量热法(DSC)测量的总T<sub>g</sub>为大于0℃,并且与甲基丙烯酸甲酯均聚物或共聚物相容。优选地玻璃化转变温度T<sub>g</sub>大于10℃,更优选地大于20℃,仍更优选地大于40℃,甚至更优选地大于45℃,有利地大于50℃,并且更有利地大于

60°C。

[0150] 基质(I)由甲基丙烯酸甲酯和任选的一种或多种选自以下的单体Mo1制备:

[0151] • 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ 的丙烯酸单体,其中 $\text{R}_1$ 表示氢原子或任选地被卤素原子或羟基、烷氧基、氰基、氨基或环氧基取代的直链、环状或支链 $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ 烷基,所述丙烯酸单体例如像丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸羟烷基酯或丙烯腈;

[0152] • 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$ 的甲基丙烯酸单体,其中 $\text{R}_2$ 表示氢原子或任选地被卤素原子或羟基、烷氧基、氰基、氨基或环氧基取代的直链、环状或支链 $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ 烷基,所述甲基丙烯酸单体例如像甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯腈;

[0153] • 乙烯基芳族单体,例如像苯乙烯或取代的苯乙烯,诸如 $\alpha$ -甲基苯乙烯、一氯苯乙烯或叔丁基苯乙烯。

[0154] 选择共聚单体的性质和量以满足玻璃化转变温度 $T_g$ 的下限。

[0155] 优选地,甲基丙烯酸甲酯是基质(I)的聚合物中的主要单体。因此,基质(I)包括比例为51重量%至100重量%,优选在75重量%与100重量%之间,并且有利地在90重量%与100重量%之间的甲基丙烯酸甲酯。

[0156] 关于具有柔性性质的大分子序列(II),所述大分子序列(II)在本发明中也称为嵌段B。这些具有柔性性质的大分子序列(II)表现出低于0°C的玻璃化转变温度(表示为 $T_g$ 并通过DSC测量)。优选地, $T_g$ 低于-5°C,更优选地低于-10°C,并且甚至更优选地低于-15°C。

[0157] 此外,具有玻璃化转变温度为低于0°C的柔性性质的大分子序列(II)的重均分子量在150000g/mol与800000g/mol之间。

[0158] 优选地,具有玻璃化转变温度为低于0°C的柔性性质的大分子序列(II)的重均分子量在175000g/mol与700000g/mol之间,更优选地在200000g/mol与650000g/mol之间,并且有利地在225000g/mol与600000g/mol之间。

[0159] 具有柔性性质的大分子序列(II)或嵌段B的分子量 $M_w/M_n$ 的多分散指数大于2,优选地大于2.5,并且更优选地大于3。

[0160] 分子量 $M_w/M_n$ 的多分散指数在2.5与10.0之间,优选地在3.0与10.0之间,更优选地在3.0与6.0之间,并且甚至更优选地在3.0与5.0之间。

[0161] 关于根据本发明的无机粒子P1,其具有在1nm与1 $\mu\text{m}$ 之间的重均粒度,即重均粒径 $d_1$ 。

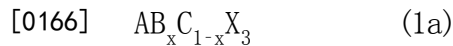
[0162] 优选地,无机粒子P1的重均粒径 $d_1$ 大于5nm,更优选地大于10nm,仍更优选地大于20nm,再次仍更优选地大于30nm,有利地大于40nm,甚至更有利地大于50nm,并且有利地大于100nm。

[0163] 优选地,无机粒子P1的重均粒径 $d_1$ 小于950nm,更优选地小于925nm,仍更优选地小于900nm,再次仍更优选地小于875nm,有利地小于850nm,甚至更有利地小于800nm,并且有利地小于750nm。

[0164] 优选地,无机粒子P1的重均粒径 $d_1$ 在5nm与950nm之间,更优选地在10nm与950nm之间,仍更优选地在20nm与900nm之间,再次仍更优选地在30nm与900nm之间,有利地在40nm与

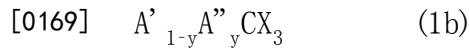
850nm之间,甚至更有利地在50nm与800nm之间,并且有利地在100nm与750nm之间。

[0165] 无机粒子P1包含式(1a)的无机化合物



[0167] 其中x是0至1,并且A、B和C是阳离子且X是阴离子;

[0168] 或无机粒子P1包含式(1b)的无机化合物



[0170] 其中y是0至1,并且A'、A''和C是阳离子且X是阴离子;

[0171] 或无机粒子P1包含式(1c)的无机化合物



[0173] 其中x是0至1,y是0至1,并且A'、A''、B和C是阳离子且X是阴离子。

[0174] 在式(1a)和(1c)的一个实施方案中,x是0或1。在式(1b)和(1c)的另一个实施方案中,y是1或0。如果x=0且y=0,则式(1a)、(1b)和(1c)简化为式ACX<sub>3</sub>。

[0175] 式(1a)、(1b)和(1c)的无机化合物占无机粒子P1的50重量%至100重量%。优选地,式(1a)、(1b)和(1c)的无机化合物占无机粒子P1的60重量%至100重量%,更优选地70重量%至100重量%,仍更优选地75重量%至100重量%,有利地80重量%至100重量%,并且有利地90重量%至100重量%。

[0176] 在第一优选的实施方案中,所有式(1a)、(1b)和(1c)中的X是氧O。

[0177] 式(1a)、(1b)和(1c)中的阳离子A、A'或A''选自金属阳离子并且A'不同于A''。优选地,A、A'或A''是碱金属阳离子或碱土金属阳离子,更优选地选自锂、钠、钾、铍、镁、钙、锶、钡、镧或铅的阳离子。仍更优选地,A、A'或A''选自锂、钠、钾、铍、镁、钙、锶或钡的阳离子。有利地,A、A'或A''选自镁、钙、锶或钡的阳离子,并且仍更有利地,A、A'或A''选自钙、锶或钡的阳离子。

[0178] 阳离子C选自元素周期表的UIPAC第3族至第7族元素的金属阳离子或选自镧系化学元素。优选地,阳离子C选自锰、铈、钽、钛、锆或铪的阳离子。更优选地,阳离子C选自铈、钽、钛或锆的阳离子。

[0179] 阳离子B选自元素周期表的UIPAC第3族至第7族元素的金属阳离子或选自镧系化学元素,并且不同于C。优选地,B选自锰、铈、钽、钛、锆或铪的阳离子。更优选地,阳离子B选自铈、钽、钛或锆的阳离子。

[0180] 式(1a)、(1b)和(1c)的化合物的实例是LiTaO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、KTaO<sub>3</sub>、PbZrO<sub>3</sub>、PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>、Ba<sub>y</sub>Sr<sub>1-y</sub>TiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、LaMnO<sub>3</sub>、LaMnO<sub>3</sub>、La<sub>y</sub>Ca<sub>1-y</sub>TiO<sub>3</sub>、LaYbO<sub>3</sub>和CaTiO<sub>3</sub>。

[0181] 更优选地,式(1a)、(1b)和(1c)的化合物具有钙钛矿结构。

[0182] 更优选地,式(1)中的阳离子A、A'或A''具有至少100pm的离子半径。有利地,式(1)中的阳离子A、A'或A''具有至少105pm且更有利地至少110pm的离子半径。

[0183] 更优选地,式(1)中的阳离子B和C具有小于100pm的离子半径。有利地,式(1)中的阳离子B和C具有小于95pm且更有利地小于90pm的离子半径。

[0184] 各个离子的离子半径可在百科全书中找到。在特定的第一优选的实施方案中,式(1a)的无机化合物是BaTiO<sub>3</sub>。

[0185] 在特定的第二优选的实施方案中,式(1b)的化合物是Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>,其中0<y<1。

[0186] 在特定的第三优选的实施方案中,式(1a)的化合物是BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>,其中0<x<1。

[0187] 关于根据本发明的组合物的粒子P2,它们与无机粒子P1不同,所述粒子P1与粒子P2之间的差异为折射率 $n$ 或重均粒径 $d$ 或两者。

[0188] 如果粒子P2与P1之间的折射率 $n$ 不同,则粒子P2和P1具有不同的化学性质。粒子P2可以是有机粒子,也可以是无机粒子。

[0189] 粒子P2的折射率 $n_2$ 与无机粒子P1的折射率 $n_1$ 之间的差值为至少大于0.01。这意味着 $\Delta n = |n_1 - n_2|$ ,其中 $\Delta n > 0.01$ 。

[0190] 优选地 $\Delta n > 0.02$ ,更优选地 $\Delta n > 0.025$ ,仍更优选地 $\Delta n > 0.03$ ,甚至仍更优选地 $\Delta n > 0.05$ ,并且有利地 $\Delta n > 0.1$ 。

[0191] 在第一更优选的实施方案中,粒子P2的折射率 $n_2$ 与无机粒子P1的折射率 $n_1$ 之间的差值 $\Delta n$ 为 $2 > \Delta n > 0.01$ 。

[0192] 在第二更优选的实施方案中,粒子P2的折射率 $n_2$ 与无机粒子P1的折射率 $n_1$ 之间的差值 $\Delta n$ 为 $1 > \Delta n > 0.01$ 。

[0193] 如果粒子P2与P1之间的重均粒径 $d$ 不同,则粒子P2和P1具有不同的化学性质或具有相同的化学性质。

[0194] 粒子P2具有在1nm与100 $\mu\text{m}$ 之间的重均粒度,即重均粒径 $d_2$ 。

[0195] 优选地,粒子P2的重均粒径 $d_2$ 大于5nm,更优选地大于10nm,仍更优选地大于15nm,再次仍更优选地大于20nm,有利地大于30nm,甚至更有利地大于40nm,并且有利地大于50nm。

[0196] 优选地,粒子P2的重均粒径 $d_2$ 小于100 $\mu\text{m}$ ,更优选地小于95 $\mu\text{m}$ ,仍更优选地小于90 $\mu\text{m}$ ,再次仍更优选地小于85 $\mu\text{m}$ ,有利地小于80 $\mu\text{m}$ ,甚至更有利地小于75 $\mu\text{m}$ ,并且有利地小于70 $\mu\text{m}$ 。

[0197] 优选地,粒子P2的重均粒径 $d_2$ 在5nm与100 $\mu\text{m}$ 之间,更优选地在10nm与95 $\mu\text{m}$ 之间,仍更优选地在15nm与90 $\mu\text{m}$ 之间,再次仍更优选地在20nm与85 $\mu\text{m}$ 之间,有利地在30nm与80 $\mu\text{m}$ 之间,甚至更有利地在40nm与75 $\mu\text{m}$ 之间,并且有利地在50nm与70 $\mu\text{m}$ 之间。

[0198] 粒子P2的重均粒径 $d_2$ 与无机粒子P1的重均粒径 $d_1$ 之间的差值为至少大于10nm。这意味着 $\Delta d = |d_1 - d_2|$ ,其中 $\Delta d > 10\text{nm}$ 。

[0199] 优选地 $\Delta d > 10\text{nm}$ ,更优选地 $\Delta d > 20\text{nm}$ ,仍更优选地 $\Delta d > 30\text{nm}$ ,甚至仍更优选地 $\Delta d > 40\text{nm}$ ,并且有利地 $\Delta d > 50\text{nm}$ 。

[0200] 在第一更优选的实施方案中,粒子P2的重均粒径 $d_2$ 与无机粒子P1的重均粒径 $d_1$ 之间的差值 $\Delta d$ 为 $20\mu\text{m} > \Delta d > 10\text{nm}$ 。

[0201] 如果粒子P2与P1之间的折射率 $n$ 和重均粒径 $d$ 不同,则粒子P2和P1具有不同的化学性质和不同的粒度,如上所定义。

[0202] 粒子P2可以是有机粒子或无机粒子。无机粒子包括无机粒子P1的所有不同实施方案,并且如果重均粒径 $d$ 不同,则P1和P2可以相同。

[0203] 粒子P2可选自聚合物粒子。聚合物粒子可以是基于聚苯乙烯的粒子、基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯的粒子、基于聚酰胺的粒子或基于氟聚合物的粒子。

[0204] 粒子P2可选自无机粒子。无机粒子可以是金属氧化物、金属硫酸盐等。实例是 $\text{TiO}_2$ 或 $\text{BaSO}_4$ 或 $\text{ZnO}$ 或 $\text{SiO}_2$ 。

[0205] 关于用于制备根据本发明的组合物C1的方法,其包括以下步骤:

- [0206] a) 提供无机粒子P1,
- [0207] b) 提供粒子P2,
- [0208] c) 将无机粒子P1和粒子P2掺入透明材料M1中。
- [0209] 有利地,用于制造根据本发明的组合物C1的方法包括以下步骤:
- [0210] a) 提供无机粒子P1,
- [0211] b) 提供粒子P2,
- [0212] c) 提供透明材料M1,
- [0213] d) 将无机粒子P1和粒子P2掺入透明材料M1中。
- [0214] 各个无机粒子P1和粒子P2和透明材料M1以及它们各自的实施方案与之前定义的不同。
- [0215] 掺入步骤可通过将无机粒子P1和粒子P2与透明材料M1共混来进行,或者将掺入步骤分为两个子步骤,其中将无机粒子P1和粒子P2与包含单体的透明材料M1的前体共混,之后聚合。
- [0216] 在一个变体中,可将无机粒子P1和粒子P2预共混。
- [0217] 关于用于由根据本发明的组合物C1制备组合物C2的方法,其包括以下步骤:
- [0218] a) 提供组合物C1,
- [0219] b) 将组合物C1与透明材料M2共混;
- [0220] 使得组合物C2包含按重量计小于1000ppm的粒子P1和P2的总和。
- [0221] 在用于制备组合物C2的此方法中,组合物C1用作母料。这也是组合物C1用于制备组合物C2的用途的方面,所述组合物C2包含小于1000ppm的粒子P1和P2的总和。
- [0222] 共混步骤b)中的透明材料M2超过组合物C1。
- [0223] 在第一实施方案中,共混步骤b)中透明材料M2与组合物C1的重量比为大于2,优选地大于5,更优选地大于10。
- [0224] 在第二实施方案中,共混步骤b)中透明材料M2与组合物C1的重量比为大于5,优选地大于20,更优选地大于50。
- [0225] 在第三实施方案中,共混步骤b)中透明材料M2与组合物C1的重量比为大于10,优选地大于50,更优选地大于100。
- [0226] 在第四实施方案中,共混步骤b)中透明材料M2与组合物C1的重量比在2与 $10^6$ 之间。
- [0227] 优选地,组合物C2包含按重量计在0.1ppm与1000ppm之间的粒子P1和P2的总和。
- [0228] 在第一更优选的实施方案中,组合物C2包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C2中按重量计0.1ppm与100ppm之间的粒子P1和P2的总和。
- [0229] 在第二更优选的实施方案中,组合物C2包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C2中按重量计10ppm与1000ppm之间的粒子P1和P2的总和。
- [0230] 在第三更优选的实施方案中,组合物C2包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C2中按重量计100ppm与1000ppm之间的粒子P1和P2的总和。
- [0231] 在第四更优选的实施方案中,组合物C2包含基于组分a)、b)和c)计算的组合物C2中按重量计1ppm与5ppm之间的粒子P1和P2的总和。
- [0232] 关于透明材料M2,其选自玻璃或透明聚合物。



- [0233] 优选地,透明材料M2选自与透明材料M1相同的材料。
- [0234] 在组合物C2中,透明材料M2和透明材料M1可以是相同的。
- [0235] 在第一优选的实施方案中,透明材料M2也是透明聚合物P1。聚合物P1与之前定义
- 的相同。
- [0236] 根据另外的方面,本发明涉及一种用于制造用于照明应用的制品的方法,其包括以下步骤:
- [0237] a) 提供组合物C1或组合物C2,
- [0238] b) 转化组合物C1或C2。
- [0239] 取决于组合物中粒子的量,制品可以是用于光源或发光装置或光漫射体或光导体或光导板的盖。
- [0240] 发光装置可以是发光二极管(LED)或激光二极管(LD)。
- [0241] 根据本发明的组合物C1或C2可用于照明应用或用于适用于照明应用的制品。
- [0242] 所述制品可以是光导。
- [0243] 所述组合物可例如用于照明应用或用于适用于照明应用的片材、楔形物、杆或管形式的制品。
- [0244] 片材具有在0.5mm与300mm之间,优选在1mm与200mm之间的厚度。
- [0245] 楔形物具有的最大厚度在4mm与300mm之间,优选地在5mm与200mm之间。
- [0246] 杆或管具有在0.5mm与300mm之间的直径。
- [0247] 由根据本发明的组合物C1或用所述组合物C1制造的片材或杆或管或楔形物可用作光导体或光导板,例如用作边缘照明。
- [0248] 根据本发明的光导体或光导板优选地具有至少0.5mm的厚度。根据本发明的光导体或光导板优选地具有至多50mm的厚度。厚度特别优选地处于1mm至30mm的范围内,并且更特别优选地为2mm至25mm。
- [0249] 光导体或光导板还可分配有另外的层,例如镜面层或反射层。
- [0250] 评价方法
- [0251] 透射率和雾度
- [0252] 根据标准ASTM D1003在各个片材上测量透光率(透射率)和雾度。
- [0253] 分子量
- [0254] 聚合物的质均分子量(Mw)通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量。将色谱柱用具有在402g/mol与1900000g/mol之间的分子量的PMMA标准品进行校准。平均分子量分别表示为数均分子量Mn和质均分子量Mw,单位为g/mol。对于测量,聚合物的浓度为1g/L。
- [0255] 粒度分析
- [0256] 散射粒子的粒度用扫描电子显微镜(SEM)测量。计数至少50个粒子。粒度的直径是填充与粒子的2D图像投影相同面积的圆圈之一。计算重均粒度。
- [0257] 折射率
- [0258] 折射率是在20°C下用折射计在589nm处测量的。
- [0259] 实施例
- [0260] 作为PMMA,使用具有8g/10min的熔体流动指数的甲基丙烯酸甲酯共聚物作为注塑级。