



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522730 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 11

(21) 申请号 200780036148. 9 *C08F 30/02* (2006. 01)  
(22) 申请日 2007. 08. 30 *C08K 3/20* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C08K 9/04* (2006. 01)  
236721/2006 2006. 08. 31 JP *C08K 9/08* (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *G02B 1/04* (2006. 01)  
2009. 03. 27 *G02B 1/10* (2006. 01)  
(86) PCT申请的申请数据 (56) 对比文件  
PCT/JP2007/067363 2007. 08. 30 EP 1217393 A, 2002. 06. 26, 全文 .  
(87) PCT申请的公布数据 CN 1232053 A, 1999. 10. 20, 全文 .  
W02008/026778 EN 2008. 03. 06 US 6329058 B1, 2001. 12. 11, 全文 .  
(73) 专利权人 佳能株式会社 审查员 刘瑶  
地址 日本东京  
(72) 发明人 张祖依  
(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 11038  
代理人 王健  
(51) Int. Cl. *C08F 20/04* (2006. 01)  
*C08F 28/02* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称  
复合材料以及分散剂的制备方法

(57) 摘要

由细纳米氧化物颗粒、分散剂和透明树脂材料组成复合材料。该分散剂包括具有酸性结合基团的乙烯基单体的聚合物。当 $\phi$ 是由该细纳米氧化物颗粒的平均颗粒尺寸 (nm) 除以 nm 而定义的无量纲数时, 该聚合物具有为  $3 \sim 8 \times \phi$  的整数的聚合度, 条件是该整数是省略小数部分而得到的数值。通过多胺的存在下或者在含水稀分散溶液中聚合具有酸性结合基团的乙烯基单体而得到包含聚合物的分散剂的步骤和混合该分散剂、细纳米氧化物颗粒和透明树脂材料的步骤而制备该复合材料。

1. 复合材料,包含:

具有小于或等于 100nm 的平均颗粒尺寸的纳米氧化物颗粒;

分散剂;和

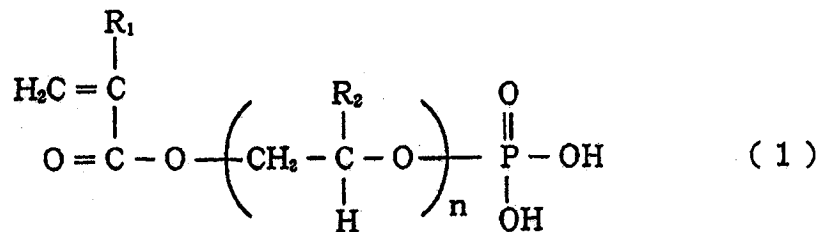
透明树脂材料,

其中该分散剂包含具有用于与该纳米氧化物颗粒结合的酸性基团的乙烯基单体的聚合物,

其中当  $\Phi$  是由该纳米氧化物颗粒的平均颗粒尺寸除以 nm 而定义的无量纲数时,该聚合物具有为  $3 \sim 8 \times \Phi$  的整数的聚合度,条件是该整数是省略小数部分而得到的数值,该纳米氧化物颗粒的平均颗粒尺寸的单位为 nm,

其中该分散剂和该纳米氧化物颗粒具有  $1/99 \sim 80/20$  的重量比,并且该纳米氧化物颗粒和该透明树脂材料具有  $0.6/99 \sim 80/20$  的重量比,并且

其中具有酸性基团的乙烯基单体为下式 (1) 表示的基于磷酸基的丙烯酸类单体:



其中,  $\text{R}_1$  为氢原子或甲基;  $\text{R}_2$  为烷基、卤素原子或氢原子;  $n$  为等于或大于 1 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的材料,其中该纳米氧化物颗粒具有  $0.5\text{nm} \sim 30\text{nm}$  的平均颗粒尺寸。

3. 根据权利要求 1 所述的材料,其中该纳米氧化物颗粒为选自氧化铝、氧化钛、氧化铌、氧化锡、氧化锆、氧化镧、氧化镨、氧化钆、氧化铈、氧化钕、氧化镱及这些氧化物的混合氧化物中的氧化物的颗粒。

4. 透镜,包含:

已成型的根据权利要求 1 所述的复合材料。

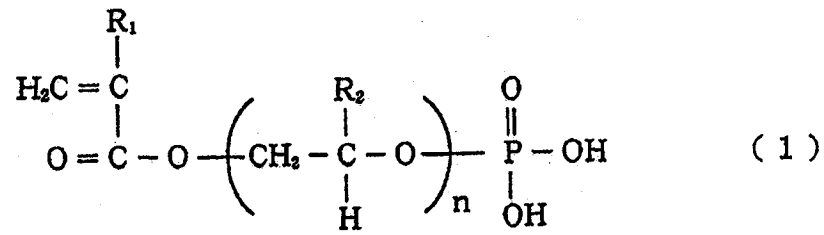
5. 复合材料的制备方法,包括:

通过在含有小于或等于 10wt. % 的具有选自羧基、磺酸基和磷酸基的酸性基团的乙烯基单体的含水稀分散溶液中聚合该具有选自羧基、磺酸基和磷酸基的酸性基团的乙烯基单体而得到包含聚合物的分散剂的步骤;和

混合该分散剂、具有小于或等于 100nm 的平均颗粒尺寸的纳米氧化物颗粒和透明树脂材料的步骤,

其中该分散剂和该纳米氧化物颗粒具有  $1/99 \sim 80/20$  的重量比,并且该纳米氧化物颗粒和该透明树脂材料具有  $0.6/99 \sim 80/20$  的重量比,并且

其中具有酸性基团的乙烯基单体为下式 (1) 表示的基于磷酸基的丙烯酸类单体:



其中,  $\text{R}_1$  为氢原子或甲基;  $\text{R}_2$  为烷基、卤素原子或氢原子;  $n$  为等于或大于 1 的整数。

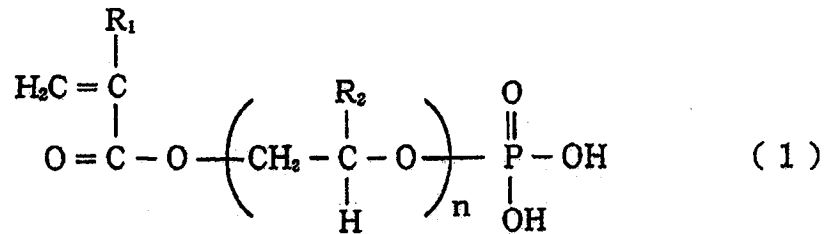
6. 复合材料的制备方法, 包括:

通过在多胺的存在下聚合具有选自羧基、磺酸基和磷酸基的酸性基团的乙烯基单体而获得含有聚合物的分散剂的步骤; 和

混合该分散剂、具有小于或等于 100nm 的平均颗粒尺寸的纳米氧化物颗粒和透明树脂材料的步骤,

其中该分散剂和该纳米氧化物颗粒具有 1/99 ~ 80/20 的重量比, 并且该纳米氧化物颗粒和该透明树脂材料具有 0.6/99 ~ 80/20 的重量比, 并且

其中具有酸性基团的乙烯基单体为下式 (1) 表示的基于磷酸基的丙烯酸类单体:



其中,  $\text{R}_1$  为氢原子或甲基;  $\text{R}_2$  为烷基、卤素原子或氢原子;  $n$  为等于或大于 1 的整数。

## 复合材料以及分散剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含分散剂、细纳米氧化物颗粒和透明树脂材料的复合材料,以及该复合材料和用于该细纳米氧化物颗粒的该分散剂的制备方法。具体地,本发明涉及在赋予所需光学特性的同时抑制该细纳米氧化物颗粒附聚的光学复合材料,和抑制该细纳米氧化物颗粒附聚的高强度复合材料。

### 背景技术

[0002] 无定形热塑性树脂例如苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂和聚碳酸酯树脂以及固化性树脂例如不饱和聚酯树脂和邻苯二甲酸二烯丙酯树脂对于可见光区中波长的光具有良好的透明性。与无机玻璃材料相比,这些树脂材料是具有低比重和在机械特性例如低温成型性、规模生产性、韧性、柔性以及抗冲击性方面均衡的优异特性的通用透明树脂材料。但是,这些透明树脂材料的折射率由它们的成分所决定,因此,这些透明树脂材料和常规的光学玻璃材料相比,具有狭窄的光学特性的控制范围。作为用于增加透明树脂材料的折射率的一种手段,曾尝试将作为有利于增加介电常数的组分的具有大原子序数的元素例如溴或硫掺混到树脂材料中,但存在着折射率的可变范围仍然窄的问题。

[0003] 为了弥补有机聚合材料的这样的问题,曾尝试将无机金属氧化物、无机金属硫化物等的细颗粒掺混到树脂基体中以利用它们的高折射率。

[0004] 例如,日本公开专利申请(JP-A)平1-306477公开了用于光学材料的硬涂覆剂,其包含氧化物溶胶例如氧化锑溶胶和硅氧烷作为基体组分。在这种情形下,硅烷偶联剂或者硅氧烷促进胶体的分散。但是,为了将这种涂覆剂施涂到块状材料例如透镜上,降低树脂基体中细氧化物颗粒的颗粒尺寸以及改善细氧化物颗粒的分散性成为有待解决的大问题。

[0005] 为了提高基体中氧化物细颗粒的分散性,已对将硅氧烷以外的分散剂或者具有分散功能的官能团引入基体中进行了研究。

[0006] JP-A 平5-25320公开了包含热固性树脂例如丙烯酸类树脂或不饱和聚酯树脂、细粉末状氧化钛等无机填料以及由具有末端芳基的磷酸酯化合物组成的分散剂的固化性组合物。JP-A 2002-55225公开了活性能量聚合性树脂层作为光学滤光器的硬涂覆表面层,其含有具有活性能量固化性基团以及酸性基团例如磷酸基、磺酸基或羧基的有机化合物处理的无机颗粒。JP-A(特表)2004-524396公开了复合组合物作为电学或者光学器件,其包括无机颗粒和侧链含有氧硅烷基团、磷酸酯基、硫醚基、氨基或者磺酸酯基的聚合物。JP-A 2002-105325公开了通过在具有与作为细颗粒配体的自由基聚合性氧化膦共聚的聚合物链的树脂基体中分散超细半导体颗粒而制备的组合物。JP-A2002-20678公开了用于涂覆膜的细金属氧化物颗粒的分散方法,其中将吸附性链段赋予聚合物主链。在这些分散方法中,虽然无机细颗粒的表面和官能团例如磷酸基、氧化膦或者羧基之间的相互作用得以确保,但产生生成的结合强度仍弱的问题。因此,特别地,对于颗粒尺寸等于或小于10nm的颗粒,尚未得到令人满意的分散性能,以致得到的分散相的使用被限制于薄涂覆膜。在要求热成型性的情形下,要求细纳米氧化物颗粒的分散性不被热塑性基体的流动破坏,这使得细氧化

物颗粒的表面处理技术更加困难。

[0007] 除了透明光学材料外,在要求通过分散细氧化物颗粒来增加它们的强度的树脂材料;基于细金属氧化物颗粒的光学特性用于辐射、紫外线、可见光、红外线等的屏蔽材料;基于细颗粒中的等离激元(plasmon)的非线性材料等中,也涉及到细纳米氧化物颗粒的低分散性问题。

[0008] 如上所述,已经需要细氧化物颗粒,尤其是那些纳米尺寸的细氧化物颗粒的分散技术。

### 发明内容

[0009] 鉴于上述问题,本发明的主要目的是提供含有均匀分散在有机基体中的细纳米氧化物颗粒并具有降低的颗粒间附聚程度的复合材料。

[0010] 本发明的另一目的是提供该复合材料的制备方法以及用于该细纳米氧化物颗粒的分散剂的制备方法。

[0011] 根据本发明的一个方面,提供复合材料,其包含:

[0012] 细纳米氧化物颗粒;

[0013] 分散剂;和

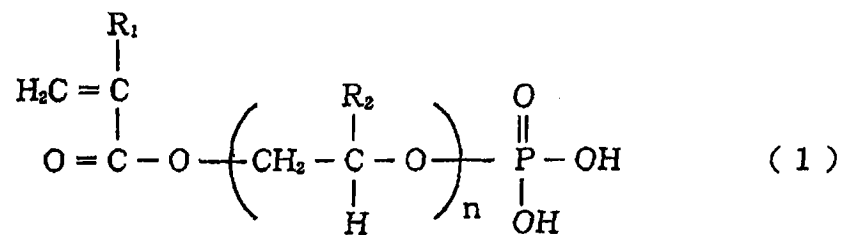
[0014] 透明树脂材料,

[0015] 其中该分散剂包含具有酸性结合基团(binding acidic group)的乙烯基单体的聚合物,和

[0016] 其中当 $\phi$ 是由该细纳米氧化物颗粒的平均颗粒尺寸(nm)除以nm而定义的无量纲数时,该聚合物具有 $3 \sim 8 \times \phi$ 的整数的聚合度,条件是该整数是省略小数部分而得到的数值。

[0017] 具有酸性结合基团的乙烯基单体可优选是下式(1)表示的基于磷酸基的丙烯酸类单体:

[0018]



[0019] 其中 $\text{R}_1$ 为氢原子或甲基; $\text{R}_2$ 为烷基、卤素原子或氢原子;n为等于或大于1的整数。

[0020] 根据本发明的另一方面,提供复合材料的第一制备方法,包括:

[0021] 通过在含水稀分散溶液中聚合具有酸性结合基团的乙烯基单体而得到包含聚合物的分散剂的步骤;和

[0022] 混合该分散剂、细纳米氧化物颗粒和透明树脂材料的步骤。

[0023] 根据本发明的另一方面,提供复合材料的第二制备方法,包括:

[0024] 通过多胺的存在下聚合具有酸性结合基团的乙烯基单体而得到包含聚合物的分散剂的步骤;和

[0025] 混合该分散剂、细纳米氧化物颗粒和透明树脂材料的步骤。

[0026] 根据本发明的另一方面,提供包含具有酸性结合基团的乙烯基单体的聚合物的用于细纳米氧化物颗粒的分散剂的第一制备方法;该制备方法包括:

[0027] 在含水稀分散溶液中聚合具有酸性结合基团的乙烯基单体的步骤。

[0028] 根据本发明的又一方面,提供包含具有酸性结合基团的乙烯基单体的聚合物的用于细纳米氧化物颗粒的分散剂的第二制备方法;该制备方法包括:

[0029] 在多胺的存在下聚合具有酸性结合基团的乙烯基单体的步骤。

[0030] 在本发明中,将从具有酸性结合基团的乙烯基单体得到的聚合物用作分散剂并且该聚合物的聚合度是 $3 \sim 8 \times \varphi$ 的整数,其中 $\varphi$ 是由细纳米氧化物颗粒的平均颗粒尺寸(nm)除以nm而定义的无量纲数,条件是该整数是省略小数部分而得到的数值,以致该分散剂具有适合于待分散的细纳米氧化物颗粒的尺寸(聚合度)。结果,显著改善对于细纳米氧化物颗粒表面的结合力,从而抑制分散的细纳米氧化物颗粒间的附聚。因此,能够在有机聚合材料中以高浓度均匀地分散细纳米氧化物颗粒,以致能够得到具有所需光学特性和高透明性的光学材料。另外,也能够通过使用具有高分散性的细纳米氧化物颗粒来制备具有高强度的机械复合材料。另外,根据本发明的分散剂的制备方法,通过在含水稀分散溶液中或者在多胺的存在下聚合具有酸性结合基团的乙烯基单体,能够高效地制备具有适合于细纳米氧化物颗粒的聚合度的聚合物。

[0031] 在考虑以下结合附图的本发明的优选实施方案的说明时本发明的这些和其它目的、特点以及优点将变得更加明了。

#### 附图说明

[0032] 图1为用于说明根据本发明的复合材料中用分散剂改性细纳米氧化物颗粒的状态的示意图。

[0033] 图2为用于说明由本发明的复合材料成型的透镜的示意图。

#### 具体实施方式

[0034] 根据本发明的复合材料的特征在于:该复合材料含有细纳米氧化物颗粒、分散剂和透明树脂材料;该分散剂包含具有酸性结合基团的乙烯基单体的聚合物,和当 $\varphi$ 是由细纳米氧化物颗粒的平均颗粒尺寸(nm)除以nm而定义的无量纲数时,该聚合物具有为 $3 \sim 8 \times \varphi$ 的整数的聚合度,条件是该整数是省略小数部分而得到的数值。

[0035] 该分散剂是用于分散细纳米氧化物颗粒的组分并且是从具有酸性结合基团的乙烯基单体得到的聚合物。该聚合物的聚合度具有为3的下限和小于或等于 $8 \times \varphi$ 的整数的上限(条件是该整数是省略小数部分而得到的数值)。该聚合物的聚合度可优选为 $3 \sim 6 \times \varphi$ 的整数。此处, $\varphi$ 表示定义为(平均颗粒尺寸(nm))/nm的无量纲数,因此数值 $8 \times \varphi$ 和 $6 \times \varphi$ 也是无量纲数。

[0036] 本文中,细纳米氧化物颗粒意指具有等于或小于100nm的平均颗粒尺寸的氧化物颗粒。细纳米氧化物颗粒的平均颗粒尺寸为微晶尺寸并且能通过光散射法或者通过透射电镜(TEM)直接观察细纳米氧化物颗粒的方法来测定。

[0037] 乙烯基单体的酸性结合基团作用于存在于细纳米氧化物颗粒表面的离子和羟基

以在分散剂和细纳米氧化物颗粒表面之间提供结合力。本发明中使用的聚合物的聚合度表示聚合物的尺寸并且具体意指聚合物中聚合的乙烯基键（连接）的数目。

[0038] 图 1 示意性地说明根据本发明的复合材料中用分散剂改性细纳米氧化物颗粒的状态。当该乙烯基聚合物的聚合度等于或大于 3 时，每个聚合物相对于细纳米氧化物颗粒表面的连接点的数目增加，因此相对于细纳米氧化物颗粒表面的改性能力得以提高。另一方面，当聚合度为等于或小于  $8 \times \varphi$  的整数时，具有酸性结合基团的乙烯基聚合物能适当地排列在细纳米氧化物颗粒表面，从而将细纳米氧化物颗粒表面高效地覆盖。更具体地说，多个细纳米氧化物颗粒与一个聚合物分子连接的几率降低。结果，将细纳米氧化物颗粒的表面完全覆盖并且能独立地分散细纳米氧化物颗粒，因此能够阻止细纳米氧化物颗粒间附聚。

[0039] 将该分散剂和该细纳米氧化物颗粒的重量分别记作 A 和 B 时，重量比 (A/B) 可根据平均颗粒尺寸进行调节，但可优选为 1/99 ~ 80/20。细纳米氧化物颗粒在复合材料中的含量可以根据复合材料的使用任意地进行设定，但当透明树脂材料的重量记为 C 时，重量比 (B/C) 通常是 0.5/99.5 ~ 80/20。

[0040] 除了分散剂 (A)、细纳米氧化物颗粒 (B) 和透明树脂材料 (C) 外，复合材料还可以含有组分 (D)。组分 (D) 的含量可优选等于或小于复合材料的 5wt%。组分 D 可以为分散剂的副产物、未反应的单体等。

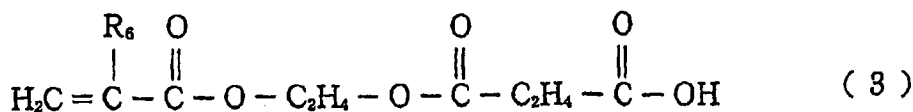
[0041] 本发明中的分散剂包括具有酸性结合基团的乙烯基单体的聚合物。在本发明中，乙烯基单体的酸性结合基团并无特别限定，只要酸性结合基团为能够与金属氧化物的金属离子结合的官能团。酸性结合基团的例子可以包括羧基、磺酸基、磷酸基和硫醇基。也可以使用具有  $\beta$ -二酮结构的有机基团作为酸性结合基团。

[0042] 本发明中使用的具有酸性结合基团的乙烯基聚合物通过聚合具有酸性结合基团的乙烯基单体、含有该乙烯基单体的乙烯基单体混合物或者该乙烯基单体的聚合性低聚物而制备。

[0043] 含有酸性结合基团的乙烯基单体的例子可以包括含有磺酸基的乙烯基单体例如  $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OSO}_3\text{H}$  和  $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_{12}\text{H}_{24}$  (1,4-亚苯基)  $\text{SO}_3\text{H}$ 。

[0044] 含有羧基的乙烯基单体的例子可以包括由下式 (2) 和 (3) 表示的化合物：

[0045]

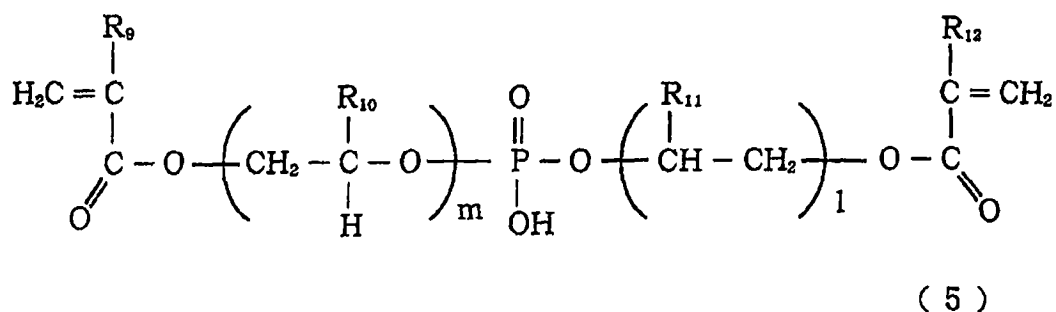
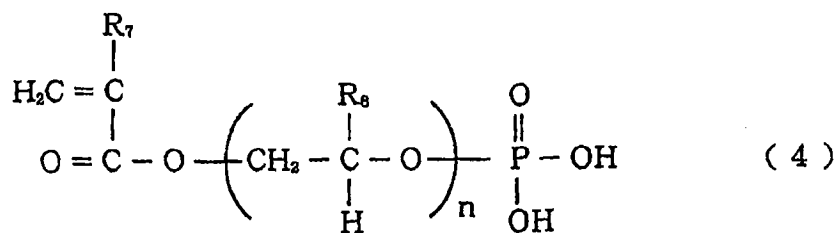


[0046] 其中， $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  独立地表示氢原子或甲基。

[0047] 含有磷酸基的乙烯基单体的例子可以包括下式 (4) 和 (5) 表示的具有磷酸基的

(甲基)丙烯酸酯单体:

[0048]

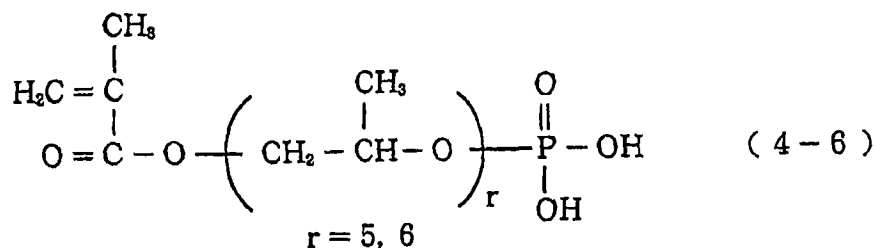
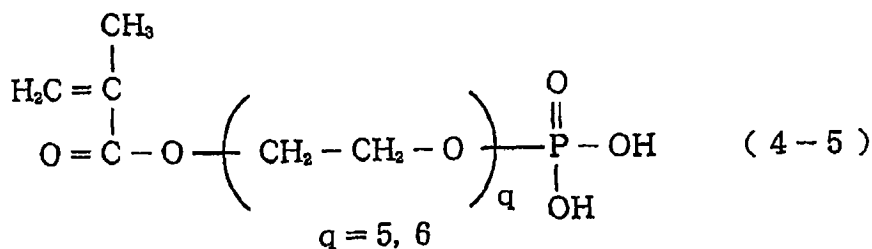
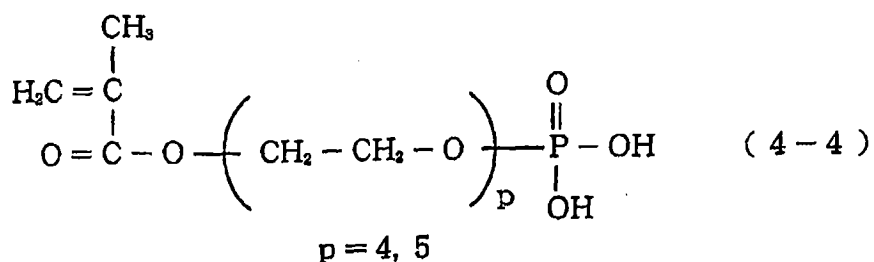
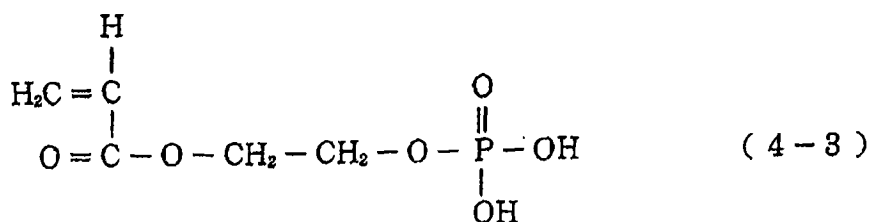
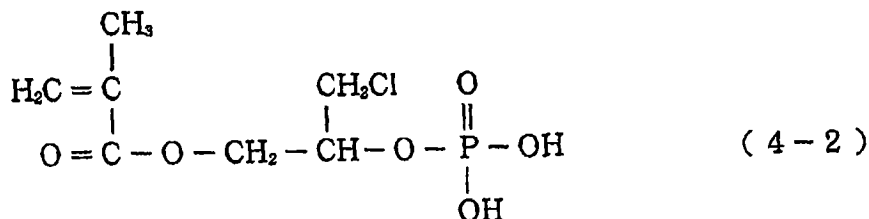
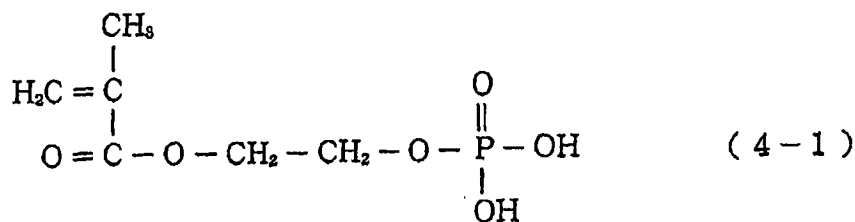


[0049] 其中  $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_9$  和  $\text{R}_{12}$  独立地表示氢原子或甲基;  $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_{10}$  和  $\text{R}_{11}$  独立地表示氢原子或烷基;  $n$ 、 $m$  和  $1$  为等于或大于  $1$  的整数。

[0050] 市售的含有磷酸基的乙烯基单体可以包括由下式 (4-1) ~ (4-6) 表示的化合物:

[0051]





[0052] 含有硫醇基的乙烯基单体的例子可以包括  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{SH}$  和  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 。

[0053] 只要相对于氧化物颗粒的结合力不受损害,也可以添加另一种乙烯基单体作为与含有酸性结合基团的乙烯基单体的共聚组分。

[0054] 这样的乙烯基单体的例子可以包括丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、核取代的苯乙烯类、烷基乙烯基醚类、烷基乙烯基酯类、全氟烷基乙烯基醚类、全氟烷基乙烯基酯类、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、马来酰亚胺和苯基马来酰亚

胺。

[0055] 作为本发明中的分散剂,也可以使用其中将上述酸性结合基团赋予具有反应性官能团的乙烯基聚合物的化合物。例如,使具有反应性官能团例如环氧基或羟基的乙烯基聚合物与  $P_2O_5$  或  $H_3PO_4$  反应,借此能将该乙烯基聚合物磷酸化。

[0056] 具有酸性结合基团的乙烯基聚合物可优选以等于或大于 20wt% 的量,尤其以等于或大于 50wt% 的量含有丙烯酸类单体组分作为其中的单体组分。这是因为当丙烯酸类单体组分的量增加时,对通用透明树脂材料的亲合性增加,因此给分散有细纳米氧化物颗粒的复合材料带来良好的透明性。

[0057] 上述酸性结合基团可以优选为羧基、磺酸基或者磷酸基,特别优选磷酸基。这些酸性结合基团和氧化物的金属离子形成强离子键,以致将乙烯基聚合物牢牢地保持在细纳米氧化物颗粒表面。在磷酸基的情形下,其与位于氧化物颗粒表面的金属离子形成 P-O-M 键(M:氧化物的金属离子)并且在包括潮湿环境的很多环境下保持附着在氧化物颗粒表面上。另外,从经济性和对基体的亲合性的观点考虑,更优选使用由上述式(4-1)~(4-6)表示的含有磷酸基的丙烯酸酯类。

[0058] 构成本发明的复合材料的细纳米氧化物颗粒的制备方法并无特别限定,但从颗粒均匀性的观点出发,使用通过火焰法、水热法、溶胶凝胶法等制备的细纳米氧化物颗粒。特别地,可优选在分散介质中在均匀分散状态下使用细纳米氧化物颗粒。更优选使用通过水热法(合成)合成的氧化物胶体。作为由水热法获得的细氧化物颗粒,通过其中由已知方法例如离子交换法、解絮凝法或水解法形成氢氧化物的方法制备胶体溶胶,然后加热以转变成胶体。

[0059] 离子交换法的例子可包括用氢型阳离子交换树脂处理金属的酸式盐的方法和用氢型阴离子交换树脂处理金属的碱式盐的方法。

[0060] 解絮凝法的例子可包括洗净通过用碱中和金属的酸式盐或用酸中和金属的碱式盐而得到的凝胶,然后用酸或碱解絮凝的方法。

[0061] 水解法的例子可包括水解金属的醇盐的方法和在加热下将金属的碱式盐水解后除去不必要的酸的方法。

[0062] 细氧化物颗粒可优选在水热合成期间或之后用酸、碱、有机化合物、表面活性剂等进行表面处理,因此显示出分散性。氧化物颗粒也可以直接用含有酸性结合基团的乙烯基聚合物进行表面处理。

[0063] 不论是否对细纳米氧化物颗粒进行预处理,本发明中的细纳米氧化物颗粒最后用具有酸性结合基团的乙烯基聚合物进行包覆。

[0064] 细纳米氧化物颗粒可优选具有 0.5-30nm 范围内的平均颗粒尺寸,更优选 1-10nm。当颗粒尺寸等于或大于 0.5nm 时,能表现出氧化物的特性。当颗粒尺寸等于或小于 30nm 时,由颗粒散射的入射光较少,因此当细纳米氧化物颗粒和树脂基体结合时可以获得高透明性复合材料。对于在具有极低散射度的材料例如透镜中使用,使用平均颗粒尺寸等于或小于 10nm,优选等于或小于 8nm 的细纳米氧化物颗粒。

[0065] 本发明中,除了碱金属的细纳米氧化物颗粒以外的任何细纳米氧化物颗粒均能使用。本发明的用于纳米氧化物颗粒的氧化物的例子可以包括氧化镁、氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化镓、氧化铌、氧化锡、氧化钽、氧化锆、氧化镧、氧化镨、氧化钬、氧化铈、氧化钕、氧化

铈、氧化镨及这些氧化物的混合氧化物。从稳定性的观点考虑,优选使用氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化镓、氧化铈、氧化锡、氧化铟、氧化锆、氧化镧、氧化镉、氧化钪、氧化铪、氧化铈、氧化镨及这些氧化物的混合氧化物。这些纳米尺寸的细氧化物颗粒在它们的表面上通常具有许多羟基,并且在很多情形下通过酸或碱产生的电偶层或者通过表面处理剂使其稳定。另外,本发明中使用的细氧化物颗粒还可以是羟基化的颗粒例如在它们的颗粒晶格中含有羟基的氧化物颗粒。

[0066] 本发明的复合材料中含有的透明树脂材料并无特别限定,只要其是透明的,但可以是热塑性树脂材料或者热固性树脂材料。热塑性树脂材料的例子可适当地包括苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、芳族聚碳酸酯树脂以及无定形的聚烯烃树脂。热固性树脂材料的例子可以包括聚氨酯、聚硫代氨基甲酸酯以及聚硅氧烷。

[0067] 能将透明树脂材料、分散剂和细纳米氧化物直接混合(捏合)来制备复合材料,另外,也可以在用分散剂处理细纳米氧化物颗粒之后,将细纳米氧化物颗粒掺混到透明树脂材料组分中。更具体地说,取决于树脂材料的特性,对于可溶于有机溶剂的树脂材料,将预先溶解在溶剂中的树脂材料的溶液和通过分散剂分散的细纳米氧化物颗粒的分散溶液混合以制备均匀的分散溶液。之后,将溶剂从分散溶液中除去以得到其中分散有分散性优异的细纳米氧化物颗粒的树脂材料。另外,也可以使用将树脂材料溶解在分散在溶剂中的细纳米氧化物颗粒的分散溶液中,然后除去溶剂的方法。另外,也可以通过将分散的细纳米氧化物颗粒引入到形成树脂材料的单体中,然后聚合该单体而获得细纳米氧化物颗粒分散在其中的树脂材料。需要时,也可以通过使用具有聚合性官能团的形成树脂材料的单体和具有聚合性官能团的低聚物或者两种或更多种聚合性低聚物作为树脂材料的起始材料来进行聚合。在用热塑性树脂材料形成细纳米氧化物颗粒的复合材料的情形中,分散性细纳米氧化物颗粒具有高分散性并且使纳米氧化物颗粒和树脂基体的相互作用最小,以致可以使用常规的利用热塑性的成型方法。由于在成型期间未将表面处理层从氧化物颗粒分离而保持颗粒的分散性,因此得到的复合材料显示出高透明性。作为热塑性树脂材料,尤其优选丙烯酸类树脂和芳族聚碳酸酯树脂。

[0068] 本发明的复合材料能够用于透明光学材料、光学滤光器和具有高机械强度的结构材料。在结构材料的情形中,未必需要透明性,只要能实现决定机械性能的颗粒分散性,因此复合材料可以含有具有等于或大于 30nm 的平均颗粒尺寸的细氧化物颗粒。本发明的复合材料能够适宜用作作用于玻璃基材的光学涂敷膜或者透镜块状材料。通过选择细纳米氧化物颗粒的种类和含量,可以设计透镜设计所需的折射率和波长分散特性。例如,要求高折射率时,可适当使用如氧化钛、氧化锡和氧化铈的材料的纳米颗粒。作为低色散材料,可以使用细纳米氧化物颗粒例如氧化铝、二氧化硅等的那些。

[0069] 图 2 示意性地说明了通过成型本发明的复合材料而制备的透镜。本发明的复合材料在复合材料中含有的细纳米氧化物颗粒的分散性方面优异,因此可以获得透明并且具有高折射率的透镜。参照图 2,附图标记 1 表示通过成型本发明的复合材料而得到的多个透镜,附图标记 2 表示用于支撑多个透镜 1 的透镜管。

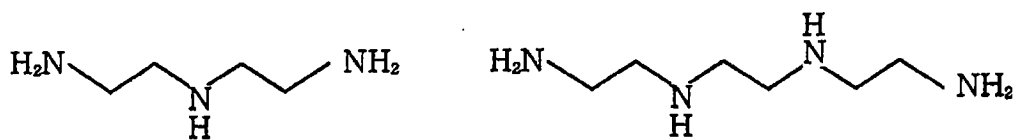
[0070] 接下来说明根据本发明的分散剂的制备方法。本发明的分散剂制备方法分成在含水稀分散溶液中进行聚合的方法和通过使用多胺作为模板(模型或参照物)进行聚合的方法。本文中,含水稀分散溶液意指具有酸性结合基团的乙烯基单体的浓度等于或小于

10wt%，优选等于或小于 8wt% 的分散溶液。

[0071] 在含水稀溶液中进行聚合的情形中，具有酸性结合基团的乙烯基单体具有含乙烯基键的疏水部分引起缔合而形成胶束的倾向。当以胶束状态将乙烯基单体聚合时，可以获得与胶束尺寸对应的聚合度。在等于或小于临界胶束浓度时，产生的缔合物变小，因此得到低聚合度的聚合物。能够通过使用热力学法、化学方法等控制胶束尺寸。在热力学法中，通过适当地设定具有酸性结合基团的乙烯基单体的浓度、聚合温度、水溶性溶剂例如醇的引入等对乙烯基聚合物的聚合度进行控制。在化学方法中，可通过例如适当地设定具有酸性结合基团的乙烯基单体的有机部分来改变缔合物尺寸。另外，通过将酸性结合基团改性成中性结构，也可以降低聚合物的聚合度。通过使用上述方法，可以制备具有至多 200 的聚合度的聚合物并且为此能适当地使用本发明中的分散剂。另外，通过按照需要由光散射法控制缔合物尺寸，可以得到更精确的分散剂。

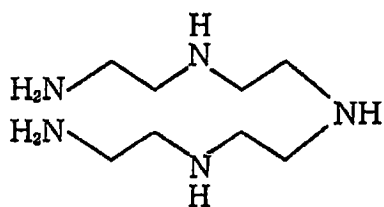
[0072] 在使用多胺作为模板剂进行聚合的情形中，可以使用任何多胺化合物，只要它与含有酸性结合基团的乙烯基单体形成在有机溶剂、水或者混合物溶剂中可溶的中性化合物。多胺化合物的例子可包括由以下示出的式 I-(1) ~ I-(7) 表示的线性或支化多胺、以下示出的式 II-(1) 和 II-(2) 表示的环状胺、以下示出的式 III-(1) ~ III-(3) 表示的杂芳族胺和以下示出的式 IV-(1) 和 IV-(2) 表示的苯胺胺类。

[0073]

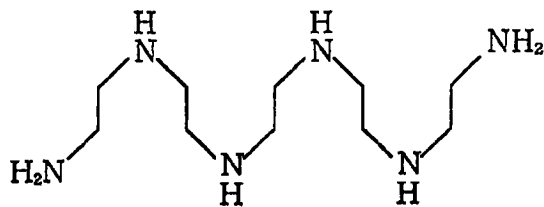


I - (1)

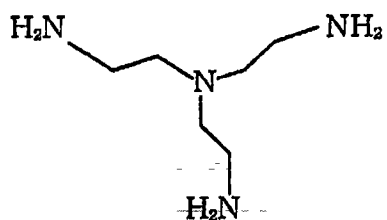
I - (2)



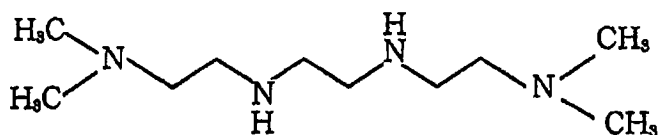
I - (3)



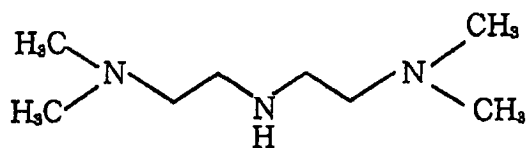
I - (4)



I - (5)

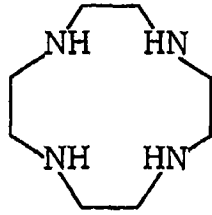


I - (6)

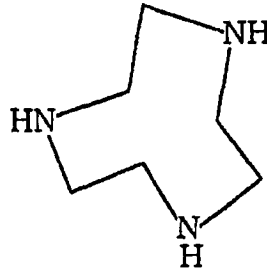


I - (7)

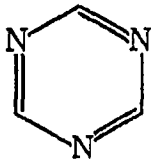
[0074]



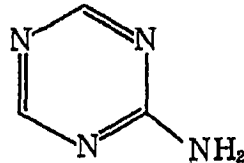
II - (1)



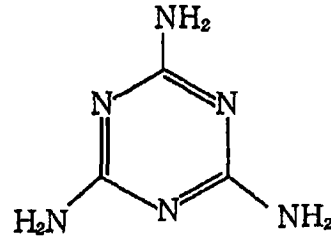
II - (2)



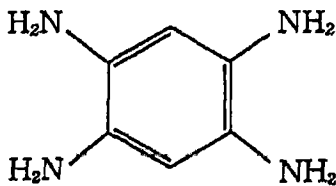
III - (1)



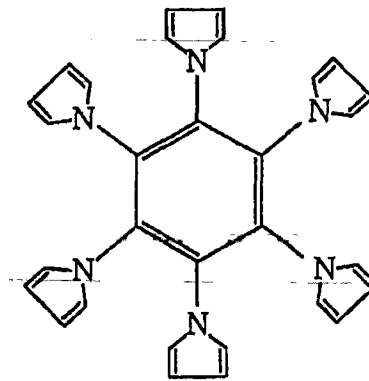
III - (2)



III - (3)



IV - (1)



IV - (2)

[0075] 含有酸性结合基团的乙烯基单体和多胺通过乙烯基单体的酸性结合基团和多胺之间的酸碱结合形成分散溶液中的缔合物。通过在缔合物状态下进行聚合,可以得到具有所需尺寸的乙烯基聚合物。缔合物状态根据溶液中多胺和含有酸性结合基团的乙烯基单体的比例和含有酸性结合基团的乙烯基单体的浓度而变化。但是,通常将溶液中含有酸性结合基团的乙烯基单体和多胺之间的摩尔比设定为等于或小于 20,并且溶液中含有酸性结合基团的乙烯基单体的浓度等于或小于 10wt%。在这些条件下进行聚合。结果容易得到具有聚合度值等于或小于多胺中氮原子数目十倍的聚合物。这样的聚合物能适合用作本发明中的分散剂。进行聚合之后,也可以进行除去多胺的处理。另外,也可在将细纳米氧化物颗粒分散并且用含有酸性结合基团的乙烯基聚合物和多胺的混合物处理之后除去多胺。作为除去多胺的方法,可以使用通过强酸或者阳离子交换树脂除去多胺的方法和用渗析膜进行清除或中和的方法。

[0076] 通过将聚合引发剂加入聚合体系来进行聚合反应。聚合引发剂的例子可以包括偶氮类引发剂例如 2,2-偶氮二异丁腈、2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、二甲基 2,2-偶氮二(2-甲基丙酸酯)和 2,2-偶氮二异丁酸二甲酯;和过氧化物类引发剂例如过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰和过辛酸叔丁酯。

[0077] 另外,还可以只通过光照射来引发自由基共聚。作为光降解自由基引发剂,可以使用例如氨基苯乙酮类例如  $\alpha$ -氨基苯乙酮和 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1;苄基二甲基缩酮类;以及乙醛酸类。

[0078] 在本发明的分散剂制备方法中,具有酸性结合基团的乙烯基单体可以优选为丙烯酸类单体。当丙烯酸类单体组分在分散剂中的量增加时,对通用树脂材料的亲合性增加,因此给分散有细纳米氧化物颗粒的复合材料带来透明性。

[0079] 乙烯基单体的酸性结合基团可优选是羧基、磺酸基或磷酸基。这些官能团有利于聚合期间聚合物的聚合度的控制并且得到的聚合物与细纳米氧化物颗粒的表面强力地结合而显示出高分散效果。酸性结合基团可特别优选为磷酸基。磷酸基在氧化物颗粒的表面与缔合的金属离子形成 P-O-M 键或连接(M:氧化物的金属离子)并且在包括潮湿环境的许多环境下保持附着在细氧化物颗粒上,结果通过氧化物颗粒表面将分散剂牢固地吸附。另外,从经济性和对基体的亲合性的观点出发,酸性结合基团可更优选为上述式(4-1)~(4-6)表示的含有磷酸基的丙烯酸酯类。

[0080] 通过使用上述制备方法,可以高效地制备具有适合分散细纳米氧化物颗粒的聚合度的分散剂。

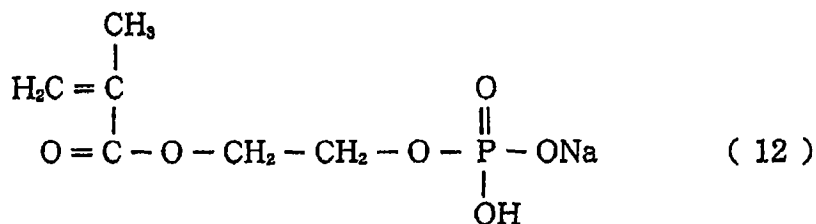
[0081] 本发明的复合材料含有分散剂和细纳米氧化物颗粒并且使细纳米氧化物颗粒间的附聚得以抑制,因此该复合材料能用作高强度复合材料和赋予其所需光学特性的光学复合材料。

[0082] 下文中,将基于实施例更为具体地说明本发明。在以下实施例中,“%”表示“wt.%(重量%)”。

[0083] (实施例 1)

[0084] 通过在离子交换水中溶解以下所示的式(12)表示的磷酸酯钠,得到 1%水溶液。

[0085]



[0086] 向该水溶液中,加入过硫酸钾(聚合引发剂)以提供 0.02%的浓度并在搅拌下使其溶解在该水溶液中。

[0087] 之后,将得到的水溶液在 50℃下加热 24 小时以进行聚合。通过阳离子交换树脂对得到的水溶液进行离子交换以得到具有磷酸基的乙烯基聚合物。当用光散射法对水溶液进行测定时,确认水溶液中的聚合物为约 1nm~2nm 的颗粒形式。另外,通过使用 2,5-羟基苯甲酸作为基质,通过飞行时间质谱仪(TOF-MS)对水溶液进行测定。确认有显示出 1000~4500 质荷比(m/z)的峰,因此水溶液含有具有 5~20 的聚合度的聚合物。浓缩该水溶液以

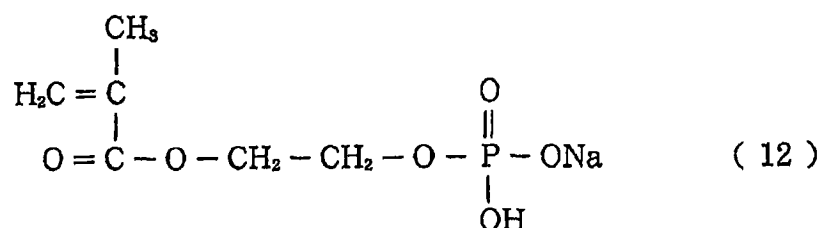
得到具有约 20% 固体含量的粘性液体 (分散剂 1)。

[0088] 在具有直径为 1mm 的氧化锆微珠的油漆振动器中, 将 10g 的 ITO (氧化铟锡) 粉末 (平均颗粒尺寸 :4.2nm)、1g 的分散剂 1 和 100g 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在甲乙酮 (MEK) 中的 5% 分散溶液混合并粉碎 30 小时。通过离心力将得到的糊剂脱气以得到涂敷糊。用该涂敷糊对玻璃透镜进行涂敷并在 100°C 下加热以使膜固化, 由此制备透明的膜涂敷玻璃透镜。涂敷膜具有约 120nm 的厚度和 1.56 的折射率。

[0089] (实施例 2)

[0090] 通过在离子交换水中溶解以下所示的式 (12) 表示的磷酸酯钠 (1) 和甲基丙烯酸 (B), 得到含有浓度为 0.8% 的 (A) 和浓度为 0.2% 的 (B) 的水溶液。

[0091]



[0092] 向该水溶液中, 加入过硫酸钾 (聚合引发剂) 以提供 0.02% 的浓度并在搅拌下使其溶解在该水溶液中。

[0093] 之后, 将得到的水溶液在 50°C 下加热 24 小时以进行聚合。通过阳离子交换树脂对得到的水溶液进行离子交换以得到具有磷酸基和羧基的乙烯基聚合物。另外, 通过使用 2,5-羟基苯甲酸作为基质, 用 TOF-MS 对该水溶液进行测定。确认有显示出 1000 ~ 6500 的 m/z 比的峰, 因此该水溶液含有具有 5 ~ 30 的聚合度的聚合物。浓缩该水溶液以得到具有约 20% 的固体含量的粘性液体 (分散剂 2)。

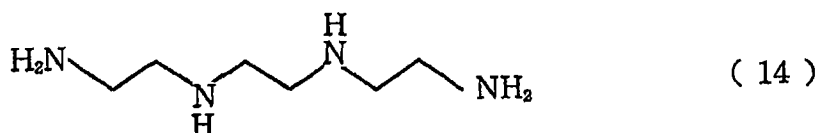
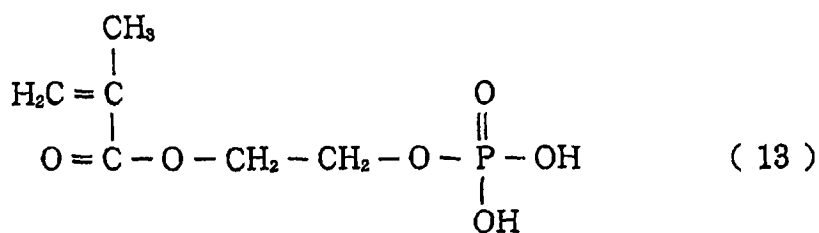
[0094] 在具有直径为 1mm 的氧化锆微珠的油漆振动器中, 将 20g 的 TiO<sub>2</sub> 粉末 (平均颗粒尺寸 :8.1nm)、4g 的分散剂 2 和 50g 的 MEK 混合并粉碎 30 小时。然后, 将混合物与 200g 的 PMMA 在 MEK 中的 5% 分散溶液混合。通过离心力将得到的糊剂脱气以得到涂敷糊。用该涂敷糊对氟涂敷玻璃透镜进行涂敷并在 100°C 下加热以使膜固化。将该膜从玻璃透镜除去以得到含有透明氧化钛组分的复合物膜。当测定该复合物膜的折射率时, 折射率为 1.91。

[0095] (实施例 3)

[0096] 将以下所示的式 (13) 表示的磷酸酯溶解在 70% 丙醇水溶液中并向该水溶液中加入以下所示的式 (14) 表示的多胺, 由此制备含有浓度为 2% 的磷酸酯和浓度为 0.25% 的多胺的溶液。

[0097]





[0098] 向该溶液中,加入 2,2-偶氮二异丁腈(聚合引发剂)以提供 0.02% 的浓度并在搅拌下使其溶解在该水溶液中。

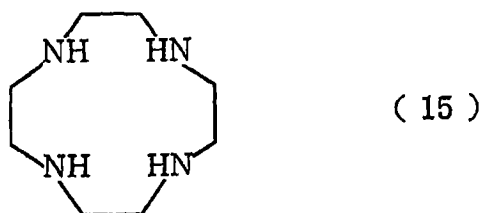
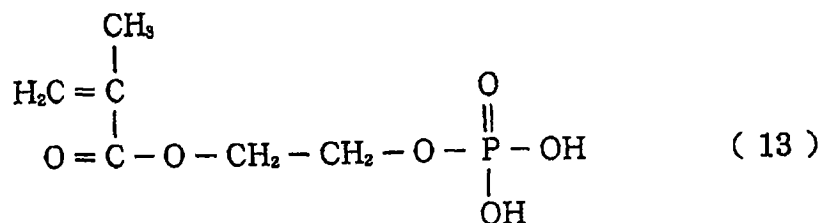
[0099] 之后,将得到的水溶液在 60℃ 下加热 24 小时以进行聚合。通过阳离子交换树脂对得到的水溶液进行离子交换以得到具有磷酸基的乙烯基聚合物。当用光散射法对该水溶液进行测定时,确认水溶液中的聚合物为约 1nm ~ 2nm 的颗粒形式。另外,通过使用 2,5-羟基苯甲酸作为基质,通过 TOF-MS 对该水溶液进行测定。确认有显示出 800 ~ 2200 的 m/z 比的峰,因此该水溶液含有具有 4 ~ 10 的聚合度的聚合物。浓缩该水溶液以得到具有约 20% 的固体含量的粘性液体(分散剂 3)。

[0100] 向 100g 的 10% SnO<sub>2</sub> 水溶胶(平均颗粒尺寸:2nm)加入 3g 的分散剂 3 并在加热下用约 70% 丙醇水溶液进行溶剂置换。然后,将得到的水溶液放置在渗析膜中,利用丙醇水溶液进行外部的充分清洗。之后,在加热下,进行用 MEK 的溶剂置换,并接着将 100g 的 PMMA 在 MEK 中的 5% 分散溶液和该水溶液进行混合。将得到的 SnO<sub>2</sub> 分散溶液放置在涂氟的玻璃模具内并在 80℃ 下加热 10 小时以使分散溶液固化而得到 3mm 厚的块状材料。该块状材料具有 1.64 的折射率。

[0101] (实施例 4)

[0102] 将下式(13)表示的磷酸酯溶解在 70% 的乙醇水溶液中并向该水溶液中,加入下式(15)表示的多胺,由此制备含有浓度为 2% 的磷酸酯和浓度为 0.25% 的多胺的溶液。

[0103]



[0104] 向该水溶液中,加入 2,2-偶氮二异丁腈(聚合引发剂)以提供 0.02% 的浓度,并在搅拌下使其溶解在该水溶液中。

[0105] 之后,将得到的水溶液在 60°C 下加热 24 小时以进行聚合。通过阳离子交换树脂对得到的水溶液进行离子交换以得到具有磷酸基的乙烯基聚合物。当用光散射法对该水溶液进行测定时,确认该水溶液中的聚合物为约 1nm ~ 2nm 的颗粒形式。另外,通过使用 2,5-羟基苯甲酸作为基质,用 TOF-MS 对该水溶液进行测定。确认有显示出 800 ~ 2200 的 m/z 比的峰,因此该水溶液含有具有 4 ~ 10 的聚合度的聚合物。浓缩该水溶液以得到具有约 20% 的固体含量的粘性液体(分散剂 4)。

[0106] 向 100g 的 10% TiO<sub>2</sub> 水溶胶(平均颗粒尺寸:5nm)加入 3g 的分散剂 4 并在加热下用约 70% 丙醇水溶液进行溶剂置换。然后,将得到的水溶液放置在渗析膜中并用丙醇水溶液充分地进行外部清洗。之后,在加热下,进行用 MEK 的溶剂置换并接着将 100g 的 PMMA 在 MEK 中的 5% 分散溶液与该水溶液进行混合。将得到的 TiO<sub>2</sub> 分散溶液放置在涂氟的玻璃模具内并在 80°C 下加热 10 小时以使该分散溶液固化而得到 2mm 厚透明块状材料。该透明块状材料具有 1.81 的折射率。

[0107] (比较例 1)

[0108] 将实施例 4 中制备的 100g 的 TiO<sub>2</sub> 水溶胶(固体含量:6%,平均颗粒尺寸:5nm),在加热下用约 50% 丙醇水溶液进行溶剂置换。之后,将得到的水溶液放置在渗析膜中并用丙醇水溶液充分地进行外部清洗。之后,在加热下用 MEK 进行溶剂置换,得到的溶胶逐渐变成白色并浑浊。之后,将 100g 的 PMMA 在 MEK 中的 5% 分散溶液与该溶胶进行混合。将得到的 TiO<sub>2</sub> 分散溶液放置在涂氟的玻璃模具内并在 80°C 下加热 10 小时以使该分散溶液固化。得到的块状材料变成白色并浑浊。

[0109] 工业实用性

[0110] 根据本发明的复合材料,细纳米氧化物颗粒间的附聚得到抑制,因此该复合材料可应用于赋予其所需光学特性的光学复合材料并可应用于高强度复合材料。

[0111] 尽管参照本文中公开的结构对本发明进行了说明,但其并不限于所提出的细节并且该申请意在覆盖属于以下权利要求的范围或者改进之内的变形或改变。

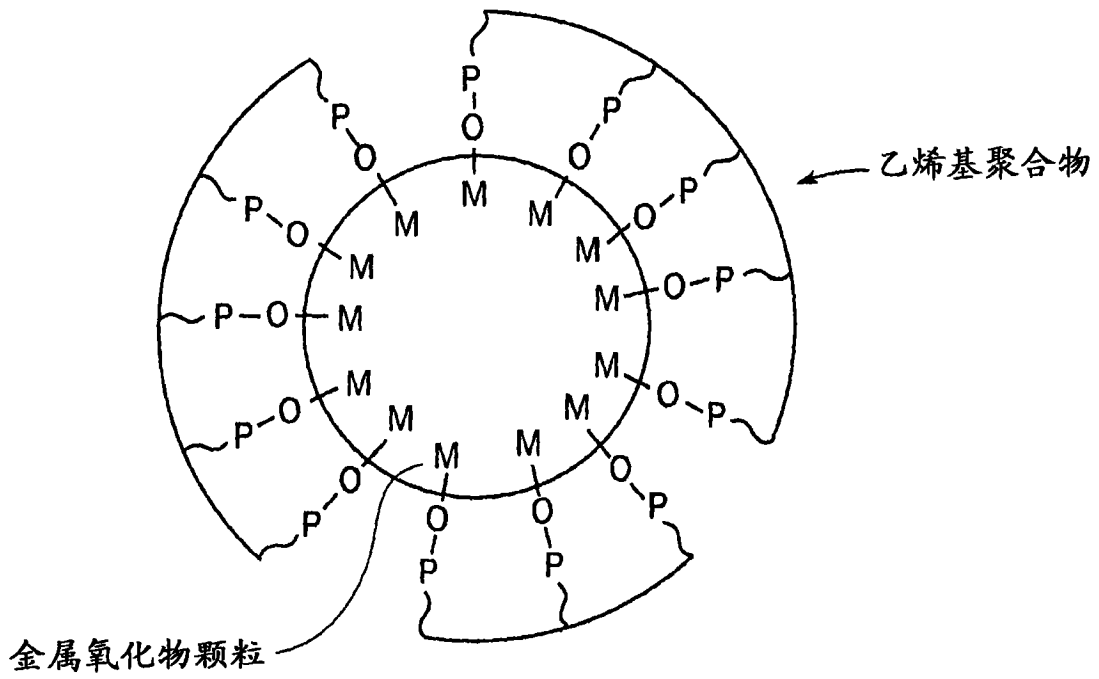


图 1

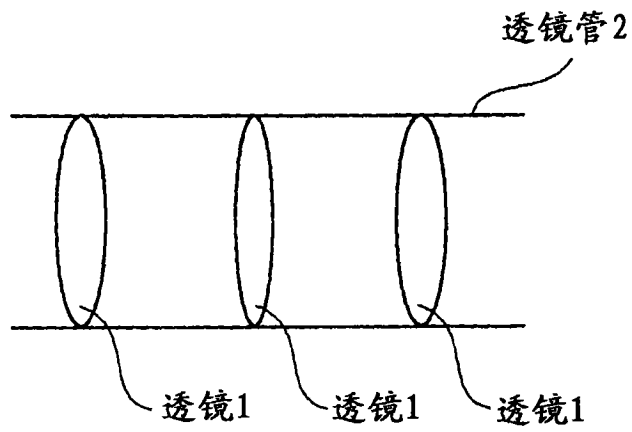


图 2