



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102639432 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201080054586. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 19

C08K 5/21 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

61/265, 968 2009. 12. 02 US

CN 1191531 A, 1998. 08. 26,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 乔元昆

2012. 06. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/057435 2010. 11. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/068697 EN 2011. 06. 09

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 盖伊·D·乔利 内森·E·舒尔茨

郝恩才

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

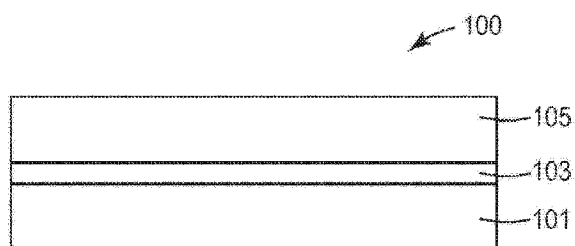
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

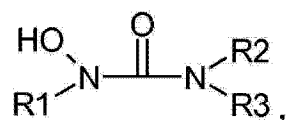
官能化的氧化锆纳米粒子及由其制备的高折射率膜

(57) 摘要

本发明涉及表面修饰的氧化锆纳米粒子、用于制备和使用所述氧化锆纳米粒子的方法以及由其制备的高折射率膜。所提供的氧化锆纳米粒子用包括N-羟基脲官能团的配体进行表面修饰。所提供的配体还可含有增容基团,所述增容基团使得所提供的表面修饰的氧化锆纳米粒子能掺入有机基体中。可用这些有机基体制备高折射率膜。

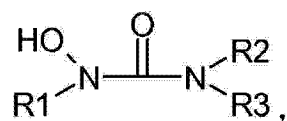


1. 表面修饰的纳米粒子,其包括
氧化锆纳米粒子 ;和
至少一种非金属有机衍生物,其包含至少一个 N- 羟基脲官能团,
其中所述非金属有机衍生物中的至少一些附接至所述氧化锆纳米粒子中的至少一些上。
2. 根据权利要求 1 所述的表面修饰的纳米粒子,其中所述至少一种非金属有机衍生物还包含增容基团。
3. 根据权利要求 2 所述的表面修饰的纳米粒子,其中所述增容基团是极性的、非极性的或它们的组合。
4. 根据权利要求 3 所述的表面修饰的纳米粒子,其中所述极性增容基团在存在时,所述极性增容基团选自羟基、羧酸基、胺基、硫醇基、环氧基、氮丙啶基、叠氮基、卤基、炔烃基、烯烃基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基以及它们的组合。
5. 根据权利要求 3 所述的表面修饰的纳米粒子,其中所述非极性增容基团在存在时,所述非极性增容基团选自烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基以及它们的组合。
6. 根据权利要求 1 所述的表面修饰的纳米粒子,其中所述至少一种非金属有机衍生物具有如下化学式:



- 其中 R_1 选自氢、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基和杂环烷基,并且其中 R_2 和 R_3 独立地包括选自烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基以及它们的组合的部分。
7. 根据权利要求 6 所述的表面修饰的纳米粒子,其中所述至少一种非金属有机衍生物具有包括在 R_2 、 R_3 或这二者中的部分,所述部分还包含至少一个选自羟基、氨基、硫醚基、硫醇基、羧基、羰基、酯基、烷基醚基、炔基、烯基、卤基以及它们的组合的基团。
 8. 根据权利要求 7 所述的表面修饰的纳米粒子,其中所述部分中的一者或多者包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。
 9. 一种溶胶,其包含根据权利要求 1 所述的表面修饰的纳米粒子。
 10. 一种制备表面修饰的纳米粒子的方法,其包括:
将乙酸官能化的氧化锆纳米粒子的水溶胶与至少一种包含至少一个 N- 羟基脲官能团的非金属有机衍生物或其溶液合并,以形成混合物 ;以及
从所述混合物除去水和所置换出的乙酸以形成表面修饰的纳米粒子。
 11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述至少一种非金属有机衍生物还包含增容基团。
 12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述增容基团选自羟基、羧酸基、胺基、硫醇基、环氧基、氮丙啶基、叠氮基、卤基、炔烃基、烯烃基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基以及它们的组合。
 13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述增容基团选自烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基及它们的组合。

14. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述至少一种非金属有机衍生物具有如下化学式:



其中 R_1 选自氢、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基和杂环烷基,并且其中 R_2 和 R_3 独立地包括选自烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基以及它们的组合的部分。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述非金属有机衍生物具有包括在 R_2 、 R_3 或这二者中的部分,所述部分还包含至少一个选自羟基、氨基、硫醚基、硫醇基、羧基、羰基、酯基、烷基醚基、炔基、烯基、卤基、(甲基)丙烯酸酯基以及它们的组合的基团。

16. 一种组合物,其包含:

有机基体;和

附接至所述有机基体的至少一部分的表面修饰的氧化锆纳米粒子,其中所述表面修饰的纳米粒子包含至少一种包含至少一个 N-羟基脲官能团的非金属有机衍生物。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述有机基体衍生自单体、低聚体、共聚体或它们的组合。

18. 根据权利要求 16 所述的组合物,其为半透明的或透明的。

19. 根据权利要求 16 所述的组合物,其为射线不透性的。

20. 根据权利要求 16 所述的组合物,其具有高于 1.6 的折射率。

21. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述有机基体包含压敏粘合剂。

官能化的氧化锆纳米粒子及其制备的高折射率膜

技术领域

[0001] 本发明涉及表面修饰的氧化锆纳米粒子、用于制备和使用该氧化锆纳米粒子的方法以及由其制备的高折射率膜。

背景技术

[0002] 氧化锆纳米粒子具有高折射率并且可用于有机基体以改变基体的光学性质。例如，氧化锆纳米粒子已被用于增加有机基体的折射率或用于增加有机基体的 x 射线不透明度，同时保持光透射性。有机基体的 x 射线不透明度和 / 或折射率可增加的程度取决于有机基体中氧化锆的加载百分比以及氧化锆粒子的特性，如结晶率、晶体结构、原生粒度以及原生粒子之间的缔合度。

[0003] 氧化锆纳米粒子的表面修饰可用于防止或减少粒子团聚和用于增强纳米粒子在有机基体内的相容性。因此，已经用多种表面修饰剂（例如羧酸和 / 或硅烷）对氧化锆纳米粒子进行了处理。这些传统的表面修饰剂有它们的缺点。例如，含有丙烯酸衍生的残基的有机基体将以丙烯酸衍生的基团置换氧化锆结合的羧酸基团。硅烷官能化的氧化锆纳米粒子在热力学上是不利的，用实验方法难以制备。

发明内容

[0004] 对可强力地附接至氧化锆纳米粒子并且不具有传统表面修饰剂的缺点的表面修饰剂存在需要。对可与多种有机基体相容的表面修饰的氧化锆纳米粒子也存在需要。此外还需要包括分散在有机基体中的表面修饰的氧化锆纳米粒子、具有增强的光学性能如高的折射率或 x 射线不透明度的复合材料。

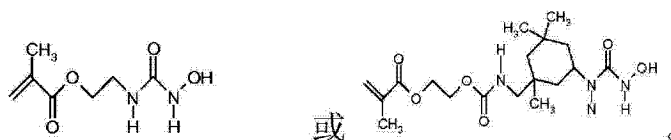
[0005] 在一个方面，提供了包括氧化锆纳米粒子和至少一个包含至少一个 N- 羟基脲官能团的非金属有机衍生物的表面修饰的纳米粒子，其中所述非金属有机衍生物中的至少一些附接至所述氧化锆纳米粒子中的至少一些。

[0006] 在另一个方面，提供了制备表面修饰的纳米粒子的方法，该方法包括将乙酸官能化的氧化锆纳米粒子的水溶胶与至少一个包含至少一个羟基脲官能团的非金属有机衍生物或其溶液合并以形成混合物，并移除水和从该混合物置换出的乙酸以形成表面修饰的纳米粒子。

[0007] 在又一个方面，提供了包含有机基体和附接至该有机基体的至少一部分的表面修饰的氧化锆纳米粒子的组合物，其中该表面修饰的纳米粒子包含至少一种包含至少一个 N- 羟基脲官能团的非金属有机衍生物。

[0008] 最后，在另一个方面，提供了配体，所述配体包括

[0009]



- [0010] 在本公开中：
- [0011] “高折射率”指折射率实部高于约 1.47 的材料。
- [0012] “N-羟基脲官能团”指至少一个 N-羟基脲基团并且可以指质子化的 N-羟基脲或去质子化的 N-羟基脲；
- [0013] “(甲基)丙烯酸系”指甲基丙烯酸和 / 或丙烯酸二者的衍生物。
- [0014] “非金属”指不含有任何金属元素或诸如硅之类的准金属元素的化合物；
- [0015] “含有 N-羟基脲官能团的非金属有机衍生物”指 N-羟基脲的衍生物,在该衍生物的主链内不含有任何金属或不含任何附接至该衍生物的主链的金属但可包括 N-羟基脲的金属盐。
- [0016] “氧化锆”指锆氧化物的多种化学计量关系,最通常为 ZrO_2 ,也可称为锆氧化物或二氧化锆。氧化锆可含有最多 30 重量 % (wt%) 的其他化学部分如 Y_2O_3 和有机材料。
- [0017] 所提供的表面修饰的氧化锆纳米粒子、方法和由其制备的组合物可提供高折射率透明膜。这些膜具有大于约 1.6 或甚至更高的折射率。
- [0018] 上述发明内容并非旨在描述本发明的每种实施方式的每一个公开的实施例。接下来的附图说明以及具体实施方式对示例性的实施例作出了更具体的说明。

附图说明

- [0019] 图 1 为所提供的组合物的实施例的示意图。
- [0020] 图 2 为所提供的组合物的另一个实施例的示意图。

具体实施方式

[0021] 下面的描述参照作为本说明书一部分的附图,附图中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解,在不偏离本发明的范围或精神的前提下可以考虑其他实施例并进行实施。因此,以下的具体实施方式不应被理解成具有限制性意义。

[0022] 除非另外指明,在所有情况下,说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非另外指明,上述说明书和所附权利要求书中给出的数值参数均为近似值,利用本发明公开内容的教导,本领域技术人员根据所需获得的特性,这些近似值可有所不同。使用端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及该范围内的任何范围。

[0023] 提供了包括氧化锆纳米粒子的表面修饰的纳米粒子。氧化锆纳米粒子可从包括多个单晶氧化锆粒子的氧化锆溶胶获得。在一些实施例中,这些粒子具有小于 20 纳米 (nm) 的平均原生粒度。这些溶胶可以是基本上非缔合的并且可以是高度结晶的,表现出具有约 0.65 或更高的结晶度指数。晶相中,在没有晶相稳定剂的情况下,约 70% 或更高可存在于复合的立方晶格和四方晶格结构中。示例性的氧化锆溶胶可通过水热法获得。氧化锆溶胶和制备氧化锆溶胶的方法在(例如)美国专利 No. 6, 376, 590 (Ko1b 等人)、No. 7, 241, 437 和 No. 7, 429, 422 (二者均颁给 Davidson 等人)中有所描述。这些实施例的溶胶中的氧化锆纳米粒子可含有钇,以氧化锆粒子中的无机氧化物的重量计,含量为约 0.1 重量 % 至 8 重量 %。可将粒子分散于水性介质中,水性介质包含羧酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸或它们的组合。

[0024] 含有氧化锆的溶胶通常是澄清的。由于溶胶中的原生氧化锆粒子具有小尺寸和非

缔合形式,含氧化锆的溶胶往往具有高透光率。在制备透明或半透明的复合材料时,溶胶的高透光率是可取的。本文所用的“透光率”指透过样品(例如含氧化锆的溶胶)的光量除以入射到样品上的总光量。可用下述公式计算透光百分率

$$[0025] \quad 100(I/I_0)$$

[0026] 其中 I 为透过样品的光强度, I_0 为入射到样品上的光强度。可使用设定在 600nm 波长的紫外 / 可见分光光度计(光路长度 1cm)测定透光率。透光率是由溶胶中的氧化锆量决定的。对于具有约 1 重量 % 氧化锆的含氧化锆溶胶,透光率通常为至少 70%、至少 80% 或至少 90%。对于具有约 10 重量 % 氧化锆的含氧化锆溶胶,透光率通常为至少 20%、至少 50% 或至少 70%。

[0027] 原生粒子之间的缔合程度可以由流体力学粒度决定。流体力学粒度可用光子相关光谱法测量并在 PCT 专利公布 No. WO 2009/085926 (Ko1b 等人)中更详细描述。术语“流体力学粒度”和“体积平均粒度”在本文中可互换使用。如果氧化锆的粒子是缔合的,那么流体力学粒度提供了一种氧化锆溶胶中的原生粒子聚集体和 / 或团聚体的尺寸量度。如果氧化锆的粒子是非缔合的,那么流体力学粒度提供了一种原生粒子的尺寸量度。

[0028] 氧化锆溶胶中的原生粒子之间的缔合度的定量量度是分散指数。本文所用的“分散指数”定义为流体力学粒度除以原生粒度。可利用 x 射线衍射技术测定原生粒度(例如,加权平均微晶大小),利用光子相关光谱法测定流体力学粒度(例如,体积平均粒度)。随着溶胶中初级粒子之间缔合的减少,分散指数值趋近 1,但可以略高。含氧化锆的纳米粒子通常具有约 1 至 5、约 1 至 4、约 1 至 3、约 1 至 2.5 或约 1 至 2 的分散指数。

[0029] 光子相关光谱法可用于进一步表征溶胶中的氧化锆粒子。例如,粒子散射光的强度与粒径的六次方成比例。因此,与较小的粒子相比,光强度分布往往对较大的粒子更敏感。可得自光子相关光谱法的一类基于强度的尺寸是 Z 均粒径。它是利用累积量分析由散射光强度的波动计算的。这种分析也提供了称为多分散指数的值,该值是粒度分布宽度的量度。

[0030] 氧化锆粒子往往具有不大于 70 纳米、不大于 60nm、不大于 50nm、不大于 40nm、不大于 35nm 或不大于 30nm 的 Z 均粒径。多分散指数通常小于 0.5、小于 0.4、小于 0.3、小于 0.2 或小于 0.1。接近 0.5 的多分散指数通常指示宽的粒度分布而接近 0.1 的多分散指数通常指示窄的粒度分布。

[0031] 除了 Z 均粒径和多分散指数以外,在利用光子相关光谱法进行分析的过程中可以得到完整的光强度分布。可以进一步将此与粒子的折射率和悬浮介质的折射率相结合以计算球形粒子的体积分布。由体积分布可得到对应于给定粒度范围的粒子的粒子总体积百分比。体积平均粒度是对应于平均体积分布的粒子粒度。由于粒子的体积与直径的三次方成比例,与基于强度的粒度相比,该分布对较大粒子的敏感较小。也就是说,体积平均尺寸通常是比 Z 均粒径小的值。氧化锆溶胶往往具有不大于 50nm、不大于 40nm、不大于 30nm、不大于 25nm、不大于 20nm 或不大于 15nm 的体积平均粒度。体积平均粒度用于计算分散指数。

[0032] 含氧化锆的纳米粒子可任选含有钇。存在的任何钇通常为氧化钇的形式。含氧化锆的纳米粒子中存在钇通常有利于形成立方 / 四方晶相而非单斜晶相。立方和四方晶相往往是优选的,因为与单斜晶相相比,它们往往具有较高的折射率及 x 射线不透明度。这些相另外往往更对称,在一些应用中,当使含氧化锆的纳米粒子悬浮或分散于有机基体时,这可

以是一种优点,因为它们对有机基体的粘度影响最小。另外,立方和四方晶相的加载百分比可以更高。

[0033] 含氧化锆的纳米粒子中的钇与锆的摩尔比(即,钇摩尔数 ÷ 锆摩尔数)通常为最多 0.25、最多 0.22、最多 0.20、最多 0.16、最多 0.12、最多 0.08。例如,钇与锆的摩尔比在 0 至 0.25、0 至 0.22、0.01 至 0.22、0.02 至 0.22、0.04 至 0.22、0.04 至 0.20、0.04 至 0.16 或 0.04 至 0.12 的范围内。

[0034] 以作为氧化物的不同方式来表示,以无机氧化物(即, Y_2O_3 加上 ZrO_2) 的摩尔数计,含氧化锆的纳米粒子通常含有最多 11 摩尔百分比(摩尔 %) 的 Y_2O_3 。例如,以无机氧化物的摩尔数计,含氧化锆的纳米粒子可含有最多 10 摩尔 %、最多 8 摩尔 %、最多 6 摩尔 % 或最多 4 摩尔 % 的 Y_2O_3 。以无机氧化物的摩尔数计,某些含氧化锆的纳米粒子含有 0 至 11 摩尔 %、0 至 10 摩尔 %、1 至 10 摩尔 %、1 至 8 摩尔 % 或 2 至 8 摩尔 % 的 Y_2O_3 。

[0035] 以又一种方式来表示,以无机氧化物(即, Y_2O_3 加上 ZrO_2) 的重量计,含氧化锆的纳米粒子通常含有最多 20 重量百分比(重量 %) 的 Y_2O_3 。例如,以无机氧化物的重量计,含氧化锆的纳米粒子可含有最多 18 重量 %、最多 16 重量 %、最多 12 重量 %、或最多 10 重量 %、或最多 6 重量 % 的 Y_2O_3 。以无机氧化物的重量计,某些含氧化锆的纳米粒子含有 0 至 20 重量 %、0 至 18 重量 %、2 至 18 重量 %、2 至 16 重量 % 或 2 至 10 重量 % 的 Y_2O_3 。

[0036] 除了无机氧化物之外,含氧化锆的纳米粒子往往还包含至少一些有机材料。所述有机材料可附接至氧化锆粒子的表面,并且往往来源于包含在给料当中或作为水解和缩合反应的副产物形成的羧酸物质(阴离子、酸或这两者)。也就是说,有机材料往往吸附于含氧化锆的纳米粒子表面。以粒子的重量计,氧化锆粒子通常含有最多 15 重量 %、最多 12 重量 %、最多 10 重量 %、最多 8 重量 % 或最多 6 重量 % 的无机材料。

[0037] 以纳米粒子中的每克锆计,含氧化锆的纳米粒子通常包含不到 3 毫克的碱金属(如钠、钾或铯)。例如,碱金属量可为每克锆少于 2 毫克、每克锆少于 1 毫克、每克锆少于 0.6 毫克、每克锆少于 0.5 毫克、每克锆少于 0.3 毫克、每克锆少于 0.2 毫克或每克锆少于 0.1 毫克。

[0038] 同样,以纳米粒子中的每克锆计,含氧化锆的纳米粒子通常含有少于 3mg 的碱土(如钙、镁、钡或锶)。例如,碱土的量可为每克锆少于 2 毫克、每克锆少于 1 毫克、每克锆少于 0.6 毫克、每克锆少于 0.5 毫克、每克锆少于 0.3 毫克、每克锆少于 0.2 毫克或每克锆少于 0.1 毫克。

[0039] 含氧化锆的纳米粒子可以是基本上结晶的。与无定形氧化锆相比,结晶氧化锆往往具有较高的折射率和较高的 x 射线散射能力。对于小粒子而言,由于用 x 射线衍射难以单独对立方和四方晶体结构进行定量(即,立方氧化锆的 (111) 峰往往与四方氧化锆的 (101) 峰重叠)。如果存在钇, x 射线衍射扫描图的总峰面积的至少 70% 归属于立方结构、四方结构或它们的组合,余者为单斜结构。例如,一些 x 射线衍射扫描图总峰面积的至少 75%、至少 80% 或至少 85% 可归属于立方晶体结构、四方晶体结构或它们的组合。立方和四方晶体结构往往促进低长宽比的原生粒子的形成,所述原生粒子当在电子显微镜下观察时具有立方样的形状。

[0040] 氧化锆粒子通常具有不大于 50nm、不大于 40nm、不大于 30nm、不大于 25nm、不大于 20nm 或不大于 15nm 的平均原生粒度。可通过 x 射线衍射测定原生粒度(其指氧化锆

联苯基或任何其他芳环体系。 R^2 可以是烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基或它们的组合。另外, R^2 可另外包括羟基、氨基、硫醚、硫醇、羧基、羰基、烷基醚、炔基、烯基、卤素、(甲基)丙烯酸酯或它们的组合中的至少一者。 R^2 可还包括额外的 N-羟基脲基团。

[0048] 为了制备所提供的表面修饰的氧化锆纳米粒子,提供如上所述的乙酸官能化的氧化锆纳米粒子的水溶胶。将溶液与包含至少一个非金属有机衍生物的溶胶进行混合,所述非金属有机衍生物包含至少一个羟基脲官能团。然后任选地,将该混合物加热并将水和所置换的乙酸从该混合物除去以形成表面修饰的氧化锆纳米粒子,该纳米粒子可作为粉末或浆料分离。作为另一种选择,可以一锅法由甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯、羟胺和乙酸稳定化的氧化锆纳米粒子制备,如下面“实例”章节中更详细描述。

[0049] 在另一方面,提供了包括有机基体和衔接至该有机基体的至少一部分的表面修饰的氧化锆纳米粒子的组合物。表面修饰的氧化锆纳米粒子包括至少一种包含至少一个 N-羟基脲官能团的非金属有机衍生物。该有机基体可以是任何聚合物或共聚物基体。聚合物或共聚物基体可衍生自单体、低聚物、共聚物或它们的组合。示例性的聚合物包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚苯乙烯、乙烯基聚合物、(甲基丙烯酸化)聚酯以及它们的组合。还可将表面修饰的氧化锆纳米粒子溶胶与其他类型的聚合物(例如)聚烯烃、聚碳酸酯和聚酰亚胺混合。

[0050] 在一些实施例中,可将表面修饰的氧化锆纳米粒子分散并结合进光学透明的有机基体中,以产生高折射率复合材料。例如,可将已用羧酸或硅烷进行表面修饰的氧化锆纳米粒子掺入含有紫外光固化性单体的有机基体中,以形成折射率高于 1.47 的材料。设想所提供的 N-羟基脲官能化的氧化锆纳米粒子在这些体系中也将是相容的。

[0051] 可制备小有机配体衔接至其上的表面修饰的氧化锆纳米粒子。通常,所有的有机膜均可通过掺入芳族基团、卤素或具有高的密度和介电常数的其他基团制备而具有高至约 1.45-1.65 的折射率。但制备折射率高于 1.65 很多的视觉上澄清的聚合物膜很难。可将已通过低分子量 N-羟基脲例如由甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯制备的那些进行表面修饰的氧化锆纳米粒子掺入丙烯酸系膜中,在固化后,其可产生折射率高于 1.65,甚至高于 1.70 的澄清膜。这些高折射率膜可用于制备具有低反射(例如,抗反射性质)的光学显示元件或其他光学元件。

[0052] 图 1 为制品的实施例的示意图,该制品包括掺入有机基体中的所提供的经表面修饰的氧化锆纳米粒子。制品 100 包括具有透光性质的基板 101,该基板包括设置于其上的底漆 103。高折射率硬涂层 105 与底漆 103 相邻或与之接触。图 2 为包括抗反射膜的制品的实施例的示意图。制品 200 包括如图 1 中所示的基板 201、底漆 203 和高折射率硬涂层 205。在硬涂层 205 顶部并与之接触的是低折射率光学涂层 207。低折射率光学涂层 207 是折射率为 1.43 的四分之一波长涂层。

[0053] 在一些实施例中,有机基体可以是粘合剂组合物。通常,粘合剂组合物可以是(甲基)丙烯酸系压敏粘合剂。粘合剂组合物可衍生自包含约 75 至约 99 重量份在烷基中具有 1 至 14 个碳的丙烯酸烷基酯的前体。丙烯酸烷基酯可包括脂族、脂环族或芳族烷基。可用的丙烯酸烷基酯(即,丙烯酸烷基酯单体)包括与非叔烷基醇所成的直链或支链的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其烷基具有 1 至 14 个碳原子,特别是具有 1 至 12 个碳原子。可用的单体包括(例如)(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲

酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸联苯氧基乙酯(BPEA)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯以及它们的组合。

[0054] 所提供的粘合剂组合物前体可还包含约 1 至约 25 份的可共聚极性单体,例如含有羧酸、酰胺、氨基甲酸酯或脲官能团的(甲基)丙烯酸系单体。可用的羧酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸。还可包含像 N-乙烯基内酰胺之类的弱极性单体。可用的 N-乙烯基内酰胺是 N-乙烯基己内酰胺。通常,粘合剂中的极性单体含量可包括少于约 10 重量份或甚至少于约 5 重量份的一种或多种极性单体。可用的酰胺包括 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺和 N-辛基(甲基)丙烯酰胺。

[0055] 压敏粘合剂可固有地具有粘性。如果需要,可在压敏粘合剂形成之前将增粘剂添加到前体混合物中。可用的增粘剂包括(例如)松香酯树脂、芳香烃树脂、脂肪烃树脂和萜烯树脂。通常,可使用选自氢化松香酯、萜烯或芳族烃树脂的浅色增粘剂。

[0056] 可出于特殊目的添加其他材料,包括(例如)油、增塑剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、颜料、固化剂、聚合物添加剂和其他添加剂,前提条件是它们不会显著降低压敏粘合剂的光学透明度。

[0057] 所提供的粘合剂组合物(其包括表面修饰的氧化锆纳米粒子)可具有添加至前体混合物的附加组分。例如,所述混合物可包含多官能交联剂。这种交联剂包括在制备溶剂涂布型粘合剂的干燥步骤中活化的热交联剂以及在聚合步骤中共聚的交联剂。这种热交联剂可包括多官能异氰酸酯、氮丙啶、多官能(甲基)丙烯酸酯和环氧化合物。示例性的交联剂包括双官能丙烯酸酯,如 1,6-己二醇二丙烯酸酯,或者多官能丙烯酸酯,如本领域的技术人员已知的那些。可用的异氰酸酯交联剂包括例如可以 DESMODUR L-75 得自 Bayer (Cologne, Germany) 的芳族二异氰酸酯。紫外光或“UV”活化交联剂也可用于使压敏粘合剂交联。这种 UV 交联剂可包括二苯甲酮和 4-丙烯酰氧基二苯甲酮。

[0058] 另外,用于所提供的粘合剂组合物的前体混合物可包含热或光引发剂。热引发剂的例子包括过氧化物如过氧化苯甲酰及其衍生物,或者偶氮化合物如可得自 E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) 的 VAZO 67 (其为 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)或可得自 Wako Specialty Chemicals (Richmond, VA) 的 V-601 (其为 2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯)。可有多种过氧化物或偶氮化合物可用于在各种温度下引发热聚合。前体混合物可包含光引发剂。特别可用的是诸如可得自 Ciba Chemicals (Tarrytown, NY) 的 IRGACURE 651 (2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)之类的引发剂。通常,交联剂(如果存在)向前体混合物的添加量以该混合物中的其他组分计为约 0.05 重量份至约 5.00 重量份。通常引发剂向前体混合物的添加量为 0.05 重量份至约 2 重量份。可利用光化辐射或加热来使前体混合物聚合和/或交联,以形成如上文以及下文实例中所述的粘合剂组合物。

[0059] 可将压敏粘合剂前体与所提供的表面修饰的氧化锆纳米粒子共混以形成光学上

透明或半透明的混合物。通常,该混合物可含有最多约 25 重量 % 的氧化锆或甚至更多。可通过暴露于热和光化辐射(以分解混合物中的引发剂)来使混合物聚合。这可在添加交联剂以形成可涂覆浆料之前来完成,随后可添加一种或多种交联剂以及额外的引发剂,可将浆料涂覆在衬垫上并通过另外暴露于所添加的引发剂的引发条件来进行固化(即,交联)。作为另外一种选择,可将交联剂和引发剂添加到单体混合物中并且可将该单体混合物在一个步骤中同时进行聚合和固化。所需的涂布粘度可决定使用哪个工序。可通过多种已知的涂布技术(例如,辊涂、喷涂、刮涂、模具涂布等等)来涂布本发明所公开的粘合剂组合物或前体。作为另外一种选择,也可将粘合剂前体组合物作为液体进行递送来填充两个基板之间的间隙,并随后暴露于热或 UV 以使该组合物聚合和固化。本公开的制品中的粘合剂层的厚度往往大于约 5 微米(μm)、大于约 10 μm 、大于约 15 μm 或甚至大于约 20 μm 。该厚度通常小于约 1000 μm 、小于约 250 μm 、小于约 200 μm 或甚至小于约 175 μm 。例如,该厚度可以为约 5 至约 1000 μm 、约 10 至约 500 μm 、约 25 至约 250 μm 或约 50 至约 175 μm 。

[0060] 在一些实施例中,包含表面修饰的氧化锆纳米粒子的组合物可以是射线不透性的。所谓射线不透性,其意指该组合物吸收或散射 X 射线辐射。该材料可例如用于牙科或医学应用。

[0061] 下面的实例将进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0062] 实例

[0063] 用甲基丙烯酸酯官能化的 N-羟基脲官能化氧化锆纳米粒子。然后将官能化的粒子与多官能丙烯酸酯和光引发剂合并,然后在紫外线辐照下固化。制备了折射率范围为 1.699 - 1.743 的纳米氧化锆填充的硬涂层。该膜是澄清且无色的。

[0064] 纳米氧化锆填充的高折射率硬涂层的制备

[0065] 在三乙酸纤维素 (TAC) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基板二者上制备所有的聚合物抗反射膜 (APAR)。该膜是澄清且无色的。此外, TAC 膜的光学性能与对照膜相当(表 1),对照膜是用用甲基丙烯酸-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯官能化的纳米氧化锆制备。本实验膜的透光率 (95.3%)、雾度 (0.30%) 和反射率 (1.7%) 优异。

[0066] 表 1.

[0067] APAR 膜的光学特性

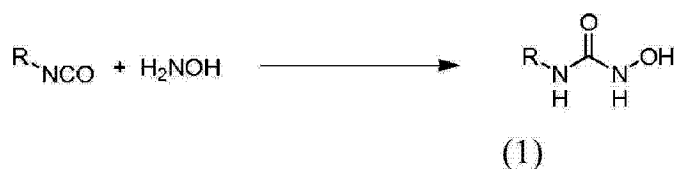
		%T	%雾度	%反射率
[0068]	实验 APAR ^b	95.3	0.30	1.7
	对照 APAR ^c	95.2	0.23	1.7

[0069] ^aAPAR 膜在 TAC 膜上制备。^b 实验 APAR 是用用 N-羟基脲改性的纳米氧化锆制备 1。^c 对照 APAR 是用用甲基丙烯酸-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯改性的纳米氧化锆制备。

[0070] I. N-羟基脲合成

[0071] N-羟基脲通过羟胺与异氰酸酯之间的简单反应来合成(方案(1))。合成了两种代表性配体。

[0072]



[0073] 一般程序。

[0074] 所有的反应均原样使用市售试剂在圆底烧瓶中进行。将烧瓶轻轻地用塑料盖密封,在进行磁力搅拌的情况下在环境气氛下进行反应。

[0075] 材料

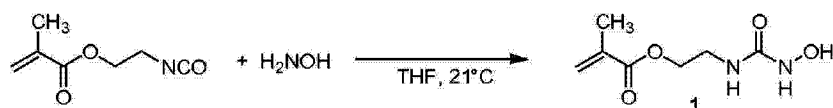
[0076] 原样使用市售的试剂。SR 399 (五丙烯酸二季戊四醇酯) 和 SR 601 (乙氧基化的 (4) 双酚 A 二丙烯酸酯) 从 Sartomer 获得。CN4000 是折射率为 1.341 的氟化丙烯酸酯低聚物并可从 Sartomer 获得。IRGACURE2959 (1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)、IRGACURE 127 (2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮) 和 IRGACURE 184 (1-羟基-环己基-苯基-酮) 可从 CIBA Specialty Chemicals 商购获得。未稳定化的四氢呋喃从 EMD Chemicals Inc 获得。1-甲氧基-2-丙醇购自 J. T. Baker。羟胺(作为 50 重量 % 的水溶液)得自 AlfaAesar。甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯可从 Sigma-Aldrich 获得。异佛尔酮二异氰酸酯得自 TCI America。

[0077] 用于下面实例的 ZrO_2 水溶胶根据美国专利 No. 7, 429, 422 (Davidson 等人) 的实例 6 中所述的程序制备。HOSTAPHAN 3SAB 为可得自 Mitsubishi Polyester Film, Inc 的聚酯膜。SILPHAN S36M74A 为可得自 Siliconature 的硅树脂包覆的聚酯 (PET) 隔离衬片。三乙酸纤维素膜 (TAC 膜) 从 Fujifilm (Tokyo, Japan) 获得。

[0078] 仪器

[0079] 在 400 或 500MHz 核磁共振谱仪上记录质子核磁共振 (^1H NMR) 谱和碳核磁共振 (^{13}C NMR) 谱。质子的化学位移报告为向四甲基硅烷低场偏移的 ppm, 并且参考了 NMR 溶剂中的残余氘 (CHCl_3 : δ 7.26; $(\text{CD}_2\text{H})_2\text{SO}$: δ 2.50; CD_2HOH : δ 3.51)。碳的化学位移报告为向四甲基硅烷低场偏移的 ppm 并且参考了溶剂的碳共振 (CDCl_3 : δ 77.16; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: δ 39.52; CD_3OD : δ 49.00)。数据给出如下: 化学位移, 积分, 峰多重性 (br= 宽峰, s= 单峰, d= 二重峰, t= 三重峰, q= 四重峰, quint= 五重峰, m= 多重峰), 单位为 Hertz (Hz) 的耦合常数和归属。固化膜的折射率在 Metricon 2010Prism Coupler 上测量。

[0080]

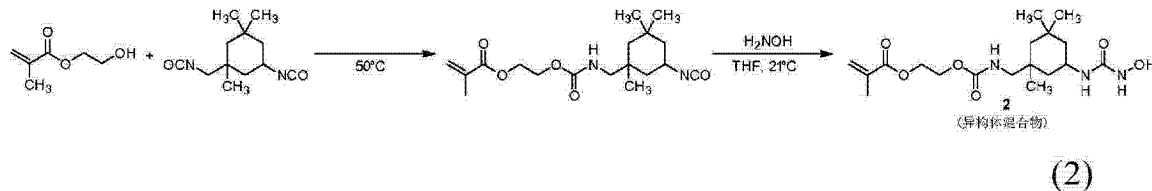


[0081] 配体 1 的制备例

[0082] 将配备有磁力搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶装上羟胺在水中的 50 重量 % 溶液 (5.0mL, 2.80g, 84.8mmol)。搅拌加入四氢呋喃 (85mL), 混合物变成均相。用时 2 分钟将甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯 (12.0mL, 13.2g, 84.8mmol) 添加至该反应混合物。将反应容器轻轻地用黄色塑料盖盖住。18 小时后, 将该澄清、无色且均相的反应混合物大致真空浓缩至干燥至澄清、无色、粘性的液体。在静置时, 该液体缓慢固化而提供配体 1 (18.9g, 100mmol, 118%) 的白色固体。过量的质量是由于残余的四氢呋喃溶

剂。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 8.60 (1H, s, NHOH), 8.38 (1H, s, NHOH), 6.88 (1H, t, $J=5.8\text{Hz}$, NHCH_2), 6.05 (1H, s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 5.67 (1H, s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 4.09 (2H, t, $J=5.7\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 3.36 - 3.28 (2H, m, $\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$), 1.87 (3H, s, CH_3); ^{13}C NMR (101MHz, DMSO) δ 166.6, 161.6, 135.9, 125.9, 63.7, 18.1; $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ 的 MS (ES) m/z : $[\text{M}-\text{H}]^-$ 计算值为 187.1, 实测值为 187.0。

[0083]

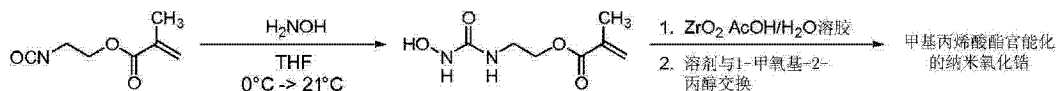


[0084] 配体 2 的制备例

[0085] 将配备有磁力搅拌棒的 50mL 圆底烧瓶装上异佛尔酮二异氰酸酯 (5.0mL, 5.25g, 23.6mmol)。用时 2 分钟在搅拌下缓慢添加甲基丙烯酸-2-羟乙酯 (2.86mL, 3.07g, 23.6mmol)。用橡胶隔膜密封该反应, 置于油浴中, 在搅拌下加热至 50°C。将一 20 号针添加至该橡胶隔膜以使反应与空气相通。66 小时后, 将该反应混合物冷却至室温以提供作为澄清、无色、粘性的液体的产物。然后将该反应产物直接用于下一反应。

[0086] 将配备有磁力搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶装上四氢呋喃 (25mL) 和羟胺在水中的 50 重量 % 溶液 (1.40mL, 0.784g, 23.74mmol)。然后用 5 分钟将来自前面反应的粗产物通过吸管缓慢添加至搅拌的反应。将四氢呋喃 (4×2.5mL) 用于冲洗装有来自前面反应的产物的烧瓶并将冲洗物添加至该反应。用配备有用于与空气相通的 16 号针的塑料盖盖住该反应。24 小时后, 真空浓缩该反应混合物至泡沫状白色固体。高真空下进一步干燥该产物以提供所需的产物 2 的白色固体, 其为异构体的混合物 (7.99g, 20.7mmol, 87.9%)。对产物的 ^1H NMR (400MHz, DMSO) 的分析与作为异构体混合物的所需产物相符合。

[0087]



(3)

[0088] 实例 1- 使用配体 1 一锅法制备甲基丙烯酸酯官能化的氧化锆纳米粒子

[0089] 将配备有磁力搅拌棒的 1L 圆底烧瓶装上四氢呋喃 (250mL) 和羟胺在水中的 50 重量 % 溶液 (15.0mL, 8.40g, 254mmol)。将该反应在冰浴中冷却至 0°C。在搅拌下, 用 20 分钟将甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯 (36.0mL, 39.5g, 255mmol) 缓慢添加至该反应混合物。2 小时后, 移除冰浴, 让该反应升温至室温。另外 1 小时后, 对反应进行取样。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) 分析与完全形成所需的 N-羟基脲产物相符, 并且还显示起始材料 (甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯) 已被消耗。将乙酸稳定化的氧化锆水溶液 (442.62g 溶胶, 181.66g ZrO_2) 添加至该反应。将反应混合物搅拌 20 分钟。然后, 添加 1-甲氧基-2-丙醇 (100mL)。真空浓缩该反应混合物至大约 450g。然后, 用 1-甲氧基-2-丙醇稀释该溶液至大约 900g 并真空浓缩至约 430-500g, 进行四次。最后的真空浓缩后, 用 1-甲氧基-2-丙醇稀释该混合物至 508g。最终的溶液为 42 重量 % 的固形物, 33 重量 % 的 ZrO_2 , 79 重量 % 的固形物为 ZrO_2 。根据溶液的固形物百分比和最终质量, 总收率为 93%。该官能化的氧化锆纳米粒子的溶液为乳白色的但分散良好且稳定。

[0090] 实例 2- 用配体 1 制备的硬涂层

[0091] 将乙酸稳定化的氧化锆水溶液(4.00g 溶胶, 1.65g ZrO_2)添加至 20mL 玻璃小瓶。添加配体 1(0.434g, 2.31mmol), 将该溶液充分混合。将该混合物超声处理 45 分钟以提供保留有小的不溶解的配体薄片的溶液。添加 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (8.0mL)。将该溶液充分混合并再次超声处理 30 分钟以提供浑浊的溶液。真空浓缩该混合物至大约 4.0mL 的稠溶液。添加 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (8.0mL), 将该溶液充分混合并再次超声处理 25 分钟以提供浑浊的溶液。真空浓缩该混合物至大约 3-4mL。添加 SR 399(0.265g, 0.505mmol) 和 IRGACURE 2959(0.0360g, 0.161mmol)。超声处理该混合物 10 分钟以提供稍微浑浊的溶液。该溶液的质量为 3.9976g (60 重量 % 固形物, 69 重量 % 的固形物为 ZrO_2)。使用 2 密尔间隙将 handsread 涂布机拉到 PET 衬片(2 密尔 3SAB, 可从 Mitsubishi Polyester Film, Inc. 获得)上以提供澄清且无色的湿膜。将该膜在 70°C 下干燥 25 分钟, 然后冷却至室温。将隔离衬片(SILPHAN S36 M74 A 152mm, 得自 Siliconature(Treviso, Italy))置于涂层的顶部。将该膜置于灯 ($\lambda = 350\text{nm}$) 下并辐照大约 23 小时。最终的固化膜是澄清、无色且透明的。该膜厚 $15 \pm 2 \mu\text{m}$ 。该膜的折射率为 1.699。

[0092] 实例 3 - 高折射率膜

[0093] 使用实例 2 的程序, 由乙酸稳定化的氧化锆(4.00g 溶胶, 1.65g ZrO_2)、配体 1(0.434g, 2.31mmol)、SR 399(0.151g, 0.288mmol) 和 IRGACURE 2959(0.0360g, 0.161mmol) 制备膜。最终溶液的质量为 4.0018g(57 重量 % 的固形物, 73 重量 % 的固形物为 ZrO_2)。最终的固化膜是澄清、无色且透明的。该膜厚 $8.7 \pm 1.0 \mu\text{m}$ 。该膜的折射率为 1.721。

[0094] 实例 4 - 高折射率膜

[0095] 使用实例 2 的程序, 由乙酸稳定化的氧化锆(4.00g 溶胶, 1.65g ZrO_2)、配体 1(0.434g, 2.31mmol)、SR 399(0.0797g, 0.152mmol) 和 IRGACURE 2959(0.0360g, 0.161mmol) 制备膜。最终溶液的质量为 4.0092g (55 重量 % 的固形物, 75 重量 % 的固形物为 ZrO_2)。最终的固化膜是澄清、无色且透明的。该膜厚 $7.1 \pm 0.8 \mu\text{m}$ 。该膜的折射率为 1.743。

[0096] 实例 5- 由配体 2 制备硬涂层。

[0097] 将乙酸稳定化的氧化锆的水溶液(2.00g 溶胶, 0.821g ZrO_2)添加至 20mL 玻璃小瓶。添加配体 2(0.395g, 1.03mmol), 将该溶液充分混合。超声处理该混合物 15 分钟以提供均相溶液。添加 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (8.0mL)。将该溶液充分混合并再次超声处理 15 分钟以提供充分分散的溶液。真空浓缩该混合物至大约 1.5-2.0mL 的稠溶液。添加 SR 399(0.105g, 0.200mmol)、IRGACURE 2959(0.018g, 0.080mmol) 和 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (0.25mL)。该溶液质量为 2.199g(61 重量 % 的固形物, 39 重量 % 的溶剂, 61 重量 % 的固形物为 ZrO_2)。超声处理该混合物 15 分钟以提供稍微浑浊的溶液。使用 1 密尔 ($25 \mu\text{m}$) 间隙将 handsread 涂布机拉到 2 密尔 (μm) PET 衬片(503SAB, 可从 Mitsubishi Polyester Film, Inc. (Greer, S. C.) 获得)上以提供澄清且无色的湿膜。将该膜在 80°C 下干燥 9 分钟, 然后冷却至室温。将隔离衬片(SILPHAN S36M74A 152mm)置于涂层的顶部。将边缘用胶带封住以隔绝空气。将该膜置于灯 ($\lambda = 350\text{nm}$) 下并辐照大约 21 小时。最终的固化膜是澄清、无色且透明的。

[0098] 实例 6- 聚合物型抗反射膜

[0099] 用 N-羟基脲改性的氧化锆制备聚合物型抗反射膜。制备用配体 1 官能化的纳米氧化锆的储备溶液。将乙酸稳定化的纳米氧化锆的水溶胶 (50.00g 溶胶, 20.61g ZrO_2) 添加至 250mL 圆底烧瓶。添加配体 1 (5.431g, 28.86mmol), 将该溶液充分混合。将该混合物超声处理 75 分钟以提供分散良好的均相溶液。添加 1-甲氧基-2-丙醇 (100mL)。将该溶液充分混合并再次超声处理 45 分钟以提供稍微浑浊的溶液。真空浓缩该混合物至大约 50 - 60mL 的稠溶液。添加 1-甲氧基-2-丙醇 (100mL), 将该溶液充分混合并再次超声处理 45 分钟以提供稍微浑浊的溶液。真空浓缩该混合物至大约 50 - 60mL。添加 1-甲氧基-2-丙醇 (100mL), 将该溶液充分混合并再次超声处理 50 分钟以提供稍微浑浊的溶液。真空浓缩该混合物至大约 50 - 55mL。该溶液的质量为 52.5516g (50 重量 % 的固形物, 79 重量 % 的固形物为 ZrO_2)。该官能化氧化锆纳米粒子的溶液为浑浊的白色, 但均匀分散。

[0100] 该高折射率涂料制剂通过将 N-羟基脲官能化的氧化锆纳米粒子与丙烯酸酯单体和光引发剂共混而制备。简而言之, 在搅拌下将 15g 的 N-羟基脲官能化的纳米氧化锆 (1-甲氧基-2-丙醇中的 50 重量 % 固形物)、0.844g 的 SR601 (Sartomer, Exton, PA)、0.844g 的 SR399 (Sartomer, Exton, PA)、0.02g 的 IRGACURE 184 (Ciba, High Points, NC) 和 3.7g 的丙酮混合物在一起以形成均相溶液。

[0101] 然后使用 9 号缠线棒 (可从 RD Specialties (Webster, NY) 获得) 将该高折射率涂料溶液分别施加在 “MELINEX 618” 带底漆的 PET 膜或 TAC 膜上。然后将所得的膜在 85°C 烘箱中干燥 1 分钟, 然后用配备有 H-灯泡的 Fusion UV-Systems Inc. Light-Hammer 6UV (Gaithersburg, Maryland) 处理器固化, 该过程在氮气氛下操作, 使用 75% 灯功率, 线速度为 30 英尺 / 分钟 (通过 1 次)。所得膜的折射率测得为 1.70。

[0102] 根据 US7615293 制备低折射率涂料制剂。使用 4 号棒将该低折射率涂料溶液 (3 重量 % 固形物) 涂覆在高折射率涂层 (如上制备) 上并风干 2 分钟。然后将所得的膜用配备有 H-灯泡的 Fusion UV-Systems Inc. Light-Hammer 6UV (Gaithersburg, Maryland) 处理器固化, 该过程在氮气氛下操作, 使用 100% 灯功率, 线速度为 10 英尺 / 分钟 (通过 1 次)。

[0103] TAC 和 PET 二者上的抗反射膜是澄清且无色的。测量了 TAC 衬片上的膜的光学性能。透光率为 95.3%, 雾度为 0.3%, 反射率为 1.7%。在 83°C、0.5W/cm² 辐照下 288 小时后该膜通过了颜色稳定性测试。

[0104] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。应当理解, 本发明并非意图受本文提出的示例性实施例和实例的不当限制, 并且这种实例和实施例仅以举例的方式提出, 本发明的范围旨在仅受下文提出的权利要求书的限制。在本公开中引用的所有参考文献的全文都以引用的方式并入本文。

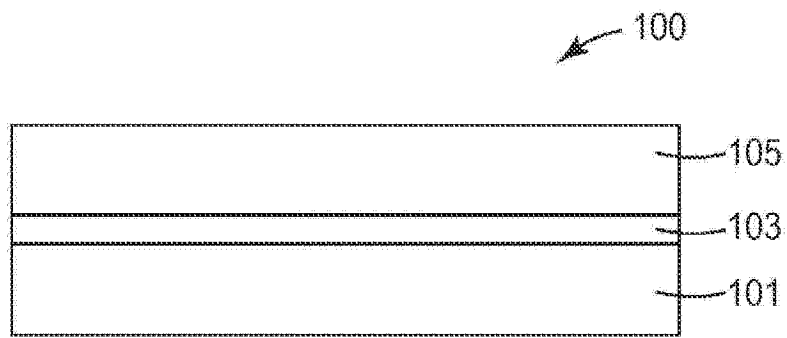


图 1

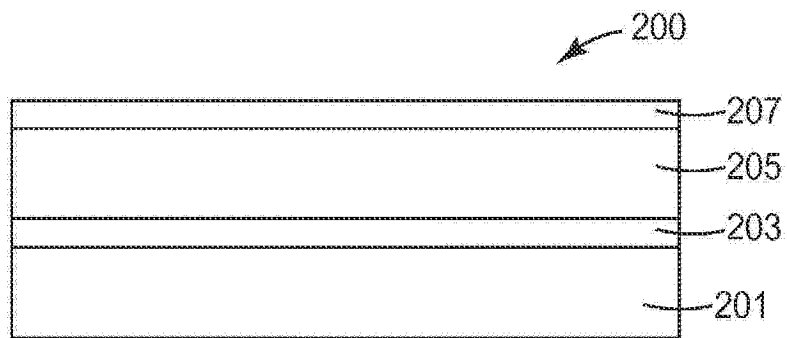


图 2