



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516938 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 200780036078. 7

C09D 151/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 08. 30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

233781/2006 2006. 08. 30 JP

CN 1280993 A, 2001. 01. 24, 说明书第 1-2 页.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 03. 27

CN 1454924 A, 2003. 11. 12, 权利要求 1-3.

CN 1416454 A, 2003. 05. 07, 说明书第 17 页,

合成实施例 1, 制备实施例 1 以及实施例 1.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2007/067350 2007. 08. 30

CN 1634647 A, 2005. 07. 06, 实施例 1.

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/026774 EN 2008. 03. 06

审查员 寿建宏

(73) 专利权人 佳能株式会社

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 292/00 (2006. 01)

C08F 290/06 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08L 51/10 (2006. 01)

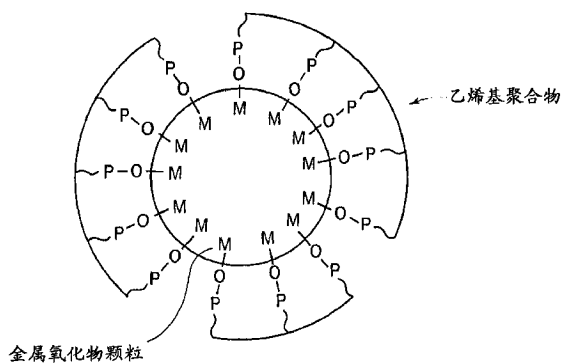
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

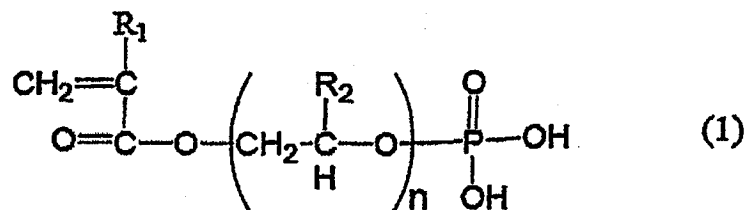
纳米氧化物颗粒及其制备方法

(57) 摘要

用具有结合官能团的聚乙烯基单分子膜进行表面保护的纳米氧化物颗粒。表面保护的纳米氧化物颗粒通过在含有纳米氧化物颗粒、具有结合官能团的乙烯基单体和分散介质的溶液中的具有结合官能团的乙烯基单体的乙烯基聚合而制备。溶液中含有的分散介质的量大于或等于 70wt%。



1. 表面保护的纳米氧化物颗粒, 包含其每一个表面涂覆有具有磷酸基的聚乙烯基单分子膜的颗粒, 其中具有磷酸基的聚乙烯基单分子膜通过将下式 (1) 表示的具有磷酸基的丙烯酸类单体聚合而形成:



其中, R_1 为氢原子或甲基; R_2 为烷基、卤素原子或氢原子; n 为大于或等于 1 的整数。

2. 根据权利要求 1 的颗粒, 其中纳米氧化物颗粒具有 $1\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 的颗粒尺寸。

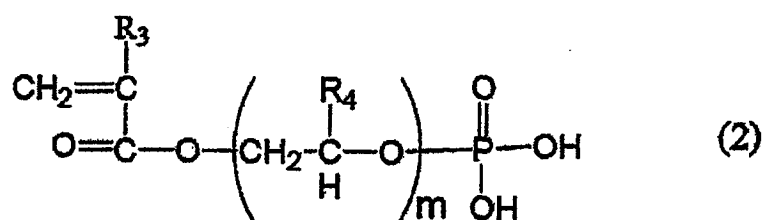
3. 根据权利要求 1 或 2 的颗粒, 其中纳米氧化物颗粒为选自氧化铝、氧化钛、氧化铌、氧化锡、氧化锆、氧化锆、氧化镧、氧化镧、氧化铈、氧化铈、氧化铈、氧化铈及这些氧化物的混合氧化物的氧化物颗粒。

4. 根据权利要求 1 的表面保护的纳米氧化物颗粒的制备方法, 包括:

制备包含纳米氧化物颗粒、具有结合官能团的乙烯基单体和分散介质的混合物溶液;

在以该混合物溶液的大于或等于 70wt% 的量含有该分散介质的溶液中聚合该乙烯基单体,

其中具有结合官能团的乙烯基单体是下式 (2) 表示的具有结合官能团的丙烯酸类单体:



其中, R_3 为氢原子或甲基; R_4 为烷基、卤素原子或氢原子; m 为大于或等于 1 的整数。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中纳米氧化物颗粒通过水热合成得到。

6. 根据权利要求 4 的方法, 其中纳米氧化物颗粒具有 $1\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 的颗粒尺寸。

7. 根据权利要求 4 的方法, 其中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、氧化锆、氧化镧、氧化镧、氧化铈、氧化铈、氧化铈、氧化铈及这些氧化物的混合氧化物的氧化物颗粒。

8. 透明光学树脂材料, 包含:

树脂材料; 和

分散在该树脂材料中的根据权利要求 1-3 中任一项的表面保护的纳米氧化物颗粒。

9. 透镜, 包含:

已成型的根据权利要求 8 的透明光学树脂材料。

10. 根据权利要求 4 的方法, 其中该分散介质是水与醇或酮的混合物溶剂。

纳米氧化物颗粒及其制备方法

[技术领域]

[0001] 本发明涉及赋予包含氧化物和有机聚合物的复合材料以特性例如所需的折射率和透明性的纳米氧化物颗粒和制备该纳米氧化物颗粒的方法。本发明还涉及使用该纳米氧化物颗粒的透明光学树脂材料和光学材料。

[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, 是对于可见光区中波长的光具有良好透明性的通用透明树脂材料。与无机玻璃材料相比, 这些树脂材料具有低比重和在机械特性例如成型性、规模生产性、韧性、柔性以及抗冲击性方面均衡的优异特性。但是, 这些树脂材料的折射率由它们的成分所决定, 因此这些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可变区。

[0003] 为了增加透明树脂材料的折射率, 曾尝试将具有高折射率的金属氧化物、金属硫化物等的细颗粒掺入树脂基体。

[0004] 日本公开专利申请 (JP-A) 平 1-306477 公开了用于光学材料的涂覆剂, 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, 硅氧烷和细氧化物颗粒之间的结合性能因水的存在而劣化, 因此难以充分地抑制细氧化物颗粒间的附聚。因此这样的复合材料被限制在薄膜上应用, 并且尚未用作块体材料。

[0005] 作为改善氧化物颗粒在基体中的分散性的尝试, 已对作用于氧化物颗粒表面的分散剂和在基体中引入作用于细氧化物颗粒的组分进行了研究。

[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、细粉末状无机填料例如氧化钛等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料表面层, 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, 其包含无机颗粒和侧链含有氧硅烷 (oxysilane) 基、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半导体超细颗粒而制备的组合物。

[0007] 在为了增加光学材料的折射率而使用纳米氧化物的领域中, 细颗粒在纳米水平上的均匀分散已变得越来越重要。除了光学材料, 也要求纳米氧化物颗粒的分散技术用于用纳米氧化物颗粒增强的无机-有机复合材料, 基于纳米氧化物颗粒的吸收的辐射、紫外线、可见光或红外线的屏蔽材料, 基于纳米氧化物颗粒中的等离子激元的非线性材料等。

[0008] 但是, 在上述文献中公开的技术中, 虽然无机细颗粒的表面和官能团例如磷酸基、氧化膦或羧基之间的相互作用得以确保, 但产生的结合强度不足。因此, 随着无机细颗粒尺寸的降低, 不能充分地抑制胶体颗粒间的附聚, 因而难以充分均匀地分散纳米水平的细颗

粒。在需要热成型性的情形下,要求纳米氧化物颗粒的分散性不被热塑性基体的流动破坏,因此氧化物细颗粒的表面处理技术变得更加困难。

[发明内容]

[0009] 鉴于上述问题,本发明的主要目的是提供能够均匀分散在通用树脂基体中以充分地降低颗粒间的附聚程度的纳米氧化物颗粒。

[0010] 本发明的另一目的是提供透明光学树脂材料,其含有为了实现高折射率等的纳米氧化物颗粒,以及使用该透明光学树脂材料的透镜。

[0011] 根据本发明的一个方面,提供纳米氧化物颗粒,其包含其每一个表面涂覆有具有结合官能团(binding functional group)的聚乙烯基单分子膜(polyvinyl monomolecular film)的颗粒。

[0012] 根据本发明的另一个方面,提供表面保护的纳米氧化物颗粒的制备方法,包括:

[0013] 在含有纳米氧化物颗粒、具有结合官能团的乙烯基单体和分散介质的溶液中聚合具有结合官能团的乙烯基单体,

[0014] 其中该分散介质在溶液中的含量等于或大于 70wt%。

[0015] 本发明的纳米氧化物颗粒涂覆有具有结合官能团的聚乙烯基单分子膜,因此该纳米氧化物颗粒表现出高分散性并且能以高浓度分散在光学树脂材料、光学材料的聚合性单体或者光学材料的固化性低聚体中。因此,可以实现具有高折射率和优异的透明性的光学材料或光学透镜。也可以实现含有分散在其中的纳米氧化物颗粒的高强度复合材料。

[0016] 本发明的这些和其它目的、特点以及优点在考虑以下结合附图的本发明的优选实施方案的说明时将变得更加明了。

[附图说明]

[0017] 图 1 为用于说明根据本发明的纳米氧化物颗粒的示意图。

[0018] 图 2 为用于说明由本发明的纳米氧化物颗粒分散在其中的透明光学树脂材料成型的透镜的示意图。

[具体实施方式]

[0019] 对本发明的优选实施方案作详细的说明。

[0020] 本发明的纳米氧化物颗粒的特征在于,纳米氧化物颗粒间的附聚通过用具有结合官能团的聚乙烯基单分子膜涂覆每个纳米氧化物颗粒的表面而得以抑制。来源于具有结合官能团的乙烯基单体的结合官能团结合到纳米氧化物颗粒的表面。将乙烯基单体聚合以提供乙烯基聚合物(聚乙烯基化合物)。烃连接(键)暴露在纳米氧化物颗粒的最外表面以形成单分子膜。图 1 示意性地说明本发明的纳米氧化物颗粒。参照图 1, M 表示位于纳米氧化物颗粒表面的金属原子。在结合官能团为磷酸基的情况下,如图 1 中所示,磷原子和位于纳米氧化物颗粒表面的缔合金属氧化物形成 P-O-M 连接(键)。同时,将每分子的乙烯基聚合。

[0021] 一般地,“单分子膜”是指单体(一个分子)处于疏水基团和亲水基团均匀排列的状态下的膜,例如 LB(Langmuir-Blodgett)膜。但是,在本发明中,单体在其乙烯基聚合之

前被视作一个分子,并且将聚合后链通过该结合官能团结合到氧化物颗粒的膜称为“聚乙烯基单分子膜”。更具体地说,在氧化物颗粒的表面,将乙烯基单体聚合并且作为聚合物存在,同时来源于乙烯基单体的结合官能团结合到氧化物表面。

[0022] 本发明中,纳米氧化物颗粒意味着具有等于或小于 100nm 的颗粒尺寸的氧化物颗粒。

[0023] 聚乙烯基单分子膜的结合官能团作用于氧化物颗粒表面的金属离子和羟基并且将聚乙烯基单分子膜吸引到氧化物颗粒表面。这种作用可归因于共价键、离子键、氢键以及螯合键。本文中,结合官能团是指能结合到氧化物颗粒表面的官能团。结合官能团并无特别限定,只要官能团与氧化物的金属离子结合,其就能够在本发明中使用。结合官能团的例子可包括伯氨基、仲氨基、叔氨基、羟基、环氧基、具有 β -二酮结构的有机基团、具有 β -酮酯的有机基团、羧基、磺酸基、磷酸基 (phosphoric group) 以及硫醇基。

[0024] 本发明中使用的具有结合官能团的聚乙烯基单分子膜通过将具有结合官能团的乙烯基单体、含有该乙烯基单体的乙烯基单体混合物或该乙烯基单体的聚合性低聚体聚合而制备。

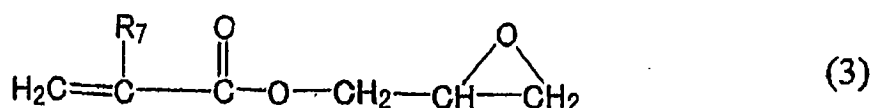
[0025] 对于具有结合官能团的乙烯基单体的具体例子进行说明。

[0026] 含有氨基的乙烯基单体的例子可包括 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C} = (\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。

[0027] 含有羟基的乙烯基单体的例子可包括 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOCH}_2\text{CHOHCH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ 。

[0028] 具有环氧基的(甲基)丙烯酸类单体的例子可包括由下式(3)表示的乙烯基单体:

[0029]

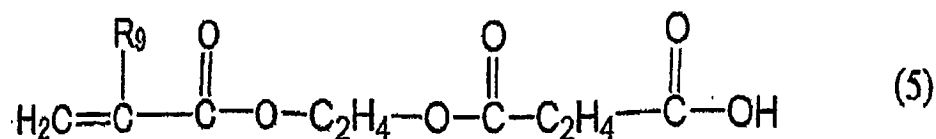


[0030] 其中 R_7 表示氢原子或甲基。

[0031] 含有磺酸基的乙烯基单体的例子可包括 $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OSO}_3\text{H}$ 和 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOC}_{12}\text{H}_{24}(1,4\text{-ph})\text{SO}_3\text{H}$ 。

[0032] 含有羧基的乙烯基单体的例子可包括由下式(4)和(5)表示的那些:

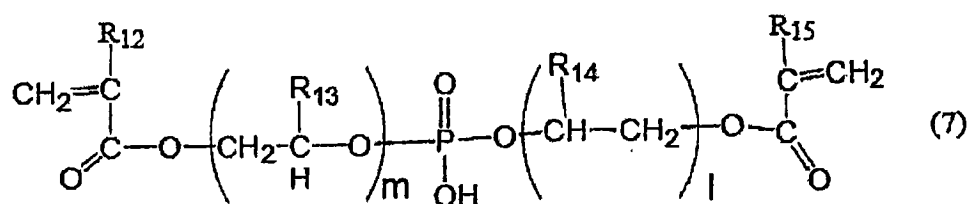
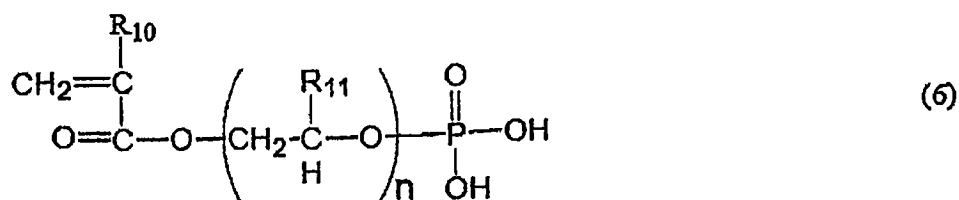
[0033]



[0034] 其中, R_8 和 R_9 表示氢原子或甲基。

[0035] 含有磷酸基的乙烯基单体的例子可包括由下式 (6) 和 (7) 表示的具有磷酸基的 (甲基) 丙烯酸酯单体:

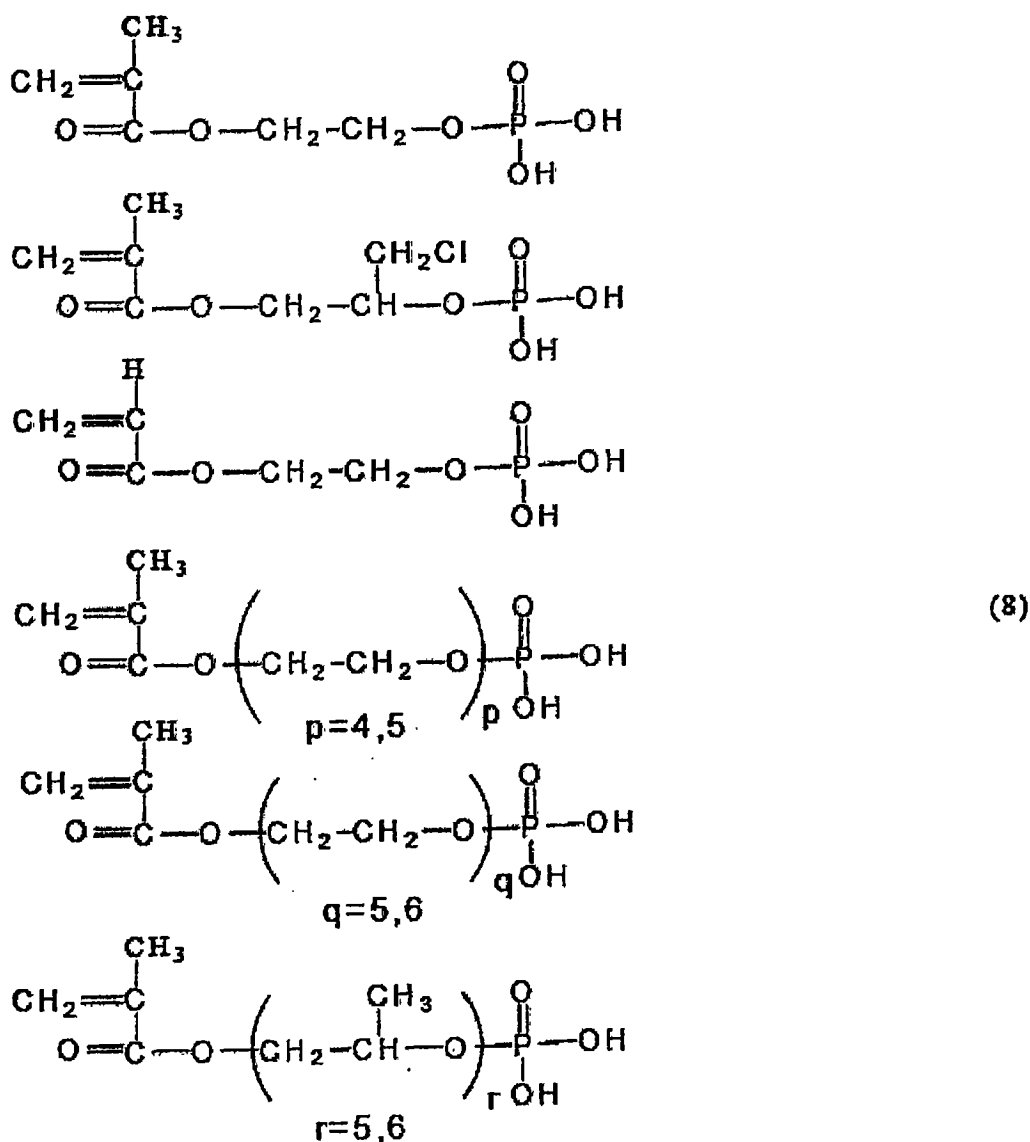
[0036]



[0037] 其中 R_{10} 、 R_{12} 和 R_{15} 独立地表示氢原子或甲基; R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 独立地表示氢原子或烷基; n 、 m 和 l 为大于或等于 1 的整数。

[0038] 市售的含磷酸基的乙烯基单体可包括由下式 (8) 表示的那些:

[0039]



[0040] 含有硫醇基的乙烯基单体的例子可包括 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{SH}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 。

[0041] 只要不损害聚乙烯基单分子膜和氧化物颗粒之间的结合力,基于起始物料,也可以向含有结合官能团的乙烯基单体中以小于或等于 80wt% 的量添加另一种乙烯基单体作为共聚组分。

[0042] 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、马来酰亚胺以及苯基马来酰亚胺。

[0043] 作为获得具有结合官能团的聚合物的另一种方法,也可以将上述结合官能团赋予具有反应性官能团的聚乙烯基化合物。例如,当反应性官能团是环氧基或羟基时,使聚乙烯基化合物与 P_2O_5 或 H_3PO_4 反应以将聚乙烯基化合物的反应性官能团转变成磷酸基。

[0044] 以单体为基础,聚乙烯基单分子膜可优选地含有大于或等于 20wt%、特别优选等于或大于 50wt% 的丙烯酸类单体组分。这是因为当丙烯酸类单体组分的量增加时,对于通用透明树脂材料的亲合性增加,因此给分散有纳米氧化物颗粒的复合材料带来良好的透明性。

[0045] 上述结合官能团可优选地为硫醇基、羧基、磺酸基或磷酸基,特别优选磷酸基。这种情形下,结合官能团与氧化物颗粒上的金属离子形成强离子键,因此聚乙烯基单分子膜在氧化物颗粒表面上的结合力增加。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),其在包括潮湿环境的很多环境中保持吸引在氧化物颗粒表面上。此外,其在可见光区产生较少的光吸收。另外,从对基体的亲合性和经济性考虑,更优选由上述式(8)表示的含磷酸基的丙烯酸酯类。

[0046] 纳米氧化物颗粒可优选具有0.5-30nm范围内的颗粒尺寸,更优选1-10nm。当颗粒尺寸大于或等于0.5nm时,能够得到可归因于氧化物的特性。当颗粒尺寸小于或等于30nm时,颗粒产生的光散射较少,因此当纳米氧化物颗粒和透明树脂基体结合时可获得高透明的复合材料。此处,颗粒尺寸意指初级颗粒的微晶尺寸,并且可通过透射电镜(TEM)等直接观察来测定。

[0047] 在本发明中,除了碱金属的纳米氧化物颗粒以外的任何纳米氧化物颗粒均能使用。用于本发明的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、氧化铟、氧化锆、氧化镧、氧化钪、氧化镨、氧化钕、氧化铈、氧化镱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、氧化铌、氧化锡、氧化铟、氧化锆、氧化镧、氧化钪、氧化镨、氧化钕、氧化铈、氧化镱及这些氧化物的混合氧化物。这些纳米尺寸的氧化物颗粒在它们的表面通常具有许多羟基,并且很多情形下通过由酸或碱产生的电偶层或者通过表面处理剂使其稳定。另外,本发明中使用的氧化物颗粒还可以包括部分羟基化的颗粒例如在它们的晶格中含有羟基的氧化物颗粒。

[0048] 本发明的纳米氧化物颗粒可以以分散于有机分散介质中的状态下存在。取决于其应用,该分散介质可选自醇类例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲丁醇和叔丁醇;酮类例如丙酮和甲乙酮;和芳族溶剂例如甲苯和二甲苯。另外,需要时还可以使用水和这些有机溶剂的混合溶剂。还可以使用处于其它分散状态的纳米氧化物颗粒,在其它分散状态中将纳米氧化物颗粒分散在单体溶液、低聚物溶液或者单体溶液和低聚物溶液的混合溶液中。

[0049] 对根据本发明的进行了表面保护或涂覆的纳米氧化物颗粒的具体制备方法加以说明。

[0050] 本发明的纳米氧化物颗粒可以通过将具有结合官能团和聚乙烯基主链的聚合物结合到氧化物颗粒的表面以在每个氧化物颗粒表面形成聚乙烯基单分子膜来获得。聚乙烯基单分子膜也可以由处于分散状态的乙烯基单体在氧化物颗粒表面的原位乙烯基聚合而形成。在这种情形下,在结合官能团和氧化物颗粒表面之间结合的形成和乙烯基单体的聚合同时进行,从而在氧化物颗粒表面形成聚乙烯基单分子膜。

[0051] 更具体地说,在含有氧化物颗粒和具有结合官能团的乙烯基单体的分散溶液中,在分散介质的量在全部分散溶液中大于或等于70wt%的状态下进行聚合。当分散介质的量在全部分散溶液中大于或等于70wt%时,由于含有结合官能团的乙烯基单体与氧化物颗粒表面的相互作用,在氧化物颗粒表面聚合的几率大于在分散介质中乙烯基单体组分之间聚合的几率,从而使得聚乙烯基单分子膜主要形成于氧化物颗粒表面。另外,具有结合官能团的乙烯基单体组分之间的聚合以适中的速度并以聚合度进行,对氧化物颗粒表面的熵的稳定化的贡献程度增加,因此结合到氧化物颗粒的趋势进一步得到提高。因此,分散介质中聚

合产品也能够促进氧化物颗粒表面单分子膜的形成。作为聚合条件,分散溶液中分散介质的量可更优选大于或等于 80wt%。

[0052] 另外,当需要时也可以通过使用含有另一种乙烯基单体或聚合性低聚物的分散溶液在氧化物颗粒表面形成聚乙烯基单分子膜。另外,如果需要,也可以在聚合之前使用将含有结合官能团的乙烯基单体吸附和粘附到氧化物颗粒表面的方法。这种方法可以为,例如,除了含有结合官能团的乙烯基单体以外的胶体表面稳定组分的氧化分解法或者利用方法例如渗析法或用亲合性不同的溶剂的溶剂置换的解离法。

[0053] 对本发明中使用的分散介质并无特别限定,只要其能在上述聚合性单体中分散具有分散性的纳米氧化物颗粒,但从纳米氧化物颗粒的稳定性的观点出发,可以优选为亲水性有机分散介质例如醇类或酮类或亲水性有机分散介质和水的混合溶剂。醇类的例子可以包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。在氧化物颗粒表面涂覆有含有结合官能团的单体的情况下,作为分散介质,也可以使用疏水性分散介质例如甲苯或二甲苯。在使用纳米氧化物颗粒的水分散溶液的情况下,可优选由亲水性有机分散介质来部分地代替水分散介质以确保分散溶液的稳定性。利用亲水性分散介质进行替换可在乙烯基聚合之前或期间进行。

[0054] 通过使用聚合引发剂进行乙烯基聚合。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。在水分散介质中,可以使用水溶性引发剂例如过硫酸钾。

[0055] 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 α -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;以及乙醛酸类(glyoxylates)。

[0056] 作为本发明中使用的氧化物颗粒,从颗粒尺寸的均匀性以及分散溶液的稳定性观点出发,优选使用通过水热法合成的氧化物颗粒。更具体地说,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,然后加热以形成用作氧化物颗粒的稳定的氧化物胶体溶胶。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 水解法的例子可包括水解金属的烷氧化物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。

[0060] 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改性。氧化物颗粒也可以用含有结合官能团的单体或低聚体进行表面改性。

[0061] 本发明的纳米氧化物颗粒最终用具有结合官能团的聚乙烯基单分子膜覆盖,以致其分散稳定性基本上不会依赖于前述的对氧化物颗粒的预处理而变化。当氧化物颗粒一旦受到具有结合官能团的聚乙烯基单分子膜保护时,容易通过另一种需要的有机分散介质实现溶剂置换。

[0062] 形成稳定的有机表面层所需的单体的量根据氧化物颗粒的颗粒尺寸而变化,因此(乙烯基单体)/(氧化物颗粒)的重量比可以根据单体种类和颗粒尺寸进行适当地调整。

通常优选将（乙烯基单体）/（氧化物颗粒）的重量比设定在 1/10 ~ 10/1 的范围内。

[0063] 可以将本发明的纳米氧化物颗粒引入所需的有机光学基体中。对有机光学基体不作特别限定，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。

[0064] 作为将纳米氧化物颗粒引入树脂材料中的方法，取决于树脂材料的特性通过合适的液体状态来进行在纳米氧化物颗粒和树脂材料之间形成复合材料。例如，对于可溶解在有机溶剂中的树脂材料，将树脂材料事先溶解在有机溶剂中，并与纳米氧化物颗粒的分散溶液混合从而制备均匀的分散溶液。然后，从分散溶液中除去有机溶剂以得到纳米氧化物颗粒分散在其中的树脂材料。另外，也可以使用将树脂材料溶解在纳米氧化物颗粒的分散溶液中，该分散溶液含有树脂材料可溶解于其中的溶剂，然后除去溶剂的方法。另外，也可以通过将纳米氧化物颗粒引入到用于形成树脂材料的单体中，然后聚合该单体而获得分散有纳米氧化物颗粒的树脂材料。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、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物料来进行聚合。在形成热塑性树脂材料与纳米氧化物颗粒的复合材料的情况下，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，因此可以使用传统的利用热塑性的成型方法。在这种情形下，由于未将表面有机层与氧化物颗粒分离而将颗粒的分散性保持高水平，得到的复合材料表现出高透明性。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。

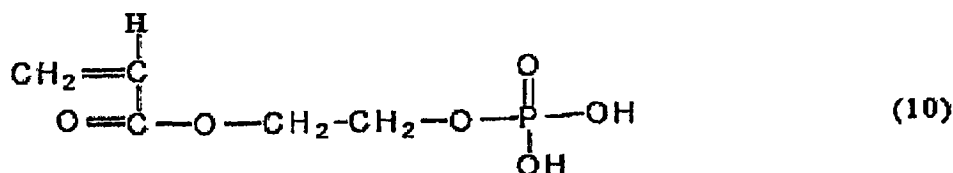
[0065] 分散有纳米氧化物颗粒的上述透明光学树脂材料可应用到光学材料例如透镜。图 2 示出了通过成型分散有本发明的纳米氧化物颗粒的透明光学树脂材料而制备的透镜。通过分散本发明的纳米氧化物颗粒，可以获得具有透明性和高折射率的透镜。

[0066] 下文中，将基于实施例更为具体地说明本发明。在下面的实施例中，“%”表示“wt. %（重量%）”。

[0067] （实施例 1）

[0068] 通过混合 40g 的 TiO_2 水分散溶胶（固体含量：6%，平均颗粒尺寸：5nm）和 60g 的由下式（10）表示的磷酸酯的 1% 水溶液而制备混合物溶液。

[0069]



[0070] 将该混合物溶液放入烧瓶中并在加热下进行用丙醇的溶剂置换。当分散溶液的总量为 110g 并且溶剂中丙醇的浓度达到约 50%（约 97% 的分散介质）时，加入作为聚合引发剂的 0.01g 的过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）。将得到的混合物在 50℃ 下聚合 10 小时后，冷却聚合混合物并将其加入到用 50% 丙醇水溶液进行充分外部清洗以除去不必要的组分的中空膜内。加热该中空膜的同时，用甲乙酮（MEK）置换溶剂。最后进行浓缩以得到约 50g 的用单分子膜进行表面保护的纳米氧化钛细颗粒（固体含量：约 6.5%）。

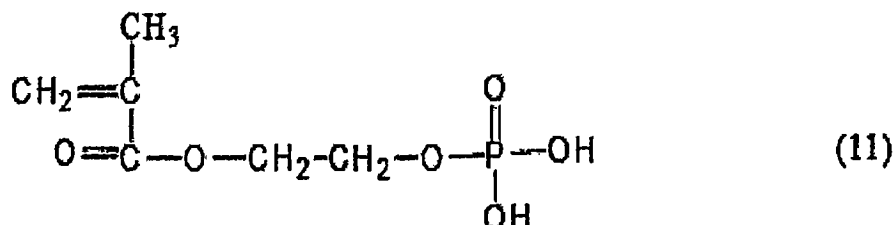
[0071] 向 10g 的 2% 聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）在 MEK 中的溶液中，加入 10g 的上述得到

的纳米氧化钛细颗粒的溶胶并搅拌 2 小时。然后,将混合物放置到经过防水处理的玻璃模具中并在 80℃下干燥 48 小时以得到含有纳米氧化钛细颗粒的透明复合物膜。对这样得到的复合物膜的折射率用阿贝折射仪测定,折射率为 1.77。

[0072] (实施例 2)

[0073] 通过混合 20g 的 SnO₂ 水分散溶胶(固体含量:10%,平均颗粒尺寸:2nm)、25g 的由下式(11)表示的磷酸酯的 4%水溶液和 25g 的 1%甲基丙烯酸溶液而制备混合物溶液:

[0074]



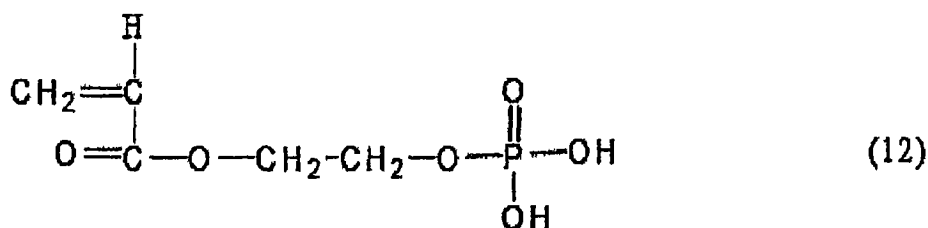
[0075] 将混合物溶液放入烧瓶中并在加热下进行用丙醇的溶剂置换。当分散溶液的总量为 95g 并且溶剂中丙醇的浓度达到约 50% (约 96%的分散介质) 时,加入作为聚合引发剂的 0.01g 的过硫酸钾(K₂S₂O₈)。将得到的混合物在 50℃下聚合 10 小时后,冷却该聚合混合物并将其加入到用 50%丙醇水溶液充分地进行外部清洗以除去不必要的组分的中空膜内。加热该中空膜的同时,用 MEK 置换溶剂。最后进行浓缩以得到约 60g 的用单分子膜进行了表面保护的纳米氧化锡细颗粒(固体含量:约 4.5%)。

[0076] 向 30g 的 2% PMMA 在 MEK 中的溶液中,加入 20g 的上述得到的纳米氧化锡细颗粒的溶胶并搅拌 2 小时。然后,将混合物放置到经过防水处理的玻璃模具中并在 80℃下干燥 48 小时以得到含有纳米氧化锡细颗粒的复合物膜。这样得到的复合物膜是透明的。对该复合物膜的折射率用阿贝折射仪测定,折射率为 1.57。

[0077] (实施例 3)

[0078] 通过混合 20g 的 ZrO₂ 水分散溶胶(固体含量:10%,平均颗粒尺寸:5nm) 和 50g 的由下式(12)表示的磷酸酯的 1%水溶液而制备混合物溶液:

[0079]



[0080] 将混合物溶液放入烧瓶中并在加热下进行用丙醇的溶剂置换。当分散溶液的总量为 80g 并且溶剂中丙醇的浓度达到约 50% (约 96%的分散介质) 时,加入 0.3g 的甲基丙烯酸甲酯(单体)并搅拌 5 小时。然后,向混合物中加入作为聚合引发剂的 0.01g 的过硫酸钾(K₂S₂O₈)。将得到的混合物在 50℃下聚合 10 小时后,冷却聚合混合物并将其加入到用 50%的丙醇水溶液充分地进行外部清洗以除去不必要的组分的中空膜内。加热中空膜的同时,用 MEK 置换溶剂。最后进行浓缩以得到约 50g 的用单分子膜进行了表面保护的纳米氧化锆细颗粒(固体含量:约 5.5%)。

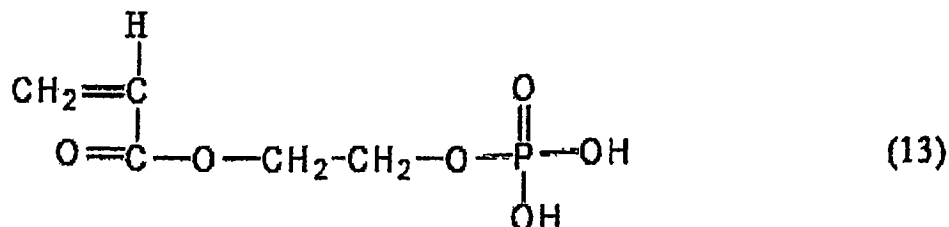
[0081] 向 10g 的 2% PMMA 在 MEK 中的溶液中,加入 10g 的上述得到的纳米氧化锆细颗粒的溶胶并搅拌 2 小时。然后,将混合物放置到经过防水处理的玻璃模具中并在 80℃下干燥

48 小时以得到含有纳米氧化锆细颗粒的透明复合物膜。对这样得到的复合物膜的折射率用阿贝折射仪测定, 折射率为 1.65。

[0082] (实施例 4)

[0083] 通过混合 20g 的 A100H 水分散溶胶 (固体含量: 20%, 平均颗粒尺寸: 5nm) 和 10g 的由下式 (13) 表示的磷酸酯的 1% 水溶液而制备混合物溶液:

[0084]



[0085] 将混合物溶液放入烧瓶中并在加热下进行用丙醇的溶剂置换。当分散溶液的总量为约 125g 并且溶剂中丙醇的浓度达到约 50% (约 96% 的分散介质) 时, 加入 0.5g 的甲基丙烯酸甲酯 (单体) 并搅拌 5 小时。然后, 向混合物中加入作为聚合引发剂的 0.01g 的过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。将得到的混合物在 50°C 下聚合 10 小时后, 冷却该聚合混合物并将其加入用 50% 的丙醇水溶液充分地进行外部清洗以除去不必要的组分的中空膜内。加热中空膜的同时, 用 MEK 置换溶剂。最后进行浓缩以得到约 100g 的用单分子膜进行表面保护的纳米氧化铝细颗粒 (固体含量: 约 5.5%)。

[0086] 向 10g 的 2% PMMA 在 MEK 中的溶液中, 加入 10g 的上述得到的纳米氧化铝细颗粒的溶胶并搅拌 2 小时。然后, 将混合物放置到经过防水处理的玻璃模具中并在 80°C 下干燥 48 小时以得到含有纳米氧化锆细颗粒的透明复合物膜。对这样得到的复合物膜的折射率用阿贝折射仪测定时, 折射率为 1.52。另外, 通过透射电镜 (TEM) 观察该复合物膜, 确认将颗粒均匀分散。

[0087] (比较例)

[0088] 在加热 20g 的 TiO_2 水分散溶胶 (固体含量: 6%, 平均颗粒尺寸: 5nm) 的同时进行利用丙醇的溶剂置换。将该溶剂置换继续到溶剂中丙醇的浓度达到约 50%。

[0089] 向 10g 的 2% PMMA 在 MEK 中的溶液中, 加入 10g 的上述得到的纳米氧化钛细颗粒的溶胶, 分散溶液变成白色并且浑浊。搅拌该分散溶液 2 小时后, 将该分散液放置到经过防水处理的玻璃模具中并在 80°C 下干燥 48 小时, 结果得到不透明的复合物膜。

[0090] [工业应用性]

[0091] 本发明的涂覆有具有结合官能团的聚乙烯基单分子膜的纳米氧化物颗粒, 显示出高分散性并且能够以高浓度分散在光学树脂材料、光学材料的聚合性单体或者光学材料的固化性低聚物中。因此, 可以实现具有高折射率和优异透明性的光学材料或光学透镜。也可以实现含有分散在其中的纳米氧化物颗粒的高强度复合材料。

[0092] 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下文中权利要求的范围或者改进之内的变形或改变。

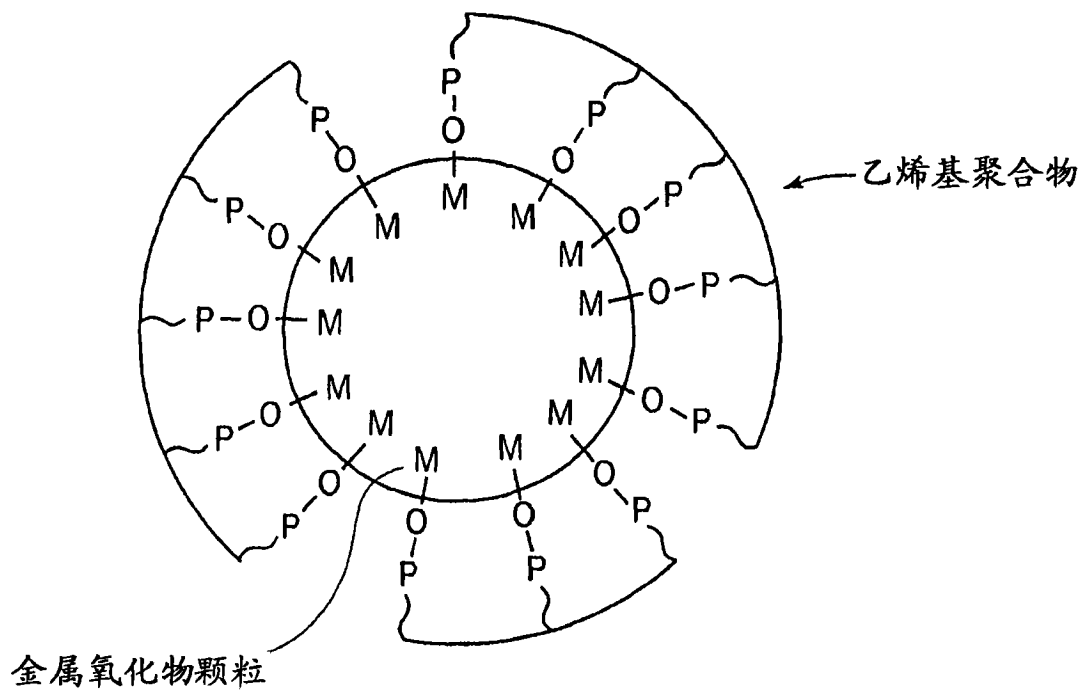


图 1

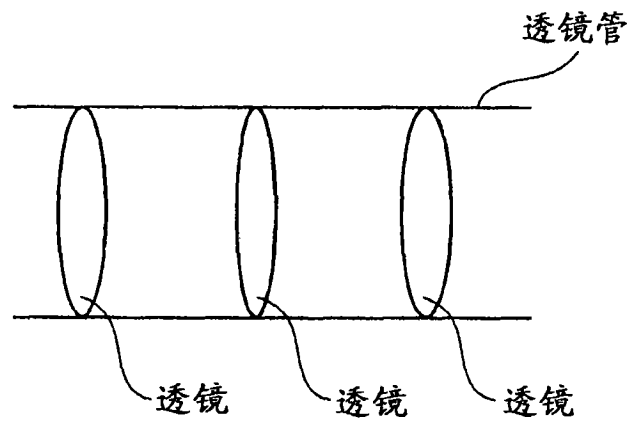


图 2