



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102775640 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201210146897. X	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2006. 05. 17	<i>C08K 9/06</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据	<i>C08K 9/04</i> (2006. 01)
05104541. 7 2005. 05. 27 EP	<i>C08K 3/36</i> (2006. 01)
(62) 分案原申请数据	<i>C08K 3/22</i> (2006. 01)
200680018608. 0 2006. 05. 17	<i>C09D 7/12</i> (2006. 01)
(71) 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司	<i>C09B 67/02</i> (2006. 01)
地址 瑞士巴塞尔	<i>C09C 3/12</i> (2006. 01)
(72) 发明人 M·米勒 A·米尔巴克	<i>C09C 3/08</i> (2006. 01)
T·吉森伯格 D·鲍尔 T·鲁克	<i>C09C 1/28</i> (2006. 01)
F·里米 L·费勒 R·伦茨	<i>C09C 1/40</i> (2006. 01)
L·米肖	
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司	
72001	
代理人 万雪松 郭文洁	

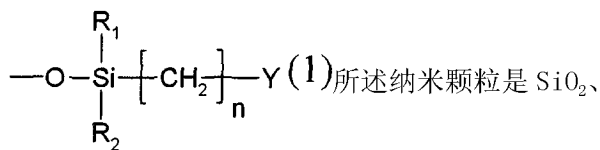
权利要求书 9 页 说明书 66 页

(54) 发明名称

官能化的纳米颗粒

(57) 摘要

本发明公开了官能化的纳米颗粒,其在表面上包含式(1)的共价结合基团,



Al₂O₃或混合的 SiO₂和 Al₂O₃纳米颗粒, R₁和 R₂彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 -O- 或取代基, n 是 1、2、3、4、5、6、7 或 8, 和 Y 是式 -B₁-D₁ (2a) 基团, 其中 B₁是直接键或桥成员, 和 D₁是阳离子染料的基团、不含水-增溶基的酞菁染料的基团, 或选自荧光染料的基团, 或 Y 是式 -B₂D₂ (2b) 基团, 其中 B₂是包含至少一个具有负电荷基团的有机基团, 和 D₂是选自以下的阳离子染料: 单偶氮、双偶氮、多偶氮、次甲基、氮杂次甲基、二苯甲烷、三苯甲烷、三氨基三芳基甲烷、吖嗪、吩嗪、花青和蒽醌染料。

1. 官能化的纳米颗粒,其在表面上包含下式的共价键合基团:



其中

所述纳米颗粒是 SiO_2 、 Al_2O_3 或混合的 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米颗粒,

R_1 和 R_2 彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 -O- 或取代基,

n 是 1、2、3、4、5、6、7 或 8, 和

Y 是下式基团



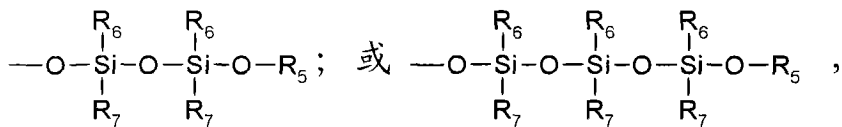
其中

B_2 是包含至少一个具有负电荷基团的有机基团, 和

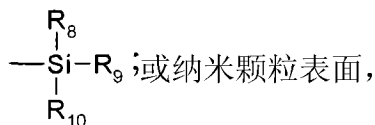
D_2 是选自以下的阳离子染料: 单偶氮、双偶氮、多偶氮、次甲基、氮杂次甲基、二苯甲烷、三苯甲烷、三氨基三芳基甲烷、吖嗪、噁嗪、花青和蒽醌染料。

2. 根据权利要求 1 的官能化的纳米颗粒, 其中

R_1 和 R_2 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 链烯基; 苯基; $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基; -OR_5 ; $\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{---O---Si---O---R}_5 \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}$;



R_5 是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 链烯基; 苯基; $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基;



R_6 和 R_7 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 链烯基; 苯基; $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基; 或 -OR_5 , 和

R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 链烯基; 苯基; 或 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒, 其中 n 是 2、3 或 4。

4. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒, 其中 n 是 3。

5. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒, 其中

B_2 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 其可以被至少一个选自 -O- 、 -S- 、 $\text{-N(R}_4\text{)-}$ 、 -CO- 、 -O-CO- 、 -CO-O- 、 $\text{-N(R}_4\text{)-CO-}$ 和 $\text{-CO-N(R}_4\text{)-}$ 的基团结合和/或间断, 并且可以是未取代的或被羟基、羧基、磺基或硫酸根合取代,

R_4 是氢或未取代的或被羟基、羧基、磺基或硫酸根合取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, 并且其中烷基 B_2 和 R_4 中至少一个含有羧基、磺基或硫酸根合基团。

6. 根据权利要求 5 的官能化的纳米颗粒, 其中

B₂ 是 C₁-C₂₅ 烷基, 其是由 -N(R₄)- 或 -N(R₄)-CO- 结合的, 并且是不间断的和 / 或被 -O- 间断, 并且其是未取代的或被羟基、羧基或磺基取代,

R₄ 是氢或未取代的或被羧基或磺基取代的 C₁-C₈ 烷基, 并且其中烷基 B₂ 和 R₄ 中至少一个含有羧基或磺基基团。

7. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒, 其中阳离子染料 D₂ 是二苯甲烷、三苯甲烷、三氨基三芳基甲烷染料。

8. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒, 其中阳离子染料 D₂ 是三氨基三芳基甲烷染料。

9. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒, 其在表面上还包含式 (16) 的共价结合基团:



其中

所述纳米颗粒是 SiO₂、Al₂O₃ 或混合的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 纳米颗粒,

R₁₁ 是 C₁-C₂₅ 烷基或 C₂-C₂₄ 链烯基, 其可被氨基、巯基或羟基取代和 / 或其可被 -O-、-S-、-N(R₁₄)-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 间断; C₅-C₁₂ 环烷基;

C₅-C₁₂ 环烯基; 或各自可通过桥成员结合的可聚合基团或聚合物,

R₁₂ 和 R₁₃ 彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 -O- 或取代基, 和

R₁₄ 是氢或 C₁-C₄ 烷基。

10. 根据权利要求 9 的官能化的纳米颗粒, 其中

R₁₂ 和 R₁₃ 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C₁-C₂₅ 烷基; C₂-C₂₄ 链烯基; 苯基; C₇-C₉ 苯基烷基; -OR₅; $-\text{O}-\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}-\text{O}-\text{R}_5$; $-\text{O}-\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}-\text{O}-\text{R}_5$;

或 $-\text{O}-\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}-\text{O}-\text{R}_5$,

R₅ 是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C₁-C₂₅ 烷基; C₂-C₂₄ 链烯基; 苯基; C₇-C₉ 苯基烷基;

$-\begin{array}{c} \text{R}_8 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}_{10} \end{array}-\text{R}_9$; 或纳米颗粒表面,

R₆ 和 R₇ 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C₁-C₂₅ 烷基; C₂-C₂₄ 链烯基; 苯基; C₇-C₉ 苯基烷基; 或 -OR₅, 和

R₈、R₉ 和 R₁₀ 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C₁-C₂₅ 烷基; C₂-C₂₄ 链烯基; 苯基或 C₇-C₉ 苯基烷基。

11. 根据权利要求 9 的官能化的纳米颗粒, 其中

R₁₁ 是 C₁-C₂₅ 烷基, 其是未取代的或被羟基取代的并且是不间断的或被 -O-、-S-、-NH-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 间断;

或 R_{11} 是通过 C_1-C_{25} 亚烷基结合的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丙烯酸酯基团,其进而可以是被至少一个选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 的基团结合和 / 或间断。

12. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒,其在表面上还包含式 (17) 的共价结合基团:



其中

所述纳米颗粒是 SiO_2 、 Al_2O_3 或混合的 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米颗粒,

R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 $-O-$ 或取代基,

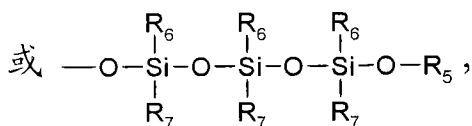
n 是 1、2、3、4、5、6、7 或 8,

B_3 是直接键或桥成员,和

L 是稳定剂的残基。

13. 根据权利要求 12 的官能化的纳米颗粒,其中

R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地是氢;可被 $-O-$ 或 $-S-$ 间断的 C_1-C_{25} 烷基; C_2-C_{24} 链烯基;苯基; C_7-C_9 苯基烷基; $-OR_5$; $-O-Si-O-R_5$; $-O-Si-O-Si-O-R_5$;



R_5 是氢;可被 $-O-$ 或 $-S-$ 间断的 C_1-C_{25} 烷基; C_2-C_{24} 链烯基;苯基; C_7-C_9 苯基烷基;
 $-Si-R_9$;或纳米颗粒表面,

R_6 和 R_7 彼此独立地是氢;可被 $-O-$ 或 $-S-$ 间断的 C_1-C_{25} 烷基; C_2-C_{24} 链烯基;苯基; C_7-C_9 苯基烷基;或 $-OR_5$, 和

R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢;可被 $-O-$ 或 $-S-$ 间断的 C_1-C_{25} 烷基; C_2-C_{24} 链烯基;苯基或 C_7-C_9 苯基烷基。

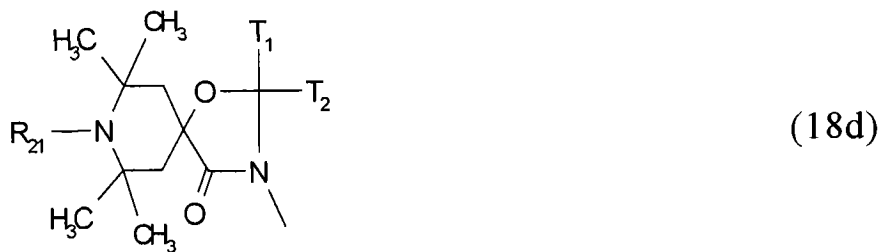
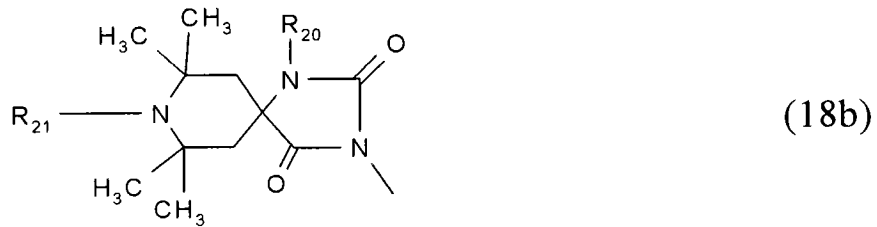
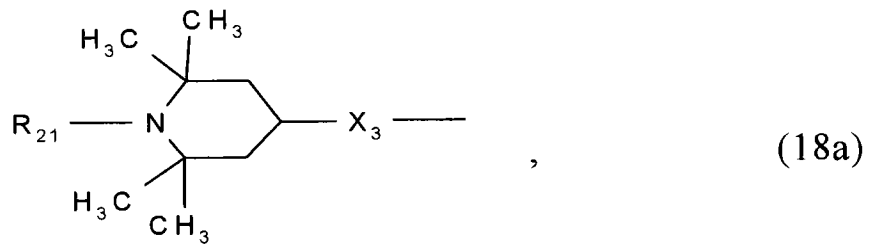
14. 根据权利要求 12 的官能化的纳米颗粒,其中

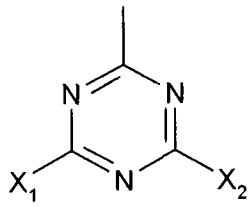
B_3 是 C_1-C_{25} 亚烷基,其可以被至少一个选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-NH-CO-$ 和 $-CO-NH-$ 的基团结合和 / 或间断。

15. 根据权利要求 12 的官能化的纳米颗粒,其中

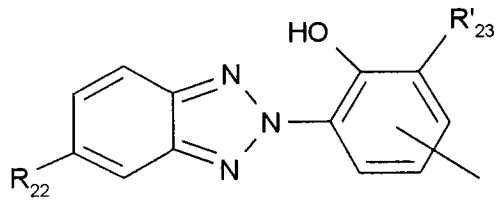
L 选自空间位阻胺、2-羟基苯基苯并三唑、2-羟基苯基二苯甲酮、 N, N' -二苯基乙二酰胺、2-羟基苯基-4,6-二芳基三嗪或空间位阻酚类型。

16. 根据权利要求 12 的官能化的纳米颗粒,其中 L 是下式基团:

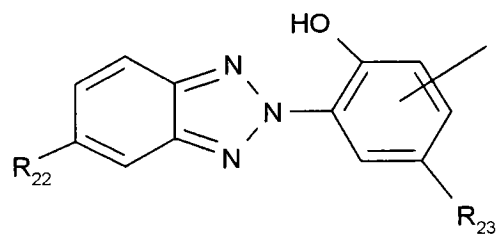




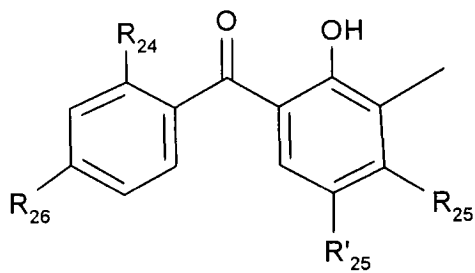
(18f)



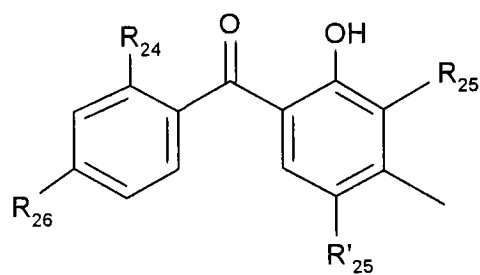
(18g)



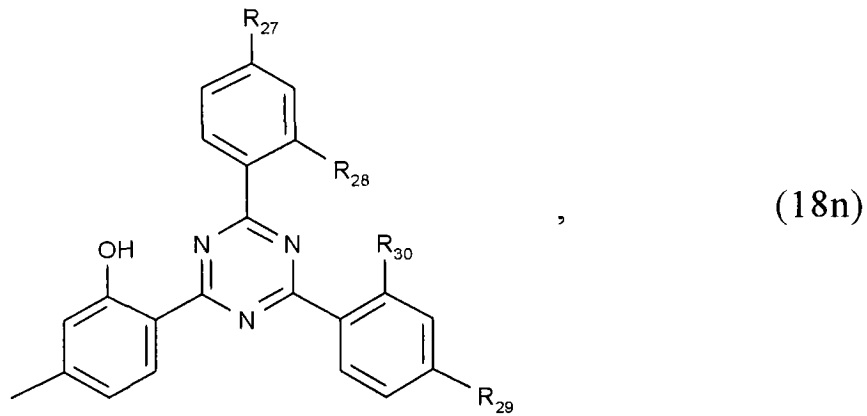
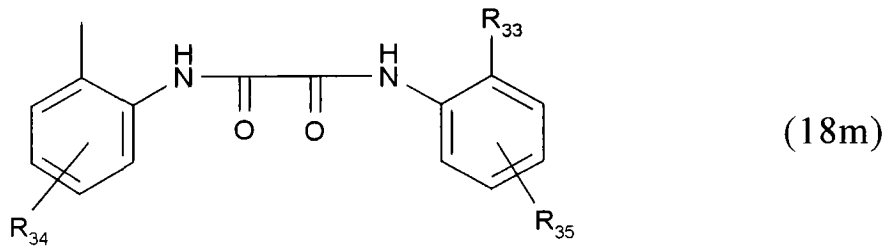
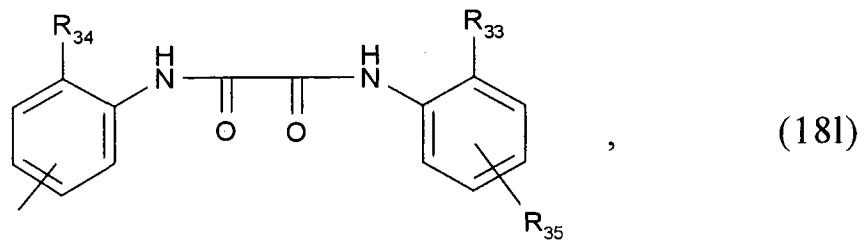
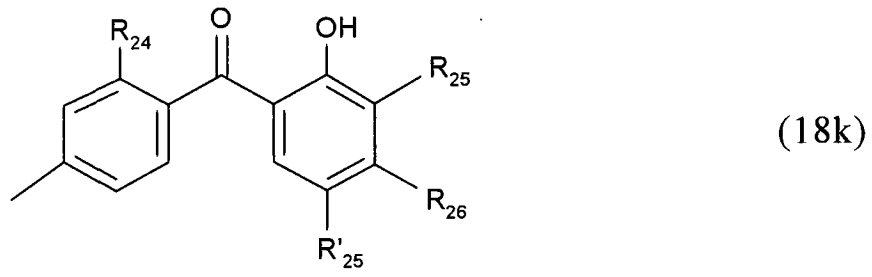
(18h)

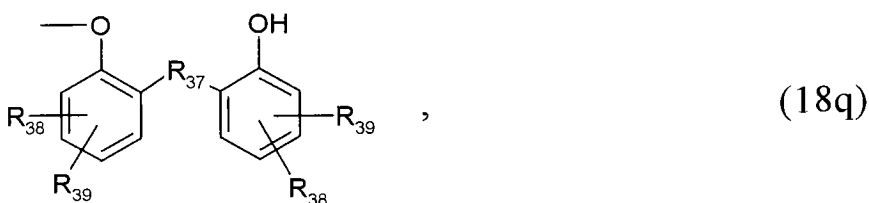
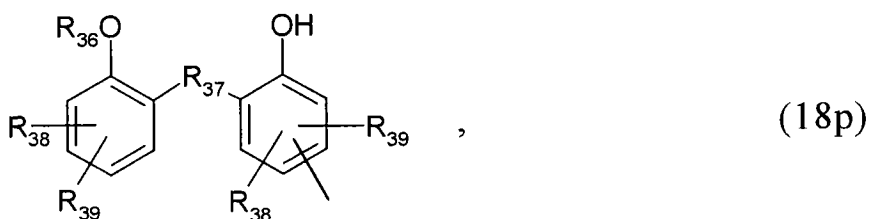
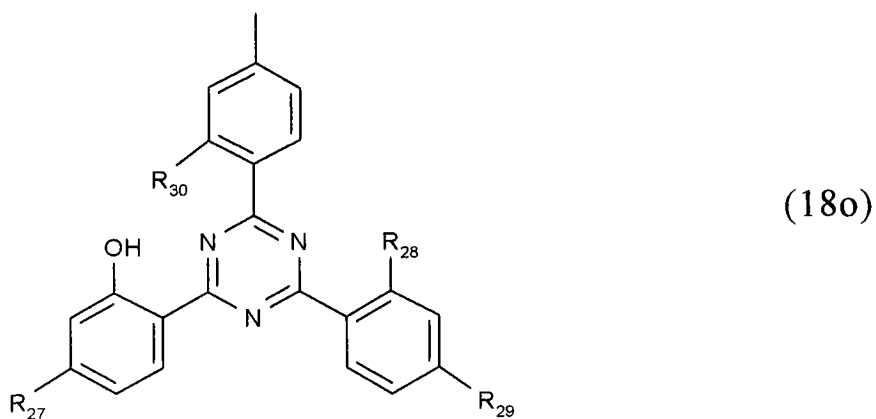


(18i)



(18j)





其中

R_{20} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_{11} 苯基烷基、 C_2-C_6 烷氧基烷基或 C_5-C_{12} 环烷基；

R_{21} 是氢、氧基、羟基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_8 链烯基、 C_3-C_8 炔基、 C_7-C_{12} 芳烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 羟基烷氧基、 C_5-C_{12} 环烷氧基、 C_7-C_9 苯基烷氧基、 C_1-C_8 烷酰基、 C_3-C_5 链烯酰基、 C_1-C_{18} 烷酰氧基、苄氧基、缩水甘油基或基团 $-CH_2CH(OH)-G$ ，其中 G 是氢、甲基或苯基，

R_{22} 是 H、Cl、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基；

R_{23} 是 C_1-C_{12} 烷基；

R'_{23} 是 H 或 C_1-C_{12} 烷基；

R_{24} 是 H 或 OH；

R_{25} 是 H、Cl、OH 或 C_1-C_{18} 烷氧基；

R'_{25} 是 H、Cl 或 C_1-C_4 烷基；

R_{26} 是 H、Cl、OH 或 C_1-C_{18} 烷氧基；

R_{27} 和 R_{29} 彼此独立地是 H、OH、Cl、CN、苯基、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 O 间断和 / 或被 OH 取代的 C_4-C_{22} 烷氧基，或是 C_7-C_{14} 苯基烷氧基；和

R_{28} 和 R_{30} 彼此独立地是 H、OH、Cl、 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基；

R_{31} 和 R'_{31} 彼此独立地具有对 R_{20} 所指的含意之一或一起形成四亚甲基或 - 草氨酸亚乙酯或五亚甲基或 - 草氨酸亚乙酯；

R_{32} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_4 链烯基或苯基；

R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基；

R_{36} 是氢或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—CH=CH}_2$ ，

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基，

R_{38} 和 R_{39} 各自独立地是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、苯基或 C_5-C_8 环烷基，

T_1 和 T_2 彼此独立地是氢、 C_1-C_{18} 烷基、苯基 - C_1-C_4 烷基或者未取代或卤素 - 或 C_1-C_4 烷基 - 取代的苯基或萘基，或 T_1 和 T_2 和与它们相连的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环烷烃环，

T_3 是 C_2-C_8 烷三基，

T_4 是氢、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_3-C_8 链烯氧基或苄氧基，和

T_5 具有与 T_4 相同的含意，或 T_4 和 T_5 一起是 $\text{—O—C}_2\text{—C}_8$ 亚烷基 - O -，或如果

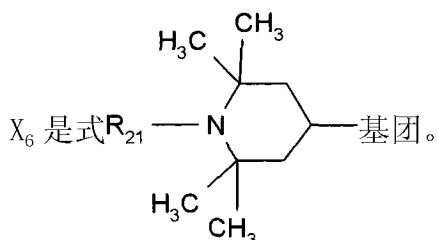
T_4 是氢，则 T_5 是 -OH 或 $\text{—NR}_{20}\text{—CO—R}_{32}$ ；

X_1 是式 (18a) 基团，和

X_2 具有与 X_1 相同的含意或是 C_1-C_{18} 烷氧基或 $\text{—NR}_{31}\text{R}'_{31}$ ；

X_3 是直接键、 $\text{—NR}_{20}\text{—}$ 、 $\text{—NX}_6\text{—}$ 或 —O— ，或是式 $\text{—O—CO—X}_5\text{—CO—O—X}_6$ 基团，其中

X_5 是 C_1-C_{12} 烷三基，和



17. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒，其中所述官能化的纳米颗粒为球形。

18. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒，其中所述官能化的纳米颗粒具有 10-1000 纳米的粒度。

19. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒，其中所述官能化的纳米颗粒具有 10-500 纳米的粒度。

20. 根据权利要求 1 或 2 的官能化的纳米颗粒，其中所述官能化的纳米颗粒是二氧化硅

纳米颗粒。

21. 一种组合物,包含

(a) 有机物,和

(b) 根据权利要求 1-20 任何一项的官能化的纳米颗粒。

22. 根据权利要求 21 的组合物,其中所述组合物是涂料组合物并且组分 (a) 是有机成膜粘合剂。

23. 根据权利要求 21 的组合物,其中组分 (a) 是合成聚合物。

24. 根据权利要求 21-23 任何一项的组合物,其中组分 (b) 以基于组分 (a) 重量的 0.01-80% 的量存在。

25. 根据权利要求 21 的组合物,其中除组分 (a) 和 (b) 外还存在附加添加剂。

26. 根据权利要求 1-20 任何一项的官能化的纳米颗粒用于有机物质着色的用途。

官能化的纳米颗粒

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 5 月 17 日,申请号为 200680018608.0,发明名称为“官能化的纳米颗粒”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及新的官能化的纳米颗粒,包含有机材料(优选合成聚合物)和所述新的官能化的纳米颗粒的组合物,以及其作为有机物着色材料的用途。

背景技术

[0003] 在聚合物中使用填料有以下优点:有可能在例如聚合物的机械性能,尤其是密度、硬度、刚度或冲击强度方面有所改进。

[0004] 使用非常小的填料颗粒(< 400 纳米),即所谓的纳米级填料,在低得多的以重量计 5-10%浓度下,聚合物的机械性能、长期稳定性或阻燃性能就可以得到改善,而使用微米级的普通填料颗粒其浓度要达到以重量计 20-50%才能达到同样效果。含有纳米级填料的聚合物显示改善的表面性质(如光泽),加工时较低的工具磨损以及更有利于回收。包含纳米级填料的涂层和薄膜显示改善的稳定性、耐火性、气体屏蔽性和抗划伤性。此外,填料的改善的透明度和较少的散射可以得以实现。

[0005] 纳米级填料具有极大的表面积,其表面能很高。因此,为避免聚集和为使纳米级填料在聚合物中达到很好的分散,纳米级填料与普通微米级填料相比其表面能的降低以及其与聚合基质的相容性就更加重要。

[0006] WO-A-03/002652 公开了附加的官能化亲有机性的纳米级填料的制备。

[0007] 现已发现,挑选出的一组新的官能化的纳米颗粒尤其可用作各种基底的着色剂,其中所述纳米颗粒与所述基底相容,并且还显示出如上所述的有益性能。

[0008] 在聚合物或涂层中使用着色剂常常发生着色剂的迁移,导致例如在邻近物质上出现不希望的着色现象。喷墨印刷的应用常常出现渗色,造成印刷不清楚。

[0009] 因此,仍然需要具有改善性能的着色剂,本发明的目的是提供特别可用于上述应用的着色剂。

发明内容

[0010] 因此,本发明涉及官能化的纳米颗粒,其在表面上包含下式的共价键合基团:

[0011]



[0012] 其中

[0013] 所述纳米颗粒是 SiO₂、Al₂O₃ 或混合的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 纳米颗粒,

[0014] R1 和 R2 彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 -O- 或取代基,

[0015] n 是 1、2、3、4、5、6、7 或 8, 和

[0016] Y 是下式基团

[0017] $-B_1-D_1$ (2a),

[0018] 其中

[0019] B_1 是直接键或桥成员, 和

[0020] D_1 是阳离子染料的基团、不含水-增溶基的酞菁染料的基团, 或选自以下荧光染料的基团: 香豆素、苯并香豆素、咕吨、苯并 [a] 咕吨、苯并 [b] 咕吨、苯并 [c] 咕吨、吩噻嗪、苯并 [a] 吩噻嗪、苯并 [b] 吩噻嗪、苯并 [c] 吩噻嗪、蔡二酰亚胺、蔡并内酰胺、二氢唑酮、次甲基、噻嗪、二酮吡咯并吡咯、喹吡啶酮、苯并咕吨、硫代-epindolines、内酰亚胺 (lactamimide)、二苯基马来酰亚胺、乙酰乙酰胺、咪唑并噻嗪、苯并噻酮、邻苯二甲酰亚胺、苯并三唑、嘧啶、吡嗪和三嗪,

[0021] 或 Y 是下式基团

[0022] $-B_2D_2$ (2b),

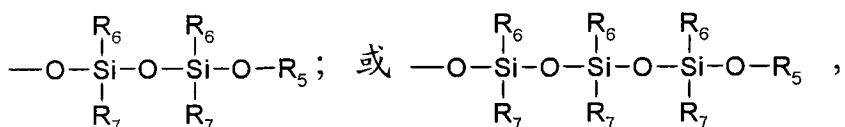
[0023] 其中

[0024] B_2 是包含至少一个具有负电荷基团的有机基团, 和

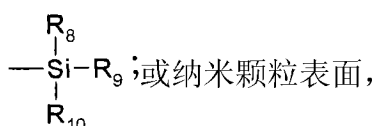
[0025] D_2 是选自以下的阳离子染料: 单偶氮、双偶氮、多偶氮、次甲基、氮杂次甲基 (azamethine)、二苯甲烷、三苯甲烷、三氨基三芳基甲烷、吡嗪、噻嗪、花青和蒽醌染料。

[0026] R_1 和 R_2 彼此独立地是例如氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C_1-C_{25}

烷基; C_2-C_{24} 链烯基; 苯基; C_7-C_9 苯基烷基; $-OR_5$; $-\text{O}-\overset{\text{R}_6}{\underset{\text{R}_7}{\text{Si}}}-\text{O}-\text{R}_5$;



[0027] R_5 是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C_1-C_{25} 烷基; C_2-C_{24} 链烯基; 苯基; C_7-C_9 苯基烷基;



[0028] R_6 和 R_7 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C_1-C_{25} 烷基; C_2-C_{24} 链烯基; 苯基; C_7-C_9 苯基烷基; 或 $-OR_5$, 和

[0029] R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢; 可被 -O- 或 -S- 间断的 C_1-C_{25} 烷基; C_2-C_{24} 链烯基; 苯基; 或 C_7-C_9 苯基烷基。

[0030] 作为 C_1-C_{25} 烷基的 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可以是支链或无支链的基团, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。所述烷基可以是不间断的或被 -O- 或 -S- 间断。被 -O- 或 -S- 间断的烷基如 C_2-C_{25}

烷基,尤其是 C₃-C₂₅ 烷基是例如 CH₃-O-CH₂CH₂-、CH₃-S-CH₂CH₂-、CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、CH₃-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂CH₂-、CH₃-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂CH₂- 或 CH₃-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂CH₂-。

[0031] 优选的是 C₁-C₁₂ 烷基,尤其是 C₁-C₈ 烷基,所述烷基可以是不间断的或被 -O- 间断的。

[0032] 作为具有 2-24 个碳原子的链烯基的 R₁、R₂、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 可以是支链或无支链的基团,例如乙烯基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、2,4-正戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、2-正辛烯基、2-正十二烯基、异十二烯基、油烯基、2-正十八烯基或 4-正十八烯基。优选具有 3-18,尤其是 3-12,例如 3-6,尤其是 3-4 个碳原子的链烯基。

[0033] 作为 C₇-C₉ 苯基烷基的 R₁、R₂、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 是例如苄基、α-甲基苄基、α,α-二甲基苄基或 2-苯基乙基。优选苄基。

[0034] R₅ 优选是氢、C₁-C₄ 烷基,或 Al₂O₃ 表面或 SiO₂ 表面,尤其是 Al₂O₃ 表面或 SiO₂ 表面。非常优选 R₅ 是所述 SiO₂ 表面。

[0035] R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 优选是 C₁-C₄ 烷基,尤其是甲基。

[0036] 优选地, R₁ 和 R₂ 是 -OR₅; $\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{---O---Si---O---R}_5 \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{R}_6 \quad \text{R}_6 \\ | \quad | \\ \text{---O---Si---O---Si---O---R}_5 \\ | \quad | \\ \text{R}_7 \quad \text{R}_7 \end{array}$; 或

$\begin{array}{c} \text{R}_6 \quad \text{R}_6 \quad \text{R}_6 \\ | \quad | \quad | \\ \text{---O---Si---O---Si---O---Si---O---R}_5 \\ | \quad | \quad | \\ \text{R}_7 \quad \text{R}_7 \quad \text{R}_7 \end{array}$, 尤其是式 -OR₅ 基团,其中 R₅、R₆ 和 R₇ 适用上述含义和优选含义。

义。

[0037] 更优选地, R₁ 和 R₂ 是式 -OR₅ 基团,其中 R₅ 是 Al₂O₃ 表面或 SiO₂ 表面,尤其是 SiO₂ 表面。

[0038] n 优选是 2、3 或 4,尤其是 3。

[0039] B₁ 是例如直接键、-NH-SO₂-、-NH-CO-、-NH-CO-NH-CO- 或 C₁-C₂₅ 亚烷基,其可以是至少一个选自 -O-、-S-、-N(R₃)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₃)-CO- 和 -CO-N(R₃)- 的基团结合和 / 或间断,其中 R₃ 是氢、C₁-C₁₂ 烷基或羟基-取代的 C₁-C₁₂ 烷基。优选地, R₃ 是氢或 C₁-C₈ 烷基,尤其是氢或 C₁-C₄ 烷基。非常优选 R₃ 是氢。

[0040] 优选地, B₁ 是直接键、-NH-SO₂-、-NH-CO-、-NH-CO-NH-CO- 或 C₁-C₂₅ 亚烷基,其可以被至少一个选自 -O-、-S-、-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO- 和 -CO-NH- 的基团结合和 / 或间断。

[0041] 非常优选 B₁ 是直接键、-NH-SO₂-、-NH-CO-、-NH-CO-NH-CO- 或式 -A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基 -A₂- 的桥成员,其中 C₁-C₂₅ 亚烷基可以是不间断的或如上述被间断的以及 A₁ 和 A₂ 是直接键或如上给出的基团。优选 A₁ 是 -O-、-S-、-NH-、-NH-CO- 或 -O-CO-, 尤其是 -NH- 或 -NH-CO-, 并且更优选 -NH-。优选 A₂ 是直接键、-O-、-S-、-NH-、-CO-O- 或 -CO-NH-, 尤其是直接键、-O-、-CO-O- 或 -CO-NH-。对于 C₁-C₂₅ 亚烷基,优选是不间断的或被至少一个选自 -O-、-NH-、-CO-、-CO-O- 和 -CO-NH- 的基团,尤其是 -O-、-NH- 和 -CO-O-, 并且更优选被 -CO-O- 所间断。

[0042] 对 B₁ 的重要含义是直接键、-NH-SO₂- 或式 -A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基 -A₂- 的桥成员,尤其

是直接键或式 $-A_1-C_1-C_{25}$ 亚烷基 $-A_2-$ 的桥成员, 以及更优选是直接键。

[0043] B_1 的例子是直接键或 $-NH-SO_2-$ 、 $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-$ 、 $-NH-(CH_2)_{1-6}-CO-O-(CH_2)_{1-6}-$ 、 $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-CO-O-$ 或 $-NH-(CH_2)_{1-6}-CO-O-(CH_2)_{1-6}-O-$ 。

[0044] 作为具有负电荷的 B_2 基团的例子, 可提到羧基、磺基或硫酸根合基团。

[0045] B_2 是例如 C_1-C_{25} 烷基, 其可以是被至少一个选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_4)-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-N(R_4)-CO-$ 和 $-CO-N(R_4)-$ 的基团结合和 / 或间断, 并且可以是未取代的或被羟基、羧基、磺基或硫酸根合取代。

[0046] R_4 是氢, 或未取代的或被羟基、羧基、磺基或硫酸根合取代的 C_1-C_{12} 烷基, 并且

[0047] 其中烷基 B_2 和 R_4 中至少一个含有羧基、磺基或硫酸根合基团, 尤其是羧基或磺基。

[0048] R_4 优选是氢, 或未取代的或被羧基、磺基或硫酸根合基团, 尤其是羧基或磺基, 并且更优选被磺基取代的 C_1-C_8 烷基。非常优选 R_4 是氢。

[0049] 作为烷基 B_2 , 优选是由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_4)-$ 、 $-N(R_4)-CO-$ 或 $-O-CO-$, 尤其是由 $N(R_4)-$ 或 $-N(R_4)-CO-$ 结合的。所述烷基优选是不间断的或被 $-N(R_4)-$ 或 $-O-$, 尤其是被 $-O-$ 间断的。

[0050] 重要的基团 B_2 是 C_1-C_{25} 烷基, 其是由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_4)-$ 、 $-N(R_4)-CO-$ 或 $-O-CO-$, 尤其是由 $-N(R_4)-$ 或 $-N(R_4)-CO-$ 结合的, 其是不间断的或被 $-N(R_4)-$ 或 $-O-$, 尤其是被 $-O-$ 间断的, 并且是未取代的或被羟基、羧基、磺基或硫酸根合取代的。

[0051] R_4 是氢, 或未取代的或被羧基、磺基或硫酸根合取代的 C_1-C_8 烷基, 并且

[0052] 其中烷基 B_2 和 R_4 中至少一个含有羧基、磺基或硫酸根合基团, 尤其是羧基或磺基。

[0053] 非常重要的基团 B_2 是 C_1-C_{25} 烷基, 其是由 $-N(R_4)-$ 、 $-N(R_4)-CO-$ 结合的, 其是不间断的或被 $-O-$ 间断的, 并且是未取代的或被羟基、羧基或磺基取代的, 和

[0054] R_4 是氢, 或未取代的或被羧基或磺基取代的 C_1-C_8 烷基, 并且其中烷基 B_2 和 R_4 中至少一个含有羧基或磺基。

[0055] D_1 优选衍生于咕吨、苯并咕吨、萘二酰亚胺、二酮吡咯并吡咯或酞菁染料, 尤其是衍生于咕吨、苯并咕吨、萘二酰亚胺、二酮吡咯并吡咯染料。优选是相应的荧光染料。

[0056] 对于 D_1 非常优选的基团是下式:

[0057]

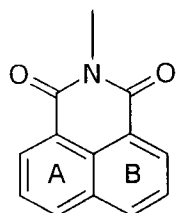


[0058] 其中 R 和 R' 与式 $-N(CO-)_2$ 的残基一起形成苯并咕吨或萘二酰亚胺染料的基团。

[0059] 此类式 (3) 基团的例子如下:

[0060] - 衍生于萘二酰亚胺染料的基团:

[0061]



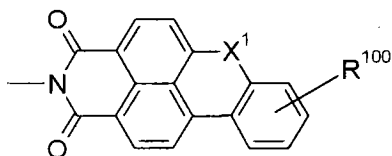
(4),

[0062] 其中

[0063] 环 A 和 B 可以是未取代的或被 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、氨基、单 - 或二 (C_{1-8} 烷基) 氨基、卤素或磺基取代。

[0064] - 衍生于苯并咕吨染料的基团：

[0065]



(5),

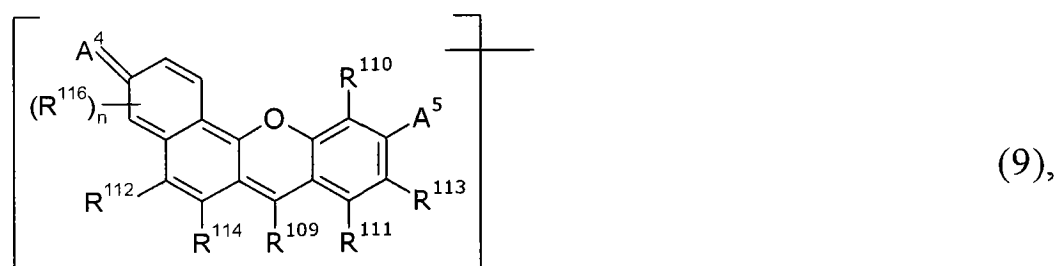
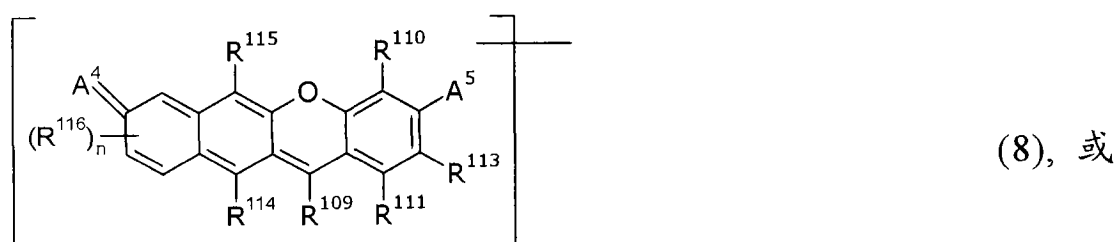
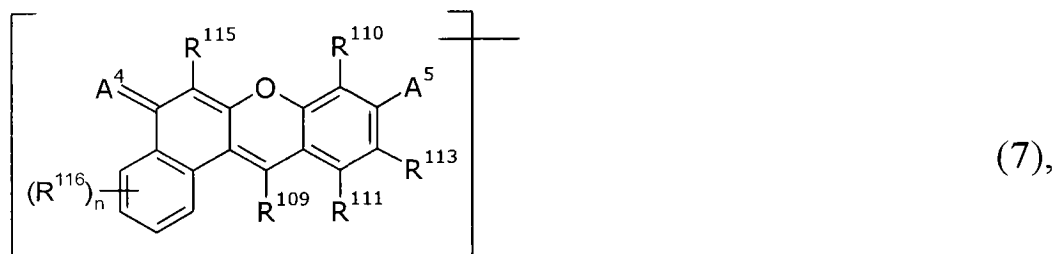
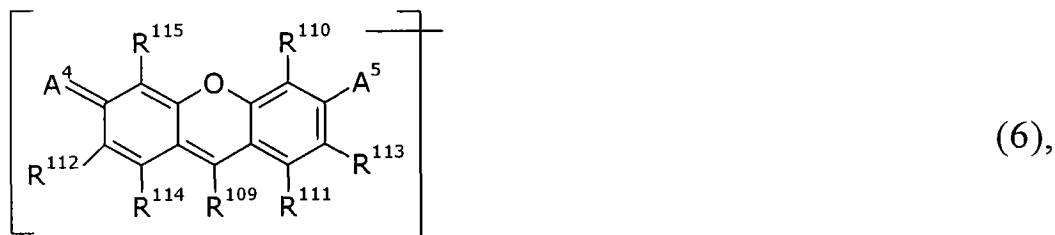
[0066] 其中

[0067] R^{100} 是 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{1-8} 烷硫基、氨基、单 - 或二 (C_{1-8} 烷基) 氨基或卤素，和

[0068] X 是 -O-、-S-、-NH- 或 -N(R^{101})-，其中 R^{101} 是 C_{1-8} 烷基、羟基 - C_{1-8} 烷基或 C_{6-10} 芳基。

[0069] 对于 D_1 非常优选的基团还有那些其中 D_1 衍生于咕吨染料的基团：

[0070]



[0071] 其中

[0072] A^4 表示 O 、 $N-Z^1$ 或 $N(Z^1)_2$, 其中 Z^1 是 H 或 C_1-C_8 烷基,

[0073] A^5 表示 $-OH$ 或 $-N(Z^2)_2$, 其中 Z^2 是 H 或 C_1-C_8 烷基,

[0074] n 是 1、2、3 或 4,

[0075] R^{110} 、 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 和 R^{116} 各自独立地选自 H 、卤素、氰基、 CF_3 、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷硫基、 C_1-C_8 烷氧基、苯基、萘基和杂芳基; 其中 R^{110} 到 R^{116} 的任何烷基部分可任选地被卤素、羧基、磺基、氨基、单-或二 (C_1-C_8 烷基) 烷基氨基、 C_1-C_4 烷氧基、氰基、卤代乙酰基或羟基取代; 和 R^{110} 到 R^{116} 的任何苯基、萘基或杂芳基部分可任选地被 1-4 个选自卤素、氰基、羧基、磺基、氨基、单-或二 (C_1-C_8) 烷基氨基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷硫基和 C_1-C_8 烷氧基的取代基所取代;

[0076] R^{109} 是卤素、氰基、 CF_3 、 C_1-C_8 烷基、 C_2-C_8 链烯基、 C_2-C_8 炔基、苯基、萘基或具有下式的杂芳基:

[0077]

料。

[0102] 优选的阳离子单偶氮染料的基团 D_1 如下：

[0103]



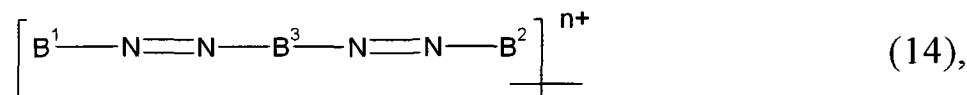
[0104] 其中

[0105] B^1 和 B^2 彼此独立地是苯基、萘基或杂环基，它们各自可以被 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、苯基、卤素，或式 $-\text{N}(\text{R}^{150})\text{R}^{151}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{150})(\text{R}^{151})\text{R}^{152}$ 或 $-\text{OR}^{150}$ 的基团取代，其中 R^{150} 、 R^{151} 和 R^{152} 是氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 羟基烷基或苯基，所述苯基可进一步被一个上述对 B^1 和 B^2 给出的取代基所取代， n 是 1、2、3 或 4，尤其是 1。

[0106] 优选的杂环基是咪唑和吡嗪基。

[0107] 优选的阳离子双偶氮染料的基团 D_1 如下：

[0108]

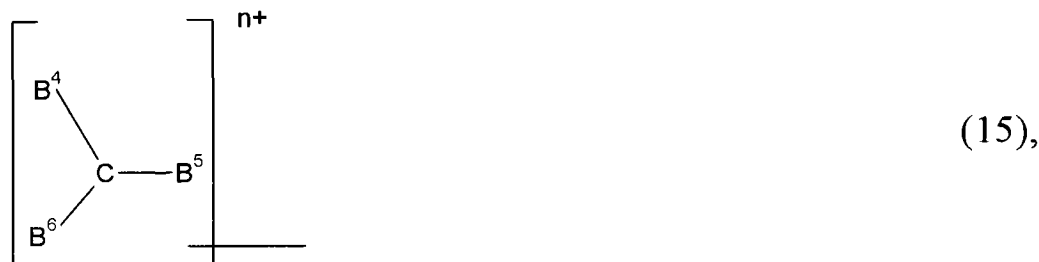


[0109] 其中 B^1 、 B^2 和 n 如上述在式 (12) 和 (13) 下的定义，和

[0110] B^3 是亚苯基或亚萘基，它们各自可被上述在式 (12) 和 (13) 下对 B^1 和 B^2 的描述所取代。

[0111] 优选的阳离子三芳基甲烷染料的基团 D_1 是下式：

[0112]



[0113] 其中 B^4 、 B^5 和 B^6 彼此独立地是苯基或萘基，它们可以被 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、苯基、卤素、磺基、羧基，或式 $-\text{N}(\text{R}^{153})\text{R}^{154}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{153})(\text{R}^{154})\text{R}^{155}$ 或 $-\text{OR}^{153}$ 的基团取代，其中 R^{153} 、 R^{154} 和 R^{155} 是氢；可被苯基或羟基进一步取代的 C_1 - C_8 烷基；或苯基，

[0114] 并且其中在上面作为取代基提到的苯基可以进一步地被至少一个对苯基或萘基 B^4 、 B^5 和 B^6 提到的取代基所取代，和

[0115] n 是 1、2、3 或 4，尤其是 1。

[0116] 非常优选的阳离子三芳基甲烷染料的基团 D_1 是含有至少三个式 $-\text{N}(\text{R}^{153})\text{R}^{154}$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{153})(\text{R}^{154})\text{R}^{155}$ 基团的三氨基三芳基甲烷染料的相应基团，其中 R^{153} 、 R^{154} 和 R^{155} 如上在式 (15) 下的定义。

[0117] 作为阳离子染料的 D_2 可以是上面给出的任何阳离子染料,借此可应用上述选择。因为 D_2 是静电结合的,所以作为阳离子染料的 D_2 不包含上述通式中显示的共价键。

[0118] 根据本发明进一步的实施方案,除了式(1)基团外,所述官能化的纳米颗粒可以在表面上包含下式的共价结合基团:

[0119]



[0120] 其中

[0121] 所述纳米颗粒是 SiO_2 、 Al_2O_3 或混合的 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米颗粒,

[0122] R_{11} 是 C_1 - C_{25} 烷基或 C_2 - C_{24} 链烯基,其可被氨基、巯基或羟基取代和/或其可被 -O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 间断; C_5 - C_{12} 环烷基; C_5 - C_{12} 环烯基;或各自可通过桥成员结合的可聚合基团或聚合物,

[0123] R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 -O- 或取代基,和

[0124] R_{14} 是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0125] 对 R_{12} 和 R_{13} ,应用在此之前对 R_1 和 R_2 给出的定义和优选定义。

[0126] R_{14} 优选是氢或甲基,尤其是氢。

[0127] 当 R_{11} 表示 C_1 - C_{25} 烷基和 C_2 - C_{24} 链烯基时,应用上述对 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 的定义和优选。 R_{11} 的优选定义是 C_2 - C_{12} 烷基,尤其是 C_2 - C_8 烷基。

[0128] 作为羟基-取代的 C_1 - C_{25} 烷基的 R_{11} 是支链或无支链的基团,优选含有 1-3,特别是 1 或 2 个羟基,例如羟基乙基、3-羟基丙基、2-羟基丙基、4-羟基丁基、3-羟基丁基、2-羟基丁基、5-羟基戊基、4-羟基戊基、3-羟基戊基、2-羟基戊基、6-羟基己基、5-羟基己基、4-羟基己基、3-羟基己基、2-羟基己基、7-羟基庚基、6-羟基庚基、5-羟基庚基、4-羟基庚基、3-羟基庚基、2-羟基庚基、8-羟基辛基、7-羟基辛基、6-羟基辛基、5-羟基辛基、4-羟基辛基、3-羟基辛基、2-羟基辛基、9-羟基壬基、10-羟基癸基、11-羟基十一烷基、12-羟基十二烷基、13-羟基十三烷基、14-羟基十四烷基、15-羟基十五烷基、16-羟基十六烷基、17-羟基十七烷基、18-羟基十八烷基、20-羟基二十烷基或 22-羟基十一烷基、12-羟基十二烷基、13-羟基十三烷基、14-羟基十四烷基、15-羟基十五烷基、16-羟基十六烷基、17-羟基十七烷基、18-羟基十八烷基、20-羟基二十烷基或 22-羟基二十二烷基。 R_{11} 的优选定义是羟基-取代的 C_2 - C_{12} 烷基,尤其是羟基-取代的 C_4 - C_8 烷基。

[0129] 作为被 -O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 间断的烷基的 R_{11} 是相应的 C_2 - C_{25} 烷基,例如 CH_3 -O- CH_2CH_2 -、 CH_3 -NH- CH_2CH_2 -、 CH_3 -N(CH_3)- CH_2CH_2 -、 CH_3 -S- CH_2CH_2 -、 CH_3 -O- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -、 CH_3 -O- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -、 CH_3 -(O- CH_2CH_2 -) $_2$ O- CH_2CH_2 -、 CH_3 -(O- CH_2CH_2 -) $_3$ O- CH_2CH_2 -、 CH_3 -(O- CH_2CH_2 -) $_4$ O- CH_2CH_2 -、 CH_3 -(O- CH_2CH_2 -) $_4$ O- CH_2CH_2 -O(CO)- CH_2CH_2 - 或 CH_3CH_2 -(O- CH_2CH_2 -) $_4$ O- CH_2CH_2 -O(CO)- CH_2CH_2 -。

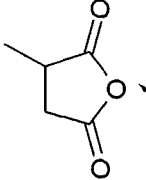
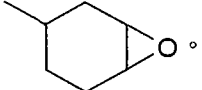
[0130] 作为被羟基取代的并且被 -O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 间断的烷基的 R_{11} 是相应的 C_2 - C_{25} 烷基,例如 - CH_2 -CH(OH)- CH_2 -O- CH_3 、- CH_2 -CH(OH)- CH_2 -O- CH_2CH_3 、- CH_2 -CH(OH)- CH_2 -O-CH(CH_3) $_2$ 或 - CH_2CH_2 -CO-O- CH_2CH_2 -O-CO-(CH_2) $_5$ -O-CO-(CH_2) $_5$ -OH。

[0131] 作为被氨基-、巯基-或羟基取代的并且被 -O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-

O- 间断的烷基的 R_{11} 是相应的 C_2-C_{25} 烷基, 例如 $HO-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 、 $HOCH_2CH_2-NH(CH_3)-CH_2CH_2-$ 、 $HOCH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $HOCH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $HSCCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 、 $HSCCH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-O(CO)-CH_2CH_2-$ 或 $OCH_2CH_2CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-O(CO)-CH_2CH_2-$ 。

[0132] 作为 C_5-C_{12} 环烷基的 R_{11} 是例如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基或环十二烷基。优选环己基。

[0133] 作为 C_5-C_{12} 环烯基的 R_{11} 是例如环戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基、环壬烯基、环癸烯基、环十一烯基或环十二烯基。优选环己烯基。

[0134] 作为可聚合基团的 R_{11} 是例如 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 、、
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ 或 。

[0135] 当可聚合基团(例如上面列举的)聚合时,作为聚合物的 R_{11} 是聚合产物。

[0136] R_{11} 优选是未取代的或被羟基取代的 C_1-C_{25} 烷基, 并且是不间断的或被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$, 尤其是被 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 所间断的, 或 R_{11} 是通过 C_1-C_{25} 亚烷基结合的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丙烯酸酯基团, 其进而可以是至少一个选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 的基团, 尤其是被 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 结合和 / 或间断。

[0137] 更优选地, R_{11} 是 C_1-C_{12} 烷基; 被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基; 被可聚合基团取代的 C_1-C_{12} 烷基, 如上列举的那些基团; 被 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 间断的并且任选地被羟基取代的 C_2-C_{25} 烷基; 或通过 C_1-C_{25} 亚烷基结合的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丙烯酸酯基团, 其进而可以是至少一个选自 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 的基团结合的和 / 或间断的。优选所述聚合物是通过 $-O-CO-$ 连接亚烷基的。作为亚烷基, 其优选直接键合在式 (16) 中显示的 Si 原子上。此外, 优选的是所述亚烷基被至少一个 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$, 尤其是被 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$, 和更优选地被 $-NH-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 所间断。

[0138] 根据本发明进一步的实施方案, 除了式 (1) 基团或除了式 (1) 和 (16) 基团外, 所述官能化的纳米颗粒可以在表面上包含下式的共价结合基团:

[0139]



[0140] 其中

[0141] 所述纳米颗粒是 SiO_2 、 Al_2O_3 或混合的 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米颗粒,

[0142] R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 $-O-$ 或取代基,

[0143] n 是 1、2、3、4、5、6、7 或 8,

[0144] B_3 是直接键或桥成员, 和

[0145] L 是稳定剂的残基。

[0146] 对 R_{15} 和 R_{16} , 应用在此之前对 R_1 和 R_2 给出的定义和优选定义。

[0147] n 优选是 2、3 或 4, 尤其是 3。

[0148] B_3 是例如直接键或 C_1-C_{25} 亚烷基, 其可以是被至少一个选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-N(R_3)-CO-$ 和 $-CO-N(R_3)-$ 的基团结合和 / 或间断, 其中 R_3 是氢、 C_1-C_8 烷基或羟基 - 取代的 C_1-C_8 烷基。优选地, R_3 是氢或 C_1-C_4 烷基, 尤其是氢。

[0149] 优选地, B_3 是 C_1-C_{25} 亚烷基, 其可以被至少一个选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-NH-CO-$ 和 $-CO-NH-$ 的基团结合和 / 或间断。

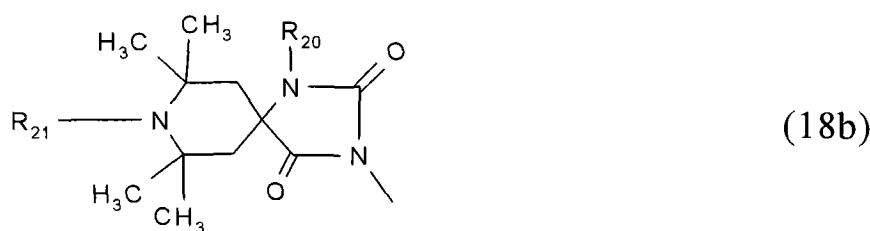
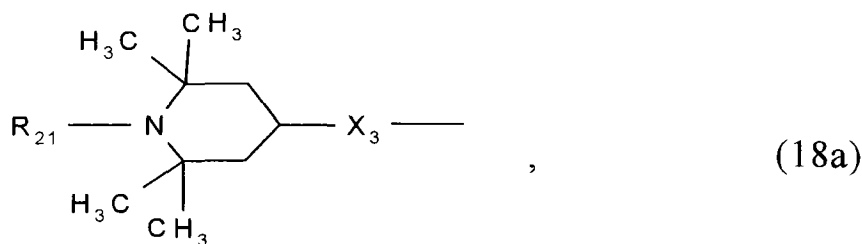
[0150] 非常优选 B_3 是式 $-A_4-C_1-C_{25}$ 亚烷基 $-A_5-$ 的桥成员, 其中 C_1-C_{25} 亚烷基可以是不间断的或是如上所述被间断的, 并且 A_4 和 A_5 是直接键或上述给出的基团。优选 A_4 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 或 $-O-CO-$, 尤其是 $-NH-$ 或 $-NH-CO-$, 并且更优选是 $-NH-$ 。优选 A_5 是直接键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-O-$ 或 $-CO-NH-$, 尤其是直接键、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 或 $-CO-NH-$ 。作为 C_1-C_{25} 亚烷基, 优选其是不间断的或被至少一个选自 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 和 $-CO-NH-$, 尤其是 $-O-$ 、 $-NH-$ 和 $-CO-O-$, 并且更优选是 $-CO-O-$ 的基团所间断。

[0151] B_3 的例子是 $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-$ 、 $-NH-(CH_2)_{1-6}-CO-O-(CH_2)_{1-6}-$ 、 $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-CO-O-$ 或 $-NH-(CH_2)_{1-6}-CO-O-(CH_2)_{1-6}-O-$ 。

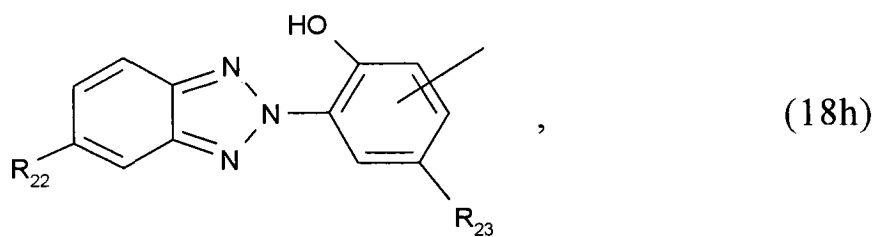
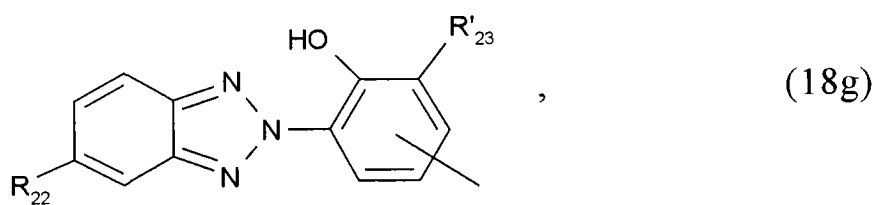
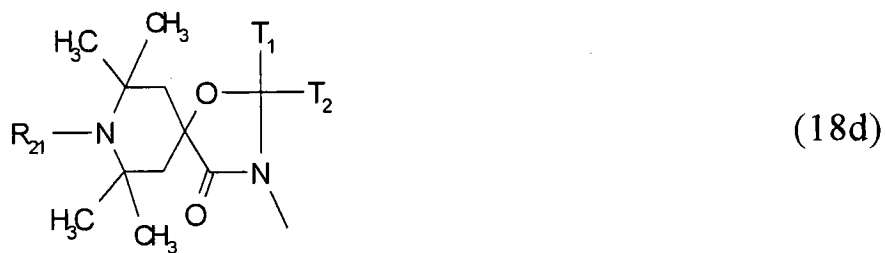
[0152] L 优选选自空间位阻胺、2- 羟基苯基苯并三唑、2- 羟基苯基二苯甲酮、 N, N' -二苯基乙二酰胺、2- 羟基苯基-4,6-二芳基三嗪或空间位阻酚类型。

[0153] 更优选地, L 是下式基团:

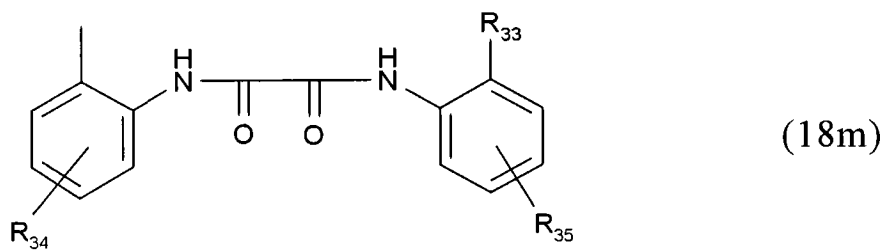
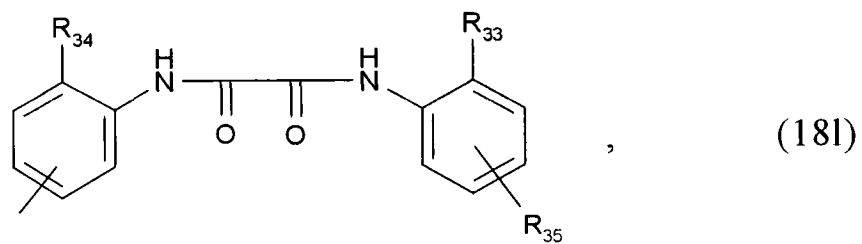
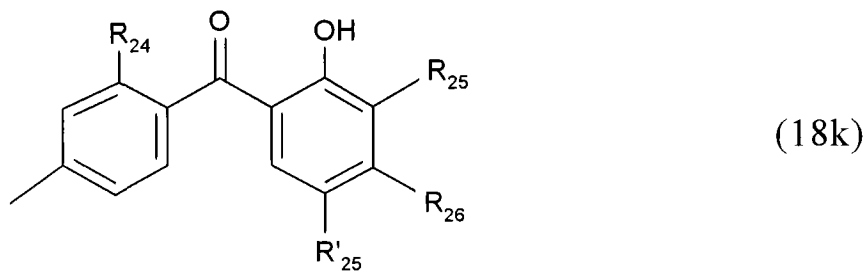
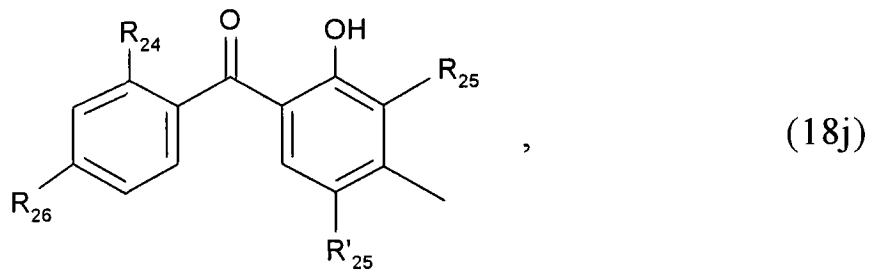
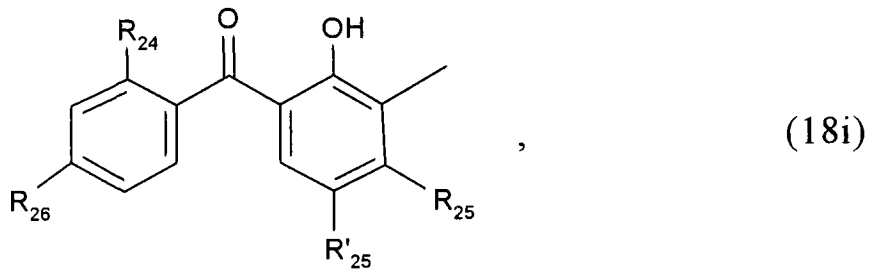
[0154]



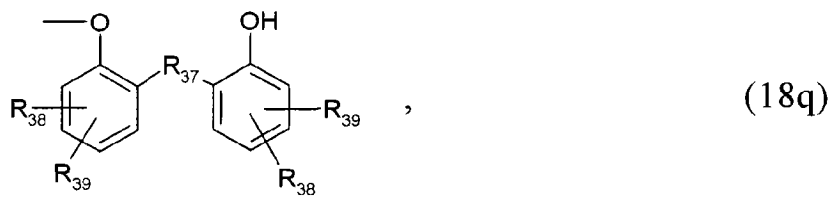
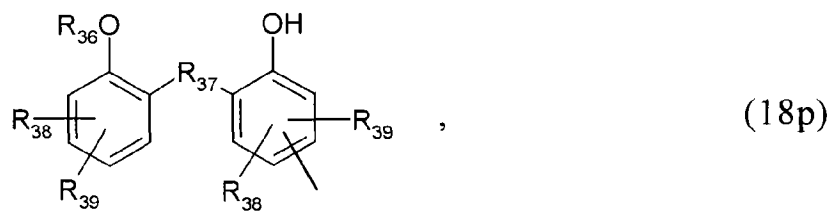
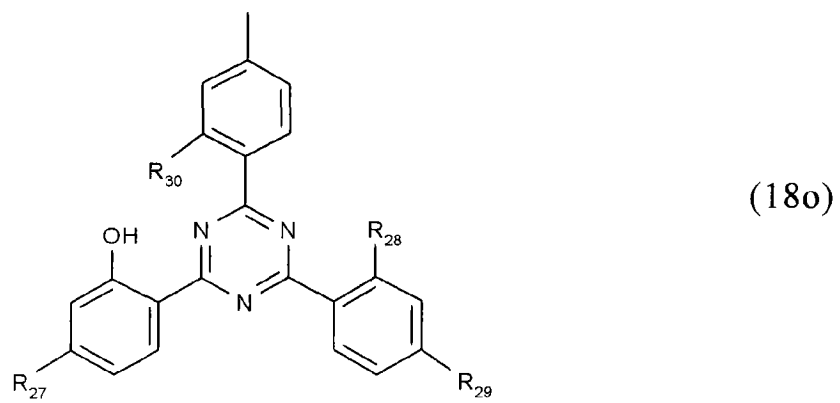
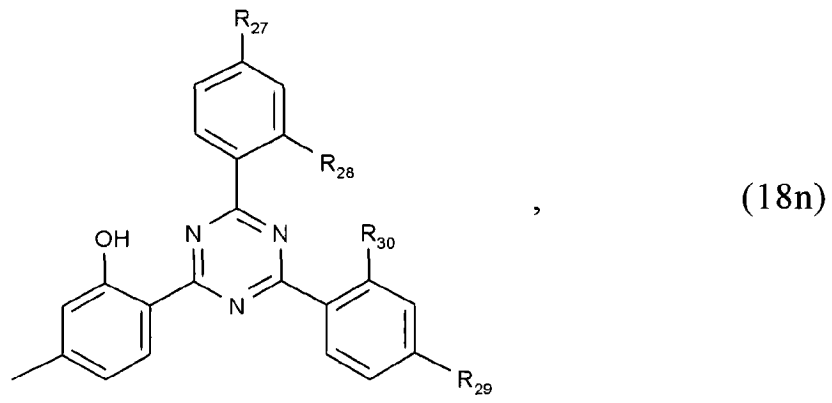
[0155]



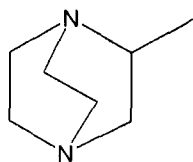
[0156]



[0157]



[0158]



(18s),

[0159] 其中

[0160] R_{20} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_{11} 苯基烷基、 C_2-C_6 烷氧基烷基或 C_5-C_{12} 环烷基；

[0161] R_{21} 是氢、氧基、羟基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_8 链烯基、 C_3-C_8 炔基、 C_7-C_{12} 芳烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 羟基烷氧基、 C_5-C_{12} 环烷氧基、 C_7-C_9 苯基烷氧基、 C_1-C_8 烷酰基、 C_3-C_5 链烯酰基、 C_1-C_{18} 烷酰氧基、苄氧基、缩水甘油基或基团 $-CH_2CH(OH)-G$ ，其中 G 是氢、甲基或苯基，

[0162] R_{22} 是 H、Cl、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基；

[0163] R_{23} 是 C_1-C_{12} 烷基；

[0164] R'_{23} 是 H 或 C_1-C_{12} 烷基；

[0165] R_{24} 是 H 或 OH；

[0166] R_{25} 是 H、Cl、OH 或 C_1-C_{18} 烷氧基；

[0167] R'_{25} 是 H、Cl 或 C_1-C_4 烷基；

[0168] R_{26} 是 H、Cl、OH 或 C_1-C_{18} 烷氧基；

[0169] R_{27} 和 R_{29} 彼此独立地是 H、OH、Cl、CN、苯基、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 O 间断和 / 或被 OH 取代的 C_4-C_{22} 烷氧基，或是 C_7-C_{14} 苯基烷氧基；和

[0170] R_{28} 和 R_{30} 彼此独立地是 H、OH、Cl、 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基；

[0171] R_{31} 和 R'_{31} 彼此独立地具有对 R_{20} 所指的含意之一或一起形成四亚甲基或 - 草氨酸亚乙酯 (oxamethylene) 或五亚甲基或 - 草氨酸亚乙酯；

[0172] R_{32} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_4 链烯基或苯基；

[0173] R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基；

[0174] R_{36} 是氢或 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---CH=CH}_2$ ，

[0175] R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基，

[0176] R_{38} 和 R_{39} 各自独立地是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、苯基或 C_5-C_8 环烷基，

[0177] T_1 和 T_2 彼此独立地是氢、 C_1-C_{18} 烷基、苯基 - C_1-C_4 烷基或者未取代或卤素 - 或 C_1-C_4 烷基 - 取代的苯基或萘基，或 T_1 和 T_2 和与它们相连的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环烷烃环，

[0178] T_3 是 C_2-C_8 烷三基，

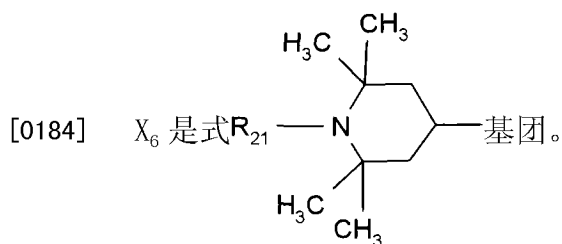
[0179] T_4 是氢、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_3-C_8 链烯氧基或苄氧基，和

[0180] T_5 具有与 T_4 相同的含意，或 T_4 和 T_5 一起是 $-O-C_2-C_8$ 亚烷基 -O-，或如果 T_4 是氢，则 T_5 是 -OH 或 $-NR_{20}-CO-R_{32}$ ；

[0181] X_1 是式 (18a) 基团和

[0182] X_2 具有与 X_1 相同的含意或是 C_1-C_{18} 烷氧基或 $-N R_{31}R'_{31}$ ；

[0183] X_3 是直接键、 $-NR_{20}-$ 、 $-NX_6-$ 或 -O-，或是式 $-O-CO-X_5-CO-O-X_6$ 基团，其中 X_5 是 C_1-C_{12} 烷三基和



[0185] 特别感兴趣的是在表面上包含至少一个式 (1) 基团和至少一个式 (16) 基团的官能化的纳米颗粒。重要的是在表面上包含至少一个式 (1) 基团和至少一个式 (17) 基团的官能化的纳米颗粒。非常感兴趣的是在表面上包含至少一个式 (1) 基团和至少一个式 (16) 基团以及至少一个式 (17) 基团的官能化的纳米颗粒。

[0186] 优选的是所述式 (1)、(16) 和 (17) 基团是直接连接到纳米颗粒的, 而没有其它桥成员。

[0187] 此外, 本发明涉及官能化的纳米颗粒, 其在表面上包含下式的共价结合基团:

[0188]



[0189] 其中

[0190] 所述纳米颗粒是 SiO_2 、 Al_2O_3 或混合的 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米颗粒,

[0191] R_1 和 R_2 彼此独立地是氢、纳米颗粒表面 $-O-$, 或取代基,

[0192] n 是 1、2、3、4、5、6、7 或 8, 和

[0193] Y 是下式基团:

[0194] $-B_1-D_1'$ (2'),

[0195] 其中

[0196] B_1 是直接键或桥成员, 和

[0197] D_1' 是荧光芘 (perylene) 染料基团,

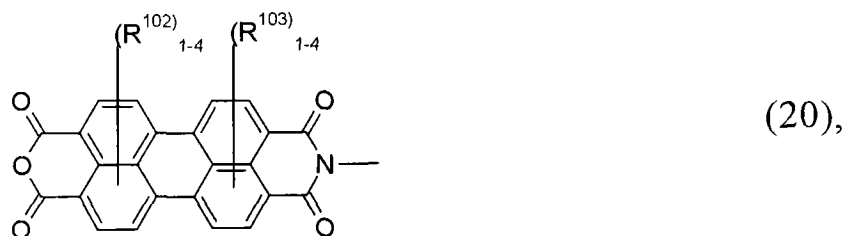
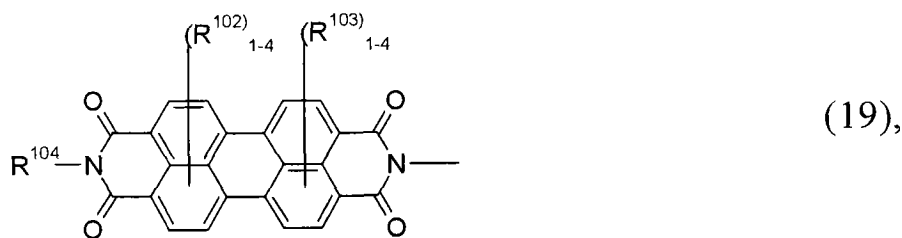
[0198] 以及其中所述官能化的纳米颗粒在表面上还包含共价结合的式 (16) 基团或式 (17) 基团, 优选式 (16) 基团。

[0199] 对 R_1 、 R_2 、 n 、 B_1 和所述纳米颗粒, 应用之前给出的定义和优选定义。

[0200] 优选的基团 D_1' 如下:

[0201] - 来源于芘染料的基团

[0202]



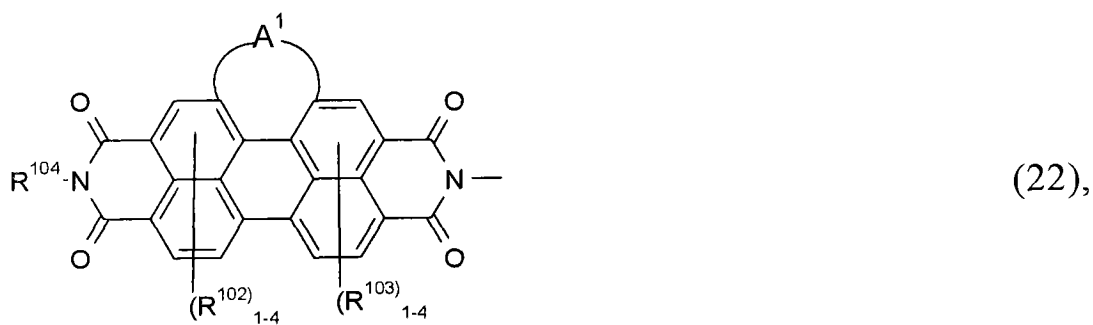
[0203] 其中

[0204] R^{104} 是氢； C_1-C_{25} 烷基，其可被卤素、苯基或萘基取代，而苯基或萘基可以进一步地进而被 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基取代；烯丙基，其可被 C_1-C_4 烷基取代 1-3 次； C_5-C_7 环烷基；可与苯基稠合 1 或 2 次的 C_5-C_7 环烷基，所述苯基可被 C_1-C_4 烷基、卤素、硝基或氰基取代 1-3 次；可被卤素取代的 C_2-C_{25} 链烯基；或可被卤素取代的 C_2-C_{25} 炔基， R^{102} 和 R^{103} 彼此独立地是氢、 C_1-C_8 烷基；可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或卤素取代的苯基或萘基；氰基；硝基；卤素； $-OR^{105}$ ； $-COR^{105}$ ； $-COOR^{105}$ ； $-OCOR^{105}$ ； $-CONR^{105}R^{106}$ ； $-OCONR^{105}R^{106}$ ； $-NR^{105}R^{106}$ ； $-NR^{105}COR^{106}$ ； $-NR^{105}COOR^{106}$ ； $-NR^{105}SO_2R^{106}$ ； $-SO_2R^{105}$ ； $-SO_3R^{106}$ ； $-SO_2NR^{105}R^{106}$ 或 $N=N-R^{105}$ ；以及 R^{105} 和 R^{106} 彼此独立地是氢； C_1-C_8 烷基；或可进一步地进而被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或卤素取代的苯基。 R^{104} 优选是 C_1-C_{25} 烷基，其可被卤素、苯基或萘基取代，而苯基或萘基可以进一步地进而被 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基取代。非常优选 R^{104} 是 C_1-C_{25} 烷基。

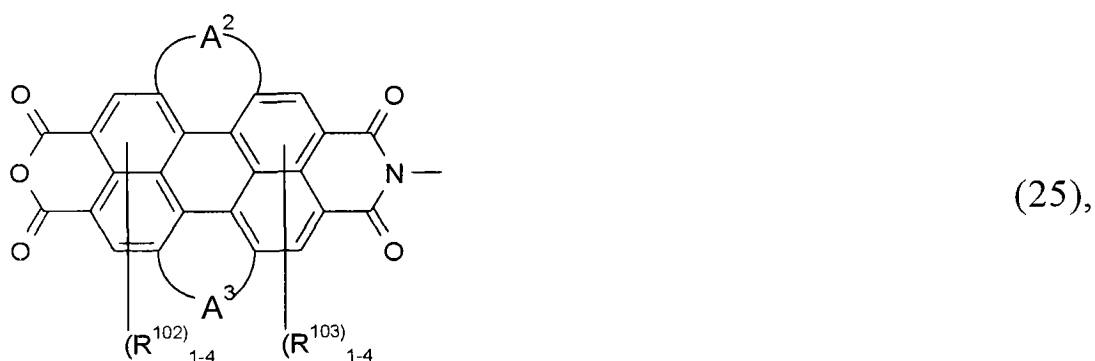
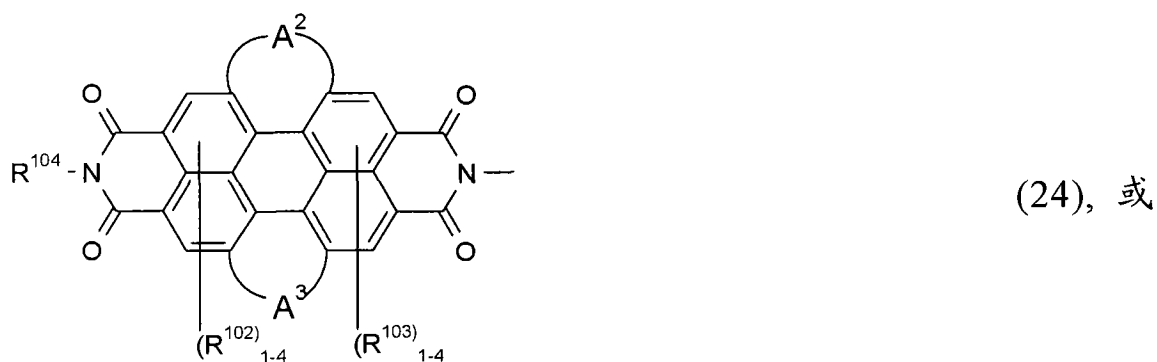
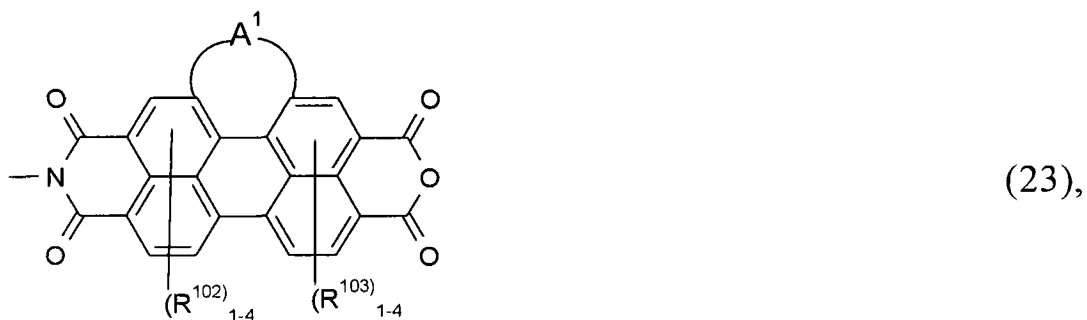
[0205] R^{102} 和 R^{103} 彼此独立地是氢； C_1-C_8 烷基；可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或卤素取代的苯基或萘基；氰基；硝基；卤素；氨基；羟基；或 $-COOR^{105}$ ，其中 R^{105} 如上所定义。非常优选 R^{102} 和 R^{103} 是氢或 $-COOR^{105}$ 。

[0206] 其它感兴趣的来源于花染料的基团如下：

[0207]

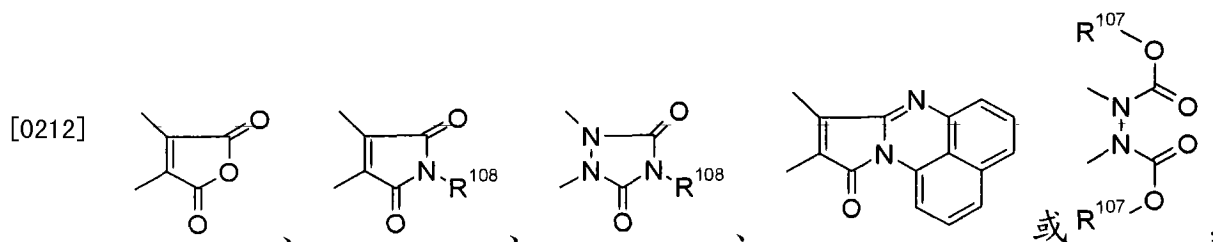


[0208]



[0209] 其中

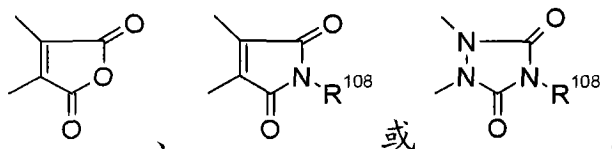
[0210] R^{102} 、 R^{103} 和 R^{104} 如上所定义, 和[0211] A^1 和 A^3 彼此独立地是 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $R^{107}OOC-C(-)=C(-)-COOR^{107}$ 、 $-N=N-$ 或 $-N(R^{108})-$, 或选自下式有机基团的连接键:



其中 R^{107} 是氢、 C_1-C_{24} 烷基或 C_1-C_{24} 环烷基，

[0213] R^{108} 是未取代的或取代的 C_1-C_{24} 烷基、 C_1-C_{24} 环烷基、苯基、苄基、 $-CO-C_1-C_4$ 烷基、 $-CO-C_6H_5$ 或 C_1-C_4 烷基羧酸 (C_1-C_4 烷基) 酯，和 A^2 是下式的连接键：

[0214]



[0215] 根据本发明的官能化的纳米颗粒优选是球形的。

[0216] 所述纳米颗粒的粒径是例如 10-1000 纳米，优选 10-500 纳米，更优选 40-500 纳米。非常优选的是 40-400 纳米的粒径。

[0217] 基于纳米颗粒的总重量，根据本发明的纳米颗粒的有机物含量是例如 5-80 重量%，尤其是 10-70 重量%。

[0218] 纳米颗粒通常是二氧化硅、氧化铝、它们的不均匀混合物或混合氧化物形式的氧化铝硅。根据本发明的氧化铝硅纳米颗粒可以显示 1-99 金属 - 原子%的二氧化硅含量。

[0219] 关于特殊应用，专家将优选采用显示出接近于基质材料的折射指数的颗粒。使用纯二氧化硅 (nD 1.48-1.50) 或纯氧化铝 (nD 1.61) 或具有整个范围硅与铝比例的氧化铝硅来覆盖折射指数 1.48-1.61 的物质。

[0220] 未改性的纳米颗粒可从不同的供应者那里以粉末或分散体的形式在商业上获得的，例如 Degussa、Hanse Chemie、Nissan Chemicals、Clariant、H. C. Starck、Nanoproducts 或 Nyacol Nano Technologies。商业上可获得的二氧化硅纳米颗粒的例子是来自 Degussa 的 **Aerosil**[®]、来自 DuPont 的 **Ludox**[®]、来自 Nissan Chemical 的 **Snowtex**[®]、来自 Bayer 的 **Levasil**[®] 或来自 Fuji Silysia Chemical 的 **Sylsilia**[®]。商业上可获得的 Al_2O_3 纳米颗粒的例子是来自 Nyacol Nano Technologies Inc. 的 **Nyacol**[®] 产品，或来自 Sasol 的 **Disperal**[®] 产品。技术人员知道不同的公知方法会获得不同大小、不同物理性质和具有不同组成的颗粒，例如火焰-水解 (二氧化硅气凝胶-方法)、等离子-方法、弧-加工和热-壁反应器-方法用于气相或固相反应或离子-交换法和沉淀法用于基于溶液的反应。参考几篇描述详细方法的参考文献，例如 EP-A-1236765、US-B-5, 851, 507、US-B-6, 719, 821、US-A-2004-178530 或 US-B-2, 244, 325、WO-A-05/026068、EP-A-1 048 617。

[0221] 表面上包含至少一个式 (1) 基团的官能化的纳米颗粒的制备可例如通过相应的未改性的纳米颗粒 (如商业上可获得的二氧化硅或 Al_2O_3 纳米颗粒) 与式 (1a) 化合物反应来进行：

[0222]



[0223] 其中

[0224] R_0 是 C_1-C_{25} 烷基,

[0225] R_1 和 R_2 是氢或如上文在式 (1) 下定义的取代基,

[0226] n 是如上文在式 (1) 下的定义, 和

[0227] X 是官能团, 如 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R_3)-$, 其中

[0228] R_3 是氢、 C_1-C_8 烷基或羟基 - 取代的 C_1-C_8 烷基。优选地, R_3 是氢或 C_1-C_4 烷基, 尤其是氢。

[0229] 在进一步的步骤中, 纳米颗粒与式 (1a) 化合物的反应产物可容易地通过已知的方法衍生化以得到包含式 (1) 基团的纳米颗粒, 所述已知方法是例如酯化、酰胺化、迈克尔加成或环氧化物的开环。

[0230] 式 (1a) 化合物与纳米颗粒的反应可以类似于已知方法来进行。所述反应可以例如在有机介质 (如乙醇) 中在升温下进行。优选使用其中 R_0 是甲基以及 R_1 和 R_2 是甲氧基的式 (1a) 化合物。

[0231] 根据制备包含式 (1) 基团的纳米颗粒的替代方法, 相应的未改性的纳米颗粒 (如商业上可获得的二氧化硅或 Al_2O_3 纳米颗粒) 可以与式 (1b) 化合物反应:

[0232]



[0233] 其中 R_0 、 R_1 、 R_2 和 n 如上文在式 (1a) 下的定义, 和

[0234] Y 是如上文在式 (1) 下的定义。

[0235] 式 (1b) 化合物与二氧化硅或 Al_2O_3 纳米颗粒的反应可以类似于已知方法来进行。所述反应例如可以类似于 WO-A-03/002652 中描述的制备方法来进行。

[0236] 可类似于上述制备方法将式 (16) 和 (17) 基团引入。这些反应可以与式 (1) 基团的引入同时进行或分步进行。

[0237] 本发明的官能化的纳米颗粒特别适用于着色有机物质, 特别是合成聚合物或涂料。使用所述纳米颗粒可以得到良好的颜色深度以及在使用荧光染料时可以得到强的荧光。而且, 所述染料显示出对于迁移的良好性能以及好的光稳定性和热稳定性。在所述纳米颗粒还含有包含式 (17) 化合物的光稳定剂的情况下, 稳定性可以进一步地提高。

[0238] 此外, 本发明的纳米颗粒还可以作为稳定剂或火焰 - 阻碍剂和 / 或相容性试剂用于有机物质, 特别是合成聚合物或涂料。

[0239] 有机物质的例子是:

[0240] 1. 单烯和二烯的聚合物, 例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯, 以及环烯的聚合物, 例如环戊烯或降冰片烯的聚合物, 聚乙烯 (任选地可以是交联的), 例如高密度聚乙烯 (HDPE)、高密度和分子量聚乙烯 (HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯 (HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯

(MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、(VLDPE) 和 (ULDPE)。

[0241] 聚烯烃,即在前一段举例说明的单烯聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,可以通过不同的方法,特别是通过以下方法来制备:

[0242] a) 自由基聚合(通常在高压和升温条件下)。

[0243] b) 使用通常含有一种或多种元素周期表中 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属的催化剂进行催化聚合。这些金属通常具有一个或多个配体,通常为可以 π -或 σ -配位的氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、链烯基和/或芳基。这些金属复合物可以以游离态或固定在底物上,通常在活化的氯化镁、氯化钛(II)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂在聚合介质中可以是可溶的或不溶的。在聚合中可以使用所述催化剂自身或可使用另外的活化剂,所述活化剂通常为烷基金属、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或金属烷基环氧乙烷,所述的金属是元素周期表中 Ia、IIa 和/或 IIIa 族元素。所述活化剂可以方便地用另外的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团来修饰。这些催化剂系统通常称为 Phillips, Standard Oil Indiana Ziegler(-Natta)、TNZ (DuPont)、金属茂或单一位置催化剂 (SSC)。

[0244] 2. 在 1) 下面提到的聚合物的混合物,聚丙烯和聚异丁烯的混合物、聚丙烯和聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE、PP/LDPE) 和不同类型聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

[0245] 3. 单烯和二烯相互之间的共聚物或与其它乙烯单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物、线型低密度聚乙烯(LLDPE)及其混合物和低密度聚乙烯(LDPE)的共聚物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/环烯共聚物(例如乙烯/降冰片烯如 COC)、乙烯/1-烯炔共聚物,其中所述 1-烯炔是就地产生的;丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及它们的盐(离子交联聚合物)以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、双环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物;以及此类共聚物彼此之间的混合物和与在上面 1) 中提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA 和交替或无规的聚烯烃/一氧化碳共聚物及其混合物与其它聚合物(例如聚酰胺)的混合物。

[0246] 4. 烃类树脂(例如, C_5 - C_9) 包括其氢化变体(例如,增粘剂)和聚烯烃的混合物以及淀粉。

[0247] 来自 1.)-4.) 中的均聚物和共聚物可以具有任何立体结构,包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构的立体结构;其中无规立构聚合物是优选的。还包括立构规正嵌段聚合物。

[0248] 5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

[0249] 6. 芳族均聚物和共聚物来源于乙烯基芳香单体,包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体,尤其是对乙烯基甲苯,乙基苯乙烯的所有异构体、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、乙烯基蒽,以及其混合物。均聚物和共聚物可以具有任何立体结构,包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构的立体结构;其中无规立构聚合物是优选的。还包括立构规正嵌段聚合物。

[0250] 6a. 共聚物包括上述选自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、马来酰亚胺、乙酸乙

烯酯和氯乙烯或丙烯酸衍生物及其混合物的乙烯基芳族单体和共聚单体,例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(互聚物)、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯;高冲击强度苯乙烯共聚物和另一种聚合物(例如聚丙烯酸酯)的混合物、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物;以及苯乙烯的嵌段共聚物,如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

[0251] 6b. 由在 6.) 下提到的聚合物氢化得到的氢化的芳族聚合物,特别包括通过氢化无规立构的聚苯乙烯制备而成的聚环己基乙烯(PCHE),常常称为聚乙烯基环己烷(PVCH)。

[0252] 6c. 由在 6a.) 下提到的聚合物氢化得到的氢化的芳族聚合物。

[0253] 均聚物和共聚物可以具有任何立体结构,包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构的立体结构;其中无规立构聚合物是优选的。还包括立构规正嵌段聚合物。

[0254] 7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如,苯乙烯在聚丁二烯上、苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上;苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯酸甲酯)在聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上;苯乙烯和丙烯酸在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上,苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上的接枝共聚物;以及它们和在 6.) 下列举的共聚物的混合物,例如被称为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

[0255] 8. 含卤素的聚合物,例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、氯化或溴代的异丁烯-异戊二烯共聚物(卤化丁基橡胶)、氯化或磺基氯化的聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、环氧氯丙烷的均聚物和共聚物,尤其是含卤素的乙烯化合物的聚合物,例如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯,以及其共聚物,例如氯乙烯/偏氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏氯乙烯/乙酸乙烯酯的共聚物。

[0256] 9. 由 α , β -不饱和酸及其衍生物衍生而来的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈、抗冲改性的丙烯酸丁酯。

[0257] 10. 在 9.) 下提到的单体彼此之间或和其它不饱和单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/卤化乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯的三元共聚物。

[0258] 11. 由不饱和的醇和胺或其酰基衍生物或缩醛衍生而来的聚合物,例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙基酯或聚烯丙基三聚氰胺;以及它们和在上述 1) 中提到的烯烃的共聚物。

[0259] 12. 环醚的均聚物和共聚物,例如聚烯二醇、聚氧乙烯、聚氧丙烯或它们和二缩水甘油醚的共聚物。

[0260] 13. 聚缩醛,例如聚甲醛和含有氧化乙烯作为共聚单体的聚甲醛;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0261] 14. 聚苯醚和硫醚,以及聚苯醚和苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0262] 15. 一方面由羟基-封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯和另一方面由脂肪族或芳族的聚异氰酸酯以及它们的前体衍生而来的聚氨酯。

[0263] 16. 由二胺和二羧酸和 / 或由氨基羧酸或相应的内酰胺衍生而来的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、从间二甲苯二胺和己二酸开始的芳族聚酰胺; 从六亚甲基二胺和间苯二甲酸或 / 和对苯二甲酸并且在有或者没有弹性体作为改性剂的条件下制备的聚酰胺, 例如聚-2,4,4,-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间苯间苯二甲酰胺; 以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子交联聚合物或化学键合或接枝的弹性体的嵌段共聚物; 或与聚醚, 例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物; 以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺; 和在加工过程中凝聚的聚酰胺 (RIM 聚酰胺系统)。

[0264] 17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚亚胺、聚酯亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

[0265] 18. 由二羧酸和二醇和 / 或由羟基羧酸或相应的内酯衍生而来的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1,4-二甲醇环己烷对苯二甲酸酯、聚萘甲酸亚烷基酯 (PAN) 和聚羟基苯甲酸酯, 以及由羟基-封端的聚醚衍生而来的嵌段共聚醚酯; 以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0266] 19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0267] 20. 聚酮。

[0268] 21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0269] 22. 由醛一方面和苯酚、尿素, 另一方面和三聚氰胺衍生而来的交联聚合物, 例如苯酚 / 甲醛树脂、尿素 / 甲醛树脂以及三聚氰胺 / 甲醛树脂。

[0270] 23. 干性和非干性的醇酸树脂。

[0271] 24. 由饱和及不饱和的二羧酸与多元醇的共聚酯和作为交联剂的乙烯化合物衍生而来的不饱和聚酯树脂, 以及其低易燃性的含卤素的变体。

[0272] 25. 由取代的丙烯酸酯衍生而来的可交联的丙烯酸树脂, 例如环氧丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

[0273] 26. 与三聚氰胺树脂、尿素树脂、异氰酸酯、异氰尿酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

[0274] 27. 由脂肪族、环脂族、杂环或芳族缩水甘油基化合物衍生而来的交联的环氧树脂, 例如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油醚产物, 所述产物是与例如酸酐或胺的常用硬化剂, 在有或者没有促进剂的条件下交联的。

[0275] 28. 天然聚合物, 例如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性的相应衍生物, 例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 或例如甲基纤维素的纤维素醚; 以及松香和它们的衍生物。

[0276] 29. 上述聚合物的混合物 (聚合物共混物), 例如 PP/EPDM、聚酰胺 / EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6 及共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0277] 30. 天然存在和合成的有机物质, 其是纯的单体化合物或这些化合物的混合物, 例

如矿物油、动物和植物脂肪、油和蜡、或基于合成酯（例如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯）的油类、脂肪和蜡，以及合成酯与矿物油以任何重量比的混合物，通常将它们用作纺丝组合物，以及此类物质的含水乳液。

[0278] 31. 天然或合成橡胶的含水乳液，例如天然胶乳或羧化的苯乙烯 / 丁二烯共聚物的胶乳。

[0279] 32. 上述聚合物或混合物的预聚单体或低聚物。

[0280] 33. 溶胶，尤其是有机溶胶，如胶态纳米颗粒在稀释剂中、反应性（例如交联化）稀释剂或在可聚合或交联的单体中，或所有的混合物中的稳定的液体悬浮液。

[0281] 因此，本发明还涉及一种组合物，其包含：

[0282] 有机物质（组分（a））和

[0283] 根据本发明的官能化的纳米颗粒（组分（b））。

[0284] 优选的有机物质是聚合物，例如用于纳米组分物质的预聚物，特别是合成聚合物，例如热塑性聚合物。聚酰胺、聚氨酯和聚烯烃是特别优选的。优选的聚烯烃的例子是聚丙烯或聚乙烯。

[0285] 特别感兴趣的还有组合物，其中所述组合物是涂料组合物，并且组分（a）是有机成膜粘合剂。

[0286] 特别感兴趣的是透明涂料组合物，其在固化后形成透明涂层。

[0287] 所述涂料组合物优选是涂料或油漆，尤其是含水涂料或含水油漆。

[0288] 涂料的例子是漆、油漆或清漆。除了其它任选的组分，这些涂料总是包含有机成膜粘合剂。

[0289] 优选的有机成膜粘合剂是环氧树脂、聚氨酯树脂、氨基树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸共聚物树脂、聚乙烯树脂、酚醛树脂、苯乙烯 / 丁二烯共聚物树脂、乙烯基 / 丙烯酸共聚物树脂、聚酯树脂、UV-可固化的树脂或醇酸树脂，或两种或多种这些树脂的混合物，或这些树脂或这些树脂的混合物的含水的碱性或酸性分散体，或这些树脂或这些树脂的混合物的含水乳液。

[0290] 特别感兴趣的是用于含水涂料组合物的有机成膜粘合剂，例如醇酸树脂；丙烯酸树脂、二组分的环氧树脂；聚氨酯树脂；聚酯树脂，其通常是饱和的；水-可稀释的酚醛树脂或衍生的分散体；水-可稀释的尿素树脂；基于乙烯基 / 丙烯酸共聚物的树脂；和基于例如环氧丙烯酸酯的混合系统。

[0291] 更具体地说，所述醇酸树脂可以是水-可稀释的醇酸树脂系统，其可以风干形式或烘干系统的形式，任选地与水-可稀释的三聚氰胺树脂联合来应用；所述系统还可以是氧化干燥、风干或烘干系统，可任选地与基于丙烯酸树脂或其共聚物的含水分散体、与乙酸乙烯酯等联合应用。

[0292] 所述丙烯酸树脂可以是纯的丙烯酸树脂、环氧丙烯酸酯混合系统、丙烯酸或丙烯酸酯共聚物，具有乙烯基树脂的组合，或与乙烯单体例如乙酸乙烯酯、苯乙烯或丁二烯的共聚物。这些系统可以是风干系统或烘干系统。

[0293] 和合适的聚胺交联剂联合，水-可稀释的环氧树脂表现出出色的机械和化学耐性。如果使用液态环氧树脂，则可以省略向水溶液系统中加入有机溶剂。固体树脂或固体-树脂分散体的使用通常需要加入少量的溶剂以提高成膜。

[0294] 优选的环氧树脂是那些基于芳族多元醇,尤其是那些基于双酚的环氧树脂。所述环氧树脂与交联剂联合应用。后者特别可以是氨基-或羟基-官能化合物、酸、酸酐或路易斯酸。它们的例子是聚胺、聚氨基酰胺、基于多硫化物的聚合物、聚酚、氟化硼和它们的络合物、多羧酸、1,2-二羧酸酐或苯均四酸二酐。

[0295] 聚氨酯树脂一方面来源于聚醚、聚酯和具有末端羟基的聚丁二烯,另一方面来自脂肪族或芳族的聚异氰酸酯。

[0296] 优选地,所述聚氨酯一方面是由聚醚、聚酯和具有末端羟基的聚丁二烯,另一方面是由脂肪族或芳族的聚异氰酸酯在原位制备的。

[0297] 合适的聚乙烯树脂的例子是聚乙烯醇缩丁醛、聚乙酸乙烯酯或其共聚物。

[0298] 合适的酚醛树脂是在构造期间苯酚是主要成分的合成树脂,即特别是苯酚-、甲酚-、二甲苯酚-和间苯二酚-甲醛树脂、烷基酚性树脂,和苯酚与乙醛、糠醛、丙烯醛或其它醛的缩合产物。改性酚醛树脂也是感兴趣的。

[0299] UV-(紫外线)可固化的树脂可包含一个或多个烯式双键。它们可以有低(单体)或较高的(低聚)分子量。含双键的单体的例子是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟基烷基酯,例如丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、2-乙基己酯或2-羟基乙酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。其它的例子是丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯如乙酸乙烯酯、乙烯醚如异丁基乙烯醚、苯乙烯、烷基苯乙烯和卤代苯乙烯、N-乙烯吡咯烷酮、氯乙烯或偏氯乙烯。

[0300] 含两个或多个双键的单体的例子是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、己二醇和双酚A二丙烯酸酯、4,4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三丙烯酸或四丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸乙基酯、二乙烯基苯、琥珀酸二乙烯基酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯或三(2-丙烯酰乙基)异氰尿酸酯。

[0301] 较高分子量(低聚)的多不饱和化合物的例子是丙烯酸酯环氧树脂和丙烯酸酯或乙烯醚-或环氧-官能化的聚酯、聚氨酯和聚醚。不饱和低聚物的其它例子是通常从马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制备的不饱和聚酯树脂,并且具有大约500-3000的分子量。除了这些,还可使用乙烯醚单体和低聚物,以及具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯醚和环氧化物主链的马来酸酯-封端的低聚物。特别合适的是如W0-A-90/01512所述的携带乙烯醚基团的聚合物和低聚物的组合。然而,用马来酸和乙烯醚官能化的单体的共聚物也是合适的。

[0302] 同样合适的是含有一个或多个自由基可聚合双键的化合物。在这些化合物中,自由基可聚合双键优选是以(甲基)丙烯酰基形式的。这里和下文的(甲基)丙烯酰基和(甲基)丙烯酸分别是指丙烯酰基和/或异丁烯酰基以及丙烯酸和/或甲基丙烯酸。优选地,至少两个可聚合的双键存在于(甲基)丙烯酰基分子中。所述化合物可以包含例如(甲基)丙烯酰基-官能化低聚物和/或聚(甲基)丙烯酸酯聚合物。该化合物的数均分子量可以是例如300-10000,优选800-10000。所述化合物优选含有(甲基)丙烯酰基形式的自由基可聚合双键,并且可以通过常规方法,例如通过聚(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸反应来得到。该方法以及其它制备方法描述在文献中并且为本领域技术人员所知。此类不饱和低聚物也可称为预聚物。

[0303] 官能化的丙烯酸酯也是合适的。通常用于形成此类官能化的丙烯酸酯和甲基丙烯

酸酯聚合物主链（基础聚合物）的适宜单体的例子是丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯等。此外，适量的官能性单体在聚合期间共聚以得到所述官能性聚合物。使用酸-官能性单体如丙烯酸和甲基丙烯酸得到酸-官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物。羟基-官能性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物由羟基-官能性单体，如2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-羟丙基甲基丙烯酸酯和3,4-二羟丁基甲基丙烯酸酯来形成。环氧-官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物是使用环氧-官能性单体得到的，环氧-官能性单体例如是甲基丙烯酸缩水甘油酯、2,3-环氧丁基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧丁基甲基丙烯酸酯、2,3-环氧环己基甲基丙烯酸酯、10,11-环氧十一烷基甲基丙烯酸酯等。类似地，例如异氰酸酯-官能化的聚合物可以由异氰酸酯-官能化单体（如间异丙烯基- α ， α -二甲苄基异氰酸酯）来制备。

[0304] 特别合适的化合物是例如烯式不饱和单官能或多官能的羧酸和多元醇或聚环氧化物的酯，和在链或侧基中含有烯式不饱和基团的聚合物，如不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯及其共聚物，醇酸树脂，聚丁二烯和丁二烯共聚物，聚异戊二烯和异戊二烯共聚物，在侧链中含有（甲基）丙烯酸基团的聚合物和共聚物，以及一种或多种这样的聚合物的混合物。

[0305] 合适的单官能或多官能的不饱和羧酸的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸、马来酸、富马酸、不饱和脂肪酸如亚麻酸或油酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

[0306] 然而，也可以使用饱和的二羧酸或多羧酸与不饱和羧酸的混合物。合适的饱和二羧酸或多羧酸的例子包括四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、六氢邻苯二甲酸等。

[0307] 合适的多元醇包括芳族并且尤其是脂肪族和环脂族的多元醇。芳族多元醇的优选例子是氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷以及酚醛清漆和甲阶酚醛树脂。聚环氧化物的例子是那些基于上述多元醇，尤其是芳族多元醇，和表氯醇的聚环氧化物。其它合适的多元醇包括在聚合物链或侧基中含有羟基的聚合物和共聚物，如聚乙烯醇及其共聚物或聚甲基丙烯酸羟烷基酯或其共聚物。含有羟基端基的酯类低聚物是另外的合适的多元醇。

[0308] 脂肪族和环脂族多元醇的例子是优选具有2-12个碳原子的亚烷基二醇，如乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量优选为200-1500的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或1,4-环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、甘油、三(β -羟乙基)胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨醇。

[0309] 所述多元醇可以部分或全部地被一种或多种不同的不饱和羧酸酯化，在偏酯中的游离羟基可能已经被改性，例如被其它羧酸醚化或酯化。这样的酯的例子是例如三丙烯酸三羟甲基丙酯、三丙烯酸三羟甲基乙酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯、三甲基丙烯酸三羟甲基乙酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、二丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸二季戊四醇酯、三丙烯酸二季戊四醇酯、四丙烯酸二季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、八丙烯酸三季戊四醇酯、二甲基丙烯酸季戊四醇酯、三甲基丙烯酸季戊四醇酯、二甲基

丙烯酸二季戊四醇酯、四甲基丙烯酸二季戊四醇酯、八甲基丙烯酸三季戊四醇酯、二衣康酸季戊四醇酯、三衣康酸二季戊四醇酯、五衣康酸二季戊四醇酯、六衣康酸二季戊四醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、三丙烯酸山梨醇酯、四丙烯酸山梨醇酯、改性的三丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸山梨醇酯、五丙烯酸山梨醇酯、六丙烯酸山梨醇酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯低聚酯、二丙烯酸和三丙烯酸甘油酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、分子量为 200-1500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯,或其混合物。

[0310] 合适的 UV-可固化的树脂包括相同或不同的不饱和羧酸与优选具有 2-6,特别是 2-4 个氨基的芳族、环脂族和脂族多胺构成的酰胺。此类多胺的例子是乙二胺、1,2-或 1,3-丙二胺、1,2-、1,3-或 1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、辛二胺、十二烷二胺、1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、苯二胺、二苯二胺、二-β-氨基乙基醚、二乙三胺、三乙四胺、二(β-氨基乙氧基)-或二(β-氨基丙氧基)乙烷。其它合适的多胺是在侧链中可能含有额外氨基的聚合物和共聚物,以及具有氨基端基的酰胺低聚物。此类不饱和酰胺的例子是:亚甲基二丙烯酸酰胺、1,6-六亚甲基二丙烯酸酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酸酯、二(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、甲基丙烯酸 β-甲基丙烯酰氨基乙基酯和 N-[(β-羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0311] 例如,合适的不饱和聚酯和聚酰胺由马来酸和二醇或二胺衍生而来。马来酸可以部分被其它二羧酸替代。它们可以与烯式不饱和共聚单体(例如苯乙烯)一起使用。所述聚酯和聚酰胺还可以由二羧酸和烯式不饱和二醇或二胺衍生而来,尤其是由具有例如 6-20 个碳原子的相对长链的二羧酸和烯式不饱和二醇或二胺衍生而来。聚氨酯的例子是那些由饱和或不饱和的二异氰酸酯分别和不饱和或饱和的二醇合成的聚氨酯。

[0312] 聚丁二烯和聚异戊二烯以及其共聚物是已知的。合适的共聚单体的例子是烯烃,如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。在侧链中含有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物也是已知的。它们可以包含例如基于酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物、乙烯醇或其已被(甲基)丙烯酸酯化的羟基烷基衍生物的均聚物或共聚物,或用(甲基)丙烯酸羟基烷基酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

[0313] 所述 UV-可固化的树脂可以单独使用或以任何所需的混合物的形式使用。优选使用(甲基)丙烯酸多元醇酯的混合物。

[0314] 还可以向本发明的组合物中加入粘合剂,尤其是在光可聚合的化合物是液态或粘稠物质时添加粘合剂是合适的。基于总的固体物,粘合剂的量可以是例如以重量计为 5-95%,优选 10-90%,并且尤其是 40-90%。粘合剂的选择取决于使用的领域以及该领域需要的性能,例如在水和有机溶剂系统中的可展开性、对基底的粘合性和对氧的敏感性。

[0315] 不饱和化合物还可以与非光可聚合的成膜组分混合使用。例如可以是物理干燥的聚合物或它们在有机溶剂中的溶液,如硝化纤维素或乙酰丁酸纤维素。然而,它们也可以是用化学方法和/或热方法可固化的树脂,例如聚异氰酸酯、聚环氧化物或三聚氰胺树脂。三聚氰胺树脂不仅是指三聚氰胺(1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺)的缩合物,而且还指三聚氰胺衍生物的缩合物。通常,所述组分包含基于热塑性或热固性树脂(主要是热固性树脂)的成膜粘合剂。它们的例子是醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂以及其混合物。热可固化的树脂的另外用途对于所谓混合系统而言是

重要的,所述混合系统可以是光可聚合的以及用热方法交联的。

[0316] 组分 (a) 可以包含例如:含有 (a1) 化合物的涂料组合物,所述 (a1) 化合物含有一个或多个自由基可聚合双键并且还含有至少一个其它的官能团,该官能团在加成反应和/或缩合反应中是反应性的(例子已在上文给出), (a2) 化合物含有一个或多个自由基可聚合双键并且还含有至少一个其它的官能团,该官能团在加成反应和/或缩合反应中是反应性的,所述另外的反应性官能团是补充组分 (a1) 的另外的反应性官能团或对组分 (a1) 的另外的反应性官能团起反应的,如果需要 (a3), 则含有至少一个官能团的至少一种单体、低聚物和/或聚合物,所述官能团在对组分 (a1) 或组分 (a2) 中除自由基可聚合双键以外所存在的官能团的加成反应和/或缩合反应中是反应性的。

[0317] 组分 (a2) 在所有情况下可以包含对组分 (a1) 有反应性的基团或补充组分 (a1) 的基团。在本文中,在所有情况下有可能在一种组分中存在不同种类的官能团。在组分 (a3) 中,存在另外可利用的组分,其含有在加成反应和/或缩合反应中是反应性的官能团并且该官能团能够与 (a1) 或 (a2) 中除自由基可聚合双键以外所存在的官能团反应。组分 (a3) 不包含自由基可聚合双键。这种 (a1)、(a2)、(a3) 的组合的例子可见于 WO-A-99/55785。合适的反应性官能团的例子选自例如羟基、异氰酸酯、环氧化物、酸酐、羧基或嵌段氨基基团。例子已上文描述过。

[0318] 优选地,相对于有机物质的重量,组分 (b) 以 0.01-80%,特别是 1-50%,例如 2-20%的量加入有机物质。

[0319] 除了组分 (a) 和 (b) 外,根据本发明的组合物可以含有附加添加剂,例如颜料、染料、填料、流动调节剂、分散剂、触变剂、增粘剂、抗氧化剂、光稳定剂和固化促进剂,例如以下:

[0320] 1、抗氧化剂

[0321] 1.1、烷基化单苯酚,例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、在侧链中是直链或支链的壬基苯酚,例如 2,6-二-壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚和其混合物。

[0322] 1.2、烷基硫基甲基苯酚,例如 2,4-二辛基硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫基甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷基硫基甲基-4-壬基苯酚。

[0323] 1.3、氢醌和烷基化氢醌,例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟苯基酯、己二酸双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)酯。

[0324] 1.4、生育酚,例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚和其混合物(维生素 E)。

[0325] 1.5、羟基化硫基二苯醚,例如 2,2'-硫基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,

2'-硫基双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫基双(3,6-二-仲戊基苯酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟苯基)二硫化物。

[0326] 1.6、亚烷基双酚,例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基硫基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)双茂、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基硫基丁烷、1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0327] 1.7、O-、N-和S-苄基化合物,例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基硫基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基硫基乙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫基对苯二甲酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸酯。

[0328] 1.8、羟基苄基化丙二酸酯,例如二-十八烷基-2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯、二-十二烷基硫基乙基-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

[0329] 1.9、芳族羟基苄基化合物,例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0330] 1.10、三嗪化合物,例如 2,4-双(辛基硫基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0331] 1.11、苄基膦酸酯,例如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、双十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、双十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸一乙基酯

的钙盐。

[0332] 1.12、酰基氨基苯酚,例如 4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0333] 1.13、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与下述物质的酯:一元醇或多元醇,例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0334] 1.14、 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与下述物质的酯:一元醇或多元醇,例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷;3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

[0335] 1.15、 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与下述物质的酯:一元醇或者多元醇,例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0336] 1.16、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与下述物质的酯:一元醇或者多元醇,例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0337] 1.17、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)己二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)丙二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(Naugard[®]XL-1,由 Uniroyal 提供)。

[0338] 1.18、抗坏血酸(维生素C)

[0339] 1.19、胺抗氧化剂,例如 N,N'-二-异丙基-对苯二胺、N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯氨磺酰基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺、例如对,对'-二-叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰氨基苯酚、4-壬酰氨基苯酚、4-十二烷酰氨基苯酚、4-十八烷酰

氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化N-苯基-1-萘胺,单和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单和二烷基化壬基二苯胺的混合物、单和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯。

[0340] 2、其它UV吸收剂和光稳定剂

[0341] 2.1、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑,例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α-二甲苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$, 其中 R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羟基-3'-(α,α-二甲苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑; 2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α-二甲苄基)苯基]苯并三唑。

[0342] 2.2、2-羟基二苯甲酮,例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0343] 2.3、取代的和未取代的苯甲酸的酯,例如水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二-叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二-叔丁基苯酯。

[0344] 2.4、丙烯酸酯,例如 α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸乙酯、α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸异辛酯、α-甲氧羰基肉桂酸甲酯、α-氰基-β-甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、

α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲氧羰基-对甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β -甲氧羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶、四(α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸新戊酯。

[0345] 2.5、镍化合物, 例如有或者没有另外的配体, 如正丁胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺的2,2'-硫基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物, 如1:1或1:2的络合物, 二丁基二硫基氨基甲酸镍, 单烷基酯如4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基膦酸的甲基或乙基酯的镍盐, 酮肟如2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍络合物, 1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍络合物, 有或者没有另外的配体。

[0346] 2.6、空间受阻胺, 例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物、2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS登记号[136504-96-6]);1,6-己二胺和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及N,N-二丁胺和4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS登记号[192268-64-7]);N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基丁二酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基丁二酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4,5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4,5]癸烷和表氯醇的反应产物、1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯、N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺、4-甲氧基亚甲基丙二酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯、聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、马来酸酐- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或者1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物、2,4-双[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪、1-(2-羟基-2-甲基

丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、5-(2-乙基己酰基)氧甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、Sanduvor(Clariant ;CAS 登记号 [106917-31-1])、5-(2-乙基己酰基)氧甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺)的反应产物、1,3,5-三(N-环己基-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪、1,3,5-三(N-环己基-N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪。

[0347] 2.7、草酰胺,例如4,4'-二辛氧基草酰替苯胺、2,2'-二乙氧基草酰替苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二-叔丁氧酰基苯胺、2,2'-双十二烷氧基-5,5'-二-叔丁氧酰基苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰替苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰替苯胺和其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-叔丁基草酰替苯胺的混合物、邻和对甲氧基二取代的草酰替苯胺的混合物以及邻和对乙氧基-二取代的草酰替苯胺的混合物。

[0348] 2.8、2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪,例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷基氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-[2-乙基己氧基]-2-羟基苯基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0349] 3、金属钝化剂,例如N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-双(水杨酰基)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(亚苄基)草酰二肼、草酰替苯胺、间苯二甲酰二肼、癸二酰二苯基酰肼、N,N'-二乙酰己二酰二肼、N,N'-双(水杨酰基)草酰二肼、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰二肼。

[0350] 4、亚磷酸酯和亚膦酸酯,例如三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(十二烷基)亚磷酸酯、三(十八烷基)亚磷酸酯、二硬脂酰季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-枯烯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三

(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂酰基山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯、2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷。

[0351] 5、羟胺,例如 N,N-二苄基羟基胺、N,N-二乙基羟基胺、N,N-二辛基羟基胺、N,N-双十二烷基羟基胺、N,N-双十四烷基羟基胺、N,N-双十六烷基羟基胺、N,N-双十八烷基羟基胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺、衍生自氢化牛脂胺的 N,N-二烷基羟基胺。

[0352] 6、硝酮,例如 N-苄基- α -苯基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-月桂基- α -十一烷基硝酮、N-十四烷基- α -十三烷基硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十六烷基硝酮,衍生自 N,N-二烷基羟基胺(其衍生自氢化牛脂胺)的硝酮。

[0353] 7、硫基增效剂,例如硫代二丙酸双十二烷基酯、硫代二丙酸双十四烷基酯、硫代二丙酸双十八烷基酯或者双十八烷基二硫化物。

[0354] 8、过氧化物清除剂,例如 β -硫代二丙酸的酯,例如十二烷基、十八烷基、十四烷基或者十三烷基酯,巯基苯并咪唑或者 2-巯基苯并咪唑的锌盐,二丁基二硫代氨基甲酸锌,双十八烷基二硫化物,四(β -十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

[0355] 9、聚酰胺稳定剂,例如与碘化物和/或磷化合物结合的铜盐和二价锰的盐的铜盐以及二价锰盐。

[0356] 10、碱性助稳定剂,例如三聚氰胺,聚乙烯吡咯烷酮,双氰胺,氰脲酸三烯丙酯,脲衍生物,胍衍生物,胺,聚酰胺,聚氨酯,高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐,例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、二十二烷酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾,邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

[0357] 11、成核剂,例如无机物,如滑石粉、金属氧化物(如二氧化钛或氧化镁)、磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐(优选碱土金属磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐);有机化合物,如单-或多羧酸及其盐,例如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠;聚合物,如离子共聚物(离子交联聚合物),特别优选的是 1,3:2,4-二(3',4'-二甲基亚苄基)山梨醇、1,3:2,4-二(对甲基二亚苄基)山梨醇和 1,3:2,4-二(亚苄基)山梨醇。

[0358] 12、填料和增强剂,例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、石墨、木屑和其它天然产物的粉末或纤维、合成纤维。

[0359] 13、其它添加剂,例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变助剂、催化剂、流动调节剂、光学增白剂、耐焰剂、抗静电剂和发泡剂。

[0360] 14、苯并呋喃酮和吡啶满酮,例如描述在以下文件中的那些:U. S. 4, 325, 863; U. S. 4, 338, 244; U. S. 5, 175, 312; U. S. 5, 216, 052; U. S. 5, 252, 643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839; EP-A-0591102 或 EP-A-1291384, 或

者 3-[4-(2-乙氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮、3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮]、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基)苯并呋喃-2-酮、3-(4-乙氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(2-乙酰基-5-异辛基苯基)-5-异辛基苯并呋喃-2-酮。

[0361] 附加添加剂例如以基于要被着色的有机材料的总重量的 0.01-10% 的浓度添加。

[0362] 如果需要,组分 (b) 和其它添加剂加入聚合的有机物质是通过已知方法进行的,例如在模制前或模制期间,或向聚合的有机物质施加溶解或分散的化合物,如果适当,随后减缓蒸发掉溶剂。组分 (b) 还可以以含有例如 5-50 重量% 组分 (b) 的母料或溶胶或有机溶胶的形式加入到被着色的物质中。

[0363] 组分 (b) 还可以在聚合前或聚合期间或在交联前添加。

[0364] 组分 (b) 可以以纯的形式或封装成蜡制、油类或聚合物胶囊的形式结合进要被着色的物质。

[0365] 还可以将组分 (b) 喷在要被着色的物质上。

[0366] 如上述进行处理的物质可以以各种形式来应用,例如薄膜、纤维、带状、模制材料、轮廓、涂层或作为粘合剂用于油漆、胶粘剂或水泥。

[0367] 本发明进一步的实施方案是根据本发明的官能化的纳米颗粒作为用于有机物质的着色剂的用途。

[0368] 此外,本发明提供一种用于为有机物质着色的方法,所述方法包括向有机物质加入或应用根据本发明的官能化的纳米颗粒。

[0369] 本发明进一步的实施方案是组分 (b) 作为涂料增强剂以及在用于表面的涂料组合物中抗划伤的改进剂的附加用途。

[0370] 本发明还涉及一种用于保护基底的方法,所述方法包括向基底应用含有组分 (a) 和 (b) 的涂料组合物,然后干燥和 / 或固化它。

[0371] 在另一实施方案中,本发明还涉及含有根据本发明的官能化的纳米颗粒的印刷墨、印刷墨浓缩物或喷墨墨水,有利地以基于所述印刷墨或印刷墨浓缩物总重量以重量计为 0.01-75%,优选 0.1-50%,尤其是 1-40%,更特别是 1-25% 的浓度含有所述官能化的纳米颗粒。所述印刷墨可用于例如电子照相术、凹版印刷、橡胶版印刷、丝网印刷、胶版印刷或凸版印刷。

[0372] 例如,所述印刷墨是含有官能化的纳米颗粒、粘合剂和任选地溶剂和 / 或任选地水和添加剂的液体或糊状分散体。在湿法印刷墨中,粘合剂和可应用的添加剂通常溶于溶剂中。对于湿法印刷墨,布氏粘度计的常规粘度是例如 20-5000mPa·s,例如 20-1000mPa·s。对于糊状的印刷墨,该值范围例如是 1-100Pa·s,优选 5-50Pa·s。本领域的技术人员熟知印刷墨的成分和组成。

[0373] 合适的印刷墨既是基于溶剂的印刷墨,又是水基的印刷墨。优选水基的印刷墨。

[0374] 合适的含水或基于溶剂的印刷墨组合物含有例如官能化的纳米颗粒、分散剂和粘合剂。

[0375] 被考虑的分散剂包括,例如常规的分散剂,如基于一种或多种芳基磺酸/甲醛缩合产物或一种或多种水溶性氧烷基化酚的水溶性分散剂、非离子分散剂或聚合酸。

[0376] 所述芳基磺酸/甲醛缩合产物是可以例如通过以下方法获得的:磺化芳族化合物,如萘本身或含萘的混合物,随后将所得的芳基磺酸与甲醛缩合。此类分散剂是已知的并且描述在例如 US-A-5,186,846 和 DE-A-197 27 767 中。合适的氧烷基化酚也是已知的并且描述在例如 US-A-4,218,218 和 DE-A-19727767 中。例如,合适的非离子分散剂是氧化烯加成物、乙烯基吡咯烷酮的聚合产物、乙酸乙烯酯或乙烯醇以及乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯和/或乙烯醇的共聚物或三聚物。例如,还可以使用聚合酸作为分散剂和粘合剂。

[0377] 可以提到的合适的粘合剂组分的例子包括含丙烯酸酯基团、含乙烯基和/或含环氧基团的单体、预聚物和聚合物以及其混合物。另外的例子是三聚氰胺丙烯酸酯以及硅氧烷丙烯酸酯。所述丙烯酸酯化合物还可以是非离子改性的(例如具有氨基)或离子改性的(例如具有酸根或铵基),并且以水分散体或乳剂的形式应用(例如 EP-A-704469、EP-A-12339)。此外,为了达到所需要的粘度,可将不溶的丙烯酸酯聚合物与所谓的反应性稀释剂(例如含乙烯基的单体)混合。其它合适的粘合剂组分是含环氧基的化合物。

[0378] 例如,所述印刷墨还可以包含增溶剂,例如 ϵ -己内酰胺。

[0379] 所述印刷墨可以包含天然或合成来源的增稠剂,尤其是为了调节粘度。增稠剂的例子包括商业上可以获得的海藻酸盐增稠剂、淀粉醚或槐豆粉醚,尤其是海藻酸钠本身或其与改性纤维素的混合物,改性纤维素例如是甲基-、乙基-、羧甲基-、羟乙基-、甲基羟乙基-、羟丙基-或羟丙基甲基-纤维素,尤其是优选具有 20-25 重量%羧甲基纤维素的改性纤维素。可以提到的合成的增稠剂例如是那些基于聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酰胺的增稠剂。

[0380] 基于墨的总重量,所述印刷墨例如以 0.01-2 重量%,尤其是 0.01-1 重量%并且优选 0.01-0.5 重量%的量包含此类增稠剂。

[0381] 还可以在所述的墨中包含缓冲物质,例如硼砂、硼酸盐、磷酸盐、缩聚磷酸盐或柠檬酸盐。例子包括硼砂、硼酸钠、四硼酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、三聚磷酸钠、五聚磷酸钠和柠檬酸钠。为了确保例如 4-9,尤其是 5-8.5 的 pH 值,尤其是以基于所述墨的总重量的 0.1-3 重量%,优选 0.1-1 重量%使用它们。

[0382] 作为其它的添加剂,所述印刷墨可以包含表面活性剂或湿润剂。被考虑的表面活性剂包括商业上可获得的阴离子和非离子的表面活性剂。被考虑的湿润剂包括,例如多元醇、聚亚烷基二醇、尿素或乳酸钠(有利地以 50-60%水溶液的形式)和甘油和/或丙二醇以例如 0.1-30 重量%,尤其是 2-30 重量%的量的混合物。

[0383] 所述印刷墨组合物还可以包含例如具有保水作用(湿润剂)的试剂例如多元醇、聚亚烷基二醇作为附加组分,使所述组合物特别适用于喷墨印刷。

[0384] 此外,所述印刷墨还可以包含常规的添加剂,例如减泡剂或尤其是抑制真菌和/或细菌生长的物质。此类添加剂通常以基于印刷墨总重量的 0.01-1 重量%的量使用。

[0385] 所述的墨还可以包含水-可混溶的有机溶剂,例如 C₁-C₄ 醇,如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇或异丁醇;酰胺,如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺;酮或酮醇,如丙酮、二丙酮醇;醚,如四氢呋喃或二噁烷;含氮的杂环化合物,如 N-甲基-2-吡咯烷酮或 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,聚亚烷基二醇,如聚乙二醇或聚丙二醇;C₂-C₆ 亚烷基二醇

和硫代甘醇,如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、硫代二甘醇、己二醇和二乙二醇;另外的多元醇,如甘油或1,2,6-己三醇;和多元醇的C₁-C₄烷基醚,如2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇或2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙醇;优选地,N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙二醇、甘油或尤其是1,2-丙二醇通常以基于所述墨的总重量的2-30重量%,尤其是5-30重量%和优选10-25重量%的量存在。

[0386] 可用于无水墨的溶剂的例子是烷基卡必醇、烷基溶纤剂、二烷基甲酰胺、二烷基乙酰胺、醇、丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、二异丙基酮、二丁基酮、二噁烷、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、乙酸丁酯、磷酸三乙酯、乙二醇乙酸酯、甲苯、二甲苯、1,2,3,4-四氢萘或石油醚馏分。作为溶剂的固体蜡的例子是硬脂酸或棕榈酸,其作为墨的载体,必须要先加热。

[0387] 此外,根据本发明的墨,尤其是在受到紫外线辐射的影响导致粘合剂固化时,可以包含引发所述聚合的光引发剂。

[0388] 对于自由基光聚作用(即丙烯酸酯和乙烯化合物(如果需要)的聚合)来说合适的光引发剂是例如二苯甲酮和二苯甲酮衍生物,如4-苯基二苯甲酮和4-氯二苯甲酮,苯乙酮衍生物,如1-苯甲酰基环己烷-1-醇、2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮和2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,苯偶姻和苯偶姻醚,如甲基、乙基和丁基苯偶姻醚,苯偶酰酮缩醇,如联苯酰二甲基酮缩醇、2-甲基-1-[4-(甲硫基)-苯基]-2-吗啉丙烷-1-酮,酰基膦氧化物,如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物和双酰基膦氧化物。

[0389] 用于阳离子光致聚合(即乙烯化合物或含环氧基的化合物的聚合)的合适的光引发剂是例如芳基重氮盐,如4-甲氧基苯重氮六氟磷酸盐、苯重氮四氟硼酸盐和甲苯重氮四氟硼酸盐,芳基三价碘盐,如二苯基三价碘六氟硼酸盐,芳基铈盐,如三苯基铈六氟磷酸盐、苯-和甲苯-铈六氟磷酸盐和双[4-二苯基铈-苯基]硫化物-双-六氟磷酸盐,二砷,如二苯基二砷和苯基-4-甲苯基二砷、重氮二砷,亚氨基三氟甲磺酸盐,苯偶姻甲苯磺酸盐,异噻啉鎓盐,如N-乙氧基异噻啉鎓六氟磷酸盐,苯基吡啶鎓盐,如N-乙氧基-4-苯基吡啶鎓六氟磷酸盐,甲基吡啶鎓盐,如N-乙氧基-2-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐,二茂铁盐和环戊二烯钛。

[0390] 光引发剂通常是通过紫外线辐射导致的粘合剂固化所必需的,在其存在于根据本发明的墨组合物中时,其含量通常是0.1-10重量%,优选0.1-8重量%。

[0391] 此外,所述墨还可以包含常规的添加剂,例如防腐剂(如戊二醛和/或四羟甲基乙炔脲)、抗氧化剂、脱气剂/消泡剂、粘度调节剂、流动改进剂、抗沉降剂、光泽改进剂、润滑剂、增粘剂、抗剥皮剂、消光剂、乳化剂、稳定剂、疏水性试剂、光稳定剂、操作改进剂和抗静电剂。这些试剂通常以基于印刷墨总重量的0.01-1重量%的量使用。

[0392] 所述墨可以用将各个组分在需要量的水或溶剂中混合在一起的常规方法来制备。

[0393] 可以被印刷的基底物质包括,例如:

[0394] - 纤维素类物质,如纸、纸板、卡纸板,它们也可涂上清漆或具有其它的涂层,

[0395] - 金属物质,如铝、铁、铜、银、金、锌或这些金属的合金的箔、片或工件,它们可以涂上清漆或具有其它的涂层,

[0396] - 硅酸盐物质,如玻璃、瓷器和陶瓷,它们也可被涂布,

[0397] - 各种聚合物,如聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、三聚氰胺树脂、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚氨酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯以及相应的共聚物和嵌段共聚物,

[0398] - 纺织品、针织品、编织品、非机织织物和聚酯、改性聚酯、聚酯混合物的制品,纤维素类物质,如棉织品、棉织品混合物、黄麻、亚麻、大麻、和苧麻、粘胶丝、羊毛、丝绸、聚酰胺、聚酰胺混合物、聚丙烯腈、三醋酯、醋酸酯,聚碳酸酯纤维、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯微纤维和玻璃纤维织品,

[0399] - 食品和化妆品。

[0400] 随后的粘合剂固化,即印刷的固定,可以用借助于加热或高能辐射的常规方法来完成。对于这一目的,可以在惰性气氛(例如氮)下用电子辐照印刷物(电子束固化),或者用高能电磁辐射,优选波长范围在 220-450 纳米的高能电磁辐射辐照印刷物。在这样的过程中,选择的光强度应与固化速度相匹配,以避免指示剂分解。

[0401] 在本发明的所有实施方案中,应用上述优选的官能化的纳米颗粒。

[0402] 下列实施例更详细地举例说明本发明。份数或百分比都以重量计。

[0403] 实施例 1:3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒的制备

[0404] 510g Ludox TMA (Helm AG, 34% 纳米二氧化硅在水中的分散体) 与 2490g 乙醇混合。向该均匀混合物中滴加 345g 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷。加入之后,将混合物加热至 50°C 18 小时。然后通过旋转蒸发器中蒸发 EtOH/H₂O,将该混合物的体积减少至大约 1 升。加入总共 4 升己烷,用力摇动混合物并在分液漏斗中分离二相以除去未反应的氨基硅烷。在真空条件下的旋转蒸发器中将水/乙醇的下层相浓缩至湿糊,然后重新悬浮在 1 升乙醇中。得到 27.3 重量% 固体含量的总共 1199g 溶液。

[0405] 分析:

[0406] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 至 600°C): 重量损失: 25.2%, 相当于有机物。

[0407] 元素分析: 实测值: C: 17.68%, H: 4.65%, N: 6.73%: 相当于 28.1% 的有机物含量, 相对良好地符合 TGA 值。

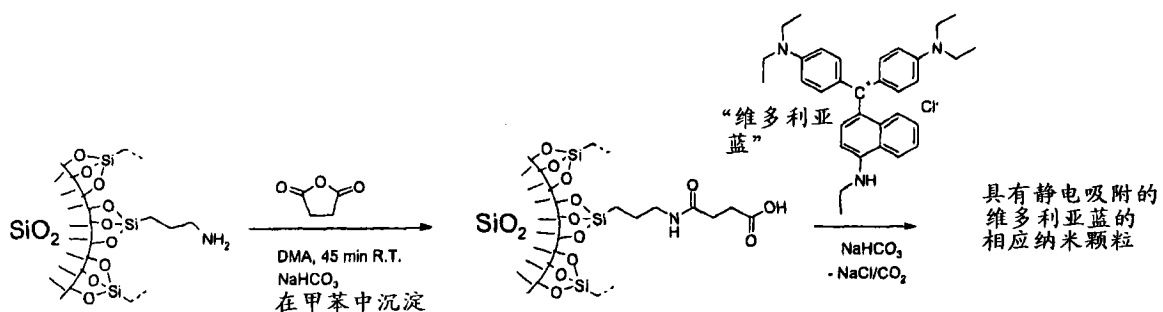
[0408] 透射电子显微术 (TEM): 对单个纳米颗粒得到 35-40nm 的平均直径。

[0409] 动态光散射 (DLS): 平均直径 $d = 90-110\text{nm}$ 。

[0410] 实施例 2: 阳离子染料“维多利亚蓝”在改性二氧化硅纳米颗粒上的“静电”固定化

[0411] 反应方案:

[0412]



[0413] 将 20g 根据实施例 1 可以获得的分散体 (胺含量: 26.2mmol) 用旋转蒸发器浓缩成湿糊并使用超声浴重新分散在 40ml 二甲基乙酰胺 (DMA) 中。在 45 分钟内, 在良好搅拌下加入溶于 15ml DMA 的 2.62g (26.2mmol) 琥珀酸酐, 由此形成白色悬浮液。然后加入

2. 20g (26.2mmol) 细粉状的碳酸氢钠并在环境温度下连续搅拌 20 小时。加入溶于 30ml DMA 的 12.13g (23.6mmol) 维多利亚蓝 (碱性蓝 UN 3143, 来自 Dye Intermediate Co.) 并在环境温度下连续搅拌 8 小时。将反应混合物过滤并倒入 800ml 甲苯, 由此形成蓝色固体并重新分散在 300ml 乙醇中。动态光散射 (DLS) 得到 770nm 的平均粒径 d。

[0414] 为了分析所述产物, 在旋转蒸发器中彻底蒸发掉乙醇并在真空中干燥蓝色固体。收率: 10g。

[0415] 分析:

[0416] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 至 800°C): 重量损失: 71.1%, 相当于有机物。

[0417] 元素分析: 实测值: C: 45.15%, H: 5.37%, N: 6.60%: 相当于 67.1% 的有机物含量, 良好地符合于 TGA 值。

[0418] 透射电子显微术 (TEM): 平均直径 $d = 80-100$ 纳米。

[0419] 根据实施例 2 可以得到的产物的应用:

[0420] 在 100ml 玻璃容器中含有 91.6g 锆石陶瓷珠、3.05g 根据实施例 2 得到的产物、0.34g **Solsperse**[®] 5' 000 (Avecia)、4.51g 30% DB 168 溶液 (Byke-Chemie) 和 16.08g 丙二醇单甲醚乙酸酯 (MPA, CAS Reg. N° 108-65-6), 将其在 20°C 用 Dispermat 以 1000rpm 的速度搅拌 10 分钟并以 3000rpm 的速度搅拌 180 分钟。在室温下加入 4.41g 丙烯酸聚合物粘合剂 (25% 在 MPA 中的溶液) 后, 以 3000rpm 的速度连续搅拌 30 分钟。在珠子已经分开后, 用等量的 MPA 稀释所述分散体。在旋转-涂布仪器中用该分散体涂布玻璃基底 (Corning 类型 1737-F) 并以 1000rpm 的速度旋转 30 秒。涂层的干燥在扁平烤盘上在 100°C 下进行 2 分钟和在 200°C 下进行 5 分钟。

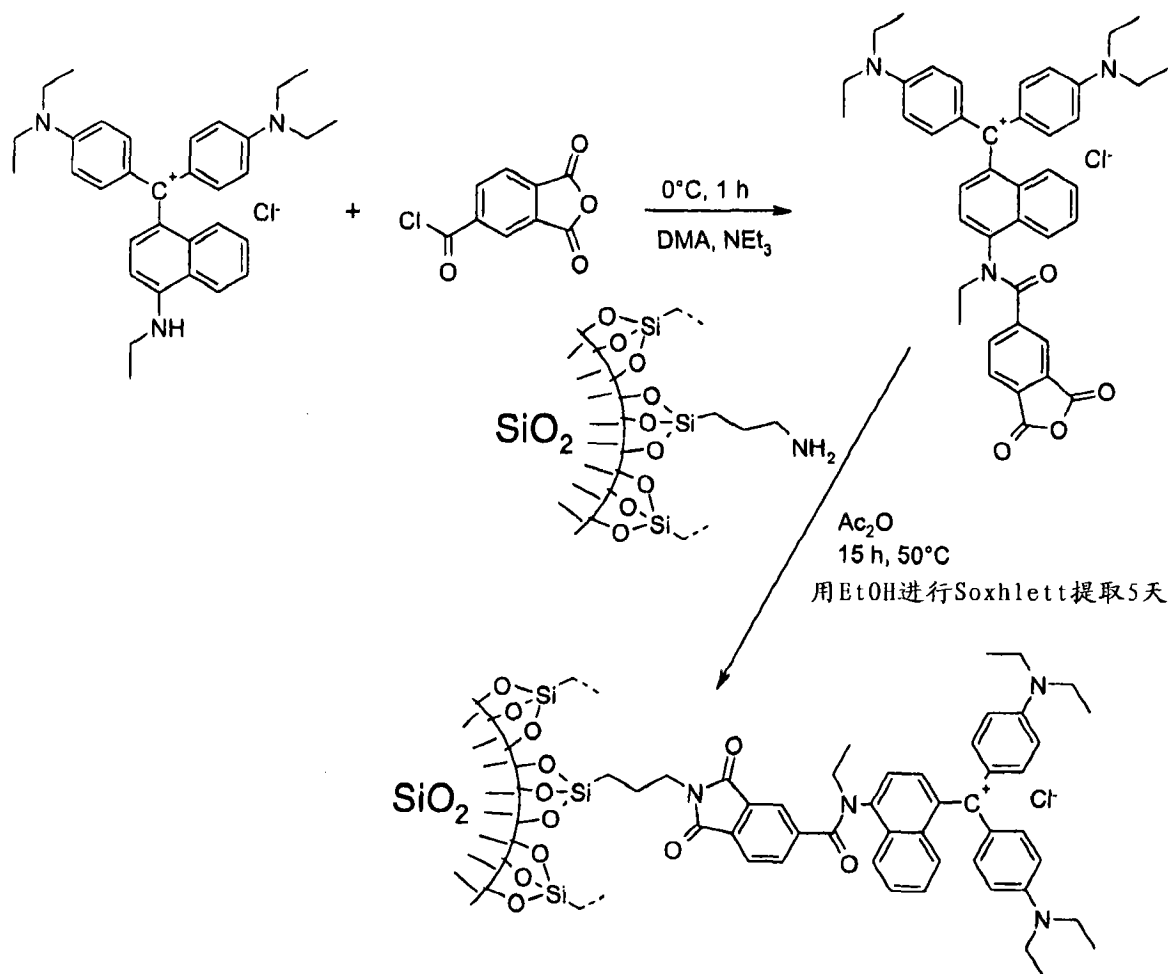
[0421] 三原色坐标 (用 F10 作为背光, 计算出是 $x = 0.169$; $y = 0.143$; $Y = 15\%$ 。

[0422] 在 100°C 老化 2 分钟和在 200°C 老化 5 分钟后, 结合“维多利亚蓝”的纳米颗粒对比“游离维多利亚蓝”染料的热稳定性通过它们的 UV-VIS 光谱来测定, 清楚地显示出结合染料的纳米颗粒的出众的热稳定性。通过日光条件下的一周储存试验也显示出较高的光稳定性。

[0423] 实施例 3: 阳离子染料“维多利亚蓝”在改性二氧化硅纳米颗粒上通过化学反应的固定化

[0424] 反应流程:

[0425]



[0426] 将 22.25g (43.2mmol) “维多利亚蓝” (碱性蓝 UN 3143, 来自 Dye Intermediate Co.) 和 8.75g (86.5mmol) 三乙胺在 900g DMA 中的溶液冷却至 0°C 并在 5 分钟内滴加入 9.11g (43.2mmol) 氯化偏苯三酸酐在 70g DMA 中的溶液。反应混合物在 0°C 搅拌 20 分钟, 升温至室温并在环境温度下再搅拌 16 小时。用旋转蒸发器将 18g 根据实施例 1 可以得到的改性纳米颗粒分散体 (胺含量: 86.5mmol) 浓缩至湿糊, 再分散在 100ml 二甲基乙酰胺中, 加入 17.66g (173mmol) 乙酸酐并将混合物在 50°C 搅拌 24 小时。在真空下的旋转蒸发器中蒸发掉所有溶剂, 将残余物倒入 soxhlett 提取器并在 110°C 下用 750ml 乙醇提取 5 天。将提取的固体再分散在 1 升乙醇中并以 2000rpm 的速度离心 10 分钟。将分散和通过离心的分离重复 4 次并在真空中干燥产物。收率: 1.54g 蓝色 / 浅绿色的粉末。

[0427] 分析:

[0428] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C /min, 从 50°C 至 800°C): 重量损失: 30.0%, 相当于有机物。

[0429] 元素分析: 实测值: C: 18.20%, H: 2.30%, N: 2.57%: 相当于 29.7% 的有机物含量, 优异地符合 TGA 值。

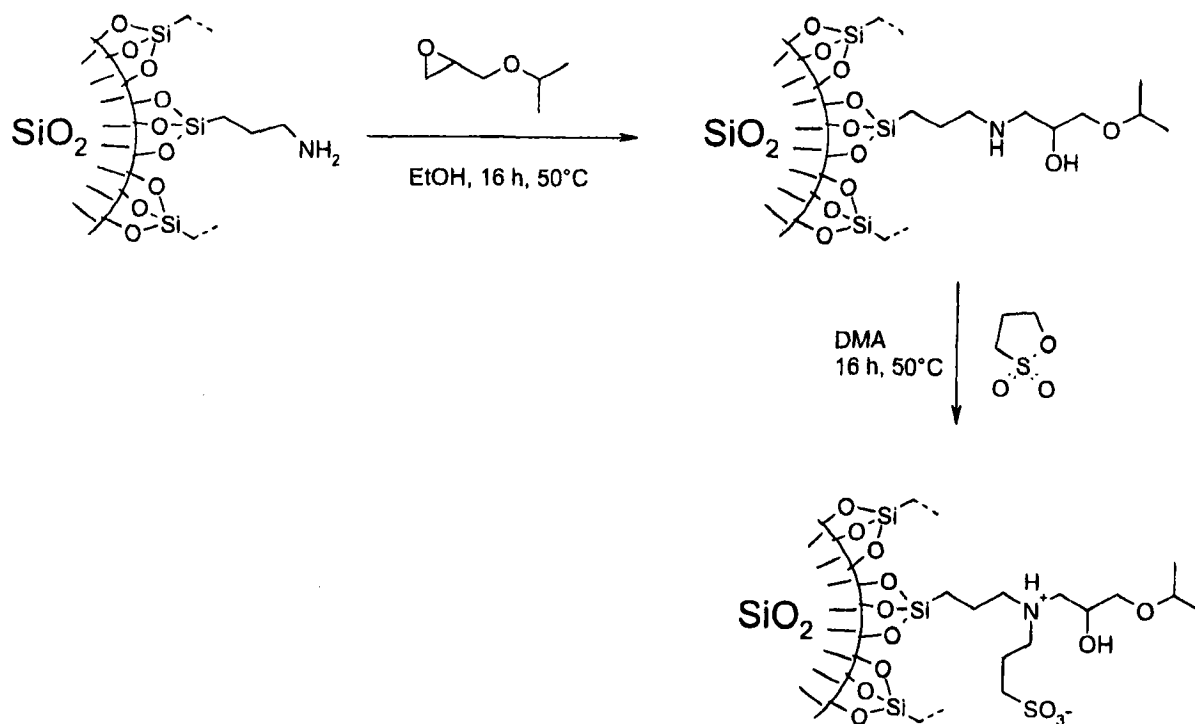
[0430] 在产物的提取和分离之前, 反应混合物的动态光散射 (DLS): 平均直径 $d = 100\text{nm}$ 。

[0431] 实施例 4:

[0432] a) 改性二氧化硅纳米颗粒

[0433] 反应流程:

[0434]



[0435] 将 200g 根据实施例 1 可以得到的氨基丙基改性的二氧化硅纳米颗粒（在乙醇中的浓度为 25.6%；固体含量：51.2g；氮含量：3.4g 或 242.9mmol）与 28.22g (242.9mmol) 缩水甘油基-异丙基醚混合并在 50°C 下搅拌 16 小时。在旋转蒸发器中蒸发掉溶剂（乙醇）以得到湿的糊状物并加入 200ml N,N-二甲基乙酰胺 (DMA)，使用超声浴和有效的搅拌将改性的纳米颗粒重新分散。在有效的搅拌下，添加入溶于 15ml DMA 的 29.7g (242.9mmol) 1,3-丙烷磺并将混合物在 50°C 下再搅拌 16 小时。

[0436] 在旋转蒸发器中蒸发掉 DMA 并将重新分散在乙醇中的固体再在旋转蒸发器中进行彻底地蒸发（以便分离掉所有的 DMA），然后将固体研磨成细粉并在 90°C 的真空中干燥。收率：105.4g。

[0437] 分析：

[0438] ¹H-NMR 和 IR 确定结构。

[0439] 热重量分析 (TGA；加热速度：10°C/min，从 50°C 至 800°C)：重量损失：65.2%，非常好地对应于计算的有机物 (65.6%)。

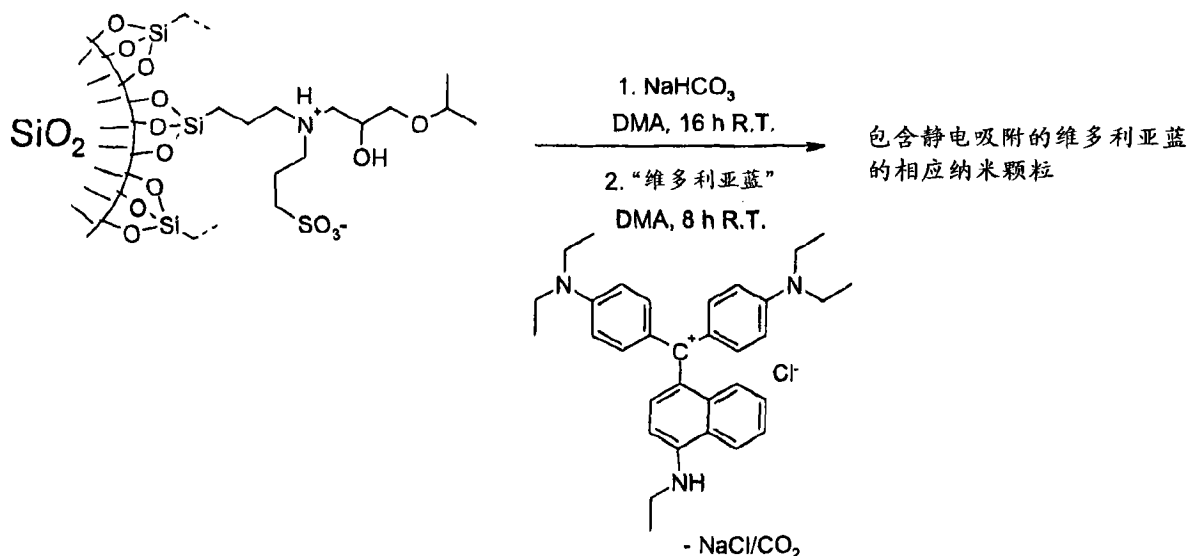
[0440] 元素分析：实测值：C：32.80%，H：5.80%，N：3.47%，S 6.91%：相当于 65.4% 的有机物含量，很好地符合 TGA 值。

[0441] 动态光散射 (DLS)：平均直径 $d = 55.2\text{nm}$ 。

[0442] b) 阳离子染料“维多利亚蓝”在阴离子改性二氧化硅纳米颗粒上的固化反应方案

[0443] 反应流程：

[0444]



[0445] 将 10.0g 根据实施例 4a) 可以得到的粉末 (磺酸盐含量 :22.3mmol) 重新分散在 200ml 二甲基乙酰胺 (DMA) 中。加入 1.87g (22.3mmol) NaHCO_3 并在室温下将混合物在超声浴中搅拌 16 小时, 由此形成磺酸钠盐的白色悬浮液。加入 12.32g (20.07mmol, 0.9 当量) 维多利亚蓝粉末 (碱性蓝 UN 3143, 来自 Dye Intermediate Co.) 并在环境温度下连续搅拌 8 小时。将反应混合物过滤 (以除去形成的 NaCl) 并在旋转蒸发器中彻底地蒸发。将重新分散在乙醇中的固体再次在旋转蒸发器中进行彻底地蒸发 (以便除去所有的 DMA)。将蓝色固体研磨成细粉并在 50°C 的真空中干燥。收率 :20.8g (定量)。

[0446] 分析:

[0447] 热重量分析 (TGA; 加热速度 : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 从 50°C 至 800°C): 重量损失 :79.1% (计算值 :82.3%), 相当于全部有机物 (65.6%)。

[0448] 元素分析 : 实测值 :C :51.59%, H :6.47%, N :5.97%, S 3.23% : 相当于 77.0% 的有机物含量, 良好地符合 TGA 值。

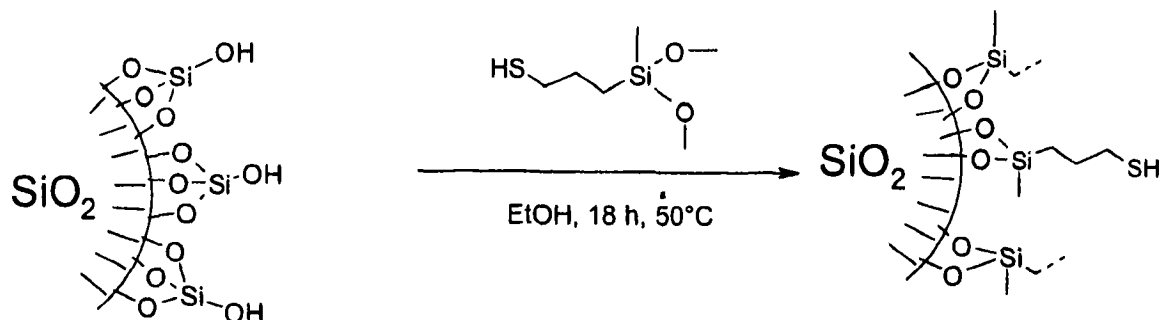
[0449] 透射电子显微术 (TEM) : 粒径 $d = 22$ 纳米 (可见的核)。

[0450] 全部染料含量计算为 50.2%。

[0451] 实施例 5:

[0452] a) 3-巯基丙基甲基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒

[0453]



[0454] 100g Ludox TMA (Helm AG, 34% 纳米二氧化硅的水分散体) 与 100g 乙醇混合。将溶于 70g 乙醇的 38g 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷 (ABCR Gelest) 滴加入该均相混合物。

添加后,将所述混合物在 50℃加热 18 小时。然后在旋转蒸发器中蒸发掉该混合物的溶剂并得到白色树脂。将产物再分散在 50ml 乙醇中并加入 100g 己烷。析出的产物以 2000rpm 的速度离心 15 分钟。将这一步骤重复 3 次以除去未反应的 3- 巯基丙基甲基二甲氧基硅烷。最后,将产物再分散在 2- 丙醇中以得到 17.2wt% 分散体。

[0455] 分析:

[0456] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10℃ /min, 从 50℃ 至 600℃):重量损失 :18.4%, 相当于有机物。

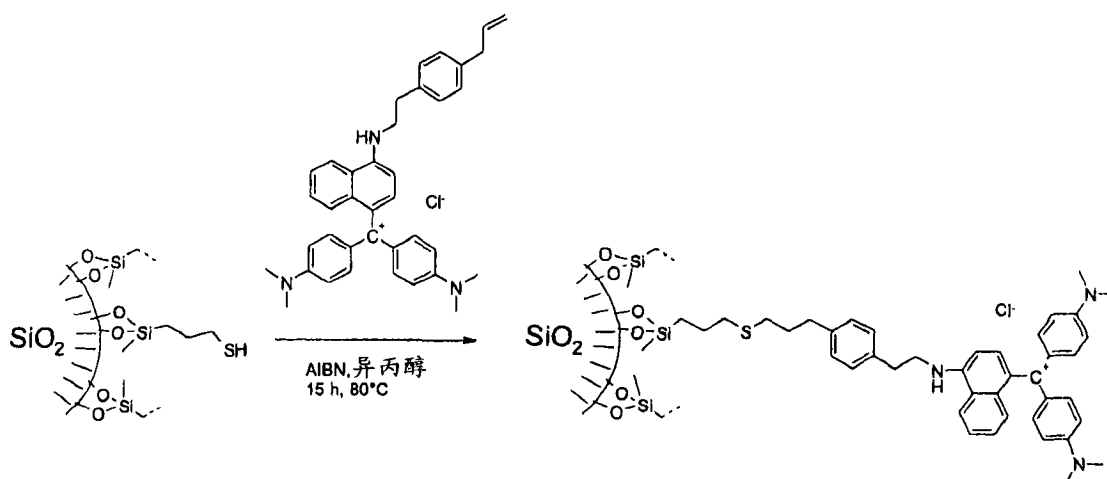
[0457] 元素分析 :实测值 :S :5.8wt. % :相当于 17.1wt% 的有机物含量 (相对好地符合 TGA 值)。

[0458] 透射电子显微术 (TEM) :对于单个纳米颗粒测得 35-40 纳米的平均直径。

[0459] 动态光散射 (DLS) :平均直径 $d = 38\text{nm}$ 。

[0460] b) 3- 巯基丙基甲基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒与改性的 (烯丙基化) “维多利亚蓝” 染料的反应

[0461]



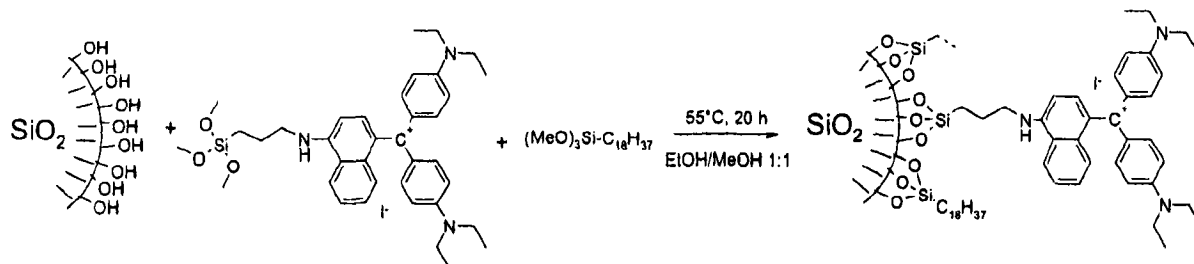
[0462] 将 4.3g 如上述 5a) 中可以得到的 3- 巯基丙基甲基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒 (1.33mmol S) 和 1.67g (2.66mmol) 在上述反应流程中给出的维多利亚蓝衍生物溶解在 250ml 圆底烧瓶中的 50ml 异丙醇中并加入 200mg AIBN (偶氮双异丁腈)。在有效的搅拌下将反应混合物加热至 80℃ 15 小时。冷却至环境温度后,通过离心 (2000rpm) 来分离染料改性的二氧化硅纳米颗粒并倾析含有过量游离染料的上清液。随后用乙醇“洗涤”并离心,直到无色上清液除去全部游离染料 (没有连接到二氧化硅纳米颗粒的染料)。在 50℃ 的真空干燥蓝色固体。收率 :4.7g。

[0463] 分析:

[0464] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10℃ /min, 从 50℃ 至 800℃):重量损失 :43%, 相当于有机物。

[0465] 实施例 6 :“维多利亚蓝”- 硅烷在改性二氧化硅纳米颗粒上的固定化

[0466]



[0467] 2g Ludox TMA(34% SiO₂,在 H₂O 中)的分散体用 10ml 乙醇稀释并加入在 60ml EtOH/MeOH 中的 0.8g(1.35mmol)“维多利亚蓝”-硅烷(参见上述反应流程;该析出物可以类似于实施例 11a)来制备),随后加入 0.8g(2.1mmol)十八烷基-三甲氧基硅烷。反应混合物在 0℃ 搅拌 20 分钟,升温至环境温度并在 55℃ 再搅拌 16 小时。冷却至环境温度后,通过离心(2000rpm)来分离染料改性的二氧化硅纳米颗粒并倾析含有过量游离染料的上清液。随后用 EtOH“洗涤”并离心,直到无色上清液除去全部游离染料(没有连接到二氧化硅纳米颗粒的染料)。在 50℃ 真空中干燥蓝色固体。收率:1.0g。

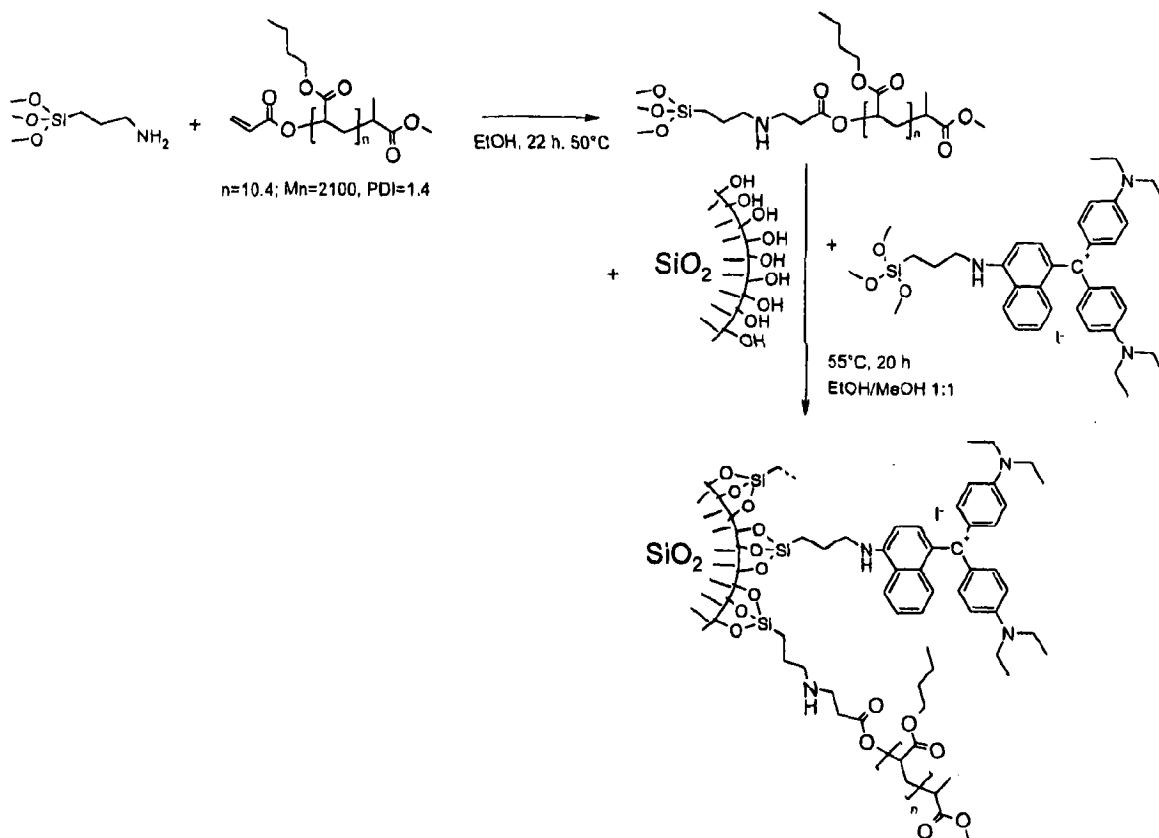
[0468] 分析:

[0469] 热重量分析(TGA;加热速度:10℃/min,从 50℃ 至 800℃):重量损失:29.6%,相当于有机物的。

[0470] 已结合的染料的热稳定性(通过 TGA 测定)比在约 200℃ 分解的游离染料的热稳定性高约 100℃。

[0471] 实施例 7:用“维多利亚蓝染料”和分散剂(由 ATRP-technology 生产的聚(丙烯酸正丁酯))改性的二氧化硅纳米颗粒

[0472]



[0473] 向在 10ml MeOH 中的 0.68g (3.8mmol) 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (Fluka purum) 中加入 8.0g (3.8mmol) 具有丙烯酸酯端基的聚(丙烯酸正丁酯)大分子单体(根据 A. M ühlebach, F. Rime J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 2003, 41, 3425, 由 ATRP technology 合成; $M_n = 2100$, $M_w = 2940$) 并将混合物在 50°C 搅拌 18 小时。然后将这样形成的聚(丙烯酸正丁酯)-三甲氧基硅烷与 60ml EtOH/MeOH 中的 0.8g (1.35mmol) “维多利亚蓝”-硅烷(参见上述反应流程;该析出物可以类似于实施例 11a) 来制备)一起加入 7.63g Ludox TMA (34% SiO₂, 在 H₂O 中) 用 40ml EtOH 稀释的分散体。反应混合物在环境温度下搅拌 20 分钟,接着在 55°C 下搅拌 16 小时。冷却至环境温度后,通过离心 (2000rpm) 来分离染料和分散剂改性的二氧化硅纳米颗粒并倾析含有过量游离染料的上清液。随后用 EtOH “洗涤”并离心,直到无色上清液除去全部游离染料(没有连接到二氧化硅纳米颗粒的染料)。在 50°C 的真空中干燥蓝色固体。收率:10.8g。

[0474] 分析:

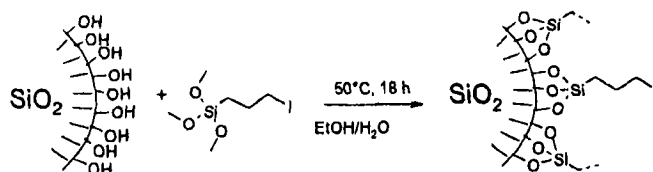
[0475] 热重量分析 (TGA; 加热速度:10°C/min, 从 50°C 至 800°C): 重量损失:82.3%, 相当于有机物的。

[0476] 动态光散射 (DLS): 平均直径 $d = 64.5\text{nm}$ 。

[0477] 实施例 8:

[0478] a) 碘丙基-硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒的合成

[0479]



[0480] 将 33.4g Ludox TMA (Aldrich, 34% SiO₂, 在 H₂O 中) 分散体用 190ml EtOH 稀释并在 45 分钟内滴加入 25g (86.2mmol) 3-碘丙基-三甲氧基硅烷 (Fluka purum)。反应混合物在 50°C 下搅拌 18 小时。冷却至环境温度后,含水/乙醇的分散体用总共 650ml 己烷萃取两次。通过共沸蒸馏除去水(蒸发掉体积的 75%) 并将 120ml EtOH 加入到所制备的最后的分散体中。收率:123.1g, 具有 24% 的固体含量。

[0481] 分析:

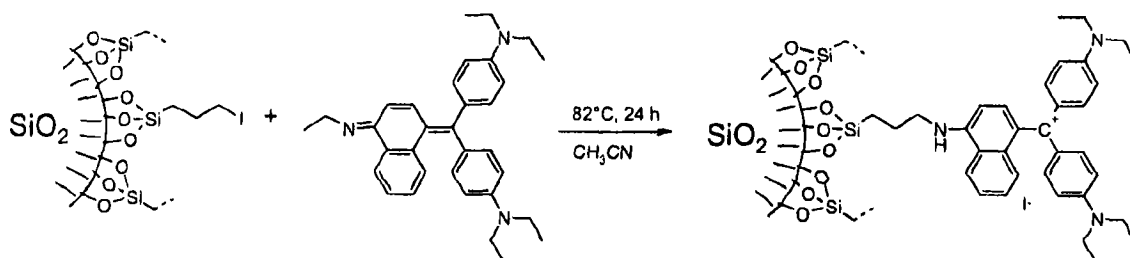
[0482] DLS: $d = 37\text{nm}$

[0483] 热重量分析 (TGA; 加热速度:10°C/min, 从 50°C 至 800°C): 重量损失:46.6%, 相当于有机物。

[0484] 元素分析: C: 11.58%, H: 2.12%, I: 31.69%。

[0485] b) 结合“维多利亚蓝”的纳米颗粒的合成

[0486]



[0487] 完全蒸发掉 15g 如上述实施例 8a) 中可以得到的分散体 (3.6g 固体含量, 颗粒的 I⁻ 含量 :1.14g = 9mmol) 的溶剂并将固体物分散在 50ml 乙腈中。加入 4.02g (9mmol) 隐色形式的“维多利亚蓝”(参见上述反应流程;通过用 NaOH 去质子化而得到) 并将反应混合物在 82°C (回流) 搅拌 24 小时。反应混合物浓缩至 25ml 并通过加入 160ml 水来析出产物。将离心 (20min, 2000rpm) 得到的蓝色固体残余物用 100ml 水再次洗涤, 随后用超声处理 (30min.) 并离心。将分散体过滤, 用水洗涤并在 45°C 的真空中干燥。收率 :5.6g (74%)。产物容易重新分散在 EtOH 或丙二醇 - 单甲醚乙酸酯中。分析 :

[0488] DLS :d = 454nm

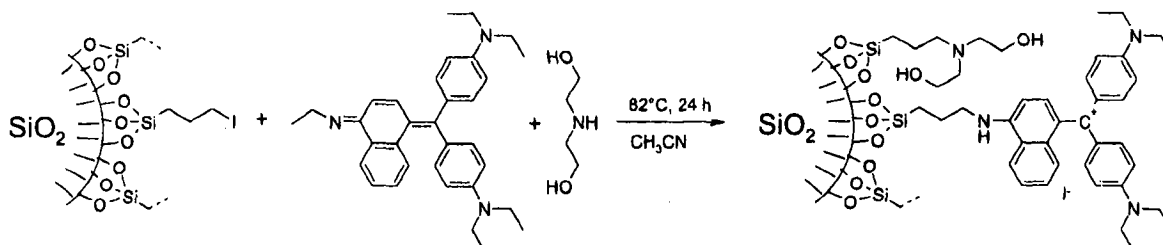
[0489] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min, 从 50°C 至 800°C) :重量损失 :69.2%, 相当于全部有机物。

[0490] 元素分析 :C :44.27%, H :4.81%, N :4.05%。

[0491] 染料含量 :67%。

[0492] 实施例 9 :含有二乙醇 - 氨基丙基硅烷作为附加表面改性剂的结合“维多利亚蓝”的纳米颗粒的合成

[0493]



[0494] 完全蒸发掉 15g 如上述实施例 8a) 中可以得到的分散体 (3.6g 固体含量, 颗粒的 I⁻ 含量 :1.14g = 9mmol) 的溶剂并将固体物分散在 50ml 乙腈中。加入 2.01g (4.5mmol) 隐色形式的“维多利亚蓝”(参见上述反应流程;通过用 NaOH 去质子化而得到) 和 0.47g (4.5mmol) 二乙醇胺并将反应混合物在 82°C (回流) 搅拌 24 小时。反应混合物浓缩至 25ml 并通过加入 150ml 水来析出产物。将分散体过滤, 用水洗涤并在 45°C 的真空中干燥。收率 :4.8g (85%)。产物非常容易重新分散在很多溶剂中。

[0495] 分析 :

[0496] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min, 从 50°C 至 800°C) :重量损失 :64.6%, 相当于全部有机物。

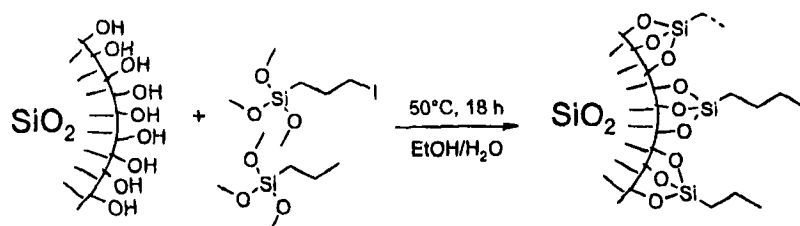
[0497] 元素分析 :C :36.01%, H :4.62%, N :3.83%。

[0498] 染料含量 :49.5%。

[0499] 实施例 10 :

[0500] a) 碘丙基 - 和丙基 - 硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒的合成

[0501]



[0502] 100g Ludox TMA (Aldrich, 34% SiO₂, 在 H₂O 中) 分散体用 600ml EtOH 稀释并在 1 小时内滴加入 9.98g (34.4mmol) 3-碘丙基-三甲氧基硅烷 (Fluka purum) 和 51g (31.6mmol) 丙基-三甲氧基硅烷。反应混合物在 50°C 下搅拌 18 小时。将反应混合物浓缩至 300ml 并用总共 300ml 己烷萃取三次。通过共沸蒸馏除去水 (蒸发掉 200ml EtOH/H₂O) 并将 150ml EtOH 加入到所制备的最后的分散体中。收率: 219.7g, 具有 19% 的固体含量。

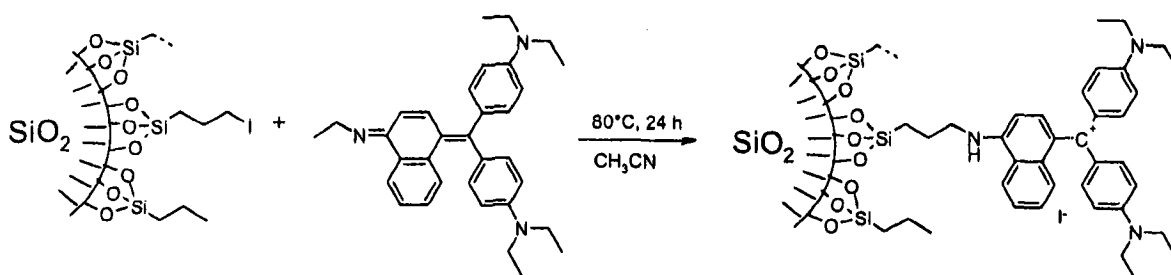
[0503] 分析:

[0504] DLS: d = 31nm。

[0505] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 至 800°C): 重量损失: 12.6%, 相当于有机物。

[0506] 元素分析: C: 5.22%, H: 1.29%, I: 4.94%。

[0507] b) 含有正丙基硅烷作为附加表面改性剂的结合“维多利亚蓝”的纳米颗粒的合成
[0508]



[0509] 完全蒸发掉 100g 如上述实施例 10a) 中可以得到的分散体 (在 EtOH 中的浓度为 19%, 颗粒的 I- 含量: 4.94%) 的溶剂并将固体物分散在 100ml 乙腈中。加入 3.53g (7.4mmol) 隐色形式的“维多利亚蓝” (参见上述反应流程; 通过用 NaOH 去质子化而得到) 并将反应混合物在 82°C (回流) 搅拌 24 小时。反应混合物浓缩至 50ml 并通过加入 160ml 水来析出产物。将离心 (1 小时, 2000rpm) 得到的蓝色固体残余物用 160ml 水再次洗涤, 然后离心。残余物在 30°C 的真空中干燥。收率: 21.7g (96%)。

[0510] 分析:

[0511] DLS: d = 308nm。

[0512] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 至 800°C): 重量损失: 24.0%, 相当于全部有机物。

[0513] 元素分析: C: 16.57%, H: 2.45%, N: 1.08%。

[0514] 染料含量: 16.6%。

[0515] 实施例 11:

[0516] a) “维多利亚蓝”- 丙基硅烷前体的制备

[0517] 将 51.52g C. I. Basic Blue 7 溶解在 750ml 蒸馏水中, 然后在搅拌条件下滴加入 2N 氢氧化钠水溶液, 直到彻底地析出去质子化形式的染料并且没有蓝色残留在溶液中。将沉淀物滤出, 用蒸馏并除去碳酸的水洗涤, 直到滤液中不含氯离子, 然后在 60°C 的减压 (200mbar) 下干燥。分离出 45.23g (94.7%) 近黑色粉末状的去质子化的 C. I. Basic Blue 7。

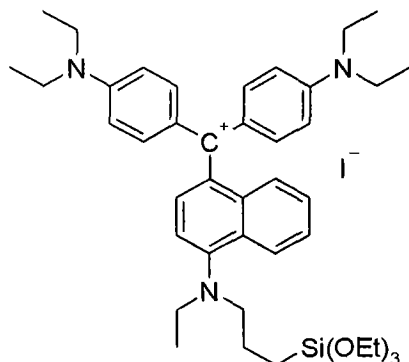
[0518] 在氩气条件下, 将 2.0ml (2.95g; 10.2mmol) 3-碘丙基-三甲氧基硅烷在 50ml 无水乙醇中的溶液在环境温度下搅拌 60 小时, 随后在减压下蒸出溶剂, 这导致甲氧基被乙氧基

完全交换。

[0519] 将残余物溶于 50ml 无水乙腈,加入 2.389g(5mmol) 去质子化的 C. I. Basic Blue 7,然后将溶液在氩气下加热回流 24 小时。蒸出溶剂,半固体残余物用甲基叔丁基醚洗涤几次,以除去过量的烷基化试剂和未反应的去除质子化染料,直到滤液接近无色,在此期间要避免大气湿度的侵扰。不必干燥,将固体残余物溶于 50ml 无水乙醇。

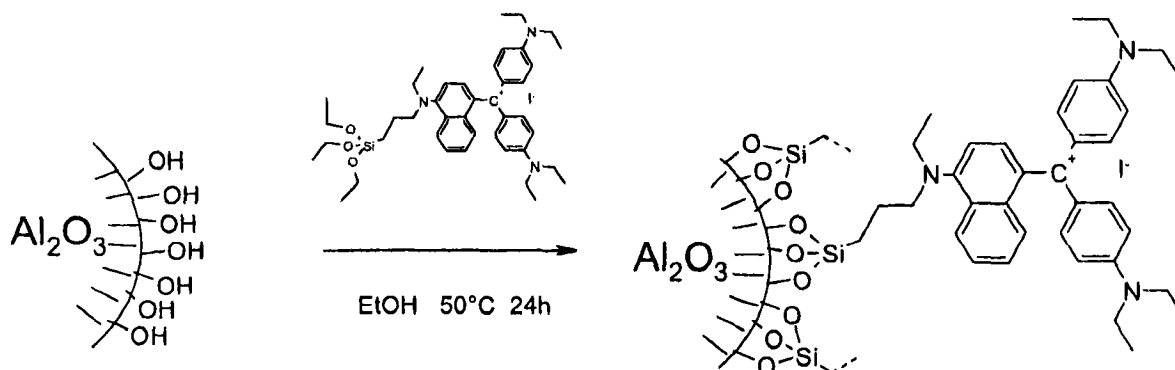
[0520] 产物具有以下结构:

[0521]



[0522] b) 阳离子染料“维多利亚蓝”在氧化铝纳米颗粒 (Nyacol) 上通过化学反应的固定化

[0523]



[0524] 将 0.7g “维多利亚蓝”- 丙基硅烷前体 (在上述实施例 11a) 中可以得到的) 在 50ml 无水乙醇中的溶液和在 120ml 乙醇中的 30g 氧化铝纳米颗粒悬浮液 (Nyacol Corp., Nyacol A120DW, 22% 纳米氧化铝在水中的悬浮液) 仔细地合并以避免纳米颗粒聚结并将混合物在 50°C 搅拌 24 小时。反应完成之后,加入 100ml 乙酸乙酯以使产物沉淀。糊状物通过 2000rpm 的离心来分离,用乙酸乙酯洗涤三次以除去未反应的染料,并 60°C 的减压条件下在真空烘箱中干燥 16 小时。

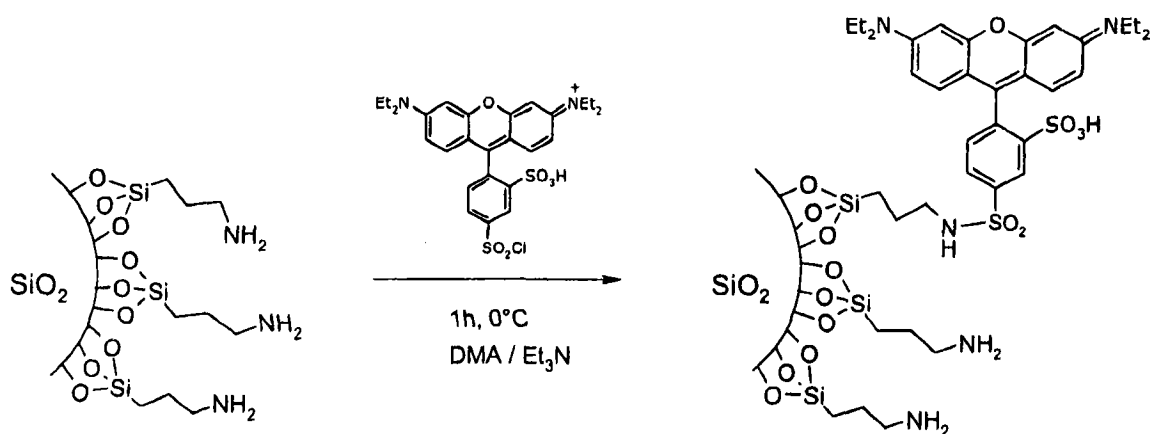
[0525] 在 PVC 箔片应用中以 1% 的浓度试验,蓝色粉末显示出良好的迁移牢度。

[0526] 分析:

[0527] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min,从 50°C 至 800°C):重量损失 :4.8%,相当于有机物。

[0528] 实施例 12:与 3- 氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应的磺基若丹明 B

[0529]



[0530] 24g 25% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液（根据实施例 1 可以得到）与 25g 二甲基乙酰胺（DMA）混合、搅匀并在 50°C 的温度（85hPa）下在旋转蒸发器中除去乙醇。混合物与 1g 三乙胺合并、搅匀并冷却至 0°C。在该溶液中，在 0°C、搅拌条件下将 50mg 磺基若丹明 B 酰基氯（Fluka）在 25g 二甲基乙酰胺（DMA）中组成的染料溶液流动 10 分钟。在 0°C 下将紫色悬浮液再搅拌 1 小时，然后在室温下搅拌 16 小时。将紫色悬浮液离心（4500rpm）并把得到的紫色凝胶重新分散在 40g 二甲苯中，洗涤、离心和重新分散三次，直到在洗涤液中没有发现离析物（通过 TLC 控制）。

[0531] 分离紫色凝胶并分散在二甲苯中（以重量计为 2.2%）。

[0532] 热重量分析（TGA；加热速度：10°C/min，从 25°C 至 800°C）：重量损失：11.32%，相当于有机物。

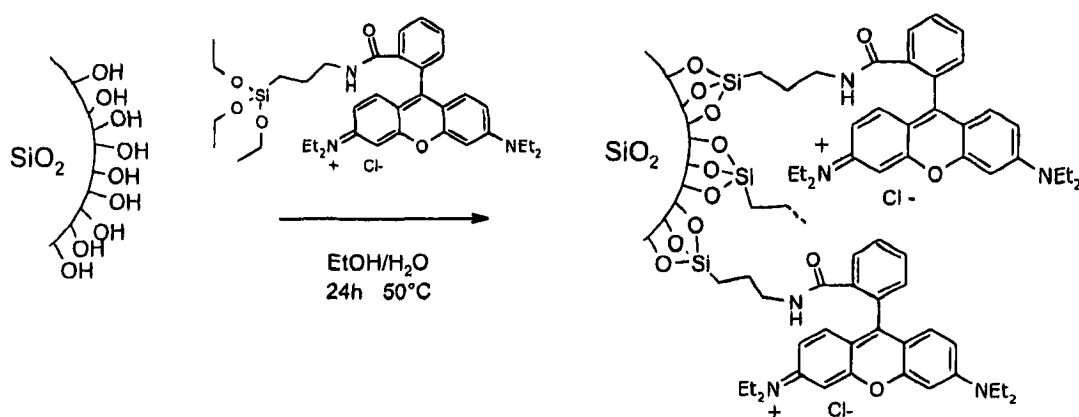
[0533] 元素分析：C：6.74%，H：1.68%，N：2.11%，S：< 0.3%，相当于 10.53% 的有机物含量，相对良好地符合于 TGA。

[0534] TEM：平均直径 $d =$ 约 50nm（可见的核）。

[0535] IR 在 1565 和约 1630cm^{-1} 显示出对应于酰胺 - 键的谱带。

[0536] 实施例 13：

[0537]



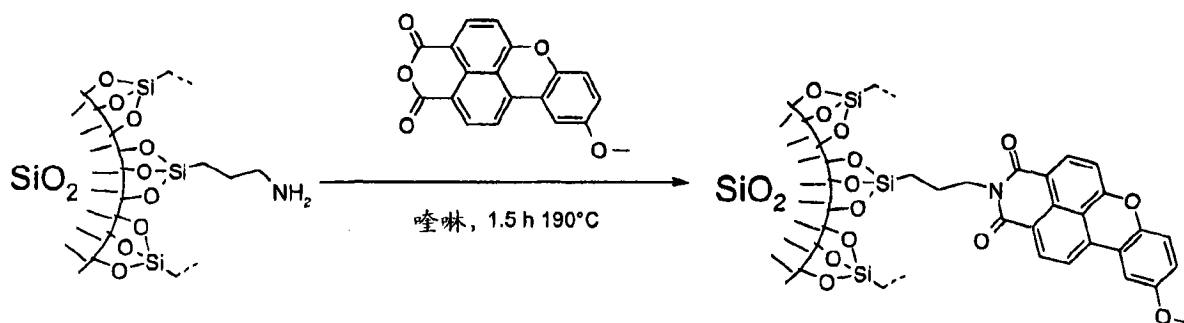
[0538] 将 150 μ l 浓 HCl 加入在 3ml 水中的 100mg 若丹明 B 碱（参见上述反应流程）。混合物蒸发至干。将 4ml DMF 加入残余物。加入 100mg 二环己基碳二酰亚胺（DCC）和 200mg（3-氨基丙基）三甲氧基硅烷，搅拌反应混合物直到反应结束，然后离心。红色溶液加入 0.5g 纳米化的二氧化硅颗粒（约 1.47g Ludox TMA 34% 悬浮水溶液）在 80% 乙醇中的悬浮液并在强烈搅拌下在 50°C 加热 24 小时。在反应完成并降温至室温后，加入乙酸乙酯以

使荧光二氧化硅纳米颗粒沉淀。将悬浮液以 2000rpm 的速度离心,用乙酸乙酯洗涤直到上清液彻底地褪色,然后将残余物在 60°C、减压 (70hPa) 下在烘箱中干燥 24 小时。将荧光红色粉末在 PVC 箔片应用中检验,显示出强荧光、没有迁移和高透明度。通过 TEM 表示的粒径为约 60nm。荧光改性的二氧化硅纳米颗粒有机物含量用重量损失为 14.4% 的热重量分析来检查 (TGA ;加热速度 :10°C /min,从 50°C 至 800°C)。

[0539] 实施例 14 :与改性的二氧化硅纳米颗粒结合的荧光染料 (6- 甲氧基苯并咕吨)

[0540] 反应流程 :

[0541]



[0542] 5.0g 根据实施例 1 可以得到的分散体 (在乙醇中的重量百分比为 25%,胺含量 :6.8%,23.8%有机外壳和平均直径为 107nm(DLS)) 在旋转蒸发器中浓缩得到湿糊并使用超声浴再分散在 70ml 喹啉中。加入 1.72g (5.4mmol) 在上述反应流程中给出的荧光染料 (合成方法描述于 US-A-3,741,971) 并将反应混合物在 190°C 搅拌 1.5 小时。将得到的几乎澄清的淡褐色溶液倒入 400ml 乙醇以沉淀出产物。过滤,残余物通过在 180°C 下在 130ml 邻二氯苯中搅拌 20 小时、过滤和再分散在 130ml DMA 中来纯化。分散体在 160°C 下再搅拌 20 小时并过滤。残余物用乙醇洗涤并在真空中干燥。收率 :1.3g。分析 (在产物纯化和分离之前) :

[0543] IR(KBr) :1761、1690 和 1647 cm^{-1} :酰亚胺谱带。

[0544] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min,从 50°C 至 800°C) :重量损失 :67.9%,相当于有机物。

[0545] 元素分析 :实测值 :C :49.93%, H :3.63%, N :3.17% :相当于 69.5% 的有机物含量,极好地符合 TGA。

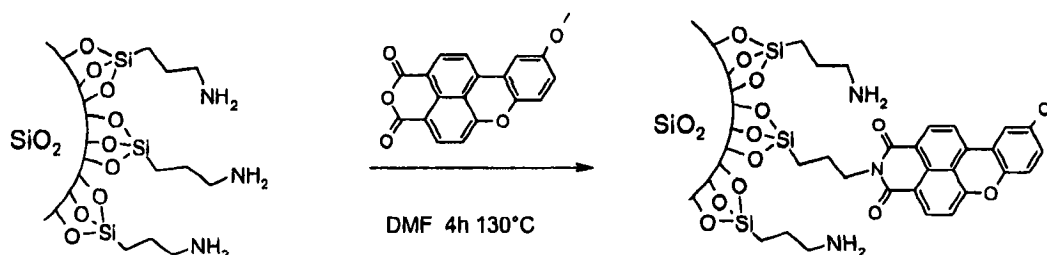
[0546] 在产物的纯化和分离之前,反应混合物的动态光散射 (DLS) :平均直径 $d = 451\text{nm}$ 。

[0547] 1% 该产物在 PVC 箔片中的 PVC 迁移试验中显示没有迁移。

[0548] 该产物在 NMP 中的分散体 (0.1%) 在紫外线灯 ($\lambda = 366\text{nm}$) 下显示荧光。

[0549] 实施例 15 :与 3- 氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应的 6- 甲氧基苯并咕吨

[0550]



[0551] 22g 27.3% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液（根据实施例 1 可以得到）与 20g 二甲基甲酰胺（DMF）混合、搅匀并在 50℃（65hPa）下用旋转蒸发器除去乙醇。

[0552] 在搅拌条件下将该悬浮液加入 0.15g 6-甲氧基苯并咕吨在 40g 二甲基甲酰胺中的溶液。将棕黄色的反应混合物搅拌并加热至 130℃ 的温度 4 小时，然后在室温下搅拌 16 小时，与 140g 四氢呋喃（THF）合并，之后与 140g 正己烷合并。将沉淀的纳米颗粒滤出，再分散在 80g 二甲苯中，洗涤和离心。分离出得到的棕黄色凝胶并分散在 80g 二甲苯中，离心（4500rpm）和重新分散在 80g 二甲苯中，洗涤，离心，直到在洗涤液中没有发现析物（通过 TLC 控制）。

[0553] 热重量分析（TGA；加热速度：10℃/min，从 25℃ 至 800℃）：重量损失：12.2%，相当于有机物。

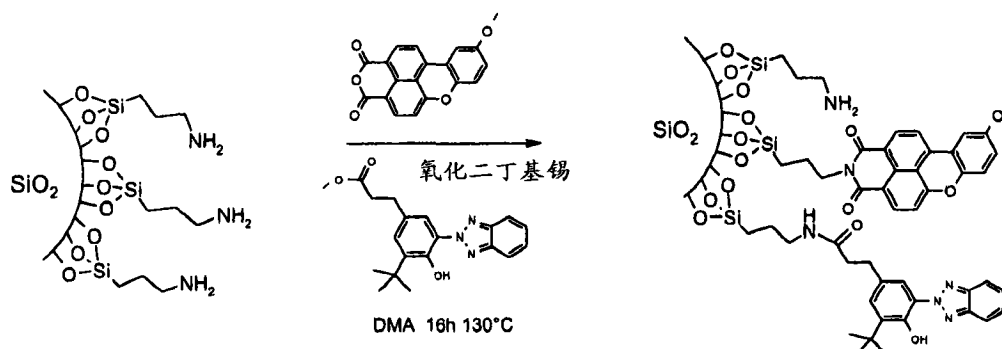
[0554] 元素分析：实测值：C：6.64%，H：1.09%，N：1.03%，相当于 8.76% 的有机物含量。

[0555] TEM：平均直径 $d =$ 约 45nm（可见的核）。

[0556] IR 在 1594、1649 和约 1695cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 键的谱带。

[0557] 实施例 16：6-甲氧基苯并咕吨和光稳定剂与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0558]



[0559] 22g 27.3% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液（根据实施例 1 可以得到）与 30g 二甲基乙酰胺（DMA）混合、搅匀并在 50℃（75hPa）下用旋转蒸发器除去乙醇。

[0560] 在搅拌条件下将该悬浮液加入 0.2g 6-甲氧基苯并咕吨、0.1g 在上述反应流程中显示的光稳定剂和 50mg 氧化二丁基锡在 40g 二甲基乙酰胺中组成的溶液。将橙色的反应混合物搅拌并加热至 130℃ 的温度 16 小时，然后在 45℃ 搅拌并加热 1 小时，与 160g 四氢呋喃（THF）合并。将纳米颗粒悬浮液离心（4500rpm），橙色凝胶再分散在 160g 四氢呋喃中，洗涤和离心，直到在洗涤液中没有发现析物（通过 TLC 控制）。

[0561] 热重量分析（TGA；加热速度：10℃/min，从 25℃ 至 800℃）：重量损失：11.7%，相当于有机物。

[0562] 元素分析：实测值：C：7.16%，H：1.61%，N：2.08%，相当于 10.85% 的有机物含量，其良好地符合于 TGA。

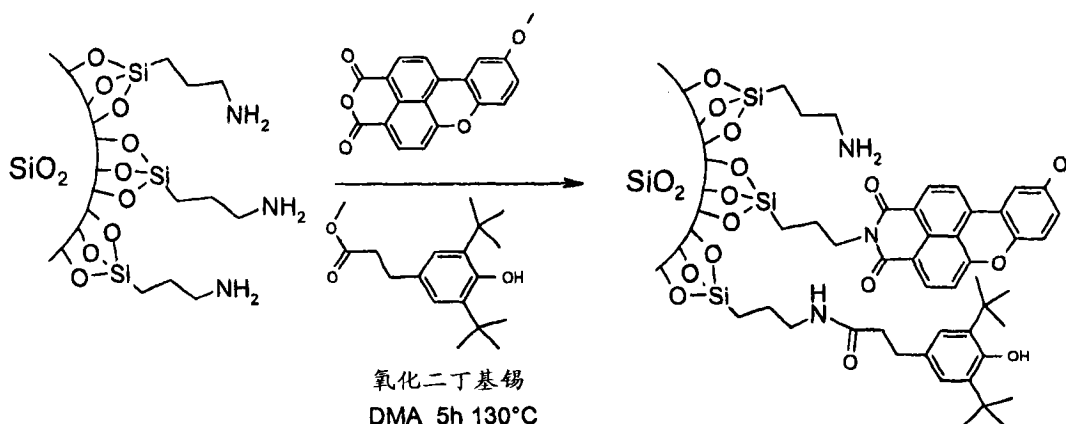
[0563] TEM：平均直径 $d =$ 约 45nm（可见的核）。

[0564] IR 在 1573 和 1635cm^{-1} 显示出对应于酰胺 / 酰亚胺 - 键的广谱带。

[0565] 产物在紫外光下显示出荧光。

[0566] 实施例 17:6-甲氧基苯并咕吨和光稳定剂与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0567]



[0568] 22g 27.3% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液（根据实施例 1 可以得到）与 30g 二甲基乙酰胺（DMA）混合、搅匀并在 50°C（80hPa）下用旋转蒸发器除去乙醇。

[0569] 在搅拌条件下将该悬浮液加入 0.3g 6-甲氧基苯并咕吨、0.2g 在上述反应流程中显示的光稳定剂和 50mg 氧化二丁基锡在 40g 二甲基乙酰胺中组成的溶液。将橙色的反应混合物搅拌并加热至 130°C 的温度 5 小时，然后在 50°C 搅拌并加热 1 小时，与 160g 四氢呋喃（THF）合并，之后与 160g 正己烷合并。将纳米颗粒混合物在室温下再搅拌 16 小时，离心（4500rpm），再分散在 160g 二甲苯中，洗涤和离心，直到在洗涤液中没有发现析物（通过 TLC 控制）。通过离心来分离出得到的橙色凝胶并分散在 90g 二甲苯中。

[0570] 热重量分析（TGA；加热速度：10°C/min，从 25°C 至 800°C）：重量损失：15.51%，相当于有机物。

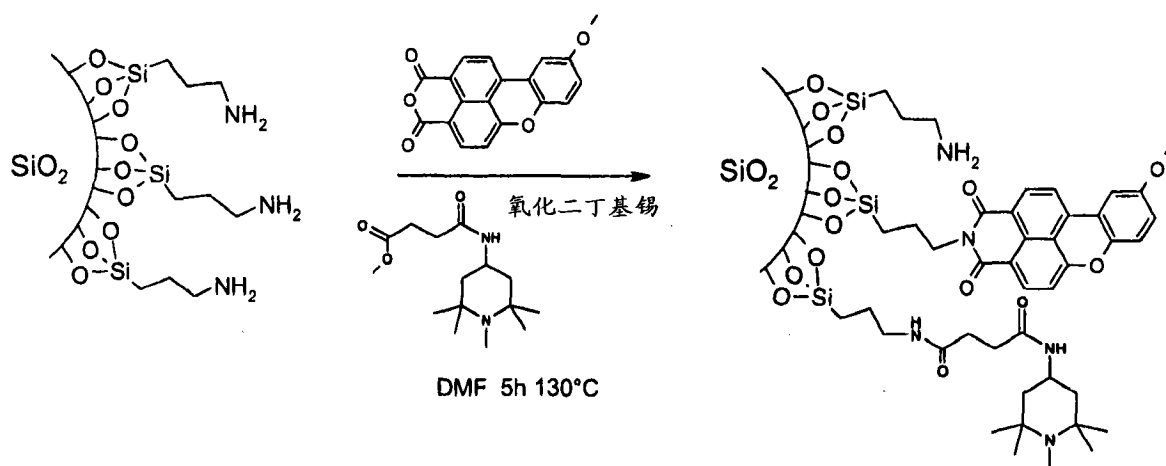
[0571] 元素分析：实测值：C：10.3%，H：2.12%，N：3.00%，相当于 15.42% 的有机物含量，这与 TGA 结果非常一致。

[0572] TEM：平均直径 $d =$ 约 45nm（可见的核）。

[0573] IR 在 1579 和约 1640cm^{-1} 显示出对应于酰胺 / 酰亚胺 - 键的广谱带。

[0574] 实施例 18:6-甲氧基苯并咕吨和光稳定剂与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0575]



[0576] a) 22g 27.3% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液（根据实施例1可以得到）与 30g 二甲基乙酰胺（DMF）混合、搅匀并在 50℃（85hPa）下用旋转蒸发器除去乙醇。

[0577] 在搅拌条件下将该悬浮液加入 0.3g 6-甲氧基苯并咪唑、0.6g 4-酰氨基-(2,2,6,6)-四甲基-1-甲基-哌啶琥珀酸甲酯（见上述反应流程）和 300mg 氧化二丁基锡在 50g 二甲基乙酰胺中组成的溶液。将橙色的反应混合物搅拌并加热至 130℃ 的温度 5 小时，然后在 50℃ 搅拌并加热 1 小时，与 190g 四氢呋喃（THF）合并，之后与 190g 正己烷合并。将纳米颗粒混合物在室温下再搅拌 16 小时，离心（4500rpm），再分散在 160g 二甲苯中，洗涤和离心，直到在洗涤液中没有发现析物（通过 TLC 控制）。通过离心来分离出得到的橙色凝胶并分散在 90g 二甲苯中。

[0578] 热重量分析（TGA；加热速度：10℃/min，从 25℃ 至 800℃）：重量损失：29.41%，相当于有机物。

[0579] 元素分析：实测值：C：19.4%，H：3.83%，N：5.24%，相当于 28.47% 的有机物含量，很好地符合 TGA 结果。

[0580] TEM：平均直径 $d =$ 约 50nm（可见的核）。

[0581] IR 在 1576 和 1638 cm^{-1} 显示出对应于酰胺 / 酰亚胺 - 键的广谱带。

[0582] 产物在紫外光下显示出荧光。

[0583] b) 方法按照上述 a) 下的方法进行，除了采用 0.2g 6-苯氧基苯并咪唑、0.5g 4-酰氨基-(2,2,6,6)-四甲基-1-甲基-哌啶琥珀酸甲酯（见上述实施例）和 150mg 氧化二丁基锡在 50g 二甲基乙酰胺（DMA）中组成的溶液。

[0584] 热重量分析（TGA；加热速度：10℃/min，从 25℃ 至 800℃）：重量损失：23.91%，相当于有机物。

[0585] 元素分析：实测值：C：16.34%，H：3.26%，N：4.67%，相当于 24.27% 的有机物含量，良好符合于 TGA 结果。

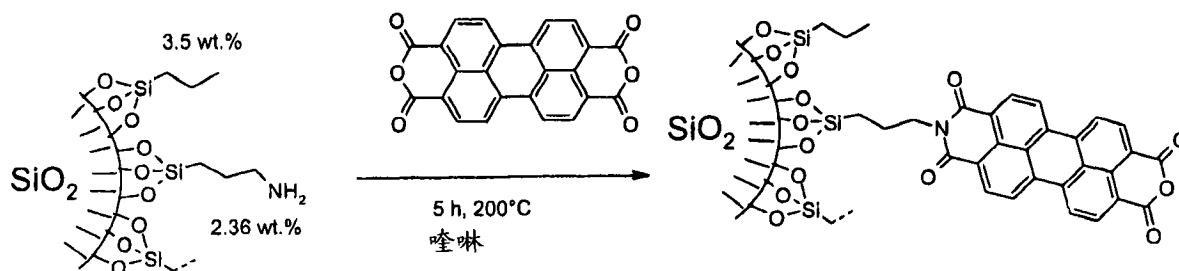
[0586] TEM：平均直径 $d =$ 约 50nm（可见的核）。

[0587] IR 在 1577 和 1642 cm^{-1} 显示出对应于酰胺 / 酰亚胺 - 键的广谱带。

[0588] 实施例 19：染料与丙基硅烷和 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒结合

[0589] 反应流程：

[0590]



[0591] a) 前体的合成: 丙基硅烷和 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒 50g Ludox TMA (Helmut AG, 34% 纳米二氧化硅的水分散体) 与 250ml 乙醇混合。在搅拌条件下, 在 15 分钟内将 2.29g (12.8mmol) 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷和 8.42g (51.3mmol) 丙基-三甲氧基硅烷的混合物滴加入其中。添加后, 将所述混合物在 50°C 加热 16 小时。将反应混合物离心 (1 小时, 2000rpm) 并将沉淀的产物再分散在 200ml 乙醇中, 然后进行第二次离心 (1 小时, 2000rpm)。将沉淀的产物再分散在 70ml 甲苯中, 得到 13.5wt% 固体含量的分散体。

[0592] 分析:

[0593] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 至 600°C): 重量损失: 5.9%, 相当于有机物。

[0594] 元素分析: 实测值: C: 4.70%, H: 1.22%, N: 0.37%; 相当于 2.36wt.% 的氨基丙基含量和 3.53wt.% 的正丙基含量。

[0595] 动态光散射 (DLS): 平均直径 $d = 69\text{nm}$ 。

[0596] b) 卟染料 (13%) 和丙基硅烷 (8%) 改性的二氧化硅纳米颗粒 (二氧化硅含量 79%) 的合成

[0597] 将 20.0g 按照 19a) 可以获得的分散体用旋转蒸发器浓缩成糊并使用超声浴重新分散在 40ml 喹啉中。加入 0.392g (1.0mmol) 上述反应流程中给出的卟染料并将反应混合物在 190-200°C 搅拌 5 小时。反应混合物冷却至环境温度、过滤并用热乙酸 (AcOH) 洗涤。将红色固体分散在乙酸中并在 80°C 搅拌 5 小时, 然后过滤, 用 AcOH 和水 (直到 pH 值 = 7) 以及乙醇洗涤。残余物在 70°C 的真空中干燥。收率: 2.3g。

[0598] 分析:

[0599] IR (KBr): 在 1700 和 1668 cm^{-1} 有两个新的强谱带 (酰亚胺)。

[0600] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 至 800°C): 重量损失: 21.3%, 相当于全部有机物。

[0601] 元素分析: 实测值: C: 13.35%, H: 1.40%, N: 0.48%; 相当于 13.4% 的卟含量。

[0602] 重新分散在 NMP 中的粉末的动态光散射 (DLS): 平均直径 $d = 462\text{nm}$ 。

[0603] 1% 该产物在 PVC 箔片中的 PVC 迁移试验中显示没有迁移。

[0604] 实施例 20: 卟染料 (7%) 和丙基硅烷 (9%) 改性的二氧化硅纳米颗粒 (二氧化硅含量 84%) 的合成

[0605] 反应流程类似于实施例 19。

[0606] 在 90°C 下将 196mg (0.5mmol) 在实施例 19 中给出的卟染料悬浮在 40ml 喹啉中并搅拌。滴加入 20.0g 按照实施例 19a) 可以得到的分散体 (在甲苯中的浓度为 13.5%) 并将温度升高至 120°C 以蒸发掉甲苯。然后将温度升高至 200°C 并将反应混合物在该温度下搅拌 5 小时。将反应混合物冷却至室温、过滤并用热乙酸 (AcOH) 洗涤。将红色固体分散在

乙酸中并在 80℃ 搅拌 5 小时, 然后过滤, 用 AcOH 和水 (直到 pH 值 = 7) 以及乙醇洗涤。残余物在 70℃ 的真空中干燥。收率 : 2.1g

[0607] 分析 :

[0608] IR(KBr) : 在 1700 和 1660 cm^{-1} 有两个新的强谱带 (酰亚胺)。

[0609] 热重量分析 (TGA ; 加热速度 : 10℃ /min, 从 50℃ 至 800℃) : 重量损失 : 16.5%, 相当于全部有机物。

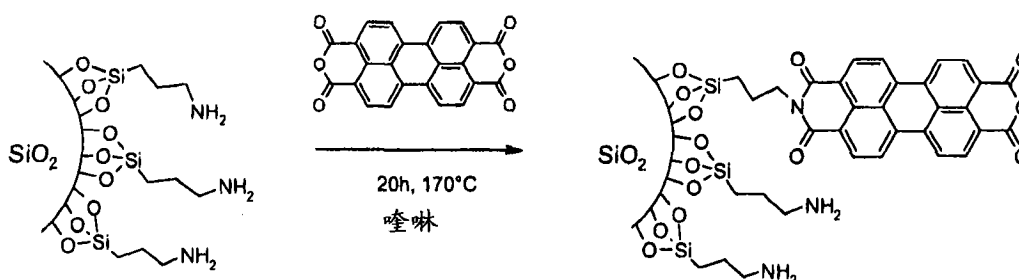
[0610] 元素分析 : 实测值 : C : 9.18%, H : 1.18%, N : 0.53% : 相当于 7.4% 的芘含量。

[0611] 重新分散在 NMP 中的粉末的动态光散射 (DLS) : 平均直径 $d = 463\text{nm}$ 。

[0612] 1% 该产物在 PVC 箔片中的 PVC 迁移试验中显示没有迁移。

[0613] 实施例 21 : 芘二酸酐 (染料红 224) 与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0614]



[0615] 溶液 A : 1.6g 芘二酸酐 (染料红 224) 溶解在 200g 喹啉 (Aldrich) 中, 在搅拌条件下加热至 100℃ 1 小时, 冷却至 70℃ 并与 溶液 B 合并, 溶液 B 由 25.1g 23.9% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液 (根据实施例 1 可以得到) 组成并且预先混有 30g 喹啉 (Aldrich) 和 30g 吡啶, 搅匀并在 40℃ (50hPa) 下在旋转蒸发器中除去乙醇。

[0616] 搅拌反应混合物并加热至 170℃ 以及将蒸馏出的吡啶的体积用部分喹啉代替。连续搅拌总共 20 小时, 然后在 100℃ 下用 160g 二甲基乙酰胺 (DMA) 稀释。将紫色悬浮液在室温下再搅拌 16 小时。

[0617] 将紫色悬浮液离心 (4500rpm) 并把得到的暗红色凝胶重新分散在 80g 二甲基乙酰胺 (DMA) 中, 洗涤、离心和重新分散两次, 直到在洗涤液中没有发现析物 (通过 TLC 控制)。

[0618] 分离出红色凝胶并分散在 80g 二甲苯中, 离心 (4500rpm) 并重新分散, 直到在洗涤液中没有发现析物 (通过 TLC 控制)。

[0619] 将暗红色纳米颗粒分散在 80g 二甲苯中, 洗涤、离心两次, 直到在洗涤液中没有发现析物 (通过 TLC 控制)。

[0620] 热重量分析 (TGA ; 加热速度 : 10℃ /min, 从 25℃ 至 800℃) : 重量损失 : 39.75%, 相当于有机物。

[0621] 元素分析 : C : 29.67%, H : 3.24%, N : 4.03%, 相当于 36.94% 的有机物含量。

[0622] TEM : 平均直径 $d =$ 约 65nm (可见的核)。

[0623] IR 在 1578、1595、1650 和 1693 cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 和酸酐键的谱带。

[0624] 实施例 22 : 更低浓度的芘二酸酐 (染料红 224) 与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0625] 溶液 A:200mg 茈二酸酐 (染料红 224) 溶解在 30g 喹啉 (Aldrich) 中,在搅拌条件下加热至 100°C 1 小时,冷却至 70°C 并与溶液 B 合并,溶液 B 由 24.1g 24.9% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液 (根据实施例 1 可以得到) 组成并且混有 20g 喹啉 (Aldrich),搅匀并在 40°C (50hPa) 下在旋转蒸发器中除去乙醇且与 10g 吡啶合并。

[0626] 搅拌吡啶反应混合物并加热至 170°C 以及将蒸馏出的体积用部分喹啉代替。连续搅拌总共 20 小时,然后在 100°C 下用 60g 二甲基乙酰胺 (DMA) 稀释。将紫色悬浮液在室温下再搅拌 16 小时、离心 (4500rpm) 并把得到的暗红色凝胶重新分散在 80g 二甲基乙酰胺 (DMA) 中,洗涤、离心和重新分散三次,直到在洗涤液中没有发现析物 (通过 TLC 控制)。

[0627] 分离出红色凝胶并分散在 80g 二甲苯中,离心 (4500rpm) 并重新分散在 80g 二甲苯中,洗涤、离心两次,直到在洗涤液中没有发现析物 (通过 TLC 控制)。

[0628] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min,从 25°C 至 800°C) :重量损失 :18.66%,相当于有机物。

[0629] 元素分析 :C :11.55%, H :1.79%, N :2.33%, 相当于 15.67% 的有机物含量。

[0630] TEM :平均直径 $d =$ 约 45nm (可见的核)。

[0631] IR 在 1595、1654 和约 1692 cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 和酸酐键的谱带。

[0632] 实施例 23 :更低浓度的茈二酸酐 (染料红 224) 与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0633] 溶液 A :50mg 茈二酸酐 (染料红 224) 溶解在 40ml 喹啉 (Aldrich) 中,在搅拌条件下加热至 100°C 1 小时,冷却至 70°C 并与溶液 B 合并,溶液 B 由 24.1g 24.9% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液 (根据实施例 1 可以得到) 组成并且混有 25g 喹啉 (Aldrich),搅匀并在 40°C (50hPa) 下在旋转蒸发器中除去乙醇。

[0634] 在搅拌条件下,将反应混合物在总共 8 小时内加热至 170°C,然后先用 40g 二甲基乙酰胺 (DMA) 稀释,在室温下再用 50g 正己烷稀释。

[0635] 将紫色悬浮液离心 (4500rpm) 并把得到的暗红色凝胶重新分散在 160g 二甲基乙酰胺 (DMA) 中,洗涤、离心和重新分散三次,直到在洗涤液中没有发现析物 (通过 TLC 控制)。

[0636] 分离出红色凝胶并分散在 80g 二甲苯中,离心 (4500rpm) 并重新分散在 80g 二甲苯中,洗涤、离心两次,直到在洗涤液中没有发现析物 (通过 TLC 控制)。

[0637] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min,从 25°C 至 800°C) :重量损失 :18.16%,相当于有机物。

[0638] TEM :平均直径 $d =$ 约 45nm (可见的核)。

[0639] IR 在约 1595、1652 和约 1692 cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 和酸酐键的弱的谱带。

[0640] 实施例 24 :茈二酸酐 (染料红 224) 与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0641] 溶液 A :50mg 茈二酸酐 (染料红 224) 溶解在 40g 1-甲基吡咯烷酮 (NMP, Aldrich) 中,在搅拌条件下加热至 100°C 1 小时,冷却至 70°C 并与溶液 B 合并,溶液 B 由 24.1g 24.9% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液 (根据实施例 1 可以得到) 组成并且混有 25g 1-甲基吡咯烷酮 (NMP, Aldrich),搅匀并在 50°C (60hPa) 下在旋转蒸发器中除去乙醇。在搅拌条件下,将反应混合物在总共 5 小时内加热至 150°C,然后在室温下搅拌 16

小时。将紫色悬浮液离心 (4500rpm) 并把得到的暗红色凝胶重新分散在 80g 二甲基乙酰胺 (DMA) 中, 洗涤和离心。分离出红色凝胶并分散在 80g 二甲苯中, 离心 (4500rpm) 并重新分散在 80g 二甲苯中, 洗涤、离心两次, 直到在洗涤液中没有发现离析物 (通过 TLC 控制)。热重量分析 (TGA; 加热速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 从 25°C 至 800°C): 重量损失: 9.91%, 相当于有机物。

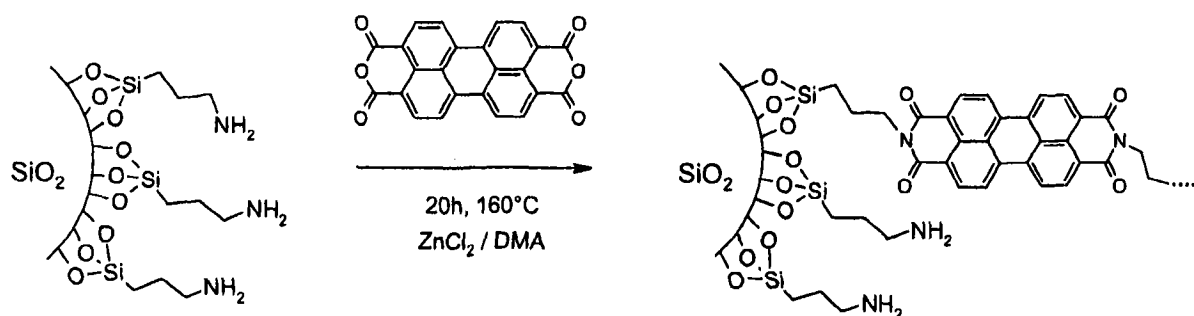
[0642] 元素分析: 实测值: C: 5.44%, H: 1.25%, N: 1.53%, 相当于 8.22% 的有机物含量。

[0643] TEM: 平均直径 $d =$ 约 65nm (可见的核)。

[0644] IR 在约 1595 和约 1650cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 和酸酐键的弱的谱带。

[0645] 实施例 25: 茈与 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0646]



[0647] 溶液 A: 100mg 茈二酸酐 (染料红 224) 和 30mg 无水氯化锌溶解在 40g 二甲基乙酰胺 (DMA) 中, 在搅拌条件下加热至 100°C 1 小时, 冷却至 80°C 并与 溶液 B 合并, 溶液 B 由 22g 27.3% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液 (根据实施例 1 可以得到) 组成并且混有 25g 二甲基乙酰胺 (DMA), 搅匀并在 50°C (65hPa) 下在旋转蒸发器中除去乙醇。

[0648] 搅拌红色混合物并在总共 20 小时内加热至 160°C , 然后在室温下再搅拌 16 小时。

[0649] 将紫色悬浮液离心 (4500rpm) 并把得到的暗红色凝胶重新分散在 80g THF/H₂O (1 : 1) 中, 洗涤、离心并在 80g 100% THF 中重新分散三次, 直到在洗涤液中没有发现离析物 (通过 TLC 控制)。

[0650] 分离出红色凝胶并分散在 80g 二甲苯中, 离心 (4500rpm) 并重新分散在 80g 二甲苯中, 洗涤、离心两次, 直到在洗涤液中没有发现离析物 (通过 TLC 控制)。

[0651] 热重量分析 (TGA; 加热速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 从 25°C 至 800°C): 重量损失: 14.06%, 相当于有机物。

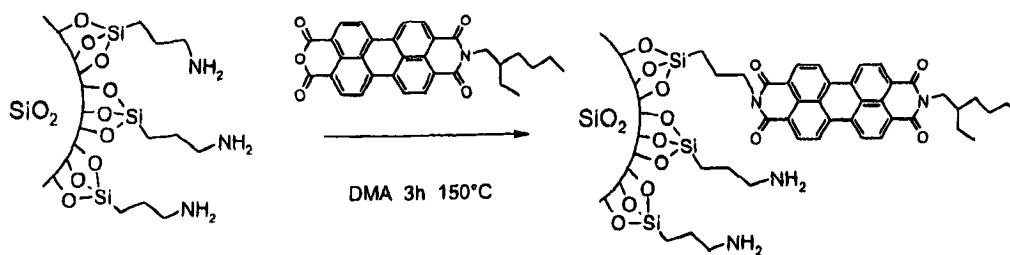
[0652] 元素分析: C: 8.25%, H: 1.56%, N: 1.89%, 相当于 11.7% 的有机物含量。

[0653] TEM: 平均直径 $d =$ 约 60nm (可见的核)。

[0654] IR 在 1557 、 1651 和约 1692cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 和酸酐键的谱带。

[0655] 实施例 26: 2-乙基 - 己基 - 亚氨基 - 茈 - 单 - 酸酐与 3-氨基 - 丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0656]



[0657] 溶液 A:200mg 1-己基-2-乙基-亚氨基-卟啉-单-酸酐(与双酰亚胺的混合物)溶解在 50g 二甲基乙酰胺 (DMA) 中,在搅拌条件下加热至 100°C 1 小时,冷却至 80°C 并与溶液 B 合并,溶液 B 由 24g 25% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液(根据实施例 1 可以得到)组成并且混有 30g 二甲基乙酰胺 (DMA),搅匀并在 45°C (80hPa) 下在旋转蒸发器中除去乙醇。

[0658] 搅拌红色反应混合物并在总共 3 小时内加热至 150°C,然后在室温下再搅拌 16 小时。

[0659] 将暗红色悬浮液离心 (4500rpm) 并把得到的红色凝胶重新分散在 80g 二甲基乙酰胺中,洗涤、离心并重新分散三次,直到在洗涤液中没有发现离析物(通过 TLC 控制)。

[0660] 分离出红色凝胶并分散在 80g 二甲苯中,离心 (4500rpm) 并重新分散在 80g 二甲苯中,洗涤、离心,直到在洗涤液中没有发现离析物(通过 TLC 控制)。

[0661] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min,从 25°C 至 800°C):重量损失 :13.84%,相当于有机物。

[0662] 元素分析 :实测值 :C :9.04%, H :1.57%, N :1.94%,相当于 12.55% 的有机物含量。

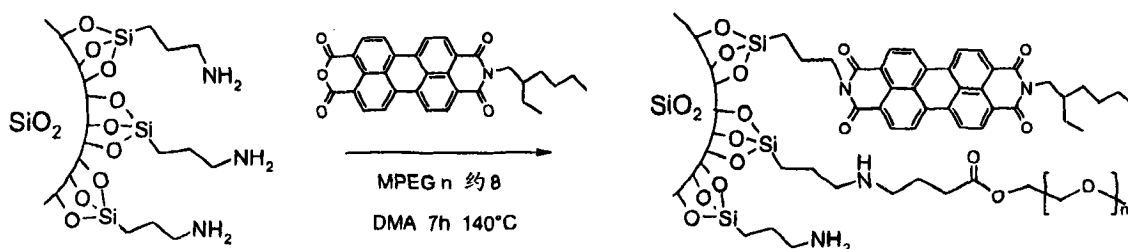
[0663] TEM :平均直径 $d =$ 约 40nm (可见的核)。

[0664] IR 在 1595、1653 和 1694 cm^{-1} 显示出对应于二酰亚胺键的谱带。

[0665] 产物在紫外光下显示出令人惊讶的固态荧光。

[0666] 实施例 27 :2-乙基-己基-亚氨基-卟啉-单-酸酐和 MPEG 与 3-氨基-丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0667]



[0668] 22g 27.3% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液(根据实施例 1 可以得到)与 30g 二甲基乙酰胺混合,搅匀并在 45°C (75hPa) 下用旋转蒸发器除去乙醇。

[0669] 在搅拌条件下,将该溶液在 5 秒内加入由 3g MPEG (Aldrich) 和 0.4g 2-乙基-己基亚氨基卟啉-单-酸酐溶于 50g 二甲基乙酰胺所组成的混合物。搅拌红色反应混合物并加热至 140°C 7 小时。将悬浮液冷却至室温,离心 (4500rpm),把分离出的产物重新分散在 80g 二甲基乙酰胺中,洗涤并离心,直到在洗涤液中没有发现离析物(通过 TLC 控制)。将得到的凝胶洗涤,重新分散在二甲苯中并离心两次。

[0670] 产物显示出令人惊讶的固态荧光。

[0671] 热重量分析 (TGA ; 加热速度 : 10°C /min, 从 25°C 至 800°C) : 重量损失 : 28.56%, 相当于有机物。

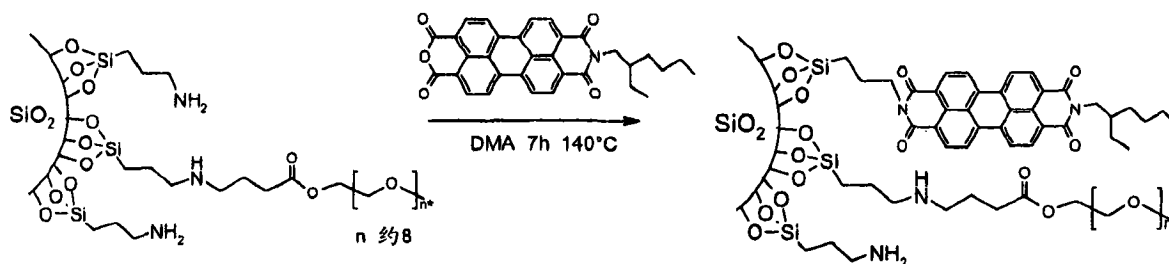
[0672] 元素分析 : 实测值 : C : 19.10%, H : 2.62%, N : 2.69% : 相当于 24.41% 的有机物含量。

[0673] TEM : 平均直径 $d =$ 约 50nm (可见的核)。

[0674] IR 在 1595、1654 和 1695 cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 键的谱带。

[0675] 实施例 28 : 2- 乙基 - 己基 - 亚氨基 - 茈 - 单 - 酸酐与 3- 氨基丙基硅烷 /MPEG- 氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0676]



[0677] 13.3g 45.2% 3- 氨基丙基硅烷 /MPEG- 氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液 (以类似于实施例 27 的方法可以得到) 与 30g 二甲基乙酰胺混合, 搅匀并在 45°C (75hPa) 下用旋转蒸发器除去乙醇。

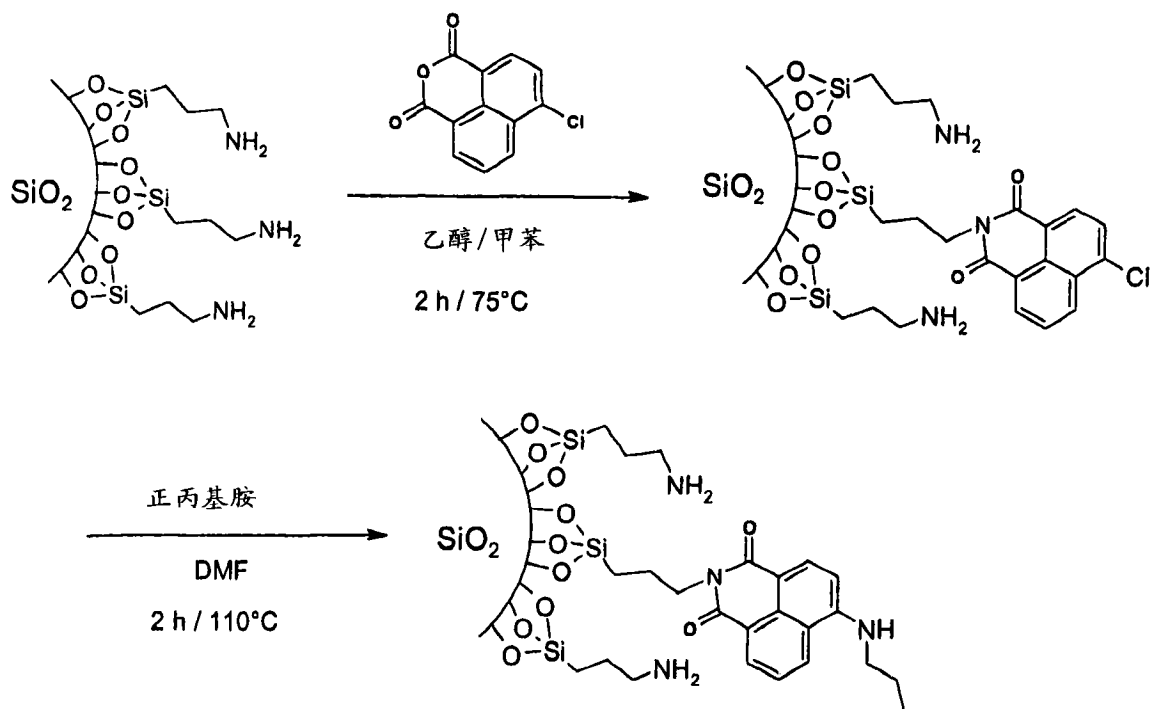
[0678] 在搅拌条件下, 将该溶液在 5 秒内加入由 0.4g 2- 乙基 - 己基 - 亚氨基茈单 - 酸酐溶于 50g 二甲基乙酰胺所组成的混合物。搅拌红色反应混合物并加热至 140°C 7 小时。将悬浮液冷却至室温, 离心 (4500rpm), 把分离出的产物重新分散在 160g 二甲基乙酰胺中, 洗涤并离心, 直到在洗涤液中没有发现离析物 (通过 TLC 控制)。将得到的凝胶洗涤, 重新分散在二甲苯中并离心两次。

[0679] 元素分析 : 实测值 : C : 19.59%, H : 2.87%, N : 3.54% : 相当于 26% 的有机物含量。

[0680] TEM : 平均直径 $d =$ 约 50nm (可见的核)。

[0681] 实施例 29 : 4- 丙基氨基 -1,8- 萘二甲酸酐与 3- 氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0682]



[0683] 将 22.9g 26.2% 3-氨基丙基硅烷改性的纳米颗粒在乙醇中的悬浮液（根据实施例 1 可以得到）在 45°C (80hPa) 下除去乙醇以得到白色凝胶。凝胶重新分散在无水乙醇中。

[0684] 在搅拌条件下,将该悬浮液加入 1g 4-氯-1,8-萘二甲酸酐 (techn., ACROS) 在 50g 干燥甲苯和 50g 干燥乙醇的混合物中的橙色溶液。搅拌橙色混合物并加热至 75°C 的回流温度 2 小时。在真空中 (45°C, 70hPa) 蒸发掉溶剂并将凝胶重新分散在 100g 二甲基甲酰胺 (DMF) 中。之后加入 0.51g 正丙基胺,将悬浮液在 100°C 下搅拌 3 小时并在室温下再搅拌 16 小时。将淡黄色的悬浮液与 200g 四氢呋喃 (THF) 合并,之后与 200g 正己烷合并。沉淀出的着色纳米颗粒通过离心 (4500rpm) 来分离,再分散在 160g 二甲苯中,洗涤并离心,直到在洗涤液中没有发现离析物 (通过 TLC 控制)。

[0685] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min,从 25°C 至 800°C) :重量损失 :32.73%,相当于有机物。

[0686] 元素分析 :实测值 :C :20.15%, H :3.08%, N :4.49%,相当于 27.72% 的有机物含量。

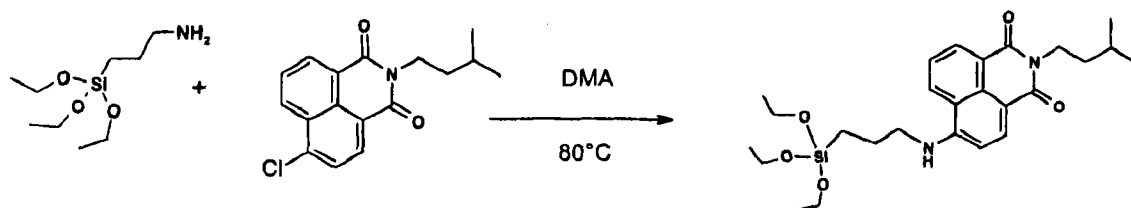
[0687] TEM :平均直径 $d =$ 约 55nm (可见的核)。

[0688] IR 在 1548、1578 和 1661 cm^{-1} 显示出对应于酰亚胺 - 键的谱带。

[0689] 产物在紫外光下显示出固态荧光。

[0690] 实施例 30 :

[0691]

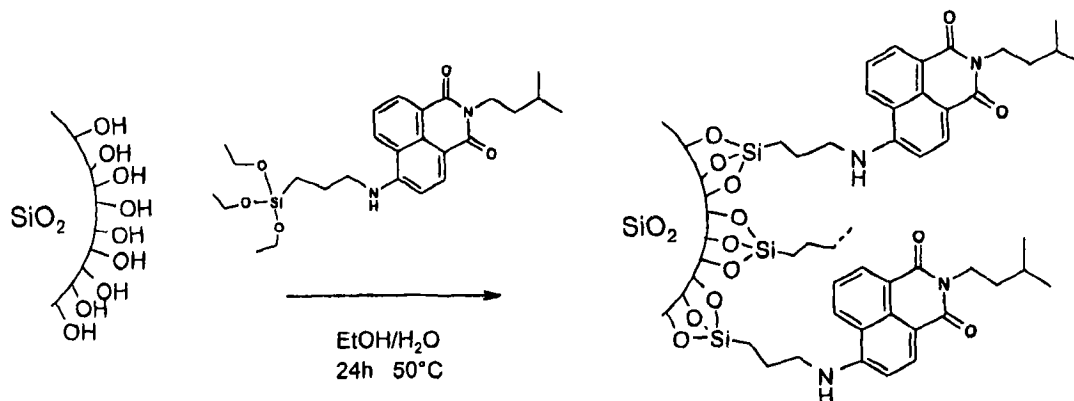


[0692] 在室温下,将 10.0g 商业级 4-氯萘酸酐 (0.04mol, Acros tech. 干燥的) 悬浮在

50ml 甲醇中。滴加入 5.3ml 异戊胺 (0.045mol, Fluka purum 98%) 在 10ml 甲醇中的溶液。将反应混合物加热至 65°C 并搅拌过夜。然后过滤米色悬浮液, 用甲醇洗涤并在 80°C 的真空烘箱中干燥过夜。

[0693] 在 80°C 下, 4.5g (0.015mol) 原料溶于 10ml 二甲基乙酰胺 (Fluka purum)。在 30 分钟内加入 33.2ml 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (0.15mol Fluka purum 97%)。橙色溶液冷却至环境温度并进行另外的处理。

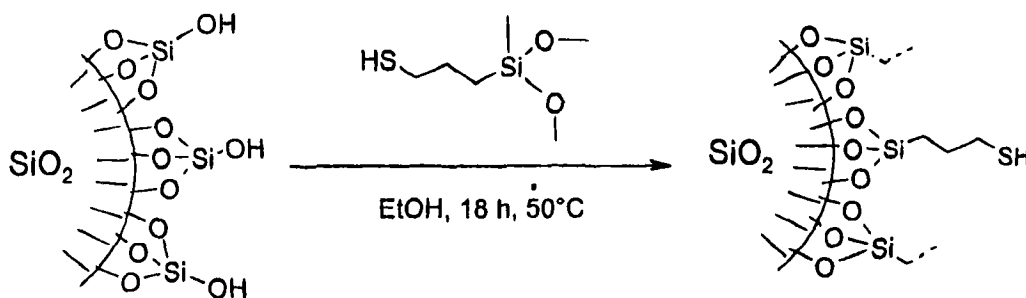
[0694]



[0695] 将 1.5g 如上所述的硅烷化的萘二甲酰亚胺加入 3g 纳米级的二氧化硅颗粒 (Ludox TMA) 在 80% 乙醇中的悬浮液并在强烈搅拌的条件下在 50°C 加热 24 小时。反应完成后冷却至室温, 加入乙酸乙酯以使荧光二氧化硅纳米颗粒沉淀。悬浮液以 2000rpm 的速度离心, 用乙酸乙酯洗涤直到上清液彻底地褪色, 然后在 60°C 的减压 (70hPa) 条件下将残余物在烘箱中干燥 24 小时。将荧光粉末在 PVC 箔片应用中检验, 显示出强荧光、没有迁移和高透明度。通过 TEM 表示的粒度为约 65nm。荧光改性的二氧化硅纳米颗粒的有机物含量通过 TGA 检测具有 8.3% 的重量损失。

[0696] 实施例 31: 3-巯基丙基甲基硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒

[0697]



[0698] 510g Ludox TMA (Helm AG, 34% 纳米二氧化硅在水中的分散体) 与 2490g 乙醇混合。向该均匀混合物中滴加 188g 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷 (ABCR Gelest)。加入之后, 将混合物加热至 50°C 18 小时。然后通过旋转蒸发器中蒸发乙醇和水, 将该混合物的体积减少至大约 1 升。加入总共 4 升正己烷, 用力摇动混合物并在分液漏斗中分离二相以除去未反应的巯基丙基甲基硅烷。在真空条件下的旋转蒸发器中将水 / 乙醇的下层相浓缩至湿糊, 然后重新悬浮在 1.5 升乙醇中。得到 19.4 重量% 固体含量的总共 1508g 溶液。

[0699] 分析:

[0700] 热重量分析 (TGA; 加热速度: 10°C /min, 从 50°C 至 600°C): 重量损失: 14.4%, 相

当于有机物。

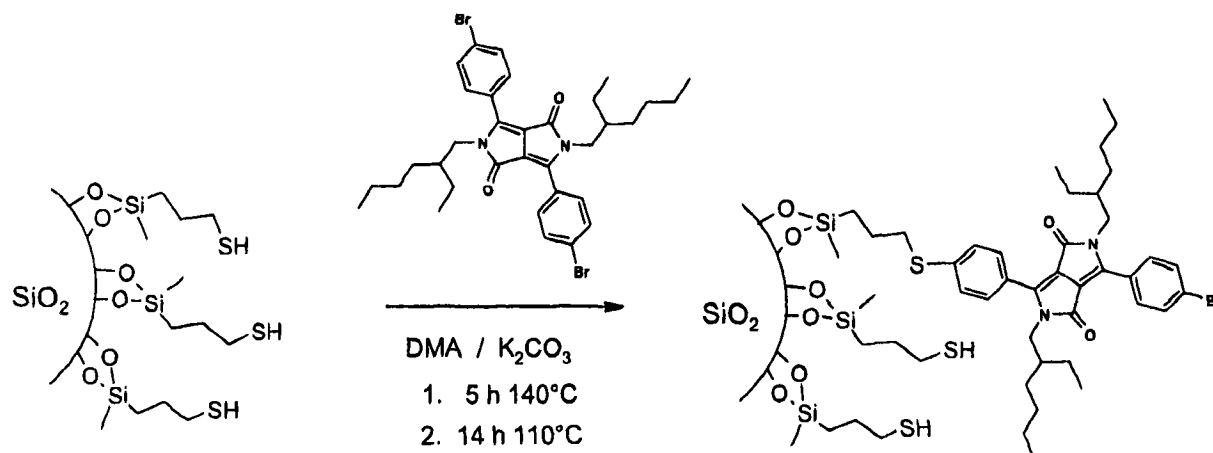
[0701] 元素分析:实测值:S:5.04重量%:相当于14.2重量%的有机物含量,相对良好地符合TGA值。

[0702] 透射电子显微术(TEM):对单个纳米颗粒得到35-40nm的平均直径。

[0703] 动态光散射(DLS):平均直径 $d = 38\text{nm}$ 。

[0704] 实施例32:1,4-二氧-2,5-二-2-乙基己基-3,6-二(4-溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯(DPP)与3-巯基丙基-甲基-硅烷改性的二氧化硅纳米颗粒反应

[0705]



[0706] 35.7g 12.5% 3-巯基丙基-甲基硅烷改性的纳米颗粒(根据实施例31可以得到)的乙醇悬浮液与10g 二甲基乙酰胺混合并在45°C(70hPa)下在旋转蒸发器中蒸发掉乙醇。

[0707] 在室温、搅拌条件下,向该混合物中加入74mg 1,4-二氧-2,5-二-2-乙基己基-3,6-二(4-溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯和67mg 碳酸钾。搅拌橙色悬浮液并加热至140°C 5小时和在110°C再加热11小时。

[0708] 将橙色悬浮液离心(4500rpm)并把得到的凝胶再分散在40g 二甲苯中,洗涤、离心和再分散三次,直到没有在洗涤液中发现原料(通过TLC控制)。

[0709] 分离出橙红色凝胶并在真空中干燥。

[0710] 热重量分析(TGA;加热速度:10°C/min,从25°C至800°C):重量损失:9.45%,相当于有机物。

[0711] 元素分析:C:6.08%,H:1.24%,S:3.38%,N:小于0.3%,Br:小于0.3%,相当于11%的有机物含量。

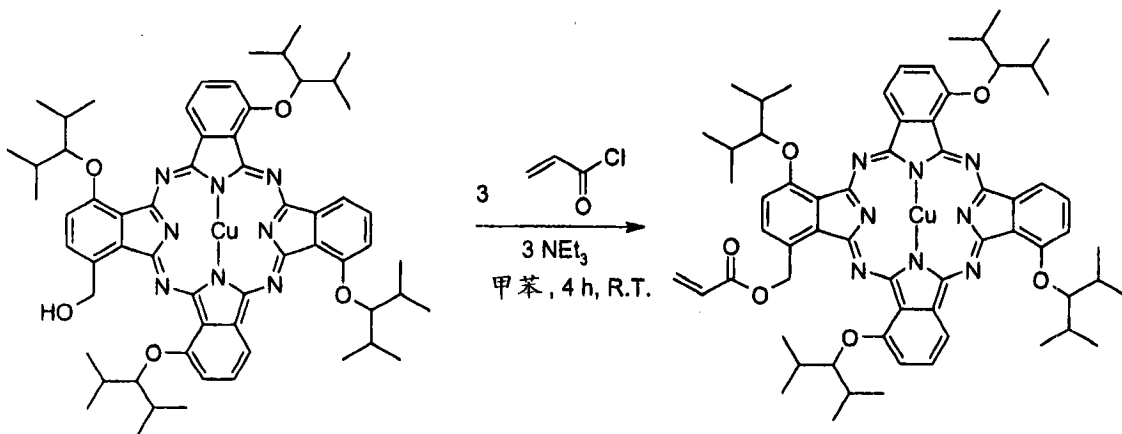
[0712] TEM:平均直径 $d =$ 约45nm(可见的核)。

[0713] 产物在1% PVC箔片中显示出强荧光并且没有迁移。

[0714] 实施例33:Cu-酞菁染料和缩水甘油基醚(1:5摩尔比)改性的二氧化硅纳米颗粒

[0715] a) 具有丙烯酸酯基的Cu-酞菁染料的合成

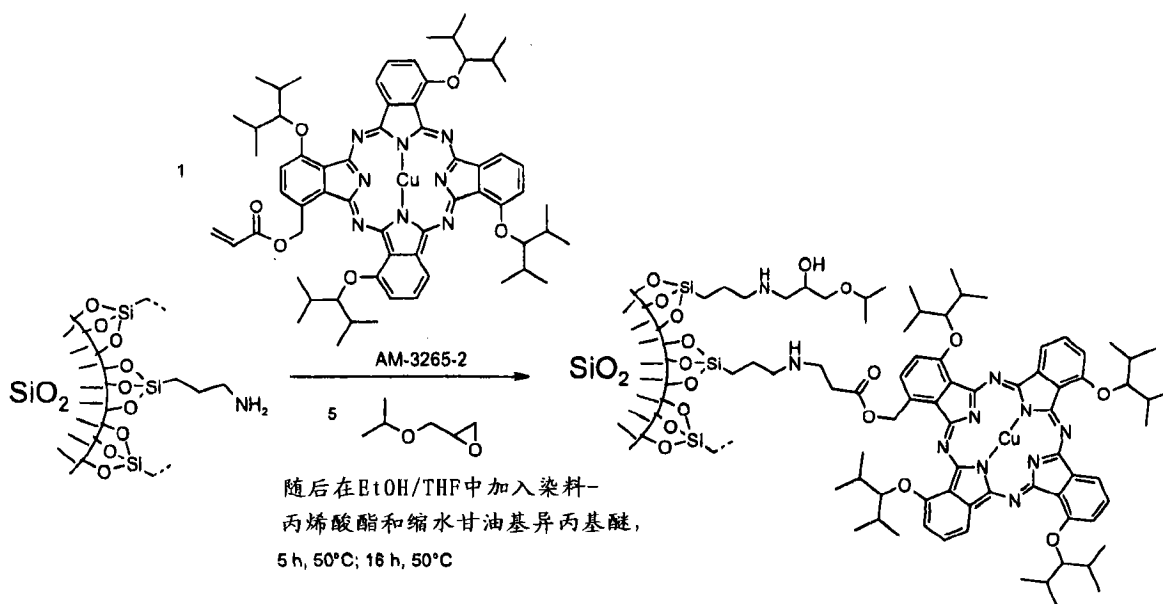
[0716]



[0717] 将 5.31g (5mmol) 在上述反应流程中作为离析物给出的 Cu-酞菁染料 (合成方法描述于 WO 2002/083796, 实施例 1 和 2) 溶解在 125ml 甲苯中。依次加入 1.51g (15mmol) NEt_3 和 1.36g (15mmol) 丙烯酰氯并将混合物在环境温度下搅拌 4 小时。该反应轻微地放热。通过薄层层析法 (己烷/EtOAc 4 : 1) 检验没有原料遗留后, 用 100ml 2% NH_4OH 和 100ml 饱和 NaCl 溶液洗涤反应混合物。有机相经 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 在旋转蒸发器中蒸发掉溶剂并将残余物在 50°C 的真空中干燥过夜。收率: 5.58g (定量)。结构通过来 MS 证实: $m/e = 1115.5 (\text{M}^+)$, 由于顺磁性的 Cu^{2+} , 因此不能使用 $^1\text{H-NMR}$ 。

[0718] b) Cu-酞菁染料和缩水甘油基醚 (1 : 5 摩尔比) 改性的二氧化硅纳米颗粒的合成, 染料含量: 38%, 二氧化硅含量: 36%

[0719]



[0720] 0.864g 根据实施例 1 可以得到的乙醇分散体 (总的胺含量: 1.08mmol; 有机外壳: 26.6%; 在乙醇中的浓度以重量计为 26.2%) 与 206mg (0.18mmol) 根据实施例 33a) 可以得到的 Cu-酞菁染料在 5ml THF 中的溶液混合并在 50°C 搅拌 5 小时。通过薄层层析法 (甲苯/THF 4 : 1) 检验没有原料遗留后, 加入 105mg (0.9mmol) 缩水甘油基异丙基醚并将反应混合物在 50°C 下搅拌 16 小时。在旋转蒸发器中蒸发掉溶剂并将残余物在 50°C 的真空中干燥过夜。得到绿色粉末。收率: 458mg。

[0721] 分析:

[0722] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min, 从 50°C 至 800°C) :重量损失 :64.3%, 相当于全部有机物。染料含量 :38.4%。

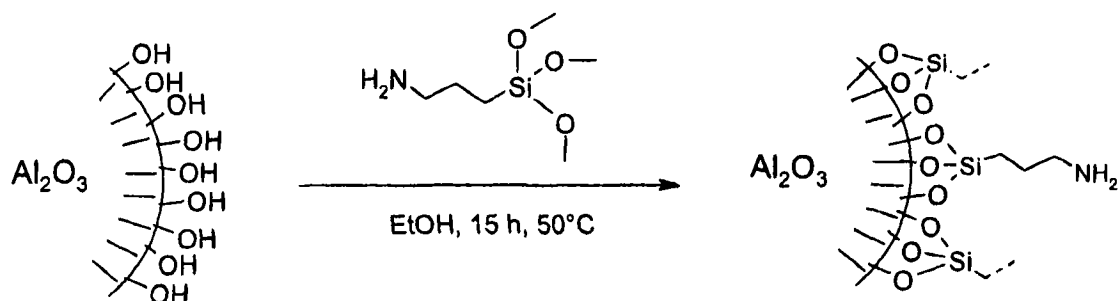
[0723] 重新分散在 BuOAc 中的粉末的动态光散射 (DLS) :平均直径 $d = 68.4\text{nm}$ (单个模态)。

[0724] 纯的和丙烯酸酯改性的染料 (参见在实施例 33a) 中用作离析物的 Cu-酞菁染料和根据实施例 33a) 得到的丙烯酸酯改性的 Cu-酞菁染料) 与纳米颗粒结合的染料 (参见根据实施例 33b) 得到的 Cu-酞菁染料) 的热稳定性的比较, 清楚地显示出纳米颗粒结合的染料有优越的热稳定性。

[0725] 通过将 10g 聚碳酸酯和 100mg 根据实施例 33b) 得到的 Cu-酞菁染料溶解在 40g CH_2Cl_2 中制备厚度 $30\ \mu\text{m}$ 的聚碳酸酯薄膜并测定其 UV-VIS-NIR 光谱。与在实施例 33a) 中用作离析物的 Cu-酞菁染料相比, 最大吸收波长略有减少。

[0726] 实施例 34 :3-氨基丙基硅烷改性的氧化铝纳米颗粒

[0727]



[0728] 150g 氧化铝纳米颗粒 (Nyacol Corp., Nyacol Al20DW, 22% 纳米氧化铝在水中的分散体) 与 250ml 乙醇混合。向该均匀混合物中滴加入 27g 3-氨基丙基三甲氧基硅烷。添加后, 将混合物加热至 50°C 15 小时。然后通过旋转蒸发器中蒸发 EtOH/H₂O 使该混合物的体积减少到大约 1L。得到的固体再分散在乙醇中以得到 11.4 重量% 不透明的分散体。分析:

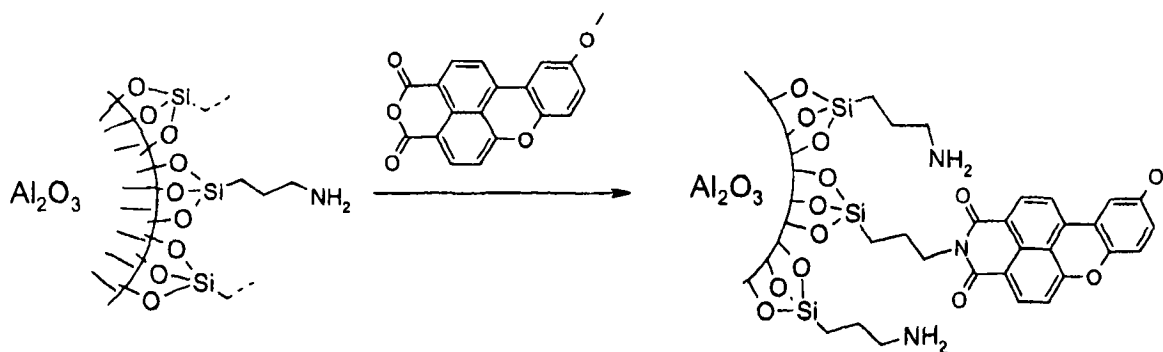
[0729] 热重量分析 (TGA ;加热速度 :10°C /min, 从 50°C 至 800°C) :重量损失 :27.9 重量%, 相当于有机物。

[0730] 元素分析 :实测值 :N :4.16 重量% :相当于 17.3 重量% 的有机物含量。TGA 和元素分析结果之间的差异是由于无机基质外的水和热处理期间冷凝过程在表面上产生的水的损失。

[0731] 动态光散射 (DLS) :平均直径 $d = 164\text{nm}$ 。

[0732] 实施例 35 :6-甲氧基苯并咕吨与 3-氨基丙基硅烷改性的氧化铝纳米颗粒反应

[0733]



[0734] 88.6g 11.4 重量% 3-氨基丙基硅烷改性的氧化铝纳米颗粒在乙醇中的分散体（根据实施例 34 可以得到）与 30g 二甲基甲酰胺（DMF）混合，搅匀并在 45℃（80hPa）下用旋转蒸发器除去乙醇。

[0735] 在磁力搅拌条件下，向该分散体中加入总共 212mg 6-甲氧基苯并咕吨。搅拌橙黄色反应混合物并加热至 110℃ 15 小时。冷却至室温后，将总共 150ml THF 和 150ml 正己烷加入橙色分散体。之后，析出改性的颗粒并通过离心（3000rpm）分离。然后，将颗粒再分散在 100ml THF 中，通过加入 100ml 正己烷来再次沉淀并通过离心来分离。用该方法洗涤 2 次后，不含颗粒的溶剂相是无色的并且用薄层层析法（甲苯 / 乙酸乙酯 = 10 : 1）没有发现游离染料。干燥至恒重后，得到 87.2g 橙黄色细粉。它在 366nm 紫外光辐射下显示出强荧光。

[0736] 分析：

[0737] 热重量分析（TGA；加热速度：10℃ /min，从 50℃ 至 800℃）：重量损失：35.1 重量%，相当于有机物。

[0738] 元素分析：实测值：C：13.55wt. %，H：3.36wt. %，O：13.76wt. % N：4.07wt. %：相当于 34.7 重量%的有机物含量，相对良好地符合 TGA 值。TEM：平均直径 $d = 70\text{nm}$ 。