



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261098 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201180061279. 9

C07C 323/29(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 13

C07C 69/66(2006. 01)

B82B 3/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/426, 169 2010. 12. 22 US

(56) 对比文件

W0 2007/104312 A2, 2007. 09. 20, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 17

W0 2010/085427 A1, 2010. 07. 29, 权利要求

1-20, 说明书第 10 页倒数 1 段、第 11 页第 1-3 段、
第 12 页第 3 段、第 13 页第 5 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/064617 2011. 12. 13

CN 101132989 A, 2008. 02. 27, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/087665 EN 2012. 06. 28

CN 101638222 A, 2010. 02. 03, 全文.

审查员 费良浩

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 G·D·乔利 N·E·舒尔茨

B·N·加德姆

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51) Int. Cl.

C01G 25/02(2006. 01)

C07C 323/25(2006. 01)

权利要求书3页 说明书31页

(54) 发明名称

表面改性的氧化锆纳米粒子

(57) 摘要

本发明公开了表面改性的氧化锆纳米粒子, 其包括氧化锆纳米粒子和附接到所述氧化锆纳米粒子的表面改性用配体。所述配体包含异羟肟酸官能团以及反应性基团或低聚基团。反应性基团包括链转移基团或光引发剂基团。低聚基团包括聚(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酰胺基团。可以制备在有机基体中包括所述表面改性的氧化锆纳米粒子的制品。

1. 表面改性的纳米粒子,其包括:
氧化锆纳米粒子;以及
以及附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种配体,所述配体包含:
异羟肟酸官能团;以及
包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团;
并且还包含至少一种含有异羟肟酸官能团的额外配体。
2. 根据权利要求 1 所述的表面改性的纳米粒子,其中所述链转移基团包括硫醇基。
3. 根据权利要求 1 所述的表面改性的纳米粒子,其中所述配体包含如下结构:
 $R^1N(OH)(CO)-A-X$
其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基;
(CO) 是羰基 $C=O$;
A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团;并且
X 是 $-SH$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$,
其中 B 是亚烷基或亚芳基;
Ar 是芳基或取代的芳基;并且
每个 R^2 均为烷基。
4. 根据权利要求 1 所述的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体包含如下结构:
 $R^1N(OH)(CO)-R^3$
其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基;
(CO) 是羰基 $C=O$;并且
 R^3 为烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基。
5. 根据权利要求 1 所述的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占所述总配体的最高至 95 摩尔%。
6. 表面改性的纳米粒子,其包括:
氧化锆纳米粒子;以及
附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的
至少一种低聚配体,所述低聚配体包含:
异羟肟酸官能团;和
低聚基团,其中所述低聚基团通过
可自由基聚合的单体的聚合而形成。
7. 根据权利要求 6 所述的表面改性的纳米粒子,其中所述可自由基聚合的单体包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃或其组合。
8. 根据权利要求 6 所述的表面改性的纳米粒子,其中所述低聚配体包含如下结构:
 $R^1N(OH)(CO)-A-Z$
其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基;
(CO) 是羰基 $C=O$;

A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团 ; 并且

Z 是 -T-W

其中 -T- 包括 -S- 或 -(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-, 其中

B 是亚烷基或亚芳基 ;

Ar 是芳基或取代的芳基 ; 并且

W 包括聚 (甲基) 丙烯酸酯或聚 (甲基) 丙烯酰胺基团。

9. 根据权利要求 6 所述的表面改性的纳米粒子, 其还包含至少一种含有异羟肟酸官能团的额外配体。

10. 根据权利要求 9 所述的表面改性的纳米粒子, 其中所述至少一种额外配体包含如下结构 :

$R^1N(OH)(CO)-R^3$

其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基 ;

(CO) 是羰基 $C=O$; 并且

R^3 为烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基。

11. 一种制品, 其包含 :

纳米粒子改性的有机基体, 所述纳米粒子改性的有机基体

包含可固化的反应混合物的反应产物, 所述可固化的反应混合物包含 :

至少一种可自由基聚合的单体 ; 和

表面改性的氧化锆纳米粒子, 其中所述表面改性的

氧化锆纳米粒子包括 :

氧化锆纳米粒子 ; 以及

附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种配体,

所述配体包含 :

异羟肟酸官能团 ; 以及

包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团。

12. 根据权利要求 11 所述的制品, 其中所述可固化的反应混合物还包含引发剂。

13. 根据权利要求 11 所述的制品, 其中所述可自由基聚合的单体包括选自 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酰胺、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α - 烯烃或其组合的至少一种单体。

14. 根据权利要求 11 所述的制品, 其中所述制品包括粘合剂、薄膜、硬质涂膜或牙科用组合物。

15. 根据权利要求 11 所述的制品, 其中所述制品为光学透明的。

16. 一种配体, 其包含 :

异羟肟酸官能团 ; 和

包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团,

其中所述配体包含以下结构 :

$R^1N(OH)(CO)-A-X$

其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基 ;

(CO) 是羰基 $C=O$;

A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的双官能连接基团 ; 并且

X 是 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$

其中 B 是亚烷基或亚芳基 ;

Ar 是芳基或取代的芳基 ; 并且

每个 R^2 均为烷基。

17. 根据权利要求 16 所述的配体, 其中所述链转移基团包括硫醇基。

18. 根据权利要求 16 所述的配体, 其中

R^1 是 H ;

X 是 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$

其中 B 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基 ;

Ar 是亚苯基 ;

每个 R^2 均为具有 1-5 个碳原子的烷基 ; 并且

A 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基。

19. 根据权利要求 18 所述的配体, 其中

B 是乙烯基 ;

每个 R^2 为甲基 ; 并且

A 为丙烯基。

表面改性的氧化锆纳米粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及表面改性的氧化锆纳米粒子、用于制备表面改性的氧化锆粒子的配体以及制备和使用表面改性的氧化锆纳米粒子的方法。

背景技术

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

[0003] 对氧化锆纳米粒子的表面改性可以用来防止或减少粒子团聚并且用来增强纳米粒子在有机基体内部的相容性。因此,已经用多种表面改性剂(羧酸和 / 或硅烷)处理氧化锆纳米粒子。这些传统的表面改性剂具有其点。例如,含有丙烯酸衍生的残基的有机基体将以丙烯酸衍生的基团置换氧化锆结合的羧酸基团。硅烷官能化的氧化锆纳米粒子在热力学上是不利的并在实验方面难以制备。

发明内容

[0004] 本文公开了表面改性的氧化锆纳米粒子、包含表面改性的氧化锆纳米粒子的制品以及用于对氧化锆纳米粒子进行表面改性的配体。在一些实施例中,表面改性的纳米粒子包括氧化锆纳米粒子以及附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种配体。所述配体包含异羟肟酸官能团,以及包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团。在一些实施例中,所述链转移基团包括硫醇基。在一些实施例中,所述配体具有以下结构: $R^1N(OH)(CO)-A-X$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基,(CO) 是羰基 $C=O$, A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团,并且 X 是 $-SH$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$,其中 B 是亚烷基或亚芳基,Ar 是芳基或取代的芳基,并且每个 R^2 均为烷基。

[0005] 在一些实施例中,所述表面改性的氧化锆纳米粒子包含低聚表面改性基团。所述表面改性的氧化锆纳米粒子包括氧化锆纳米粒子以及附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种低聚配体。所述低聚配体包含异羟肟酸官能团以及低聚基团,其中所述低聚基团通过可自由基聚合的单体的聚合而形成。所述可自由基聚合的单体包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃,或其组合。在一些实施例中,低聚配体包含以下结构: $R^1N(OH)(CO)-A-Z$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基,(CO) 是羰基 $C=O$, A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团,并且 Z 是 $-T-W$,其中 $-T-$ 包括 $-S-$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-$,其中 B 是亚烷基或亚芳基,并且 Ar 是芳基或取代的芳基;并且 W 包括聚(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酰胺基团。

[0006] 本文公开了包含纳米粒子改性的有机基体的制品。所述纳米粒子改性的有机基体包含可固化的反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含至少一种可自由基聚合的单体和表面改性的氧化锆纳米粒子。所述表面改性的氧化锆纳米粒子包括氧化锆纳米粒子以及附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种配体。所述配体包含异羟肟酸官能团,以及包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团。在一些实施例中,可固化的反应混合物还包含引发剂。可自由基聚合的单体包括选自(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃或其组合的至少一种单体。所述制品可以是粘合剂、薄膜、硬质涂膜或牙科用组合物。在一些实施例中,所述制品是光学透明的。

[0007] 本发明还公开了能够与氧化锆纳米粒子形成络合物的配体。所述配体包含异羟肟酸官能团和反应性基团。所述反应性基团包括链转移基团或光引发剂基团。在一些实施例中,所述链转移基团是硫醇基。在一些实施例中,所述配体具有以下结构: $R^1N(OH)(CO)-A-X$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基,(CO)是羰基 $C=O$,A是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的双官能连接基团,并且X是 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2$,其中B是亚烷基或亚芳基,Ar是芳基或取代的芳基,并且每个 R^2 均为烷基。

具体实施方式

[0008] 由于氧化锆纳米粒子除其他性质之外还具有高折射率和x射线不透明度,故其可用于多种多样的应用。将氧化锆纳米粒子掺入有机基体来赋予基体这些特征是非常可取的。为了避免纳米粒子团聚,已使用多种表面改性技术来将配体附接到氧化锆纳米粒子的表面并由此抑制团聚。这些表面改性技术中的很多种使用羧酸官能化配体或烷氧基硅烷官能化配体。使用烷氧基硅烷官能化配体可能是不利的,因为制备烷氧基硅烷表面改性的氧化锆纳米粒子需要相对长的反应时间和高温加工。使用羧酸官能化配体可能是不利的,因为在包含羧酸基团的基体存在的情况下配体可能与基体的羧酸基团交换。这种配体交换可能导致多个基体结合的羧酸基团附接到所述氧化锆纳米粒子。通过这种方式,氧化锆纳米粒子可能起到基体交联剂的作用,从而使得这种聚合物基体难于加工并通过使其刚度增加而不利影响基体的性质。

[0009] 近来已发现,异羟肟酸是用于氧化锆纳米粒子的极佳配体。PCT 专利公布 WO 2010/085427 (Schultz 等人) 描述了这些配体、使用这些配体制成的表面改性的氧化锆纳米粒子以及掺入这些表面改性粒子的基体。

[0010] 对用于氧化锆纳米粒子的表面改性配体的需求持续存在,其中所述表面改性配体给予表面改性的氧化锆纳米粒子改善的材料性质,尤其是当所述氧化锆纳米粒子在有机基体中分散时,这些改善的材料性质中有诸如分散性、光学性质、硬度、耐久性、耐候性等特性。希望这些配体牢固且不可逆地附接到氧化锆纳米粒子并且还多种有机基体相容。

[0011] 在本发明中,公开了用于氧化锆纳米粒子的表面改性配体,其包含异羟肟酸络合基团并且还包含链转移基团或光引发剂基团。与氧化锆纳米粒子络合时,这些配体提供与可自由基聚合的单体反应的位点。这允许使用聚合物官能化表面改性配体制备氧化锆纳米粒子。由于这些聚合物配体具有与周围聚合物基体相同或类似的组成,故它们具有增强的相容性。另外,氧化锆纳米粒子可以通过这些自由基共反应性配体而选择性被掺入基体自

身中。

[0012] 除非另外指明, 否则本说明书和权利要求中使用的表示特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应该理解为在所有情况下均是由术语“约”来修饰的。因此, 除非有相反的说明, 否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值, 根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性, 这些近似值可以变化。用端点表示的数值范围的使用包括该范围内的所有数字 (例如, 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5) 以及该范围内的任何范围。

[0013] 如本文所用, 术语“结晶度指数”指通过 X 射线衍射分析确定的结晶比率。

[0014] 如本文所用, 术语“高折射率”指具有折射率高于约 1.47 的实际组分材料。

[0015] 如本文所用, 术语“异羟肟酸官能团”指至少一个异羟肟酸基团并且可以指质子化的异羟肟酸或去质子化的酸 (异羟肟酸的共轭碱)。

[0016] 如本文所用, 术语“(甲基)丙烯酸”和“(甲基)丙烯酸酯”指甲基丙烯酸或丙烯酸的衍生物。类似地, (甲基)丙烯酰胺是指甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺的衍生物。

[0017] 如本文所用, 术语“氧化锆 (zirconia)”指氧化锆 (zirconium oxide) 的多种化学计量, 最常见地是 ZrO_2 , 并且它还可以称为氧化锆或二氧化锆。氧化锆可以含有最高至 30 重量% 的其他化学部分例如 Y_2O_3 和有机材料。

[0018] 如本文所用, 术语“粘合剂”指可用于将两个粘合体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的例子为压敏粘合剂。

[0019] 本领域中的普通技术人员熟知, 压敏粘合剂组合物具有包括以下特性在内的特性: (1) 有力且持久的粘着力; (2) 用不超过指压的压力即可粘附; (3) 具有足够固定在粘合体上的能力; 以及 (4) 足够的内聚强度, 以便干净地从粘合体上可移去。已经发现适于用作压敏粘合剂的材料为这样的聚合物, 其经过设计和配制以表现必需的粘弹性, 导致粘着性、剥离粘合力 and 剪切保持力之间所需的平衡。得到适当的性质平衡不是一个简单的过程。

[0020] 术语“可自由基聚合的”和“烯键式不饱和的”可交换地使用, 并指包含能够通过自由基聚合机制聚合的碳-碳双键的反应性基团。

[0021] 除非另外指明, 否则“光学透明”指制品、膜或粘合剂在可见光谱 (约 400nm 至约 700nm) 的至少一部分上具有高透光率。术语“透明薄膜”指具有一定的厚度并当设置在基底上时能透过该透明薄膜的厚度看到图像 (设置在基底上或基底附近) 的薄膜。在许多实施例中, 透明薄膜允许在不明显损失图像清晰度的情况下透过膜的厚度看到图像。在一些实施例中, 透明薄膜表面具有哑光处理或上光处理。

[0022] 除非另外指明, 否则“光学透明的”指在可见光光谱 (约 400nm 至约 700nm) 的至少一部分范围内具有高透光率并呈现出低雾度的粘合剂或制品。

[0023] 如本文所用, 术语“聚合物”指为均聚物或共聚物的聚合物材料。如本文所用, 术语“均聚物”指为一种单体的反应产物的聚合物材料。如本文所用, 术语“共聚物”指为至少两种不同单体的反应产物的聚合物材料。如本文所用, 术语“低聚物”指具有至少两个重复单元、分子量通常低于聚合物的大分子。

[0024] 术语“烷基”指烷基基的一价基团, 所述烷基为饱和烃。烷基可以是直链的、带支链的、环状的或其组合, 并且通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中, 烷基含有 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个或 1 至 4 个碳原子。烷基的例子包括 (但不

限于)：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0025] 术语“芳基”指碳环和芳族的一价基团。芳基可以具有一至五个与芳环相连或稠合的环。其他环结构可以是芳香性的、非芳香性的、或其组合。芳基的例子包括(但不限于)：苯基、联苯基、三联苯基、蒽基(anthryl)、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基(anthracenyl)、芘基、茈基和茇基。

[0026] 术语“亚烷基”指烷烃基的二价基团。亚烷基可以是直链的、带支链的、环状的或其组合。亚烷基经常具有1至20个碳原子。在一些实施例中,亚烷基包含1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。亚烷基的基团中心可以在同一碳原子(即烷叉基)上或不同碳原子上。

[0027] 术语“杂亚烷基”指包含至少两个通过硫基、氧基或-NR-连接的亚烷基的二价基团,其中R为烷基。杂亚烷基可以是直链的、带支链的、环状的、由烷基取代或其组合。某些杂亚烷基为聚氧化烯,其中杂原子为氧,例如-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH₂-。

[0028] 术语“亚芳基”指碳环和芳族的二价基团。这种基团具有一至五个相连、稠合或其组合的环。其他环可以是芳族的、非芳族的或其组合。在一些实施例中,亚芳基具有最高至5个环、最高至4个环、最高至3个环、最高至2个环或一个芳环。例如,亚芳基可以是亚苯基。

[0029] 术语“杂亚芳基”指碳环和芳族的二价基团并且包含杂原子例如硫、氧、氮或卤素,卤素例如氟、氯、溴或碘。

[0030] 术语“亚芳烷基”指式-R^a-Ar^a-的二价基团,其中R^a为亚烷基,Ar^a为亚芳基(即亚烷基与亚芳基键合)。

[0031] 在本公开内容中描述了表面改性的氧化锆纳米粒子。这种表面改性通过使用配体实现,其中所述配体具有可以与氧化锆纳米粒子表面络合的异羟肟酸基团并且还具有反应性基团,所述反应性基团可以与可自由基聚合的单体反应以形成具有聚合物表面改性基团的氧化锆纳米粒子。因为这些氧化锆纳米粒子具有聚合物表面改性基团,所以它们与聚合物基体高度相容。

[0032] 提供了包括氧化锆纳米粒子的表面改性的纳米粒子。氧化锆纳米粒子可以从包括多个单晶氧化锆粒子的氧化锆溶胶获得。在一些实施例中,这些粒子具有小于20纳米(nm)的平均初级粒度。这些溶胶可以是基本上非缔合的并且可以是高度结晶的,表现出具有约0.65或更高的结晶度指数。在没有晶相稳定剂的情况下,晶相的约70%或更多可存在于复合的立方和四方晶格结构中。示例性的氧化锆溶胶可以通过水热法获得。氧化锆溶胶和制备氧化锆溶胶的方法在(例如)美国专利No. 6,376,590(Kolb等人)、No. 7,241,437和No. 7,429,422(二者均授予Davidson等人)中有所描述。这些实施例的溶胶中的氧化锆纳米粒子可以基于氧化锆粒子中的无机氧化物的重量计,以约0.1重量%至8重量%的量含有钇。可以将粒子分散于水性介质中,所述水性介质包括羧酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸或其组合。

[0033] 含有氧化锆的溶胶通常是澄清的。由于溶胶中的初级氧化锆粒子具有小尺寸和非缔合形式,含氧化锆的溶胶往往具有高透光率。在制备透明或半透明的复合材料时,溶胶的高透光率是可取的。如本文所用,“透光率”指透过样品(如,含氧化锆的溶胶)的光量除以

入射到样品上的总光量。可以用下述公式计算透光百分率

$$[0034] \quad 100(I/I_0)$$

[0035] 其中 I 是透过样品的光强度, I_0 是入射到样品上的光强度。可以使用设定在 600nm 波长的紫外 / 可见光分光光度计 (光路长度 1cm) 测定透光率。透光率是由溶胶中的氧化锆量决定的。对于具有约 1 重量 % 氧化锆的含氧化锆溶胶, 透光率通常为至少 70 %、至少 80 % 或至少 90 %。对于具有约 10 重量 % 氧化锆的含氧化锆溶胶, 透光率通常为至少 20 %、至少 50 % 或至少 70 %。

[0036] 初级粒子之间的缔合程度可以由流体动力学粒度决定。流体动力学粒度可以用光子相关光谱法测量并且在 2008 年 12 月 12 日提交的 PCT 专利申请 US 2008/087, 385 (Ko1b 等人) 中更详细地描述。术语“流体动力学粒度”和“体积平均粒度”在本文中可互换使用。如果氧化锆粒子是缔合的, 那么流体动力学粒度提供了一种氧化锆溶胶中的初级粒子聚集体和 / 或团聚体的尺寸量度。如果氧化锆粒子是非缔合的, 那么流体动力学粒度提供了一种初级粒子的尺寸量度。

[0037] 氧化锆溶胶中的初级粒子之间的缔合度的定量尺度是分散指数。如本文所用, “分散指数” 定义为流体动力学粒度除以初级粒度。可以利用 x 射线衍射技术测定初级粒度 (例如, 加权平均微晶大小), 利用光子相关光谱法测定流体动力学粒度 (例如, 体积平均粒度)。随着溶胶中初级粒子之间缔合的减少, 分散指数值趋近 1, 但可以略高或略低。含氧化锆的纳米粒子通常具有约 1 至 5、约 1 至 4、约 1 至 3、约 1 至 2.5 或约 1 至 2 的分散指数。

[0038] 光子相关光谱法可以用来进一步表征溶胶中的氧化锆粒子。例如, 粒子散射光的强度与粒径的六次方成比例。因此, 与较小的粒子相比, 光强度分布往往对较大的粒子更敏感。可得自光子相关光谱法的一类基于强度的尺寸是 Z 均尺寸。它是利用累积量分析从散射光强度的波动计算的。这种分析也提供了称为多分散指数的值, 该值是粒度分布宽度的量度。 Z 均尺寸和多分散指数的计算在 ISO 标准文件 13321 :1996 E 中规定。

[0039] 氧化锆粒子往往具有不大于 70 纳米、不大于 60nm、不大于 50nm、不大于 40nm、不大于 35nm 或不大于 30nm 的 Z 均粒径。多分散指数通常小于 0.5、小于 0.4、小于 0.3、小于 0.2 或小于 0.1。接近 0.5 的多分散指数通常指示宽的粒度分布而接近 0.1 的多分散指数通常指示窄的粒度分布。

[0040] 除了 Z 均尺寸和多分散指数以外, 可以在利用光子相关光谱法进行分析期间得到完整的光强度分布。这可以进一步与粒子的折射率和悬浮介质的折射率组合以计算球形粒子的体积分布。由体积分布可得到对应于给定尺寸范围的粒子的粒子总体积百分比。体积平均尺寸是对应于平均体积分布的粒子尺寸。由于粒子的体积与直径的三次方成比例, 与基于强度的粒度相比, 该分布对较大粒子的敏感较小。也就是说, 体积平均尺寸通常是比 Z 均尺寸小的值。氧化锆溶胶往往具有不大于 50nm、不大于 40nm、不大于 30nm、不大于 25nm、不大于 20nm 或不大于 15nm 的体积平均粒度。体积平均尺寸用于计算分散指数。

[0041] 含氧化锆的纳米粒子可以任选地包含钇。存在的任何钇通常为氧化钇的形式。含氧化锆的纳米粒子中存在钇通常有利于形成立方 / 四方晶相而非单斜晶相。立方和四方晶相往往是优选的, 因为与单斜晶相相比, 它们往往具有较高的折射率及 x 射线不透明度。这些相另外往往更对称, 在一些应用中, 当使含氧化锆的纳米粒子悬浮或分散于有机基质时, 这可以是一种优点, 因为它们对有机基质的粘度影响最小。另外, 立方和四方晶相的填充百

分比可以更高。

[0042] 含氧化锆的纳米粒子中的钇与锆的摩尔比（即，钇摩尔数 ÷ 锆摩尔数）通常为最高至 0.25、最高至 0.22、最高至 0.20、最高至 0.16、最高至 0.12、最高至 0.08。例如，钇与锆的摩尔比在 0 至 0.25、0 至 0.22、0.01 至 0.22、0.02 至 0.22、0.04 至 0.22、0.04 至 0.20、0.04 至 0.16 或 0.04 至 0.12 的范围内。

[0043] 以作为氧化物的不同方式来表示，基于无机氧化物（即， Y_2O_3 加上 ZrO_2 ）的摩尔数计，含氧化锆的纳米粒子经常含有最高至 11 摩尔百分比（摩尔%）的 Y_2O_3 。例如，基于无机氧化物的摩尔数计，含氧化锆的纳米粒子可以含有最高至 10 摩尔%、最高至 8 摩尔%、最高至 6 摩尔%或最高至 4 摩尔%的 Y_2O_3 。基于无机氧化物的摩尔数计，某些含氧化锆的纳米粒子含有 0 至 11 摩尔%、0 至 10 摩尔%、1 至 10 摩尔%、1 至 8 摩尔%或 2 至 8 摩尔%的 Y_2O_3 。

[0044] 以又一种方式来表示，基于无机氧化物（即， Y_2O_3 加上 ZrO_2 ）的重量计，含氧化锆的纳米粒子通常含有最高至 20 重量百分比（重量%）的 Y_2O_3 。例如，基于无机氧化物的重量计，含氧化锆的纳米粒子可以含有最高至 18 重量%、最高至 16 重量%、最高至 12 重量%、或最高至 10 重量%、或最高至 6 重量%的 Y_2O_3 。基于无机氧化物的重量计，某些含氧化锆的纳米粒子含有 0 至 20 重量%、0 至 18 重量%、2 至 18 重量%、2 至 16 重量%或 2 至 10 重量%的 Y_2O_3 。

[0045] 除了无机氧化物之外，含氧化锆的纳米粒子往往还包含至少一些有机材料。所述有机材料可以附着于氧化锆粒子的表面，并且往往来源于包含在原料当中的羧酸盐物质（阴离子、酸或这两者），或者作为水解和缩合反应的副产物形成。也就是说，有机材料往往吸着于含氧化锆的纳米粒子表面。以粒子的重量计，氧化锆粒子通常含有最高至 15 重量%、最高至 12 重量%、最高至 10 重量%、最高至 8 重量%或最高至 6 重量%的无机材料。

[0046] 按纳米粒子中的每克锆计，含氧化锆的纳米粒子经常包含小于 3 毫克的碱金属（如钠、钾或锂）。例如，碱金属的量可以为每克锆少于 2 毫克、每克锆少于 1 毫克、每克锆少于 0.6 毫克、每克锆少于 0.5 毫克、每克锆少于 0.3 毫克、每克锆少于 0.2 毫克或每克锆少于 0.1 毫克。

[0047] 同样，以纳米粒子中的每克锆计，含氧化锆的纳米粒子经常含有少于 3mg 的碱土金属（如钙、镁、钡或锶）。例如，碱土金属的量可以为每克锆少于 2 毫克、每克锆少于 1 毫克、每克锆少于 0.6 毫克、每克锆少于 0.5 毫克、每克锆少于 0.3 毫克、每克锆少于 0.2 毫克或每克锆少于 0.1 毫克。

[0048] 含氧化锆的纳米粒子可以是基本上结晶的。与非晶态氧化锆相比，结晶氧化锆往往具有较高的折射率和较高的 x 射线散射能力。对于小粒子而言，由于用 x 射线衍射难以单独对立方和四方晶体结构进行定量（即，立方氧化锆的 (111) 峰往往与四方氧化锆的 (101) 峰重叠）。如果存在钇，x 射线衍射扫描图的总峰面积的至少 70% 归属于立方结构、四方结构或其组合，余者为单斜结构。例如，一些 x 射线衍射扫描图总峰面积的至少 75%、至少 80% 或至少 85% 可归属于立方晶体结构、四方晶体结构或其组合。立方和四方晶体结构往往促进低长宽比的初级粒子的形成，所述初级粒子当在电子显微镜下观察时具有立方样的形状。

[0049] 氧化锆粒子通常具有不大于 50nm、不大于 40nm、不大于 30nm、不大于 25nm、不 20

大于 15nm 或不大于 10nm 的平均初级粒度。可以通过 x 射线衍射测定初级粒度（其指氧化锆粒子的非缔合粒度）。

[0050] 纳米粒子（如氧化锆纳米粒子）通常会团聚并且可能难以在介质（如水性介质或有机介质）中实现其良好的分散。具体地讲，由于纳米粒子缔合成团聚体的趋势，可能难以在聚合物基体内得到分散的纳米粒子。因此，可能有利的是对纳米粒子的表面进行改性从而防止或抑制团聚。表面改性涉及使纳米粒子与表面改性剂反应或与附连至氧化锆纳米粒子表面和修饰纳米粒子表面特性的表面改性剂的组合反应。

[0051] 本发明的表面改性的纳米粒子包括氧化锆纳米粒子以及附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种配体。所述配体具有异羟肟酸官能团，以及包括链转移基团（诸如硫醇基）或光引发剂基团的反应性基团。将在以下更详细地描述配体。

[0052] 表面改性配体可以由通式 1 表示：

[0053] $R^1N(OH)(CO)-A-X$

[0054] 式 1

[0055] 在式 1 中： R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基；(CO)是羰基 $C=O$ ；A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的双官能连接基团；并且 X 是 $-SH$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$ ，其中 B 是亚烷基或亚芳基；Ar 是芳基或取代的芳基；并且每个 R^2 均为烷基。

[0056] 在一些实施例中，所述配体是链转移基团。一个特别合适的例子是硫醇官能化配体，其中 X 是 $-SH$ 。在这些实施例的一些中， R^1 是氢原子。在一些实施例中，式 1 的 A 基团是具有 1-10 个碳原子的亚烷基或具如下结构的支链杂亚烷基： $-CR^4R^5-(CH_2CH_2)_n-$ ，其中 R^4 是 H， R^5 是 $-(NH(CO)-CH_3)$ 并且 n 是 1 或更大的整数。在一个特别理想的实施例中，A 基团是丙烯基。在另一个特别理想的实施例中，A 基团是具有如下结构的杂亚烷基： $-CR^4R^5-(CH_2CH_2)_n-$ ，其中 R^4 是氢原子， R^5 是基团 $-(NH(CO)-CH_3)$ ；并且 n 为 1。

[0057] 在一些实施例中，配体为光引发剂官能化配体，其中 X 是 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$ ，其中 B 是具有 1-10 个碳原子的亚烷基；Ar 是亚苯基；每个 R^2 均为具有 1-5 个碳原子的烷基；并且 A 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基。在这些实施例的一些中， R^1 是氢原子。在一个特别理想的实施例中，B 基团是乙烯基，每个 R^2 均为甲基；并且 A 为丙烯基。

[0058] 配体的异羟肟酸基团能够与氧化锆纳米粒子表面络合。异羟肟酸是经充分研究的一类化合物。已知它们在原生金属氧化物上形成自组装单层，如以下文献中所述：J. P. Folkers, et al., "Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Hydroxamic Acids on Native Oxides of Metals," *Langmuir*, 11, 813 (1998) (J. P. Folkers 等人, "长链异羟肟酸在原生金属氧化物上的自组装单层", 《朗缪尔》, 第 11 卷第 813 页 (1998 年))。异羟肟酸已经用于药物化学应用。异羟肟酸的生物活性在于它们强烈的金属结合能力。例如，异羟肟酸已经用于治疗血流中铁浓度过高的患者。此外，异羟肟酸可以抑制包括蛋白酶、脲酶、加氧酶、水解酶和过氧化物酶在内的许多酶并且可以为植物提供抗细菌、抗真菌和杀虫保护。

[0059] 异羟肟酸可以从多个化学品供应商处商购获得，例如美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)。综合而言，异羟肟酸可以通过羟胺与基于羰基的亲电子试剂（诸如酰氯）之间的反应获得。羟胺和羧酸之间的偶联反应可以使

用可用于酰胺合成的偶联剂和 / 或活化剂直接进行。这些试剂包括 (例如) 碳二亚胺。醛可以与磺酰胺类 (如 N- 羟基苯磺酰胺) 在碱存在的情况下反应以形成异羟肟酸。或者, 异羟肟酸可以从酯和羟胺试剂生成。内酯可以制备用于直接生成羟基官能化异羟肟酸的良好原料。这个合成路线 (例如) 由 G. Lardelli 等人在 *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 第 86 卷第 481-503 页 (1967 年) 中描述。一种可用的异羟肟酸可以 (例如) 在美国专利 No. 6, 680, 338 (Montana 等人) 中找到。

[0060] 反应性基团 X 包括链转移基团或光引发剂基团。这些反应性基团中的每一种提供与可自由基聚合的单体反应的位点, 并因此提供了聚合物链可以在其中增长的位点。链转移基团的例子是硫醇基, 因为硫醇基已知起到链转移剂的作用。在链转移过程中, 在增长的聚合物链上的自由基与 -SH 基团反应。氢原子对正在增长的聚合物链封端, 从而终止聚合物链的增长并产生基于硫的自由基。这种基于硫的自由基随后可以与可自由基聚合的单体反应以开始增长新的聚合物链。因此, 在正进行聚合的可自由基聚合的单体的混合物中存在时, 硫醇反应性基团将导致链转移并且聚合物链将从所形成的基于的硫的自由基位点处增长。

[0061] 类似地, 一旦引发, 则光引发剂基团将生成自由基。在可自由基聚合的单体存在的情况下, 所述自由基将从引发位点处增长聚合物链。

[0062] 用于对氧化锆纳米粒子进行表面改性的表面改性配体的量可以根据多种因素变化, 所述因素诸如表面改性的氧化锆纳米粒子的期望用途、所使用的具体配体的性质, 等等。该量应当足以防止氧化锆纳米粒子团聚。在一些实施例中, 加入的表面改性配体的总量在 0.5-1.9 毫摩尔配体 / 克干燥氧化锆纳米粒子的范围内。在一些实施例中, 加入的表面改性配体的总量在 0.9-1.5 毫摩尔配体 / 克干燥氧化锆纳米粒子的范围内, 或甚至为约 1.4 毫摩尔配体 / 克干燥氧化锆纳米粒子。

[0063] 在一些实施例中, 所述表面改性的纳米粒子包含至少一种具有异羟肟酸官能团的额外配体。这些额外配体不包含反应性基团, 但是它们包含有助于所述表面改性的氧化锆纳米粒子与聚合物基体的相容性并还有助于抑制所述氧化锆纳米粒子团聚的基团。

[0064] 合适的额外配体的例子为 PCT 专利公布 WO 2010/085427 (Schultz 等人) 中描述的异羟肟酸配体。合适的额外配体具有式 2 的通式结构:

[0065] $R^1N(OH)(CO)-R^3$

[0066] 式 2

[0067] 在式 2 中: R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $C=O$; 并且 R^3 为烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基。

[0068] 除上述反应性配体之外是否还使用额外配体取决于多种因素, 包括成本因素以及表面改性的氧化锆纳米粒子的期望物理特征。类似地, 何时使用额外配体、所使用的额外配体的量也将变化。所使用的额外配体的量基于所使用配体的总摩尔数计在 0-99 摩尔% 的范围内。所使用的额外配体的量通常小于所使用配体的总摩尔数的 95 摩尔% 或小于其 90 摩尔%。更为通常的情况下, 使用了小于 50 摩尔%、小于 40 摩尔% 或甚至约 25 摩尔% 或更少的额外配体。

[0069] 还公开了包括氧化锆纳米粒子以及附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种聚合物配体的表面改性的氧化锆纳米粒子。所述聚合物配体包含异羟肟酸官能团和低

聚基团。所述低聚基团通过使可自由基聚合的单体聚合而形成。在一些实施例中,所述低聚基团包括(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺低聚物。

[0070] 具有附接的聚合物配体的氧化锆纳米粒子由具有包含反应性基团的配体的氧化锆纳米粒子来制备。取决于存在何种包含反应性基团的配体,可以采用不同的技术生成具有聚合物配体的氧化锆纳米粒子。

[0071] 当氧化锆纳米粒子具有包含硫醇基的配体时,将具有包含硫醇基的配体的氧化锆纳米粒子与可自由基聚合的单体混合。可自由基聚合的单体的例子包括(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酰胺单体、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃单体,等等。特别合适的单体为(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺单体。当可自由基聚合的单体聚合时,硫醇基充当链转移剂并且低聚基团从所述硫醇基的硫原子增长。在一些实施例中,低聚基团包括(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺低聚基团。具有包含聚合物基团的配体的氧化锆纳米粒子作为围绕纳米粒子的聚合物基体形成。

[0072] 当氧化锆纳米粒子具有包含光引发剂基团的配体时,将具有包含光引发剂基团的配体的氧化锆纳米粒子与可自由基聚合的单体混合。上文中描述了合适的可自由基聚合的单体。特别合适的单体为(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺单体。当所述光引发剂基团暴露于光化辐射时,在附接到氧化锆纳米粒子的配体上生成自由基并且聚合物基团从该配体增长。因为聚合物基团由配体处引发,所以可以在不形成围绕纳米粒子的聚合物基体的情况下制备具有聚合物配体的氧化锆纳米粒子。通过这种方式,可以将具有聚合物配体的氧化锆纳米粒子分离出来。经分离的具有聚合物配体的纳米粒子可以随后与可自由基聚合的单体或预成形的聚合物基体相混合。另外,正如具有硫醇反应性基团的氧化锆纳米粒子,具有包含聚合物基团的配体的氧化锆纳米粒子可以作为围绕纳米粒子的聚合物基体形成。

[0073] 所述聚合物配体具有式 3 的通式结构:

[0074] $R^1N(OH)(CO)-A-Z$

[0075] 式 3

[0076] 在式 3 中: R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $C=O$;A是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团;Z是 $-T-W$,其中T包括 $-S-$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-$,其中B是亚烷基或亚芳基;Ar是芳基或取代的芳基,并且W包括通过可自由基聚合的单体的聚合而形成的低聚基团。在一些实施例中,W包括聚(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酰胺低聚基团。

[0077] 在一些实施例中,具有聚合物配体的表面改性的纳米粒子包含至少一种具有异羟肟酸官能团的额外配体。这些额外配体在上文由式 2 描述,并且这类配体的合适量亦在上文描述。

[0078] 为了制备表面改性的氧化锆纳米粒子,提供如上所述的乙酸酯或盐官能化的氧化锆纳米粒子的水溶胶。将包含至少一种具有异羟肟酸官能团和反应性基团的配体的溶液与所述溶胶混合,其中所述反应性基团包括链转移基团或光引发剂基团。然后任选地,将这种混合物加热并将水和所置换的乙酸从该混合物除去以形成表面改性的氧化锆纳米粒子,所述纳米粒子可以作为粉末或浆料分离。

[0079] 本文还公开了经氧化锆纳米粒子改性的聚合物基体。如上文所述,在一些实施例

中,可以制备并分离具有聚合物配体的氧化锆纳米粒子。这些具有聚合物配体的氧化锆纳米粒子可以与可自由基聚合的单体混合,并且一旦所述单体聚合,可以形成经氧化锆纳米粒子改性的聚合物基体。合适的可自由基聚合的单体的例子包括(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酰胺单体、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃单体等等。特别合适的单体为(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺单体。此外,具有聚合物配体的氧化锆纳米粒子可以与预形成的聚合物基体混合,以产生经氧化锆纳米粒子改性的聚合物基体。合适的预成形的聚合物基体的例子包括(例如)聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酰胺、聚烯烃、聚酯、聚醚、聚氨酯、聚环氧化合物、聚酰亚胺、聚酰胺、聚碳酸酯,等等。

[0080] 在其他实施例中,通过制备可固化的反应混合物,制备经氧化锆纳米粒子改性的聚合物基体。所述可固化的反应混合物通过将包含具有反应性基团的配体的表面改性的氧化锆纳米粒子与至少一种可自由基聚合的单体混合而制备。合适的可自由基聚合的单体的例子包括(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酰胺单体、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃单体等等。特别合适的单体为(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺单体。如上所述,具有反应性基团的配体可以具有链转移基团或光引发剂基团。当可自由基聚合的单体聚合时,聚合物配体在氧化锆纳米粒子上随着基体形成而形成。由于所述聚合物配体和所述基体同时且从相同的单体形成,所以纳米粒子与聚合物基体具有高度相容性。

[0081] 此外,可固化的反应混合物通常包含热引发剂或光引发剂。热引发剂的例子包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰及其衍生物,或者偶氮化合物,例如可得自美国特拉华州威尔明顿杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE)的VAZO 67(其为2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈))或可得自美国弗吉尼亚州里士满和光纯药精细化工公司(Wako Specialty Chemicals, Richmond, VA)的V-601(其为2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯)。可获得可以用来在宽泛温度引发热聚合的多种过氧化物或偶氮化合物。前体混合物可以包含光引发剂。特别有用的是诸如IRGACURE 651(2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)或IRGACURE 2959(1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)的引发剂,它们均可得自美国纽约州塔里敦的汽巴化学公司(Ciba Chemicals, Tarrytown, NY)。通常,向前体混合物以基于该混合物中的其他组分计约0.05重量份至约5.00重量份的量添加交联剂。通常将引发剂以0.05重量份至约2重量份的量添加至前体混合物。可以利用光化辐射或加热使前体混合物聚合和/或交联,以形成如上文以及下文实例中所述的粘合剂组合物。

[0082] 本公开的经氧化锆纳米粒子改性的聚合物基体可以构成多种多样的制品。制品的例子包括粘合剂、薄膜、硬质涂膜和牙科用复合物。薄膜包括各种不同的光学薄膜,包括光学复合薄膜。

[0083] 在一些实施例中,有机基体可以是粘合剂组合物。通常,粘合剂组合物可以是(甲基)丙烯酸压敏粘合剂。粘合剂组合物可以衍生自包含约75至约99重量份在烷基中具有1至14个碳的丙烯酸烷基酯的前体。丙烯酸烷基酯可以包括脂族、脂环族或芳族烷基。可用的丙烯酸烷基酯(即,丙烯酸烷基酯单体)包括与非叔烷基醇所成的直链或带支链的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其烷基具有1至14个碳原子,特别是具有1至12个碳原子。可用的单体包括(例如)(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙

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

[0084] 所提供的粘合剂组合物前体还可以包含约 1 至约 25 份的可共聚极性单体,例如含有羧酸、酰胺、氨基甲酸酯或脲官能团的(甲基)丙烯酸系单体。可用的羧酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸。还可以包含像 N-乙烯基内酰胺之类的弱极性单体。可用的 N-乙烯基内酰胺是 N-乙烯基己内酰胺。通常,粘合剂中的极性单体含量可以包括少于约 10 重量份或甚至少于约 5 重量份的一种或多种极性单体。可用的酰胺包括 N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺和 N-辛基(甲基)丙烯酰胺。

[0085] 压敏粘合剂可以固性地具有粘性。如果需要,可以在形成压敏粘合剂之前将增粘剂添加到前体混合物中,或将其添加到聚合的基体中。可用的增粘剂包括(例如)松香酯树脂、芳香烃树脂、脂肪烃树脂和萜烯树脂。通常,可以使用选自氢化松香酯、萜烯或芳香烃树脂的浅色增粘剂。

[0086] 可以出于特殊目的添加其他材料,包括(例如)油、增塑剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、颜料、固化剂、聚合物添加剂和其他添加剂,前提条件是它们不会显著降低压敏粘合剂的光学透明度。

[0087] 所提供的粘合剂组合物(其包括表面改性的氧化锆纳米粒子)可以具有添加至前体混合物的附加组分。例如,所述混合物可以包含多官能交联剂。这种交联剂包括在制备溶剂涂布型粘合剂的干燥步骤中活化的热交联剂以及在聚合步骤中共聚的交联剂。这种热交联剂可以包括多官能异氰酸酯、氮丙啶、多官能(甲基)丙烯酸酯和环氧化合物。示例性的交联剂包括双官能丙烯酸酯,如 1,6-己二醇二丙烯酸酯,或者多官能丙烯酸酯,如本领域的技术人员已知的那些。可用的异氰酸酯交联剂包括(例如)可以商品名 DESMODUR L-75 得自德国科隆拜耳公司(Bayer(Cologne,Germany))的芳族二异氰酸酯。紫外光或“UV”活化交联剂也可以用来使压敏粘合剂交联。这种 UV 交联剂可以包括二苯甲酮和 4-丙烯酰氧基二苯甲酮。

[0088] 可以将压敏粘合剂前体与所提供的表面改性的氧化锆纳米粒子共混以形成光学上透明或半透明的混合物。通常,这些混合物可以含有最高至约 25 重量%的氧化锆或甚至更多。混合物可以通过暴露于热和光化辐射(以分解混合物中的引发剂)而聚合。这可以在添加交联剂形成可涂布浆料之前完成,随后可以将一种或多种交联剂以及任选额外的引发剂添加到浆料中,可以将浆料在衬垫上涂布并通过额外暴露于用于所添加引发剂的引发条件来固化(即,交联)。或者,可以将交联剂和引发剂添加到单体混合物中并且可以使这种单体混合物在一个步骤中同时聚合和固化。所需的涂布粘度可以决定使用哪个工序。可以通过多种已知的涂布技术(例如辊涂、喷涂、刮涂、模具涂布等等)来涂布本发明所公开的粘合剂组合物或前体。或者,也可将粘合剂前体组合物作为液体进行递送来填充两个基材之间的间隙,并随后暴露于热或 UV 以使该组合物聚合和固化。本公开的制品中的粘合剂

层的厚度往往大于约 5 微米 (μm)、大于约 10 μm 、大于约 15 μm 或甚至大于约 20 μm 。该厚度经常小于约 1000 μm 、小于约 250 μm 、小于约 200 μm 或甚至小于约 175 μm 。例如,该厚度可以为约 5 至约 1000 μm 、约 10 至约 500 μm 、约 25 至约 250 μm 或约 50 至约 175 μm 。

[0089] 在一些实施例中,有机基体可以是膜或硬质涂膜组合物。由此形成的多种膜或硬质涂膜制品为光学制品。在一些实施例中,可以将表面改性的氧化锆纳米粒子分散并结合入光学透明的有机基体中,以产生高折射率复合材料。这些高折射率膜或硬质涂膜可以用于制备具有低反射(例如,抗反射性质)的光学显示元件或其他光学元件。

[0090] 在一些实施例中,包含表面改性的氧化锆纳米粒子的组合物可以是射线不透性的。所谓射线不透性,其意指这些组合物吸收或散射 X 射线辐射。这些材料可以例如用于牙科或医学应用。

[0091] 本发明包括如下实施例。

[0092] 在这些实施例当中有表面改性的氧化锆纳米粒子。第一实施例包括表面改性的纳米粒子,其包括:氧化锆纳米粒子;以及附接到氧化锆纳米粒子的至少一个上的至少一种配体,所述配体包含:异羟肟酸官能团;以及包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团。

[0093] 实施例 2 是实施例 1 的表面改性的纳米粒子,其中所述链转移基团包括硫醇基。

[0094] 实施例 3 是实施例 1 或 2 的表面改性的纳米粒子,其中所述配体包含如下结构: $\text{R}^1\text{N}(\text{OH})(\text{CO})-\text{A}-\text{X}$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $\text{C}=\text{O}$;A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团;X 是 $-\text{SH}$ 或 $-(\text{OC})-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{Ar}-(\text{CO})-\text{C}(\text{OH})\text{R}_2^2$,其中 B 是亚烷基或亚芳基;Ar 是芳基或取代的芳基;并且每个 R^2 均为烷基。

[0095] 实施例 4 是实施例 1-3 中任一者的表面改性的纳米粒子,其还包含至少一种含有异羟肟酸官能团的额外配体。

[0096] 实施例 5 是实施例 4 的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体包含如下结构: $\text{R}^1\text{N}(\text{OH})(\text{CO})-\text{R}^3$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $\text{C}=\text{O}$;并且 R^3 为烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基。

[0097] 实施例 6 是实施例 5 的表面改性的纳米粒子,其中 R^3 是极性或非极性增容基团。

[0098] 实施例 7 是实施例 6 的表面改性的纳米粒子,其中所述极性增容基团(如果存在)选自羟基、羧酸基团、胺基团、硫醇、环氧基、氮丙啶、叠氮化物、卤化物、炔烃、烯烃或其组合。

[0099] 实施例 8 是实施例 6 的表面改性的纳米粒子,其中所述非极性增容基团(如果存在)选自烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基或其组合。

[0100] 实施例 9 是实施例 4-8 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 99 摩尔%。

[0101] 实施例 10 是实施例 4-9 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 95 摩尔%。

[0102] 实施例 11 是实施例 4-10 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 90 摩尔%。

[0103] 实施例 12 是实施例 4-11 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 50 摩尔%。

[0104] 实施例 13 是实施例 4-12 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 40 摩尔%。

[0105] 实施例 14 是实施例 4-13 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 25 摩尔%。

[0106] 本文还包括了包含低聚配体的表面改性的氧化锆纳米粒子的实施例。实施例 15 包括表面改性的纳米粒子,其包括:氧化锆纳米粒子;以及附接到至少一个所述氧化锆纳米粒子的至少一种低聚配体,所述低聚配体包含:异羟肟酸官能团;以及低聚基团,其中所述低聚基团通过可自由基聚合的单体的聚合而形成。

[0107] 实施例 16 是实施例 15 的表面改性的纳米粒子,其中所述可自由基聚合的单体包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃或其组合。

[0108] 实施例 17 是实施例 15 或 16 的表面改性的纳米粒子,其中所述低聚配体包含如下结构: $R^1N(OH)(CO)-A-Z$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $C=O$;A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团; Z 是 $-T-W$,其中 $-T-$ 包括 $-S-$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-$,其中 B 是亚烷基或亚芳基;Ar 是芳基或取代的芳基;并且 W 包括聚(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酰胺基团。

[0109] 实施例 18 是实施例 15-17 中任一者的表面改性的纳米粒子,其还包含至少一种含有异羟肟酸官能团的额外配体。

[0110] 实施例 19 是实施例 18 的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体包含如下结构: $R^1N(OH)(CO)-R^3$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $C=O$;并且 R^3 为烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基。

[0111] 实施例 20 是实施例 18 或 19 的表面改性的纳米粒子,其中 R^3 是极性或非极性增容基团。

[0112] 实施例 21 是实施例 20 的表面改性的纳米粒子,其中所述极性增容基团(如果存在)选自羟基、羧酸基团、胺基团、硫醇、环氧基、氮丙啶、叠氮化物、卤化物、炔烃、烯烃或其组合。

[0113] 实施例 22 是实施例 20 的表面改性的纳米粒子,其中所述非极性增容基团(如果存在)选自烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基或其组合。

[0114] 实施例 23 是实施例 18-22 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 99 摩尔%。

[0115] 实施例 24 是实施例 18-23 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 95 摩尔%。

[0116] 实施例 25 是实施例 18-24 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 90 摩尔%。

[0117] 实施例 26 是实施例 18-25 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 50 摩尔%。

[0118] 实施例 27 是实施例 18-26 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 40 摩尔%。

[0119] 实施例 28 是实施例 18-27 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 25 摩尔%。

[0120] 本文还包括制品的实施例。实施例 29 包括一种制品,其包含:纳米粒子改性的有机基体,所述纳米粒子改性的有机基体包含可固化的反应混合物的反应产物,所述可固化的反应混合物包含:至少一种可自由基聚合的单体;以及表面改性的氧化锆纳米粒子,其中所述表面改性的氧化锆纳米粒子包括:氧化锆纳米粒子;以及附接到氧化锆纳米粒子的至少一个上的至少一种配体,所述配体包含:异羟肟酸官能团;以及包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团。

[0121] 实施例 30 是实施例 29 的制品,其中所述可固化的反应混合物还包含引发剂。

[0122] 实施例 31 是实施例 29 或 30 的制品,其中所述可自由基聚合的单体包括选自(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基单体、苯乙烯单体、 α -烯烃或其组合的至少一种单体。

[0123] 实施例 32 是实施例 29-31 中任一者的制品,其中所述制品包括粘合剂、薄膜、硬质涂膜或牙科用组合物。

[0124] 实施例 33 是实施例 29-32 中任一者的制品,其中所述制品是光学透明的。

[0125] 本文还包括能够络合氧化锆纳米粒子的配体的实施例。实施例 34 包括一种配体,其包含:异羟肟酸官能团;以及包括链转移基团或光引发剂基团的反应性基团。

[0126] 实施例 35 是实施例 34 的配体,其中所述链转移基团包括硫醇基。

[0127] 实施例 36 是实施例 34 的配体,其具有以下结构: $R^1N(OH)(CO)-A-X$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $C=O$;A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的双官能连接基团;X 是 $-SH$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$,其中 B 是亚烷基或亚芳基;Ar 是芳基或取代的芳基;并且每个 R^2 均为烷基。

[0128] 实施例 37 是实施例 36 的配体,其中 R^1 是 H;X 是 $-SH$;并且 A 是具有 1-10 个碳原子的亚烷基或具如下结构的支链杂亚烷基: $-CR^4R^5-(CH_2CH_2)_n-$,其中 R^4 是 H; R^5 是 $-(NH(CO)-CH_3)$;并且 n 为 1 或更大的整数。

[0129] 实施例 38 是实施例 36 的配体,其中 A 是丙烯基。

[0130] 实施例 39 是实施例 36 的配体,其中 A 是具有以下结构的杂亚烷基: $-CR^4R^5-(CH_2CH_2)_n-$,其中 R^4 是 H; R^5 是 $-(NH(CO)-CH_3)$;并且 n 为 1。

[0131] 实施例 40 是实施例 36 的配体,其中 R^1 是 H;X 是 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$,其中 B 是具有 1-10 个碳原子的亚烷基;Ar 是亚苯基;每个 R^2 均为具有 1-5 个碳原子的烷基;并且 A 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基。

[0132] 实施例 41 是实施例 36 的配体,其中 B 是乙烯基;每个 R^2 为甲基;并且 A 为丙烯基。

[0133] 本文还包括了可固化的反应混合物的实施例。实施例 42 包括可固化的反应混合物,其包含:至少一种可自由基聚合的单体;以及表面改性的氧化锆纳米粒子,其中所述表面改性的氧化锆纳米粒子包括:氧化锆纳米粒子;以及附接到氧化锆纳米粒子的至少一个上的至少一种配体,所述配体包含:异羟肟酸官能团;以及包括链转移基团或光引发剂基

团的反应性基团。

[0134] 实施例 43 是实施例 42 的可固化的反应混合物,其中所述链转移基团包括硫醇基。

[0135] 实施例 44 是实施例 42 或 43 的可固化的反应混合物,其中所述配体包含如下结构: $R^1N(OH)(CO)-A-X$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $C=O$;A 是选自亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、杂亚烷基、杂亚芳基或杂亚芳烷基的二价连接基团;X 是 $-SH$ 或 $-(OC)-O-B-O-Ar-(CO)-C(OH)R^2_2$,其中 B 是亚烷基或亚芳基;Ar 是芳基或取代的芳基;并且每个 R^2 均为烷基。

[0136] 实施例 45 是实施例 42-44 中任一者的可固化的反应混合物,其中所述表面改性的氧化锆纳米粒子还包含至少一种含有异羟肟酸官能团的额外配体。

[0137] 实施例 46 是实施例 45 的可固化的反应混合物,其中所述至少一种额外配体包含如下结构: $R^1N(OH)(CO)-R^3$,其中 R^1 选自氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基; (CO) 是羰基 $C=O$;并且 R^3 为烷基、环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳基或杂环烷基。

[0138] 实施例 47 是实施例 46 的可固化的反应混合物,其中 R^3 是极性或非极性增容基团。

[0139] 实施例 48 是实施例 47 的表面改性的纳米粒子,其中所述极性增容基团(如果存在)选自羟基、羧酸基团、胺基团、硫醇、环氧基、氮丙啶、叠氮化物、卤化物、炔烃、烯烃或其组合。

[0140] 实施例 49 是实施例 47 的表面改性的纳米粒子,其中所述非极性增容基团(如果存在)选自烷基、亚烷基、杂烷基、芳基、亚芳基或其组合。

[0141] 实施例 50 是实施例 45-49 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 99 摩尔%。

[0142] 实施例 51 是实施例 45-50 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 95 摩尔%。

[0143] 实施例 52 是实施例 45-51 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 90 摩尔%。

[0144] 实施例 53 是实施例 45-52 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 50 摩尔%。

[0145] 实施例 54 是实施例 45-53 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 40 摩尔%。

[0146] 实施例 55 是实施例 45-54 中任一者的表面改性的纳米粒子,其中所述至少一种额外配体占总配体的最高至 25 摩尔%。

[0147] 实例

[0148] 这些实例仅仅是用于示例性目的,并且不意在限制附带的权利要求的范围。除非另外指明,否则实例以及说明书的以下部分及权利要求书中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其他试剂均得自美国威斯康星州密尔沃基市的西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,WI)或美国马萨诸塞州沃德希尔市的阿法埃莎公司(Alfa Aesar;Ward Hill,MA)。以下实例中使用这些缩写:g = 克;mL = 毫升;L = 升;mol = 摩尔;mmol = 毫摩尔;MPa = 兆帕;psig = 磅/平方英寸标度;cm = 厘米。

[0149] 缩写表

[0150]

缩写	说明
AA	丙烯酸
DMF	二甲基甲酰胺
Flex 10	双氮丙啶交联剂，其合成在下文提供。
PE 膜	厚度为 2 密耳（51 微米）的聚酯膜，其作为“HOSTAPHAN 3SAB”从美国南卡罗来纳州格里尔市的三菱聚酯膜公司 (Mitsubishi Polyester Film, Greer, SC) 可商购获得。
光引发剂	1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，其作为“IRGACURE 2959”从美国纽约州塔里敦市的汽巴公司 (Ciba, Tarrytown, NY) 可商购获得。
IOA	丙烯酸异辛酯

[0151]

缩写	说明
IPA	异丙醇
隔离衬片	涂覆有机硅的聚对苯二甲酸乙二醇酯，其作为“SILPHAN S36 M74 A”从美国伊利诺伊州芝加哥市的矽利康公司 (Siliconature, Chicago, IL) 可商购获得。
THF	四氢呋喃
ZrO ₂ 水溶胶	合成在下文提供。
2-BPHA	丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯，其如 US 专利公布 No. 2009/0105437 (Determan 等人) 中所述制备。
XL-353	2,4-双(三氯代甲基)-6 (4-甲氧基苯基)-s-三嗪，其为 s-三嗪光交联剂。

[0152] 制备性实例：

[0153] 1,10-癸二醇双(3-(2-甲基-氮丙啶-1-羰基)-苯甲酸)酯 (Flex-10) 的合成

[0154] Flex 10 (实例中使用的双氮丙啶交联剂) 根据公布的美国专利申清

No. 2010-0227969 (Zhu 等人) 的制备性实例 1 制备。

[0155] 部分 A :1,10-癸二醇双(3-氯羰基苯甲酸)酯的合成

[0156] 向装配有磁力搅拌器、温度计和起泡器的 3L 三颈圆底烧瓶添加间苯二甲酰氯 (1950g, 9.60mol)。将烧瓶在 55℃ 加热。向烧瓶分批添加 1,10-癸二醇 (112g, 0.64mol)。将反应混合物在 55℃ 搅拌 1 小时后,通过真空蒸馏 (200mTorr, 100℃) 除去过量的间苯二甲酰氯并回收。在蒸馏的同时将干燥氮气流鼓泡通过该混合物,所以可以完全除去间苯二甲酰氯残余物。获得白色固体 (311g) 作为产物。

[0157] 部分 B :1,10-癸二醇双(3-(2-甲基-氮丙啶-1-羰基)-苯甲酸)酯 (Flex-10) 的合成

[0158] 向装配有磁力搅拌器、温度计和滴液漏斗的 3L 三颈圆底烧瓶添加 NaOH 水溶液 (563g 的 10.0 重量%溶液)、甲苯 (500mL) 和 2-甲基氮丙啶 (89.3g 的 90%纯度的 2-甲基氮丙啶, 1.41mol)。将混合物搅拌并冷却至 -10℃ 至 -5℃。在 30 分钟期间内向搅拌的混合物添加甲苯 (500mL) 溶液中的 1,10-癸二醇双(3-氯羰基苯甲酸)酯 (311g)。当添加完成时,将该混合物在室温搅拌过夜。然后将有机相用水洗涤,在硫酸镁 ($MgSO_4$) 上干燥,过滤并在室温于真空下浓缩而得到 331.5g 的 1,10-癸二醇双(3-(2-甲基氮丙啶-1-羰基)苯甲酸)酯 (Flex-10) 作为淡黄色油。

[0159] ZrO₂水溶胶的合成

[0160] 用于下面实例中的 ZrO₂水溶胶根据美国专利 No. 7, 429, 422 (Davidson 等人) 的实例 6 中所述的步骤制备。在玻璃容器中,将醋酸钪水合物 (51.4 克) 溶解于醋酸锆溶液 (2,000 克) 中并用旋转蒸发仪将该溶液浓缩至 60% 固形物。醋酸锆溶液是含有 14.8 重量% Zr 的醋酸锆水溶液,其可得自美国马萨诸塞州阿什兰 Nyacol 纳米技术有限公司 (Nyacol Nano Technologies, Inc. (Ashland, MA))。用足够的去离子水稀释该浓缩物以得到 12.5 重量%溶液 (第一给料)。

[0161] 将第一给料以 80mL/min 的速率泵送通过 100 英尺 (30 米) 的不锈钢管 (其浸没在加热至 206℃ 的油浴中)。该不锈钢管具有 0.25 英寸外径 (0.64cm) 和 0.035 英寸 (0.089cm) 壁厚度。

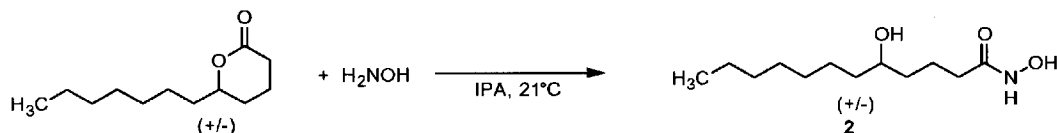
[0162] 顺着反应器管,该材料通过额外的 20 英尺 (6 米) 不锈钢管的盘管,该盘管浸没在冰-水浴中以冷却材料。该不锈钢管具有 0.25 英寸 (0.64cm) 的外径和 0.035 英寸 (0.089cm) 的壁厚度。使用背压调节阀来保持 240 至 310 磅/平方英寸 (1.76 至 2.24MPa) 的出口压力。产物为白色固体的细小粒子的液体悬浮液。这种含锆中间体的转化率百分比为 52%。

[0163] 用旋转蒸发仪将该液体悬浮液浓缩至 15 重量%固形物。将这种浓缩物以 15mL/min 的速率泵送通过 100 英尺 (30 米) 的不锈钢管 (其浸没在加热至 206℃ 的油浴中)。该不锈钢管具有 0.25 英寸外径 (0.64cm) 和 0.035 英寸 (0.089cm) 壁厚度。顺着反应器管,该材料通过额外 20 英尺 (6 米) 不锈钢管的盘管,该盘管浸没在冰-水浴中以冷却材料。不锈钢管具有 0.25 英寸 (0.64cm) 外径和 0.035 英寸 (0.089cm) 的壁厚度。使用背压调节阀来保持 250 至 300 磅/平方英寸 (1.83 至 2.17MPa) 的出口压力。产物为氧化锆水溶胶 (ZrO₂溶胶)。

[0164] 制备纳米氧化锆的二甲基甲酰胺溶液的一般工序

[0165] 将乙酸酯稳定化的纳米氧化锆的水溶液 (50.3836g 溶胶, 20.77gZrO₂) 添加至 250mL 圆底烧瓶。加入二甲基甲酰胺 (200mL), 并将混合物在 45-50℃ 进行四次真空浓缩, 得到大约 50 至 65g 溶液。最终的 ZrO₂/DMF 溶液的质量为 52.6504g (39.45 质量% ZrO₂)。

[0166] 制备性实例 PE-1: 通过 (+/-)-十二内酯与羟胺之间的反应合成异羟肟酸配体 2
[0167]



[0168] 将装配有磁力搅拌棒的 1L 圆底烧瓶充以异丙醇 (340mL)。在搅拌时加入 (+/-)-十二内酯 (67.2g, 339mmol), 并且混合物变得均匀。将羟胺在水中的 50 重量% 溶液 (20mL, 22.4g, 339mmol) 添加至反应混合物。将反应容器稍微升温并轻轻地用黄色塑料盖盖住。3 天后, 将异质反应混合物真空浓缩至干燥, 获得白色固体。将固体用乙酸乙酯 (200mL) 再次结晶。将白色固体通过真空过滤收集并用乙酸乙酯 (100mL) 洗涤。通过高真空除去残余溶剂以得到 2 (37.83g, 163.5mmol, 48%) 作为白色薄片。¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 10.30 (1H, s, NHOH), 8.64 (1H, s, NHOH), 4.26 (1H, d, J = 5.3Hz, CHOH), 1.91 (2H, t, J = 7.4Hz, CH₂C = O), 1.65-1.52 (1H, m, 脂族 CH), 1.52-1.40 (1H, m, 脂族 CH), 1.38-1.16 (14H, m, 脂族 CH), 0.86 (3H, 明显三重峰, J = 6.6Hz, CH₂CH₃); ¹³C NMR (101MHz, DMSO) δ 169.2, 69.3, 37.2, 36.6, 32.4, 31.3, 29.2, 28.8, 25.3, 22.1, 21.6, 14.0; C₁₂H₂₄NO₃[M-H]⁻ 的 MS (ES) m/z: 计算值 230.2, 实测值 230.2。

[0169] 仪器

[0170] 在 400MHz 光谱仪上记录质子核磁共振 (¹H NMR) 谱和碳核磁共振 (¹³C NMR) 谱。质子的化学位移报告为向四甲基硅烷低场偏移的 ppm, 并且参考了 NMR 溶剂中的残余气 (CHCl₃: δ 7.26; (CD₂H)₂SO: δ 2.50; CD₂HOH: δ 3.51, CD₂H(CD₃)NC(O)D: δ 2.92)。碳的化学位移报告为向四甲基硅烷低场偏移的 ppm, 并且参考了溶剂的碳共振 (CDCl₃: δ 77.16; (CD₃)₂SO: δ 39.52; CD₃OD: δ 49.00, (CD₃)₂NC(O)D: δ 34.89)。数据表示如下: 化学位移, 积分, 峰多重性 (br = 宽峰, s = 单峰, d = 二重峰, t = 三重峰, q = 四重峰, quint. = 五重峰, m = 多重峰), 单位为赫兹 (Hz) 的耦合常数和归属。

[0171] 在来自美国宾夕法尼亚州艾维兰的米顿罗公司 (Milton Roy Co. (Ivyland, PA)) 商购获得的阿贝折射计上测量复合材料的折射率。

[0172] 测试方法

[0173] 180° 剥离粘附力

[0174] 该剥离粘合力测试与 ASTM D 3330-90 中描述的测试方法类似, 但用玻璃基材代替该测试中所述的不锈钢基材。

[0175] 将聚酯薄膜上的粘合剂涂层切成 1.27 厘米 × 10 厘米的条带。然后, 使用在条带上通过一次的 2 千克的辊, 将每个条带粘附到 10 厘米 × 20 厘米的用溶剂洗涤过的干净玻璃试样块上。将所粘合的组件在室温放置约 15 分钟, 并且使用 IMASS 滑动 / 剥离测试器 (3M90 型, 从美国俄亥俄州斯特朗威尔的仪器有限公司 (Instrumentors Inc., Strongsville, OH) 可商购获得), 以 30 厘米 / 分钟 (12 英寸 / 分钟) 的速率, 在 5 秒的数据收集时间内, 测试 180° 剥离粘附力。测试了两个样品; 报告的剥离粘附力值是这两个样品中每一者的剥离粘

附力值的平均值。数据以盎司 / 英寸为单位记录并换算为牛顿 / 分米 (N/dm)。

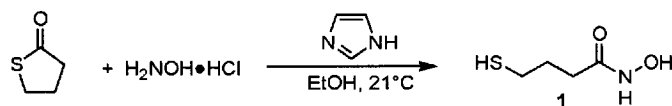
[0176] 剪切强度

[0177] 这种剪切强度测试类似于 ASTM D 3654-88 中所述的测试方法。

[0178] 将聚酯薄膜上的粘合剂涂层切成 1.27 厘米 (0.5 英寸) × 15 厘米 (6 英寸) 的条带。然后将每个条带粘附到不锈钢板上, 从而每个条带的 1.27 厘米 × 1.27 厘米部分与板牢固接触, 并使胶带的一个末端部分游离。将附接有涂布条带的板固定在架中, 从而板与延伸出的游离端形成 178° 角, 所述游离端通过从涂布条带的游离端施加作为悬锤砝码所施加的 1 千克力拉紧。比 180° 小 2° 用于消除任何剥离力, 从而确保仅测定剪切力强度, 以力图更精确地测定所测试胶带的保持力。记录每个胶带实例与测试板分离所需要的时间, 作为剪切强度。本文所报告的所有剪切强度不合格 (如果粘合剂在不足 10,000 分钟内失效) 为粘合剂的粘结失效。每个测试在 10,000 分钟时终止, 除非粘合剂提前失效 (如所注)。

[0179] 实例 1: 硫醇官能化的异羟肟酸配体 1 的合成

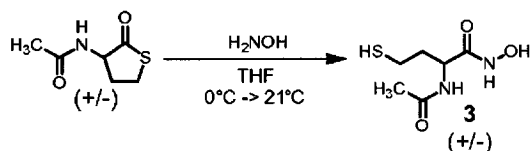
[0180]



[0181] 将配备有磁力搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶充以盐酸羟胺 (1.61g, 23.1mmol) 和咪唑 (1.56g, 22.9mmol)。在搅拌下加入乙醇 (40mL), 然后使用橡胶隔片将该烧瓶密封。将氮气鼓泡通过这种异质溶液 25 分钟。随后在 5 至 10 秒内加入 γ -硫代丁内酯 (2.0mL, 23.1mmol)。在 2 小时内, 反应混合物变得澄清、无色且均匀。2.75 小时后, 将反应混合物真空浓缩为澄清且无色的液体。¹H NMR 分析表明反应混合物彻底转化成了所需产物。将液体保持在真空下 18 小时。然后将油溶解在盐酸 (1N, 20mL) 中并转移至 125mL 分液漏斗。用氯仿 (1 × 40mL) 和乙酸乙酯 (4 × 40mL) 洗涤水溶液。合并有机洗涤液, 并在收集有机溶液时使氮气鼓泡通过。将合并的有机溶液置于硫酸钠上方干燥, 同时将氮气鼓泡通过该溶液。将溶液过滤并真空浓缩以得到作为白色固体的 1 (1.31g, 9.69mmol, 42%)。¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 10.39 (1H, s, NHOH), 8.70 (1H, s, NHOH), 2.45 (2H, dt, $J = 7.2, 7.2$ Hz, CH₂SH), 2.32 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, SH), 2.05 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, CH₂C = O), 1.74 (2H, 明显的五重峰, $J = 7.2$ Hz, CH₂CH₂C = O); ¹³C NMR (101MHz, DMSO) δ 168.6, 30.9, 29.5, 23.5; C₄H₈NO₂S [M-H]⁻ 的 MS (ES) m/z : 计算值 134.0, 实测值 134.0。

[0182] 实例 2: 硫醇官能化的异羟肟酸配体 3 的合成

[0183]

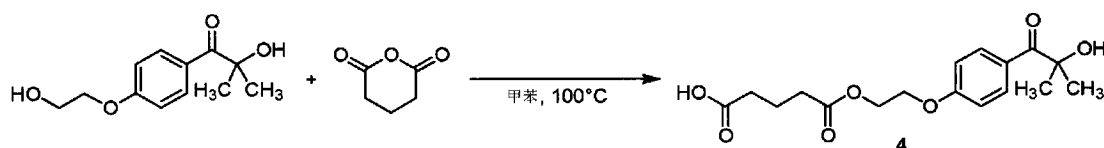


[0184] 将配备有磁力搅拌棒和橡胶隔片的 250mL 圆底烧瓶充以四氢呋喃 (110mL) 并用氮气鼓泡 20 分钟。将反应保持在氮气下。加入羟胺在水中的 50 重量 % 水溶液 (1.85mL, 1.04g, 31.4mmol)。随后在大约 10 分钟内以小份加入 (±)N-乙酰基高半胱氨酸硫内酯 (5.00g, 31.4mmol)。使用氮气对该反应鼓泡 1 分钟, 并且然后在氮气氛下搅拌。1 小时后, 对反应物取样并将样品真空浓缩为白色固体。¹H NMR (500MHz, DMSO) 分析符合所需的硫醇官能化异

羟肟酸 3 的结构。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 10.58 (1H, s, NHOH), 8.80 (1H, s, NHOH), 8.02 (1H, d, $J = 8.2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 4.26 (1H, ddd, $J = 8.3, 8.3, 6.0\text{Hz}$, $\text{O} = \text{CCHNH}$), 2.46–2.34 (3H, m, CH_2SH), 1.86–1.78 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.83 (3H, s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}$); ^{13}C NMR (101MHz, DMSO) δ 169.1, 167.8, 49.2, 36.5, 22.4, 20.3。 ^1H NMR (400MHz, DMF) δ 10.02 (1H, s, NHOH), 9.05 (1H, s, NHOH), 7.99 (1H, d, $J = 7.9\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 4.45 (1H, ddd, $J = 8.3, 8.3, 5.7\text{Hz}$, $\text{O} = \text{CCHNH}$), 2.61–2.49 (2H, m, CH_2SH), 2.28–2.10 (1H, m, CH_2SH), 2.02–1.87 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.93 (3H, s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}$); ^{13}C NMR (101MHz, DMF) δ 169.9, 168.6, 50.2, 37.3, 22.4, 20.9。 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}[\text{M}-\text{H}]^-$ 的 MS (ES) m/z : 计算值 191.0, 实测值 191.0; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}[\text{M}+\text{H}]^+$ 的 MS (ES) m/z : 计算值 193.1, 实测值 193.0。最终溶液的质量为大约 94.4g。

[0185] 实例 3: 光引发剂官能化的异羟肟酸配体 4 的合成

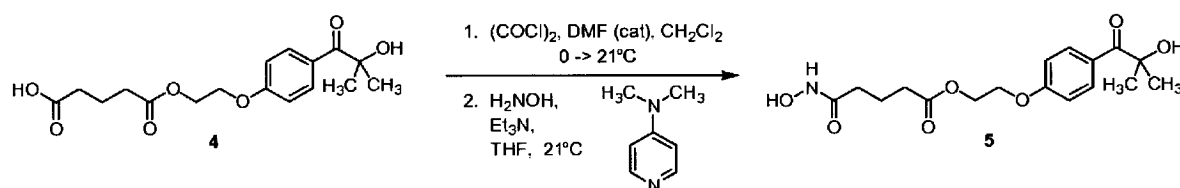
[0186]



[0187] 将配备有磁力搅拌棒的大约 100mL 的玻璃小瓶充以光引发剂 (10.0g, 44.6mmol) 和戊二酸酐 (5.09g, 44.6mmol)。加入甲苯 (40mL) 并将小瓶用带特氟隆衬里的金属盖密封, 并然后进一步用特氟隆胶带和电工胶带密封。在搅拌下, 将混合物在油浴中加热至 110℃。18 小时后, 从油浴中移除均匀的反应混合物并使其冷却至室温。将反应混合物真空浓缩以得到粗产物 4, 其为非常浅黄色的粘性油。通过 ^1H -NMR 分析, 该反应进行到了大约 90% 的转化率。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8.06 (2H, d, $J = 8.9\text{Hz}$, ArH), 6.95 (2H, d, $J = 8.9\text{Hz}$, ArH), 4.46 (2H, t, $J = 4.6\text{Hz}$, ArOCH_2), 4.25 (2H, t, $J = 4.6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.48–2.40 (4H, m, $\text{O} = \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} = \text{O}$), 1.96 (2H, 明显的五重峰, $J = 7.3\text{Hz}$, $\text{O} = \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} = \text{O}$), 1.63 (6H, s, CH_3)。

[0188] 实例 4: 光引发剂官能化的异羟肟酸配体 5 的合成

[0189]



[0190] 将配备有磁力搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶充以 4 (5.17g, 15.3mmol) 和二氯甲烷 (50mL)。使用橡胶隔片将烧瓶密封, 并添加氮气入口管路。将顶部空间用氮气吹扫 5 分钟。加入二甲基甲酰胺 (0.040mL), 并且将反应混合物在搅拌下冷却至 0℃。在 3 分钟内逐滴加入草酰氯 (1.60mL, 18.9mmol)。将反应物在 0℃ 搅拌 30 分钟, 并且然后允许其升温至 20℃。1 小时后, 气体停止逸出。将反应物真空浓缩为淡黄色粘性油。

[0191] 将酰氯中间体 (1.00g, 2.80mmol) 加入 20mL 玻璃小瓶中。加入四氢呋喃 (5.0mL) 和 4-(二甲基氨基)吡啶 (0.017g, 0.14mmol), 并且将溶液混合直至均匀。加入三乙基胺 (0.30mL, 0.218g, 2.15mmol), 并且白色沉淀立刻形成。加入羟胺的 50 重量% 水溶液 (0.165mL, 0.0926g, 2.80mmol), 然后加入额外部分的三乙基胺 (0.290mL, 0.211g,

2.08mmol)。将反应用塑料盖密封并在室温搅拌。15 分钟后,使用乙酸乙酯 (40mL) 和盐酸水溶液 (1N, 40mL) 将反应转移至 125mL 的分液漏斗中。使溶液充分混合并分离。水层用乙酸乙酯 (2×40mL) 反萃取。将合并的有机溶液在硫酸钠上干燥 10 分钟,然后过滤并真空浓缩为淡黄色粘性油。通过在硅胶上急骤层析 (98 : 02 至 97 : 03 的乙酸乙酯 : 甲醇梯度) 纯化粗产物,以得到产物 5 作为非常浅黄色的粘性油 (0.576g, 1.63mmol, 58%)。¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 10.37 (1H, s, NHOH), 8.69 (1H, s, NHOH), 8.20 (2H, d, J = 8.9Hz, ArH), 7.02 (2H, d, J = 8.9Hz, ArH), 4.39-4.33 (2H, m, ArOCH₂), 4.30-4.23 (2H, m, ArOCH₂CH₂O), 2.36-2.26 (2H, m, O = CCH₂CH₂CH₂C = O), 2.03-1.94 (2H, m, O = CCH₂CH₂CH₂C = O), 1.74 (2H, 明显的五重峰, J = 7.3Hz, O = CCH₂CH₂CH₂C = O), 1.38 (6H, s, CH₃) ; ¹³C NMR (101MHz, DMSO) δ 202.9, 173.0, 170.3, 162.3, 132.6, 126.8, 114.4, 76.2, 66.2, 62.7, 33.0, 31.7, 28.8, 25.5。

[0192] 实例 5 :制备用配体 1 和 2 官能化的氧化锆粒子

[0193] 实例 5A :50 摩尔%的配体 1, 50 摩尔%的配体 2。

[0194] 将根据上文制备的 ZrO₂/ 二甲基甲酰胺溶液 (0.500g 溶胶, 0.197gZrO₂) 加入 20mL 玻璃小瓶中。添加配体 1 (0.0190g, 0.138mmol) 并且将溶液充分混合。允许均匀的溶液静置 20 分钟。随后加入配体 2 (0.0319g, 0.138mmol), 并且将该混合物充分混合。大多数配体溶解。加入丙烯酸异辛酯 (1.20mL, 1.06g, 5.73mmol) 以得到乳白色混合物。加入四氢呋喃 (11mL) 并将该混合物进行 20 分钟超声处理以得到澄清的均匀分散体。最终混合物为 1.74 质量%的 ZrO₂和 9.32 质量%的丙烯酸异辛酯。

[0195] 实例 5B-5K:

[0196] 使用上文针对实例 5A 所述的工序,制备一系列 ZrO₂/ 二甲基甲酰胺溶液并用多种比率的配体 1 和配体 2 进行官能化。所用的配体的比率在下表 1 中显示。

[0197] 表 1

[0198]

实例	配体 1 的摩尔%	配体 2 的摩尔%
5A	50	50
5B	50	50
5C	50	50
5D	33	67
5E	25	75
5F	75	25
5G	75	25
5H	100	0
5I	100	0

5J	75	25
5K	75	25

[0199] 制备用聚合物配体官能化的氧化锆粒子

[0200] 实例 6 :制备具有丙烯酸异辛酯官能化配体的氧化锆粒子

[0201] 实例 6A :将如上文实例 5B 中制备的官能化 ZrO_2 的二甲基甲酰胺溶液 (2.03g, 0.0353g ZrO_2 , 0.189g 丙烯酸异辛酯) 加入 20mL 玻璃小瓶中。加入额外部分的丙烯酸异辛酯 (0.300mL, 0.264g, 1.43mmol), 以使丙烯酸异辛酯总含量变为 0.453g (2.46mmol)。加入光引发剂 (0.0015g, 0.007mmol)。将混合物鼓泡 7 分钟并随后用带特氟隆衬里的塑料盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。在搅拌下对该反应进行照射 ($\lambda = 350\text{nm}$)。在大约 21 小时后, 使反应对空气开放。 ^1H NMR 分析表明丙烯酸酯聚合物的存在 (转化率为约 94%)。将该溶液真空浓缩为非常粘稠的澄清无色液体。如通过 TGA 所确定, 这种物质为 6.93 质量% 的 ZrO_2 , 并且具有 1.4765 的折射率。

[0202] 实例 6B-6K:

[0203] 采用上文针对实例 6A 所述的工序, 使用在实例 5C-5K 中制备的溶液制备了一系列丙烯酸异辛酯官能化的 ZrO_2 粒子并用多种比率的配体 1 和配体 2 进行官能化。如通过 TGA 所确定, 在阿贝折射计上测量 ZrO_2 的质量% 以及折射率并且在下表 2 中显示。

[0204] 表 2

[0205]

实例	实例溶液	ZrO_2 的质量%	折射率 (n)
6A	5B	6.93	1.4765
6B	5A	21.03	1.4992
6C	5C	28.87	1.5140
6D	5D	38.26	1.5363
6E	5E	36.70	1.5330
6F	5F	37.08	1.5352
6G	5G	57.70	1.6042
6H	5H	58.64	1.6056
6I	5I	50.94	1.5754
6J	5J	52.61	1.5814
6K	5K	63.56	1.6380

[0206] 实例 7:从丙烯酸异辛酯和丙烯酸 2- 苯氧基乙酯或丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯制备的聚合物官能化的氧化锆纳米粒子。

[0207] 实例 7A:

[0208] 步骤 1:用 75 摩尔%配体 1 和 25 摩尔%配体 2

[0209] 官能化的氧化锆粒子将根据上文制备的 ZrO_2 / 二甲基甲酰胺溶液 (1.00g 溶胶, 0.395g ZrO_2) 加入 20mL 玻璃小瓶中。添加配体 1 (0.0560g, 0.414mmol) 并且将溶液充分混合。使均匀的溶液在氮气下静置 35 分钟。随后, 加入配体 2 (0.0319g, 0.138mmol) 和四氢呋喃 (1.5mL)。加入丙烯酸异辛酯 (0.090mL, 0.0792g, 0.430mmol) 以得到异质混合物。将这种混合物超声处理 10 分钟以得到轻微浑浊但分散良好的溶液。最终溶液的质量为 2.4209g (16.3 质量%的 ZrO_2 , 3.27 质量%的丙烯酸异辛酯)。

[0210] 步骤 2:用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 2- 苯氧基乙酯官能化的氧化锆粒子

[0211] 将如上文步骤 1 中所述制备的官能化 ZrO_2 的二甲基甲酰胺溶液 (1.179g, 0.192g ZrO_2 , 0.0385g 丙烯酸异辛酯) 加入 20mL 玻璃小瓶中。加入丙烯酸 2- 苯氧基乙酯 (0.157g, 0.817mmol) 和磁力搅拌棒。加入光引发剂 (0.0015g, 0.007mmol)。将混合物用氮气鼓泡 5 分钟并随后使用带特氟隆衬里的塑料盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。在搅拌下对该反应进行照射 ($\lambda = 350\text{nm}$)。在大约 16.5 小时后, 使反应对空气开放。 ^1H NMR 分析表明丙烯酸酯聚合物的存在 (转化率为约 100%)。将溶液真空浓缩 (约 24 小时, 60°C , 约 0.010mmHg) 成粘稠的澄清无色蜡状固体。如通过 TGA 所确定, 这种物质为 44.60 质量%的 ZrO_2 , 并且具有 1.6205 的折射率。

[0212] 实例 7B:

[0213] 步骤 1:用 75 摩尔%配体 1 和 25 摩尔%配体 2 官能化的氧化锆粒子

[0214] 遵循与实例 7A 步骤 1 中所用相同的工序。

[0215] 步骤 2:用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯官能化的氧化锆粒子

[0216] 将如上文步骤 1 中所述制备的官能化 ZrO_2 的二甲基甲酰胺溶液 (1.179g, 0.192g ZrO_2 , 0.0385g 丙烯酸异辛酯) 加入 20mL 玻璃小瓶中。加入丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯 (0.157g, 0.817mmol) 和磁力搅拌棒。加入光引发剂 (0.0015g, 0.007mmol)。将混合物用氮气鼓泡 5 分钟并随后使用带特氟隆衬里的塑料盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。在搅拌下对该反应进行照射 ($\lambda = 350\text{nm}$)。在大约 16.5 小时后, 使反应对空气开放。将溶液真空浓缩 (约 4 天, 65°C , 约 0.010mmHg) 成粘稠、澄清、非常浅黄色的蜡状固体。如通过 TGA 所确定, 这种物质为 48.41 质量%的 ZrO_2 , 并且具有 1.6420 的折射率。

[0217] 实例 8:通过一锅合成法制备具有聚合物官能化配体的氧化锆粒子

[0218] 实例 8A:用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯官能化的氧化锆粒子

[0219] 步骤 1:具有配体 1 的硫醇官能化氧化锆纳米粒子的一锅制备法。

[0220] 将配备有磁力搅拌棒和橡胶隔片的 100mL 圆底烧瓶充以四氢呋喃 (30mL) 并使用氮气鼓泡 20 分钟。将反应保持在氮气下。加入羟胺在水中的 50 重量%水溶液 (0.510mL, 0.286g, 8.65mmol)。随后在 5 至 10 秒内加入 γ -硫代丁内酯 (0.750mL, 0.885g, 8.66mmol)。使用氮气对该反应鼓泡 1 分钟, 并且然后在氮气氛下搅拌。3.75 小时后, 对反应物取样并将样品真空浓缩为无色油。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) 分析符合所需的硫醇官能化异羟肟酸 1 的结构 (约 90%所需产物)。将乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液 (20.00g 溶胶, 8.2458g ZrO_2)

添加至该反应溶液。将均匀的混合物搅拌 20 分钟。随后加入配体 2 (0.668g, 2.89mmol) 并将反应充分混合以得到稍有些浑浊但分散良好的溶液。最终的溶液的质量为 43.44g (约 19.0 质量%的 ZrO_2)。

[0221] 步骤 2: 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2-联苯氧基)己酯 (2-BPHA : IOA = 0.80 : 0.20 重量比率) 官能化的氧化锆粒子

[0222] 将大约 95% (41.44g) 的得自上述步骤 1 的官能化氧化锆纳米粒子的溶液真空浓缩至干燥以得到白色固体。加入丙烯酸 -6-(2-联苯氧基)己酯 (6.31g, 19.5mmol) 和丙烯酸异辛酯 (1.62g, 8.79mmol)。加入四氢呋喃以使得溶液的总质量成为 52.40g (15 质量%的 ZrO_2)。将这种混合物超声处理 30 分钟以得到分散良好但轻微浑浊的溶液。将该溶液转移至大约 100mL 的玻璃瓶中。加入光引发剂 (0.063g, 0.28mmol)。将该溶液用氮气鼓泡 15 分钟并随后使用带特氟隆衬里的金属盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。将反应置于灯 ($\lambda = 350\text{nm}$) 前并在搅拌下照射。24 小时后, 使反应对空气开放并取样。 ^1H NMR 分析符合丙烯酸酯聚合物的产生 (转化率 > 90%)。将反应真空浓缩 (50 至 75°C , 约 0.01mmHg) 5 天, 以除去残余溶剂。如通过 TGA 所确定, 最终材料含有 46.5% 的 ZrO_2 。这种澄清且无色的物质的折射率为 1.6290。

[0223] 实例 8B: 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2-联苯氧基)己酯官能化的氧化锆粒子

[0224] 步骤 1: 具有配体 1 的硫醇官能化氧化锆纳米粒子的一锅制备法。

[0225] 遵循与实例 8A 步骤 1 中所用相同的工序。

[0226] 步骤 2: 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2-联苯氧基)己酯 (2-BPHA : IOA = 0.80 : 0.20 重量比率) 官能化的氧化锆粒子

[0227] 将大约 5% (2.0g) 的得自上述步骤 1 的官能化氧化锆纳米粒子的溶液真空浓缩至干燥以得到白色固体。加入丙烯酸 -6-(2-联苯氧基)己酯 (0.310g, 0.96mmol) 和丙烯酸异辛酯 (0.076g, 0.41mmol)。加入四氢呋喃以使得溶液的总质量成为 2.40g (15 质量%的 ZrO_2)。将该混合物超声处理 10 分钟以得到分散良好但轻微浑浊的溶液。将该溶液转移至大约 20mL 的玻璃瓶中。加入光引发剂 (0.0032g, 0.014mmol)。将该溶液用氮气鼓泡 6 分钟并随后使用带特氟隆衬里的金属盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。将反应置于灯 ($\lambda = 350\text{nm}$) 前并在搅拌下照射。20 小时后, 使反应对空气开放并取样。 ^1H NMR 分析符合丙烯酸酯聚合物的产生 (转化率 > 90%)。将反应真空浓缩 (50°C , 约 0.01mmHg) 2 天, 以除去残余溶剂。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量, 最终材料含有大约 46 重量%的氧化锆。这种澄清且无色的物质的折射率为 1.6245。

[0228] 实例 8C: 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2-联苯氧基)己酯官能化的氧化锆粒子

[0229] 步骤 1: 具有配体 1 的硫醇官能化氧化锆纳米粒子的一锅制备法。

[0230] 将配备有磁力搅拌棒和橡胶隔片的 500mL 圆底烧瓶充以四氢呋喃 (120mL) 并使用氮气鼓泡 35 分钟。将反应保持在氮气下。加入羟胺的 50 重量%水溶液 (2.00mL, 1.12g, 33.9mmol)。随后在 5 至 10 秒内加入 γ -硫代丁内酯 (3.00mL, 34.7mmol)。使用氮气对该反应鼓泡 1 分钟, 并且然后在氮气氛下搅拌。3.75 小时后, 对反应物取样并将样品真空浓缩为无色油。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) 分析符合所需的硫醇官能化异羟肟酸 1 的结构 (约 90% 所需产物)。将乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液 (80.0g 溶胶, 32.98g ZrO_2) 添加至该反应。允许均匀的溶液静置 15 分钟。随后加入配体 2 (2.67g, 11.5mmol) 并将反应物充分混合以

得到稍有些浑浊但分散良好的溶液。

[0231] 步骤 2 : 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯 (2-BPHA : IOA = 0.80 : 0.20 重量比率) 官能化的氧化锆粒子

[0232] 将得自上述步骤 1 的官能化氧化锆纳米粒子溶液的一半真空浓缩至干燥以得到白色固体。加入丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯 (11.32g, 34.9mmol) 和丙烯酸异辛酯 (2.83g, 15.4mmol)。加入四氢呋喃, 使得溶液的总质量成为 109.9g (15 质量%的 ZrO_2)。将这种混合物超声处理 25 分钟以得到分散良好但轻微浑浊的溶液。将该溶液转移至大约 250mL 的玻璃瓶中。加入光引发剂 (0.136g, 0.61mmol)。将该溶液用氮气鼓泡 20 分钟并随后使用带特氟隆衬里的金属盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。将反应置于灯 ($\lambda = 350\text{nm}$) 前并在搅拌下照射。20 小时后, 使反应对空气开放并取样。 ^1H NMR 分析符合丙烯酸酯聚合物的产生 (转化率 > 90%)。将浑浊的蓝色反应溶液真空浓缩为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡状材料。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。基于所用的氧化锆、配体和单体的质量, 最终材料含有大约 48 重量%的氧化锆。

[0233] 实例 8D : 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯官能化的氧化锆粒子

[0234] 步骤 1 : 具有配体 1 的硫醇官能化氧化锆纳米粒子的一锅制备法。

[0235] 遵循与实例 8C 步骤 1 中所用相同的工序。

[0236] 步骤 2 : 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯 (2-BPHA : IOA = 0.80 : 0.20 重量比率) 官能化的氧化锆粒子

[0237] 将得自上述步骤 1 的官能化氧化锆纳米粒子溶液的四分之一真空浓缩至干燥以得到白色固体。加入丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯 (3.52g, 10.9mmol) 和丙烯酸异辛酯 (0.881g, 4.78mmol)。加入四氢呋喃, 使得溶液的总质量成为 54.97g (15 质量%的 ZrO_2)。将这种混合物超声处理 30 分钟以得到分散良好但轻微浑浊的溶液。将该溶液转移至大约 250mL 的玻璃瓶中。加入光引发剂 (0.066g, 0.29mmol)。将该溶液用氮气鼓泡 20 分钟并随后使用带特氟隆衬里的金属盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。将反应置于灯 ($\lambda = 350\text{nm}$) 前并在搅拌下照射。68 小时后, 使反应对空气开放并取样。 ^1H NMR 分析符合丙烯酸酯聚合物的产生 (转化率 > 90%)。将浑浊的蓝色反应溶液真空浓缩为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的泡沫样材料。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量, 最终材料含有大约 57 重量%的氧化锆。这种澄清且无色的物质的折射率为 1.6653。

[0238] 实例 8E : 用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯官能化的氧化锆粒子

[0239] 步骤 1 : 具有配体 1 的硫醇官能化氧化锆纳米粒子的一锅制备法。

[0240] 遵循与实例 8C 步骤 1 中所用相同的工序。

[0241] 步骤 2 : 用丙烯酸异辛酯和丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯 (2-BPHA : IOA : AA = 0.78 : 0.20 : 0.02 重量比率) 官能化的氧化锆粒子

[0242] 将得自上述步骤 1 的官能化氧化锆纳米粒子溶液的四分之一真空浓缩至干燥以得到白色固体。加入丙烯酸 -6-(2- 联苯氧基) 己酯 (2.58g, 7.94mmol)、丙烯酸异辛酯 (0.644g, 3.50mmol) 和丙烯酸 (0.065g, 0.90mmol)。加入四氢呋喃, 使得溶液的总质量成为

54.97g(15 质量%的 ZrO_2)。将这种混合物超声处理 30 分钟以得到分散良好但轻微浑浊的溶液。将该溶液转移至大约 250mL 的玻璃瓶中。加入光引发剂 (0.066g, 0.29mmol)。将该溶液用氮气鼓泡 20 分钟并随后使用带特氟隆衬里的金属盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。将反应置于灯 ($\lambda = 350\text{nm}$) 前并在搅拌下照射。44 小时后,使反应对空气开放并取样。 ^1H NMR 分析符合丙烯酸酯聚合物的产生(转化率 > 90%)。将浑浊的蓝色反应溶液真空浓缩为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的泡沫样材料。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。基于所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 61 重量%的氧化锆。

[0243] 实例 8F:用丙烯酸异辛酯和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA = 0.80 : 0.20 重量比率)官能化的氧化锆粒子

[0244] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(1.44mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(25.09g 溶胶,10.30g ZrO_2)、配体 2(3.00g, 13.0mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(7.92g, 24.4mmol)、丙烯酸异辛酯(2.03g, 11.0mmol)和光引发剂(0.079g, 0.35mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO_2 。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,座位为不透明的粘性白色固体。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供稍有些透明且无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 44 重量%的氧化锆。

[0245] 实例 8G:用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.15 : 0.05 重量比率)官能化的氧化锆粒子

[0246] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(7.21mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(25.09g 溶胶,10.30g ZrO_2)、配体 2(1.67g, 7.21mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(7.95g, 24.5mmol)、丙烯酸异辛酯(1.49g, 8.09mmol)、丙烯酸(0.490g, 6.80mmol)和光引发剂(0.079g, 0.35mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO_2 。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了极佳透明度且无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 45 重量%的氧化锆。

[0247] 实例 8H:用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.18 : 0.02 重量比率)官能化的氧化锆粒子

[0248] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(34.0mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(78.90g 溶胶,32.38g ZrO_2)、配体 2(2.62g, 11.3mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(25.89g, 79.8mmol)、丙烯酸异辛酯(5.82g, 31.6mmol)、丙烯酸(0.647g, 8.98mmol)和光引发剂(0.259g, 1.15mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO_2 。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的淡黄色蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透明且几乎无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 45 重量%的氧化锆。

[0249] 实例 8I:用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯

(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.18 : 0.02 重量比率) 官能化的氧化锆粒子

[0250] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(34.0mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(78.90g 溶胶,32.38gZrO₂)、配体 2(2.62g,11.3mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(20.13g,62.1mmol)、丙烯酸异辛酯(4.53g,24.58mmol)、丙烯酸(0.503g,6.98mmol)和光引发剂(0.259g,1.15mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO₂。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的淡黄色蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透明且几乎无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 50 重量%的氧化锆。

[0251] 实例 8J:用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.18 : 0.02 重量比率)官能化的氧化锆粒子

[0252] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(34.0mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(78.90g 溶胶,32.38gZrO₂)、配体 2(2.62g,11.3mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(15.42g,47.5mmol)、丙烯酸异辛酯(3.47g,18.8mmol)、丙烯酸(0.385g,5.34mmol)和光引发剂(0.259g,1.15mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO₂。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了极佳透明度且无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 55 重量%的氧化锆。

[0253] 实例 8K:用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.18 : 0.02 重量比率)官能化的氧化锆粒子

[0254] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(34.0mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(78.90g 溶胶,32.38gZrO₂)、配体 2(2.62g,11.3mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(11.49g35.42mmol)、丙烯酸异辛酯(2.59g,14.05mmol)、丙烯酸(0.287g,3.98mmol)和光引发剂(0.259g,1.15mmol)来制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO₂。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透明且几乎无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 60 重量%的氧化锆。

[0255] 实例 8L:用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.18 : 0.02 重量比率)官能化的氧化锆粒子

[0256] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(17.0mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(40.0g 溶胶,16.49gZrO₂)、配体 2(1.34g,5.77mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(4.17g,12.9mmol)、丙烯酸异辛酯(0.939g,5.09mmol)、丙烯酸(0.125g,1.73mmol)和光引发剂(0.132g,0.589mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO₂。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的黄色蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 65 重量%的氧化锆。

[0257] 实例 8M：用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.15 : 0.05 重量比率)官能化的氧化锆粒子

[0258] 根据上述实例 8C 中详细描述的基本工序,从配体 1(17.3mmol 的配体 1)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(40.0g 溶胶,16.49gZrO₂)、配体 2(1.34g,5.77mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(4.17g,12.9mmol)、丙烯酸异辛酯(0.782g,4.24mmol)、丙烯酸(0.261g,3.62mmol)和光引发剂(0.132g,0.589mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO₂。获得了最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为无色至白色的泡沫样材料。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 65 重量%的氧化锆。

[0259] 实例 8N：用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.18 : 0.02 重量比率)进行官能化的具有配体 3 的氧化锆粒子

[0260] 将得自上文实例 2 的配体 3 的四氢呋喃溶液的一半(47.2g 溶液,15.7mmol 配体 3)转移至 500mL 圆底烧瓶中。将乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(36.43g 溶胶,14.952g ZrO₂)加入配体 3 的四氢呋喃溶液。允许均匀的溶液静置 15 分钟。随后加入配体 2(1.21g,5.23mmol)。使用四氢呋喃(20mL)稀释反应混合物并充分混合以得到稍有些浑浊但分散良好的溶液。20 分钟后,将官能化的氧化锆纳米粒子溶液真空浓缩至干燥以得到白色固体。加入丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(6.40g,19.7mmol)、丙烯酸异辛酯(1.44g,7.81mmol)和丙烯酸(0.160g,2.22mmol)。加入四氢呋喃(约 175mL)以提供 15 重量% ZrO₂的溶液。将这种混合物超声处理 30 分钟以得到分散良好但轻微浑浊的溶液。将该溶液转移至大约 500mL 的玻璃瓶中。加入光引发剂(0.119g,0.531mmol)。将该溶液用氮气鼓泡 30 分钟并随后使用带特氟隆衬里的金属盖、特氟隆胶带以及电工胶带密封。将反应置于灯($\lambda = 350\text{nm}$)前并在滚筒上旋转时进行照射。20 小时后,使反应对空气开放并取样。¹H NMR 分析符合丙烯酸酯聚合物的产生(转化率>90%)。将浑浊的蓝色反应溶液真空浓缩为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡状材料。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 55 重量%的氧化锆。

[0261] 实例 8O：用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA : IOA : AA = 0.80 : 0.18 : 0.02 重量比率)进行官能化的具有配体 3 的氧化锆粒子

[0262] 根据实例 8N 中详细描述的基本工序,从配体 3(50.0g 溶液,15.7mmol 的配体 3)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液(36.43g 溶胶,14.952g ZrO₂)、配体 2(1.21g,5.23mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(8.58g,26.4mmol)、丙烯酸异辛酯(1.93g,10.5mmol)、丙烯酸(0.214g,2.97mmol)和光引发剂(0.119g,0.531mmol)制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO₂。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子,作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量,最终材料含有大约 50 重量%的氧化锆。

[0263] 实例 8P：用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA：IOA：AA = 0.80：0.18：0.02 重量比率)进行官能化的具有配体 3 的氧化锆粒子

[0264] 根据实例 8N 中详细描述的基本工序，从配体 3 (8.75mmol 的配体 3)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液 (36.43g 溶胶, 14.952g ZrO_2)、配体 2 (1.21g, 5.23mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯 (8.58g, 26.4mmol)、丙烯酸异辛酯 (1.93g, 10.5mmol)、丙烯酸 (0.214g, 2.97mmol) 和光引发剂 (0.119g, 0.531mmol) 制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO_2 。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子，作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量，最终材料含有大约 52 重量%的氧化锆。

[0265] 实例 8Q：用丙烯酸异辛酯、丙烯酸和丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯(2-BPHA：IOA：AA = 0.80：0.18：0.02 重量比率)进行官能化的具有配体 3 的氧化锆粒子

[0266] 根据实例 8N 中详细描述的基本工序，从配体 3 (47.2g 溶液, 15.7mmol 配体 3)、乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液 (36.43g 溶胶, 14.952g ZrO_2)、配体 2 (1.2106g, 5.23mmol)、丙烯酸-6-(2-联苯氧基)己酯 (4.59g, 14.1mmol)、丙烯酸异辛酯 (1.03g, 5.59mmol)、丙烯酸 (0.115g, 1.59mmol) 和光引发剂 (0.119g, 0.531mmol) 制备丙烯酸酯官能化的纳米氧化锆。使用 THF 将反应混合物稀释至 15 重量% ZrO_2 。获得最终的丙烯酸酯官能化粒子，作为透光但稍有些浑浊的十分粘稠的蜡质油。将这种干燥材料的少量样本在载玻片上铺展为薄膜。这种纳米氧化锆填充的材料提供了透光的、大体上无色的薄膜。根据所用的氧化锆、配体和单体的质量，最终材料含有大约 60 重量%的氧化锆。

[0267] 制备的包含官能化氧化锆粒子的薄膜和粘合剂

[0268] 实例 9：薄膜和粘合剂的制备与测试

[0269] 实例 9A：将来自实例 8J 的 2.71g 丙烯酸酯官能化纳米氧化锆转移到 20mL 玻璃小瓶中。加入甲苯 (1.68g) 将该溶液混合并且然后超声处理 10 分钟以得到分散良好但稍有些浑浊的溶液。使用刮棒涂布机在 PE 膜上拉出手工涂痕 (handspread)。将薄膜在 120℃干燥 45 分钟。将隔离衬片层合到干燥薄膜的顶部。粘合剂薄膜厚度是 0.0011 英寸 (0.0028cm)。使用上述测试方法，在玻璃上测试 180° 剥离粘附力，并在不锈钢上测试剪切强度。下表 3 中显示数据。

[0270] 实例 9B-9J：

[0271] 遵循与实例 9A 相同的基本工序。对于实例中的一些，加入了交联剂 (Flex 10 或 XL-353)。下表 3 中汇总数据。

[0272] 表 3

[0273]

实例	使用的实例	Flex 10 (重量 %)	XL-353 (重量 %)	厚度 (cm)	剥离粘附 力(N/dm)	剪切强度 (min)	折射 率 (n)
9A	8J	-	-	0.002 8	21	16	1.669 1
9B	8J	0.5	-	0.002 8	40	12	1.665 8
9C	8J	0.8	-	0.002 8	42	24	1.667 8
9D	8J	-	0.5 ^a	0.002 8	22	148	1.669 3
9E	8J	-	0.5 ^b	0.002 8	28	46	1.668 1
9F	8J	-	0.5 ^c	0.002 5	19	6	1.669 4
9G	8N	-	-	0.003 3	37	8	1.659 5
9H	8N	1	-	0.002 0	47	9	1.658 6
9I	8Q	-	-	0.003 0	<1	>10,000	1.672 9
9J	8Q	1	-	0.002 3	<1	>10,000	1.674 2

[0274] a = 由 350nm 的光照射 15 分钟 ; b = 由 350nm 的光照射 30 分钟 ; c = 未经照射。

[0275] 用来自光引发剂配体的聚合物配体官能化的氧化锆粒子的制备

[0276] 实例 10 : 用丙烯酸异辛酯官能化的具有配体 5 的氧化锆粒子

[0277] 将实例 4 中制备的配体 5 (0.0204g, 0.0577mmol) 加入 20mL 玻璃小瓶中。接下来, 加入乙酸酯稳定化的氧化锆水溶液 (0.511g 溶胶, 0.211g ZrO_2), 然后加入四氢呋喃 (2.0mL) 以生成包含白色沉淀的异质混合物。加入配体 2 (0.0274g, 0.118mmol), 并充分混合该溶液以到均匀溶液。放置 2 小时后, 加入第二份配体 2 (0.0275g, 0.119mmol), 然后加入四氢呋喃 (8mL)。将这种混合物真空浓缩为白色固体。加入四氢呋喃 (10mL) 以重悬官能化

的粒子,并且将该混合物真空浓缩成白色固体两次。随后将这种白色固体真空(约 0.01mm 汞柱)干燥 30 分钟。加入四氢呋喃(5.5mL)和磁力搅拌棒。将溶液充分混合以得到均质分散体。加入丙烯酸异辛酯(0.330mL,0.290g,1.58mmol)。将该溶液用氮气鼓泡 5 分钟并随后使用带特氟隆衬里的塑料盖、特氟隆 plastic 胶带以及电工胶带密封。对该混合物照射($\lambda = 350\text{nm}$)大约 19 小时。 ^1H NMR 分析符合聚合物的产生,并显示丙烯酸酯单体消耗。将反应混合物真空浓缩为澄清且无色的油质固体。将产物在 60℃进一步真空(约 0.01mm 汞柱)干燥 2 天。通过 ^1H NMR 分析证实不存在溶剂。如通过 TGA 所确定,最终材料包含 35.86%的 ZrO_2 。这种澄清且无色的材料的折射率为 1.5320。