



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104781343 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 15

---

(21) 申请号 201380034043. 5 *CO8L 83/06*(2006. 01)  
(22) 申请日 2013. 02. 18 *CO8J 5/18*(2006. 01)  
(30) 优先权数据 *CO8J 3/12*(2006. 01)  
61/666, 019 2012. 06. 29 US *CO8G 77/16*(2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2014. 12. 25  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/026570 2013. 02. 18  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/003827 EN 2014. 01. 03  
(71) 申请人 3M 创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州  
(72) 发明人 J·S·拉托雷 K·金达尔  
A·夏尔马  
(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.  
*CO8L 83/04*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页

---

(54) 发明名称  
倍半硅氧烷样粒子

(57) 摘要

本文描述了一种使用聚氢硅氧烷和水溶性碱制备倍半硅氧烷样粒子的方法。所述倍半硅氧烷样粒子具有小于 100 微米的平均粒径, 并且基本上不含 -OH 键。在一个实施例中, 所述倍半硅氧烷样粒子可用于膜中。

1. 一种组合物,包含 :多个倍半硅氧烷样粒子,其中所述粒子基本上不含 -OH 键,并且其中所述多个倍半硅氧烷样粒子的至少一部分具有小于 100 微米的平均粒径。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述多个倍半硅氧烷样粒子的至少一部分具有小于 100 纳米的平均粒径。

3. 一种膜,包含根据前述权利要求中任一项所述的组合物。

4. 根据权利要求 3 所述的膜,其中所述膜是疏水性的。

5. 一种复合物,包含根据权利要求 1-2 中任一项所述的组合物。

6. 一种制备多个粒子的方法,包括 :

提供溶液、水溶性碱和聚氢硅氧烷,

在所述溶液的存在下,将所述聚氢硅氧烷与所述水溶性碱接触。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,还包括当所述聚氢硅氧烷与所述水溶性碱接触时,进行加热。

8. 根据权利要求 6-7 中任一项所述的方法,其中所述聚氢硅氧烷选自 :聚甲基氢硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、聚丙基氢硅氧烷、聚丁基氢硅氧烷、聚苄基氢硅氧烷、甲基氢环硅氧烷以及它们的组合。

9. 根据权利要求 6-8 中任一项所述的方法,其中所述溶液是极性有机溶剂。

10. 一种组合物,包含粒子,其中所述粒子衍生自水溶性碱和聚氢硅氧烷。

## 倍半硅氧烷样粒子

### 技术领域

[0001] 本发明描述了用于制备倍半硅氧烷样粒子及其组合物和制品的方法。

### 背景技术

[0002] 在最近几年,疏水性膜和涂层由于多个吸引人的品质而获得了相当多的关注。高度疏水性表面已经在自然界中得到认识,或许最普遍的是荷叶以及蝉翼上的表面。由于具有疏水性特性,因此荷叶能够通过在水滴滑离其表面时冲洗掉粉尘粒子和碎屑来进行自动清洁。这种自动清洁的能力在许多现代应用中是合乎需要的。

[0003] 为了实现这些高度疏水性表面,将疏水性粒子添加到涂层和膜中不仅赋予涂层或膜的疏水性,而且还改善和 / 或增强机械性能。

[0004] 疏水性粒子中的一类是疏水性二氧化硅或二氧化硅样粒子。疏水性二氧化硅粒子通常通过首先用热解法或沉淀法制备二氧化硅粒子,然后用合适的疏水性基团诸如有机硅或有机卤代硅烷化合物使二氧化硅粒子功能化来制备。参见例如美国专利 3,677,784(Nitzsche 等人);4,191,587(Kratel 等人);以及美国专利公开 2009/0298982(Meyer 等人)。制备有机改性的二氧化硅粒子的另一种方法由 Arkhireeva 等人在 J. Mater. Chem., 2003, 13, 3122-3127(《材料化学杂志》,2003 年,第 13 期,第 3122-3127 页)中公开,其公开了使用溶胶凝胶方法合成倍半硅氧烷纳米粒子。在该合成中,用作种子的硅酸钠与有机三烷氧基硅烷前体结合以形成倍半硅氧烷纳米粒子。

### 发明内容

[0005] 希望找到制备有机硅杂化粒子的替代方法。在一个实施例中,该方法是简单和 / 或节省成本的替代形式。可能还希望具有带有更少 -OH 基团的有机硅杂化粒子。

[0006] 在一个方面,描述了包含多个倍半硅氧烷样粒子的组合物,其中所述粒子基本上不含 -OH 键,并且其中多个倍半硅氧烷样粒子的至少一部分具有小于 100 微米的平均粒径。

[0007] 在一个实施例中,本公开的多个倍半硅氧烷样粒子具有小于 100 纳米的平均粒径。

[0008] 在另一个方面,描述了制备多个粒子的方法,该方法包括:提供溶液、水溶性碱和聚氢硅氧烷;在两相溶液的存在下,使所述聚氢硅氧烷与所述水溶性碱接触。

[0009] 在另一个方面,描述了包含多个倍半硅氧烷样粒子的涂层,其中所述粒子基本上不含 -OH 键,并且其中多个倍半硅氧烷样粒子的至少一部分具有小于 100 微米的平均粒径。

[0010] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

## 具体实施方式

[0011] 如本文所用,术语:

[0012] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并且意指一个或多个;并且

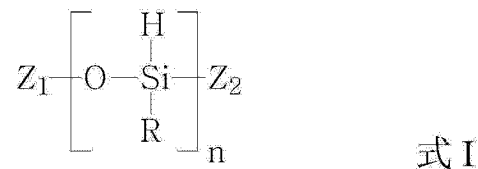
[0013] “和/或”用于表示所说明的情况之一或两者均可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0014] 本公开提供了倍半硅氧烷样粒子(本文可互换地称为粒子)的良好制备。倍半硅氧烷是有机和无机杂化物。倍半硅氧烷的特征在于通式 $\text{RSiO}_{3/2}$ ,其中R代表有机取代基。硅原子通过氧原子连接在一起,并且R基团连接至硅原子。Si-O基团提供无机特性,而R基团提供有机特性。

[0015] 本公开的倍半硅氧烷样粒子衍生自聚氢硅氧烷和水溶性碱,两者接触以形成本公开的粒子。

[0016] 聚氢硅氧烷是由下式表示的聚合物:

[0017]



[0018] 其中, $\text{Z}_1$ 和 $\text{Z}_2$ 是端基;n为大于2的整数;并且R是有机基团。

[0019] 式I的端基衍生自用于制备聚氢硅氧烷的起始物质。这些端基不受特别限制,并且可以包括例如烷基化的(直链、环状或支化的)硅烷。示例性的端基包括: $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3)_3$ 和 $-\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 。

[0020] 聚氢硅氧烷包含重复单元,其中n为至少2、4、5、6、8、10、25、50、75、100、150或甚至200;并且最多1000、2500、5000、7500、10000或甚至15000。

[0021] R为可为直链或支化的、环状或无环的、饱和或不饱和的有机基团。所述有机基团可包含少至1、2、3、4、5、6、7、8或甚至9个碳原子和多达15、17、20、25、30或甚至35个碳原子。如本文所用,“有机基团”是指通过碳原子连接的碳基基团。在一个实施例中,有机基团可包含一个或多个官能团,诸如胺基、铵基、醚基、酯基或氨基甲酸酯基。

[0022] 在一个实施例中,有机基团未被取代。在一个实施例中,有机基团是烷基基团。示例性的烷基基团包括甲基、乙基、丙基、丁基、辛基和苯基。

[0023] 在另一个实施例中,有机基团被取代(即,有机基团包含至少一个除碳和氢以外的原子)。在一个实施例中,取代的有机基团包含至少一个链中杂原子(例如,O、S和/或N)和/或卤素(例如,Cl、Br和/或I)。

[0024] 示例性的有机基团包括:甲基、乙基、丙基、丁基、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{Y})-$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CY}_2)-$ ,其中Y可以是氯代、溴代、碘代、烷氧基或它们的组合,以及烯丙基( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1-$ )和乙烯基( $\text{CH}_2=\text{CR}^1-$ )基团,其中 $\text{R}^1$ 是直链或支化的烷基。

[0025] 示例性的聚氢硅氧烷包括:聚甲基氢硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、聚丙基氢硅氧烷、聚丁基氢硅氧烷、聚苄基氢硅氧烷、甲基氢环硅氧烷以及它们的组合。

[0026] 聚氢硅氧烷可具有至少500克/摩尔、1000克/摩尔、1500克/摩尔、1800克/摩

尔、2000 克 / 摩尔、2400 克 / 摩尔或甚至 2500 克 / 摩尔 ; 并且最多 5000 克 / 摩尔、10000 克 / 摩尔、15000 克 / 摩尔、20000 克 / 摩尔、25000 克 / 摩尔、30000 克 / 摩尔或甚至 60000 克 / 摩尔的重均分子量。

[0027] 在本公开的方法中, 聚氢硅氧烷与水溶性碱接触。如本文所用, 当在室温条件下测量时, 水溶性碱在水中的溶解度大于 1g、10g、20g、30g、50g、75g、100g 或甚至 200g/100mL。此类水溶性碱包括下列物质的盐: 硅酸盐 (例如, 偏硅酸钠、原硅酸钠、三甲基硅醇钠、偏硅酸锂、六氟硅酸钠以及它们的组合); 羟基碱 (例如, 氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钙和氢氧化锂); 路易斯碱 (例如,  $\text{NH}_3$ 、伯胺、仲胺和叔胺); 吡啶; 以及它们的组合。

[0028] 在本公开中, 将水溶性碱以至少 1:0.1、1:0.5、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:8、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:40、1:50 或甚至 1:75 的水溶性碱与聚氢硅氧烷的质量比添加。

[0029] 聚氢硅氧烷和水溶性碱可以任何已知方式接触。聚氢硅氧烷与水溶性碱可以分批方式接触, 或者聚氢硅氧烷可连续添加 (例如, 在一定时间段内缓慢添加) 至水溶性碱或反之亦然。当聚氢硅氧烷与水溶性碱接触时和 / 或接触后, 优选地搅动和 / 或搅拌反应混合物。任何合适的搅动或搅拌方法均可用于增加聚氢硅氧烷与水溶性碱的接触 (并因此增加反应动力学)。

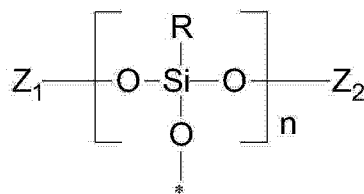
[0030] 通常, 理想的是在溶液中同时具有水溶性碱和聚氢硅氧烷, 使得反应动力学被改善。由于聚氢硅氧烷通常不是水溶性的, 因此在反应混合物中使用极性有机溶剂以为聚氢硅氧烷和水溶性碱提供相互作用的机会。此类溶剂包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醚、乙腈、四氢呋喃、乙酸乙酯、1,4- 二氧杂环己烷以及它们的组合。在一个实施例中, 将水与一种或多种极性有机溶剂混合。

[0031] 在本公开的一个实施例中, 反应混合物基本上由溶液中的聚氢硅氧烷和水溶性碱组成。如本文所用, 基本上由... 组成是指只要生成的倍半硅氧烷样粒子具有所需的特性 (例如, 疏水性、硬度和 -OH 基团的存在量等), 则可以存在少量其他成分。

[0032] 在本公开中, 包含聚氢硅氧烷和水性碱的反应可以在至少 20°C、25°C、30°C、40°C、50°C、60°C、65°C 或甚至 70°C; 以及最多 80°C、100°C、120°C、150°C、200°C 或甚至 250°C 的温度下进行。虽然该反应可以在室温下进行, 但加热以缩短反应时间可能是优选的。通常, 应该控制反应混合物的温度以避免溶液沸腾煮干、抑制反应动力学等。有利的是, 在一个实施例中, 用于制备本公开的粒子的温度低于用于制备常规疏水性二氧化硅粒子的温度。

[0033] 本公开的粒子被称为倍半硅氧烷样粒子, 因为该粒子包含具有下式的支化网络

[0034]



[0035] 其中, R 是有机基团, n 是至少 3 (例如, 3、6、9、10、20、50、100 等) 的整数, 并且 \* 处的氧原子键合至另一个 Si 原子以形成三维支化网络。Z<sub>1</sub> 和 Z<sub>2</sub> 是通常源于所用的起始聚氢硅氧烷聚合物的端基。

[0036] R 可以为直链或支化的、环状或无环的、饱和或不饱和的、以及取代或未取代的, 其

源于所用的起始聚氢硅氧烷。在一个实施例中,有机基团是烷基基团。示例性的烷基基团包括甲基、乙基、丙基、丁基、辛基和苯基。在另一个实施例中,有机基团被取代(即,有机基团包含至少一个除碳和氢以外的原子)。在一个实施例中,取代的有机基团包含至少一个链中杂原子(例如, O、S 和 / 或 N) 和 / 或卤素(例如, Cl、Br 和 / 或 I)。示例性的有机基团包括:甲基、乙基、丙基、丁基、 $C_6H_4Y-$ 、 $C_6H_5(CH_2)-$ 、 $C_6H_5(CH_2)-$ 、 $C_6H_5(CHY)-$  和  $C_6H_5(CY_2)-$ , 其中 Y 可以是氯代、溴代、碘代、烷氧基或它们的组合,以及烯丙基( $CH_2=CH-R^1-$ ) 和乙烯基( $CH_2=CR^1-$ ) 基团,其中  $R^1$  是直链或支化的烷基基团。

[0037] 本公开的粒子具有至少一个对应于通式  $RSiO_{3/2}$  的链段,其中 R 代表有机基团,并因此在本文中称为倍半硅氧烷样。然而,粒子可包含得自起始物质的不完全反应的一些端基和 / 或一些 Si-H 基团。通常,至少 75%、80%、85%、90%、95% 或甚至 99% 的倍半硅氧烷样粒子的支化网络包含  $RSiO_{3/2}$ 。

[0038] 制备粒子之后,可以过滤、洗涤和 / 或干燥反应混合物以收集和 / 或纯化粒子。粒子可以在干燥之前与反应混合物分离,或者可以直接从反应混合物干燥。任何合适的方法均可用于分离(例如,过滤或离心)。

[0039] 在一个实施例中,包含倍半硅氧烷样粒子的反应混合物被干燥以形成粉末。可以任何合适的方式进行粒子的干燥。例如,可以使用喷雾干燥、冻干、排气烘箱干燥和 / 或溶剂干燥。当在烘箱中干燥时,通常干燥温度将为至少 40°C、50°C、70°C、80°C 或甚至 90°C; 并且最多 120°C、140°C、150°C、180°C 或甚至 200°C。

[0040] 粒子可以在分离和 / 或干燥之前或之后进行洗涤。可以使用合适的洗涤溶剂,诸如水、与水混溶的有机溶剂、与水不混溶的有机溶剂或它们的混合物来进行粒子的洗涤。可将洗涤溶剂添加至反应混合物并且适当地混合所得的混合物,然后过滤、离心或干燥以分离洗涤过的粒子。另选地,可以在洗涤之前将粒子与反应混合物分离。洗涤过的粒子可用另外的洗涤步骤进一步洗涤,然后进行另外的过滤、离心和 / 或干燥步骤。

[0041] 虽然不想受到理论的限制,但据信反应混合物中聚氢硅氧烷和水溶性碱的反应发生在疏水性聚氢硅氧烷与水溶性碱之间的接触面处,从而导致粒子的形成并呈大致球形形状。如本文所用,大致球形是指在检测本公开的粒子时,它们或多或少为球形或椭圆形形状(即,没有边或角)。

[0042] 本公开的粒子的粒度至少部分取决于最初所用的聚氢硅氧烷的尺寸(或长度)。通常,聚氢硅氧烷的分子量越大,粒子就越大。虽然不想受到理论的限制,但据信搅拌速率、温度和水溶性碱与聚氢硅氧烷的比率也可影响粒度。粒度可由本领域中已知的任何合适的方法测定,诸如动态光散射或扫描电子显微镜。

[0043] 本公开的倍半硅氧烷样粒子具有小于或等于 100 微米( $\mu m$ )、50  $\mu m$ 、25  $\mu m$ 、10  $\mu m$ 、1  $\mu m$ 、100nm(纳米)或甚至 10nm; 并且大于 0.5nm、1nm、2nm 或甚至 5nm 的平均直径。

[0044] 在一个实施例中,形成的单个粒子尺寸均一,具有窄的尺寸分布。例如,90% 的粒子落在平均值的 25%、20%、15%、10% 或甚至 5% 内。不同批次的粒子可以混合在一起以生成双峰或更宽的尺寸分布。

[0045] 本公开的倍半硅氧烷样粒子通常是聚集的,这意味着大致球形粒子结合在一起以形成聚集体。通常,粒子是链状的,这意味着结合在一起以形成一串粒子。据信,粒子通过两个明显不同的粒子中的给定聚合物链的反应共价结合在一起。此类聚集体可包含至少两

个单独的大致球形粒子。在一个实施例中,据信该聚集体可引起一些应用中(诸如在高强度复合物中)改善的性能。

[0046] 例如,如果本公开的倍半硅氧烷样粒子为初级纳米粒子尺寸粒子的聚集体,那么聚集粒子的最大横截面尺寸大于 10nm、100nm、200nm、500nm 或甚至 1000nm。

[0047] 在一个实施例中,本公开的倍半硅氧烷样粒子具有高表面积。例如,基于 BET(Brunauer Emmet Teller 方法)氮吸附,至少 50、200、400 或甚至 500m<sup>2</sup>/g;并且最多 1000、1200、1400、1500 或甚至 1800m<sup>2</sup>/g。

[0048] 在一个实施例中,本公开的粒子是热稳定的,这意味着它们可以被加热到至少 120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃ 或甚至 200℃;并且最多 250℃、275℃、300℃、325℃、350℃、400℃、500℃、600℃、700℃ 或甚至 800℃ 的温度,并且实现小于 15% 的重量损失。

[0049] 在疏水性二氧化硅或与二氧化硅样粒子的传统制备中,二氧化硅粒子用作种子,在该种子上生长疏水性外层,或者外表面用包含疏水性部分的化合物进行官能化。本公开的方法不是以预制粒子开始的,相反是制备粒子的一步方法,这可能比当前制备疏水性二氧化硅类粒子的制备方法更为便宜。

[0050] 如上所述,通过控制聚氢硅氧烷的分子量、添加速率、温度等,可以控制获得的粒子的尺寸。

[0051] 据信,本文所公开的方法是制备倍半硅氧烷的新方法。已经发现,本公开的倍半硅氧烷粒子基本上不含或甚至不含 -OH。OH 的量可以通过滴定这些基团或通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 来测定。如本文所用,基本上不含是指当通过 FTIR 分析时,存在小于 2%、1%、0.5%、0.2%、0.1% 或甚至 0.5% 的 OH 基团。OH 的量可以通过测定从 3100cm<sup>-1</sup> 至 3600cm<sup>-1</sup> 的峰面积,并且除以从 500cm<sup>-1</sup> 至 4000cm<sup>-1</sup> 的总峰面积来计算。虽然不想受到理论的限制,但据信水溶性碱氧化聚氢硅氧烷的 Si-H 键以形成 Si-OH 键,然后 Si-OH 键与聚氢硅氧烷聚合物的另一个 -Si-H 部分反应以释放出氢气并且形成倍半硅氧烷样粒子,从而导致该粒子基本上不含或甚至不含 Si-OH 键。

[0052] 由于用于制备本公开的粒子的方法,本文描述的倍半硅氧烷样粒子具有至少 0.5、0.6、0.7、0.8 或甚至 0.9GPa(吉帕斯卡);并且最多 1.0、1.1、1.2、1.3、1.4 或甚至 1.5GPa 的硬度。

[0053] 本公开的粒子可以用于许多不同应用,包括例如调色剂组合物、抗粘连剂、粘附改性剂、聚合物添加剂(例如,用于弹性体和橡胶,诸如硅橡胶)、耐磨涂层和膜、消光涂层和膜、流变控制剂和机械/光学控制剂(例如,用于复合物和塑料)。

[0054] 在一个实施例中,本公开的粒子可用作填料。例如,用于硅橡胶、环氧树脂等;高强度复合物;以及减震材料的填料。

[0055] 在一个实施例中,本公开的粒子可用于隔音,用作抗粘连剂或用作粘附改性剂。

[0056] 在一个实施例中,本公开的粒子可用于膜或复合物。

[0057] 在一个实施例中,本公开的粒子可用于膜或涂层。在一个实施例中,本公开的粒子可与可交联的单体和溶剂混合以形成涂料组合物。

[0058] 在一个实施例中,涂料组合物包含至少 50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量% 或 90 重量% 的一种或多种可交联单体,诸如多官能可交联的丙烯酸酯、聚氨酯、聚氨酯丙

烯酸酯、硅氧烷和环氧树脂。在一些实施例中,可交联单体包括多官能丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯或环氧树脂的混合物。

[0059] 在一些实施例中,丙烯酸酯是可自由基聚合的一种或多种单体和 / 或低聚物,该单体和 / 或低聚物可在涂布涂料组合物后进行光固化。可用的多(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物包括:(a) 含二(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如 1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂族二丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯;(b) 含三(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙氧基化三丙烯酸酯(例如,丙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯;(c) 含较高官能度(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯。也可以使用低聚(甲基)丙烯酰基化合物,诸如例如聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯。此类(甲基)丙烯酸酯化合物可广泛地购自供应商,例如宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company of Exton, PA);佐治亚州士麦那的UCB化学公司(UCB Chemicals Corporation of Smyrna, Georgia);和威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company of Milwaukee, WI)。如本文所用,“(甲基)丙烯酸酯”是指含有丙烯酸酯( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ )结构或甲基丙烯酸酯( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ )结构或它们的组合的化合物。

[0060] 为了有利于固化,涂料组合物还可以包含至少一种自由基热引发剂和 / 或光引发剂。通常,如果存在此类引发剂和 / 或光引发剂,其包含小于约 10 重量%或甚至 5 重量%的涂料组合物,基于涂料组合物的总重量计。自由基固化技术是本领域中熟知的,并且包括(例如)热固化法以及辐射固化法(诸如电子束或紫外线辐射)。

[0061] 可用的自由基热引发剂包括(例如)偶氮化合物、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂,以及它们的组合。可用的自由基光引发剂包括(例如)已知可用于诸如美国专利 7718264(Klun 等人)中描述的丙烯酸酯聚合物的紫外线固化的那些。

[0062] 涂料组合物可涂布到基底上以用于制备涂层或膜。干燥涂料组合物以去除溶剂(例如,庚烷、甲基异丁基酮、丙酮、甲苯、1,3-二氧杂环己烷、异丙醇、甲基乙基酮、四氢呋喃等),并且然后通过例如暴露于所需波长下的紫外线辐射(例如,使用氢灯或其他灯),优选地在惰性气氛(小于 50ppm 氧气)或电子束中进行固化。或者,涂料组合物可涂布到隔离衬片或载体纤维网上,使其至少部分固化,并且随后从隔离衬片或载体纤维网上去除,并且任选地进一步固化。

[0063] 包含本公开的粒子的组合物可使用常规膜施加技术以单层或多层直接施加至制品或膜基底。尽管基底通常可以方便地为成卷的连续纤维网的形式,但是涂层可以施加到

单独的薄片上。可以使用多种技术将薄涂层施加到基底上,所述技术包括浸涂、正向辊涂法及逆向辊涂法、线绕棒涂和模涂。模具涂布机包括刮刀涂布机、槽式涂布机、滑动式涂布机、液压轴承涂布机、滑动幕式涂布机、降模幕式涂布机以及挤出涂布机等。

[0064] 包含本公开的粒子的涂料组合物可施加到广泛的表面(在涂层和膜领域中已知的),以提供疏水性表面。此类表面可用于防反射、硬涂层、光学和/或易清洗应用。

[0065] 在一个实施例中,本公开的粒子可用于疏水性涂层和膜,其中所述涂层/膜具有大于 $90^{\circ}$ 、 $100^{\circ}$ 、 $125^{\circ}$ 或甚至 $140^{\circ}$ 的与水的接触角。在一个实施例中,本公开的粒子可用于超疏水性涂层和膜,其中所述涂层/膜与水的接触角大于 $150^{\circ}$ 。在一个实施例中,包含本公开的倍半硅氧烷样粒子的涂层/膜将产生疏水性涂层,该疏水性涂层具有为至少0.05、0.1、0.5、0.6、0.7、0.8或甚至0.9GPa;并且最多1.0、1.1、1.2、1.3、1.4或甚至1.5GPa的硬度。

[0066] 上述公开内容的示例性实施例在下文列出:

[0067] 实施例1:一种组合物,包含:多个倍半硅氧烷样粒子,其中所述粒子基本上不含-OH键,并且其中所述多个倍半硅氧烷样粒子的至少一部分具有小于100微米的平均粒径。

[0068] 实施例2:根据实施例1所述的组合物,其中所述多个倍半硅氧烷样粒子的至少一部分具有小于100纳米的平均粒径。

[0069] 实施例3:根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述多个倍半硅氧烷样粒子的至少一部分为大致球形的。

[0070] 实施例4:根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述倍半硅氧烷样粒子具有大于1.5GPa的硬度。

[0071] 实施例5:根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述倍半硅氧烷样粒子具有大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0072] 实施例6:根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述多个倍半硅氧烷样粒子中的倍半硅氧烷样粒子是链状的。

[0073] 实施例7:一种膜,包含根据前述实施例中任一项所述的组合物。

[0074] 实施例8:根据实施例7所述的膜,其中所述膜是疏水性的。

[0075] 实施例9:根据实施例7-8中任一项所述的膜,其中所述膜具有至少0.1GPa的硬度。

[0076] 实施例10:根据实施例7-9中任一项所述的膜,其中当使用ASTM D5946-09“用于利用水接触角测量仪的电晕处理的聚合物膜的标准测试方法”测量时,所述水接触角大于 $90^{\circ}$ 。

[0077] 实施例11:一种复合物,包含根据实施例1-6中任一项所述的组合物。

[0078] 实施例12:一种制备多个粒子的方法,包括:提供溶液、水溶性碱和聚氢硅氧烷;以及在所述溶液的存在下,将聚氢硅氧烷与水溶性碱接触。

[0079] 实施例13:根据实施例12所述的方法,还包括当聚氢硅氧烷与水溶性碱接触时,进行加热。

[0080] 实施例14:根据实施例12-13中任一项所述的方法,其中所述聚氢硅氧烷选自:聚甲基氢硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、聚丙基氢硅氧烷、聚丁基氢硅氧烷、聚苄基氢硅氧烷、甲基

氢环硅氧烷以及它们的组合。

[0081] 实施例 15 :根据实施例 12-14 中任一项所述的方法,其中所述溶液是极性有机溶剂。

[0082] 实施例 16 :根据实施例 15 所述的方法,其中所述极性有机溶剂选自下列中的至少一者:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醚、乙腈、四氢呋喃、乙酸乙酯、1,4 二氧杂环己烷以及它们的组合。

[0083] 实施例 17 :根据实施例 12-16 中任一项所述的方法,其中所述水溶性碱选自以下物质的金属盐:硅酸盐、羟基碱、路易斯碱以及它们的组合。

[0084] 实施例 18 :根据实施例 12-17 中任一项所述的方法,其中水溶性碱与聚氢硅氧烷的比率为至少 1:0.5。

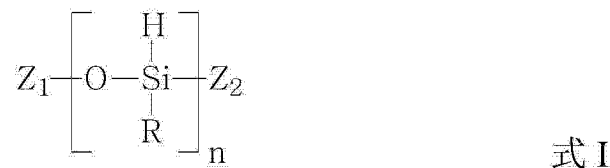
[0085] 实施例 19 :根据实施例 12-18 中任一项所述的方法,其中所述聚氢硅氧烷的分子量为至少 500g/mol。

[0086] 实施例 20 :一种组合物,包含粒子,其中所述粒子衍生自水溶性碱和聚氢硅氧烷。

[0087] 实施例 21 :根据实施例 20 所述的组合物,其中所述水溶性碱选自以下物质的金属盐:硅酸盐、羟基碱、路易斯碱以及它们的组合。

[0088] 实施例 22 :根据实施例 20-21 中任一项所述的组合物,其中所述聚氢硅氧烷是由下式表示的聚合物:

[0089]



[0090] 其中,  $Z_1$  和  $Z_2$  是端基;  $n$  为大于 2 的整数; 并且  $R$  是有机基团。

[0091] 实例

[0092] 以下实例进一步说明了本公开的优点和实施例,但是这些实例中所引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为不当地限制本发明。除非另外指明,否则在这些实例中,所有的百分比、比例和比率都按重量计。

[0093] 除非另作说明或是显而易见,否则所有材料均可从例如威斯康辛州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI) 购得,或为本领域的技术人员已知的。

[0094] 以下实例中使用这些缩写: cSt = 厘沲, g = 克, m = 米, mol = 摩尔; cm = 厘米, mm = 毫米, mL = 毫升, MPa = 兆帕, GPa = 吉帕斯卡, 并且 wt = 重量。

[0095] 材料

[0096] “SYL-OFF 7048”是 100 重量% 固体氢化甲硅烷基官能化的聚硅氧烷交联剂 (据说包含甲基氢环硅氧烷), 30cSt, 以商品名“SYL-OFF 7048 交联剂”购自密歇根州米德兰的道康宁公司 (Dow Corning Corporation, Midland, MI)。

[0097] “HMS-991”是聚甲基氢硅氧烷、三甲基硅氧基封端的聚合物, 粘度 15-29cSt, 分子量 1,400-1,800g/mol, 以商品名“HMS-991”购自宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特有限公司 (Gelest, Inc., Morrisville, PA)。

[0098] “HMS-992”是聚甲基氢硅氧烷、三甲基硅氧基封端聚合物,粘度 24-30cSt,分子量 1,800-2,100g/mol,以商品名“HMS-992”购自盖勒斯特有限公司(Gelest, Inc.)。

[0099] “HMS-993”是聚甲基氢硅氧烷、三甲基硅氧基封端聚合物,粘度 30-45cSt,分子量 2,100-2,400g/mol,以商品名“HMS-993”购自盖勒斯特有限公司(Gelest, Inc.)。

[0100] 偏硅酸钠、三甲基硅醇钠、氢氧化钠和丙酮购自威斯康辛州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学品公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,WI),并且无需进一步纯化即可使用。

[0101] “SR-444”为季戊四醇三丙烯酸酯,是用于自由基聚合的低挥发性、快速固化的单体,以商品名“SR-444”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛有限责任公司(Sartomer USA, LLC., Exton, PA)。

[0102] “IRGACURE 184”为 1-羟基-环己基-苯基-酮,是不黄变的光引发剂,以商品名“IRGACURE 184”购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)。

#### [0103] 测试方法

##### [0104] 平均 BET (Brunaue Emmet Teller 方法) 表面积

[0105] 粒子的平均表面积采用五点多点分析,使用分压为 0.1-0.3 的氦气中的氮气运行。将约 0.1-0.2g 样品置于大的球型 6mm 直径杆样品室中。在分析之前,将样品在 300°C 下脱气 2 小时。再次称量样品室,并且在氦气中的氮气的分压为 0.1-0.3 下使用五点多点 BET 分析运行样品。

##### [0106] 平均粒度

[0107] 使用具有导电粘合剂的双面涂布条带将倍半硅氧烷样粒子的样品安装在铝短线(aluminum stub)上。使用罐装空气去除未附着到条带上的粒子。用金/钨溅射涂布短线,并且使用 SEM(Hitachi S-4500 场发射扫描电镜,加利福尼亚州普莱森顿的美国日立高科技有限公司(Hitachi S-4500Field Emission Scanning Electron Microscope,Hitachi High Technologies America, Inc., Pleasanton, CA))在 3kV 下使试样成像。使用 SEM 成像软件对约 50 至 100 个单独的不同粒子进行手动识别和测量,以测定粒度。记录的粒度是测量的 50 至 100 个粒子的平均值。

##### [0108] 存在的 OH%

[0109] 粒子中存在的 OH 量通过如下方式测定。使用研钵和研杵细磨约 1.0g 倍半硅氧烷样粒子的混合物和干燥的溴化钾(1:99 重量比)。将混合物压制于两个溴化钾圆片之间,并且用傅里叶变换红外光谱或 FTIR(Nicolet 6700 FTIR,威斯康辛州麦迪逊的赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific, Madison, WI.))直接分析。使用集成软件(来自赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific)的“OMNIC”软件版本 7.3),计算从 500cm<sup>-1</sup>至 4000cm<sup>-1</sup>的总峰面积,以及从 3100 至 3600cm<sup>-1</sup>的 -OH 吸收峰面积。通过使 -OH 吸收峰面积与总峰面积相比较来计算 % OH。

##### [0110] 实例 1

[0111] 在 65°C 下,在 2000mL 烧瓶中,将五水偏硅酸钠(12.2g)溶于 250g 去离子水/丙酮(50:50 重量比)的溶液中。在搅动下将 SYL-OFF 7048(30.0g)逐滴加入到烧瓶中。观察到有气体逸出,并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 SYL-OFF 7048 之后,将反应混合物维持在 65°C 并搅动 2 小时,同时添加丙酮(20mL,约 15 分钟之后)。2 小时后,停止搅动,并且

过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物（倍半硅氧烷样纳米粒子）。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0112] 实例 2

[0113] 在 75℃ 下，在 2000mL 烧瓶中，将五水偏硅酸钠 (12.2g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中，随后逐滴加入 SYL-OFF 7048 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出，并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 SYL-OFF 7048 之后，将反应混合物维持在 75℃ 并搅动 2 小时，同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后，停止搅动，并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物（倍半硅氧烷样纳米粒子）。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0114] 实例 3

[0115] 在 65℃ 下，在 2000mL 烧瓶中，将氢氧化钠 (5g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中，随后逐滴加入 SYL-OFF 7048 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出，并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 SYL-OFF 7048 之后，将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 2 小时，同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后，停止搅动，并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物（倍半硅氧烷样纳米粒子）。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0116] 实例 4

[0117] 在 75℃ 下，在 2000mL 烧瓶中，将三甲基硅醇钠 (10g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中，随后逐滴加入 SYL-OFF 7048 (40.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出，并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 SYL-OFF 7048 之后，将反应混合物维持在 75℃ 并搅动 2 小时，同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后，停止搅动，并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物（倍半硅氧烷样纳米粒子）。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0118] 实例 5

[0119] 在 65℃ 下，在 2000mL 烧瓶中，将五水偏硅酸钠 (12.2g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中，随后逐滴加入 HMS-991 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出，并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 HMS-991 之后，将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 2 小时，同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后，停止搅动，并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物（倍半硅氧烷样纳米粒子）。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0120] 实例 6

[0121] 在 65℃ 下，在 2000mL 烧瓶中，将氢氧化钠 (5g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中，随后逐滴加入 HMS-991 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出，并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 HMS-991 之后，将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 2 小时，同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后，停止搅动，并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物（倍半硅氧烷样纳米粒子）。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0122] 实例 7

[0123] 在 65℃ 下，在 2000mL 烧瓶中，将五水偏硅酸钠 (12.2g) 溶于 250g 去离子水 / 丙

酮 (50:50 重量比) 混合物中, 随后逐滴加入 HMS-992 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出, 并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 HMS-992 之后, 将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 2 小时, 同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后, 停止搅动, 并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物 (倍半硅氧烷样纳米粒子)。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0124] 实例 8

[0125] 在 65℃ 下, 在 2000mL 烧瓶中, 将氢氧化钠 (5g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中, 随后逐滴加入 HMS-992 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出, 并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 HMS-992 之后, 将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 2 小时, 同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后, 停止搅动, 并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物 (倍半硅氧烷样纳米粒子)。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0126] 实例 9

[0127] 在 65℃ 下, 在 2000mL 烧瓶中, 将五水偏硅酸钠 (12.2g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中, 随后逐滴加入 HMS-993 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出, 并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 HMS-993 之后, 将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 2 小时, 同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后, 停止搅动, 并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物 (倍半硅氧烷样纳米粒子)。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0128] 实例 10

[0129] 在 65℃ 下, 在 2000mL 烧瓶中, 将氢氧化钠 (5g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中, 随后逐滴加入 HMS-993 (30.0g)。在搅动期间观察到有气体逸出, 并伴随有泡沫和白色沉淀生成。添加完 HMS-993 之后, 将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 2 小时, 同时添加丙酮 (20mL, 约 15 分钟之后)。2 小时后, 停止搅动, 并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物 (倍半硅氧烷样纳米粒子)。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0130] 实例 11

[0131] 在 65℃ 下, 在 2000mL 烧瓶中, 将五水偏硅酸钠 (5g) 溶于 250g 去离子水 / 丙酮 (50:50 重量比) 混合物中, 随后添加 SYL-OFF 7048 (20.0g)。在搅动期间观察到有气体快速逸出, 并伴随有泡沫和白色沉淀生成。将反应混合物维持在 65℃ 并搅动 30 分钟。2 小时后, 停止搅动, 并且过滤反应混合物。用过量的去离子水充分洗涤白色残留物 (倍半硅氧烷样纳米粒子)。将固体在 150℃ 下在排气烘箱中干燥 4 小时。所得产品的特性汇总于下表 1 中。

[0132] 表 1

[0133]

实例	产率 (%)	平均 BET 表面积 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒度 (nm)	存在的 OH%
1	≥ 90	94.2	50	0.1

2	$\geq 90$	98.9	48	0.1
3	$\geq 90$	70	60	0.09
4	$\geq 90$	N/M	N/M	N/M
5	$\geq 90$	N/M	60	N/M
6	$\geq 90$	N/M	N/M	N/M
7	$\geq 90$	N/M	80	N/M
8	$\geq 90$	N/M	N/M	N/M
9	$\geq 90$	N/M	110	N/M
10	$\geq 90$	N/M	N/M	N/M
11	$\geq 90$	110	40	0.1

[0134] N/M = 未测量

[0135] 实例 12-15

[0136] 使用圆柱形陶瓷研磨介质研磨实例 1 的倍半硅氧烷样粒子并且滚光至少 24 小时。磨碎的倍半硅氧烷样粒子与甲苯混合以形成包含 15 重量%粒子的分散体。分散体以下表 2 中示出的量与“SR-444”和“IRGACURE 184”混合以形成涂料溶液。使用下拉刮刀涂布机将所得的涂料溶液涂布在玻璃板上 (15.4cm×15.4cm)。随后将涂层在 90°C 下干燥 2 分钟,然后通过使涂层以 11 米 / 分钟的速度两次通过配备有氢灯 (位于带涂层的膜的上方 5.3cm 处,购自辐深紫外系统公司 (Fusion UV Systems Inc.)) 的紫外线 (UV) 室 (以商品名“LIGHT HAMMER 6”购自美国马里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外系统公司 (Fusion UV Systems Inc., Gaithersburg, ML)) 来固化。在涂布过程中使用各种高度的下拉刀片。下表 2 示出了各种实例的估计干燥涂层厚度。

[0137] 每个涂层样品的水接触角按照 ASTM D5946-09 “用于利用水接触角测量仪的电晕处理的聚合物膜的标准测试方法”中公开的类似程序进行测量。结果如表 2 中所示。

[0138] 表 2

[0139]

实例	使用的量 (重量%*)		涂层厚度 (微米)	水接触角 (度)
	SR-444	IRGACURE 184		
12	25	0.75	4	126.3
13	27	0.81	10	127.2
14	33	1	2	124.9
15	50	1.5	10	127.2

[0140] \* 相对于总组合物的重量给出重量%。

[0141] 关于本发明的可预见的变型和更改对本领域技术人员来说将是显而易见的,并不

脱离本发明的范围与实质。为了进行示意性的说明,本发明不应限于此专利申请中所列出的实施例。