



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102037083 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 05

(21) 申请号 200980118413. 7

(22) 申请日 2009. 03. 26

(30) 优先权数据

61/040, 338 2008. 03. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/038367 2009. 03. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/120846 EN 2009. 10. 01

(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 格兰特·F·蒂芬布鲁克

马修·N·阿奇博尔德

詹姆斯·M·尼尔森

温迪·L·汤普森 威廉·J·舒尔茨

彼得·D·孔多 布兰特·U·科尔布

小吉米·R·巴兰

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09C 3/00 (2006. 01)

B82B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20070003463 A1, 2007. 01. 04, 说明书第 3 页第 [0021] 段至第 4 页第 [0056] 段, 第 10 页实施例 2.

CN 1374988 A, 2002. 10. 16, 权利要求书.

US 20070003463 A1, 2007. 01. 04, 说明书第 3 页第 [0021] 段至第 4 页第 [0056] 段, 第 10 页实施例 2.

审查员 马俊杰

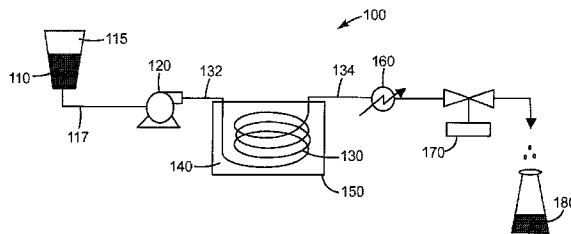
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

用于粒子表面改性的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备官能化粒子的方法, 包括提供包含粒子、与该粒子有反应性的表面处理剂和溶剂的给料。所述给料被引导通过维持在足以使所述粒子与所述表面处理剂反应的温度的连续水热反应器, 从而形成官能化粒子。本发明的方法能够在少于约 4 小时内提供所述官能化粒子。



1. 一种制备官能化粒子的方法,所述方法包括:
提供给料,其包含
粒子,
与所述粒子有反应性的表面处理剂,以及
溶剂;并且
在少于4小时内引导所述给料通过维持在足以使所述粒子与所述表面处理剂反应的温度的连续水热反应器,以提供所述官能化粒子。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述连续水热反应器的温度高于所述溶剂的标准沸点,并且其中所述连续水热反应器维持在大于1大气压力并足以防止所述溶剂沸腾的内部压力下。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中在少于60分钟内引导所述给料通过连续水热反应器提供所述官能化粒子。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中在少于15分钟内引导所述给料通过连续水热反应器提供所述官能化粒子。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中提供给料包括在溶剂中产生粒子的溶胶以及将所述溶胶与所述表面处理剂混合。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述溶胶在与所述表面处理剂混合之前被浓缩。
7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述给料进一步包含水可混溶的有机共溶剂,所述有机共溶剂选自1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、甲氧基((乙氧基)乙氧基)乙醇、正丙醇、正丁醇、2-丙氧基乙醇、丙酮、甲基乙基酮、四氢呋喃、二甲基亚砜、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、乙酸乙酯和/或1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甘醇二甲醚、六甲基磷酰胺、甲醇以及上述两者或多者的混合物。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中溶剂是有机溶剂,该有机溶剂选自甲苯、苯、乙酸乙酯、乙苯、四氢呋喃、庚烷、己烷、1-甲氧基-2-丙醇、2-丙氧基乙醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、N,N-二甲基乙酰胺、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单正丙醚、乙二醇、异丙醇、甲醇以及上述两者或多者的混合物。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面处理剂在其添加到所述给料之前被水解。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粒子为球形并且具有1纳米和30微米之间的平均粗度。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述球形的粒子具有小于100nm的平均粗度。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粒子包含立方体的构造。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粒子包括材料,所述材料选自金属、无机氧化物、无机硫化物、无机锑化物、无机盐、无机氮化物、金属涂覆的粒子、有机颜料、炭黑以及上述两者或多者的组合。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粒子包括材料,所述材料选自玻璃珠、中空玻璃微球及其组合。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面处理剂选自[2-(3-环己烯基)乙基]三甲氧基硅烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)硅烷、三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅

烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰基氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、-9-3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙烯氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、硫丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、 β -(丙烯酰氧)丙酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及上述两者或多者的组合。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面处理剂选自 C_1 - C_{30} 烷基胺、 C_1 - C_{30} 芳基胺、 C_1 - C_{30} 烷基硫醇、 C_1 - C_{30} 芳基硫醇、 C_1 - C_{30} 烷基酸、 C_1 - C_{30} 芳基酸以及它们的组合。

用于粒子表面改性的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备官能化粒子的方法。

背景技术

[0002] 如果粒子与周围基质材料（通常是有机聚合物）相容，例如，包含诸如金属氧化物颗粒的某些粒子的复合材料会是有用的。一种实现相容性的方法是通过粒子表面的化学改性来实现的。

[0003] 用于实现粒子表面改性的方法是公知的。例如，水解烷氧基硅烷可以与金属氧化物颗粒表面上的羟基反应，以提供硅烷官能化粒子。在溶剂溶液（如，水和醇的混合物）沸点或沸点以下工作的间歇式反应器系统中，这些反应可能要 2 小时至约 24 小时之间的任何时间来完成。此表面改性方法冗长的反应时间使得制造成本居高不下。由于成本较高，官能化粒子的经济用途受到限制。

发明内容

[0004] 本发明提供一种用于制备官能化粒子（包括官能化纳米粒子）的连续方法。在一个方面，本发明提供一种用于制备官能化粒子的方法，该方法包括：

[0005] 提供给料，其包含：

[0006] 粒子、

[0007] 与该粒子有反应性的表面处理剂、

[0008] 溶剂；以及

[0009] 在少于约 4 小时内引导给料通过维持在足以使粒子与表面处理剂反应的温度的连续水热反应器，以提供官能化粒子。

[0010] 本文所用来描述本发明实施例各方面的各种术语，应理解为具有本领域普通技术人员所知的相同含义。为清楚起见，某些术语应理解为具有本文所示的含义。

[0011] “勃姆石”是指主要为 γ -氢氧化铝氧化物（ γ -Al(OH)₃）的材料。

[0012] “连续水热”是指以介质标准沸点以上的温度加热水性或有机介质的方法，加热时的压力等于或高于防止介质沸腾所需的压力。在使用连续水热方法的反应器（如，连续水热反应器）中，给料被连续地引入加热区，并且流出物从该加热区连续移除。

[0013] “有机基质”是指聚合物材料或聚合物材料的前体（如，单体或低聚物）。

[0014] “基本对称粒子”是指在长、宽、高等量度上较为对称的粒子，这些粒子基本上相同且这些粒子的平均纵横比约为 1。

[0015] 如本文所使用，由端值表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值（如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.8、4 和 5）。

[0016] 如本文所包括，在冠词“一（个、种等）”后面的名词的单数形式被认为包含名词的复数形式，除非上下文另作明确规定。

[0017] 除非另外指明，否则说明书和权利要求中使用的表述量或成分、特性测量等的所有数字在所有情况下均应理解为附有修饰词“约”。因此，除有相反的指示外，在上述说明书

和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值,其可根据本领域技术人员使用本公开的教导内容而寻求获得的所需特性而改变。最低程度上说,各数值参数应至少按照记述的有效位数并通过应用惯常的四舍五入法来理解。尽管阐述本公开很大范围的数值范围和参数是近似值,但具体实例所述的数值尽可能精确地记述。然而,任何数值本身包含由存在于各自试验测量中的标准偏差不可避免地引起的误差。

附图说明

[0018] 参照附图描述本发明的实施例,其中所述实施例的部件用附图标记指示,并且其中相同的附图标记表示相同的部件,且其中:

[0019] 图 1 是在本发明的方法中使用的连续水热反应器系统的示意图。

[0020] 一旦进一步考虑了包括“具体实施方式”、“实例”和“所附权利要求书”在内的本公开其余部分中描述的实施例,本领域普通技术人员即会理解本发明的特征。

具体实施方式

[0021] 本发明提供一种使用一种或多种与未经处理粒子表面上官能团有反应性的表面处理剂来制备官能化粒子的方法。通过“反应”其意指一种或多种表面处理剂与未经处理粒子表面上官能团通过共价键、离子键、氢键等相互作用。本发明的方法有利于保持在足以使粒子与一种或多种表面处理剂快速反应的压力和温度的连续水热反应器系统中反应物的快速处理,以在与用于粒子表面处理的现有合成方法相比缩短的时间段内提供包括微米粒子和纳米粒子的官能化粒子。在本发明的一些实施例中,粒子是基本对称的微米粒子或纳米粒子。举例来说,基本对称的粒子包括基本上球形、基本上立方体之类的粒子。在其它实施例中,可用于本发明的粒子并非在所有三个空间量度上都是对称的。此类非对称粒子可以是,例如,针状或长方形,其中单个粒子包括纵轴和横轴,该纵轴比横轴长。换种方式来说,基本对称的粒子通常显示基本相等的长度、宽度和高度,而非对称粒子具有至少一种大于或小于另外两个的空间量度。

[0022] 本发明的方法比在环境压力下工作的常用间歇式反应器更快速地提供官能化粒子,在一些实施例中提供官能化纳米粒子。由本发明的方法所得的官能化粒子可以掺入到用作,诸如耐磨涂层、高折射率涂层或抗紫外线辐射影响涂层的复合材料中。此外,本发明的方法因方法的快速和连续性而有利于实现快速的反应速率、改善的反应控制、高通量的潜能以及降低的人工要求。因此,本发明的方法提供一种降低与制备官能化粒子(在一些实施例中为官能化纳米粒子)相关制造成本的方式,所述粒子用在各种复合材料的任一种中,该复合材料包括(以示例的方式)玻璃纤维复合材料和优质光学薄膜。

[0023] 用于本发明方法的原料最初在包含未经反应的粒子、溶剂和一种或多种表面处理剂的给料中收集并混合。在水性介质(如,水是主要溶剂)中,未经反应的粒子形成表面处理剂添加至其的水溶胶。可选地,当需要使一种或多种表面处理剂与水溶胶相容时,共溶剂包含在含水给料的配方中。在一些实施例中,粒子分散进水溶胶(其中水用作主要溶剂)。在一些实施例中,粒子分散进有机溶胶(其中使用有机溶剂)。还在其它实施例中,粒子分散进混合溶胶(其中液体介质同时包含水和有机液体)。

[0024] 在溶胶的配方中,未经反应的粒子被添加到溶剂。在本发明的实施例中,当包括在

溶胶中时,粒子尺寸相对均匀且非聚集的。然而,依据最终官能化产品的所需用途,可用粒子可是多种尺寸中的任一种。在一些实施例中,粒子是微米粒子,其中它们具有一微米或更大的平均粗度。在一些实施例中,粒子具有高达约 30 微米的平均粗度。在一些实施例中,粒子是纳米粒子,其中它们具有小于约一微米、在一些实施例中小于约 500nm、在一些实施例中小于约 100nm 和在一些实施例中小于约 50nm 的平均粗度(如,长度、宽度或高度)。在一些实施例中,粒子具有小于约 10nm 的平均粗度。

[0025] 在一些实施例中,粒子是非对称的。此类非对称粒子可以是微米粒子。在一些实施例中,非对称粒子可以是纳米粒子。在一些实施例中,非对称纳米粒子可以是具有不大于 1000 纳米但通常至少 3 纳米平均长度的针状纳米粒子。在一些实施例中,针状粒子可以具有 5 纳米至 1000 纳米范围内、在一些实施例中 5 纳米至 500 纳米的范围内的平均长度。在一些实施例中,针状粒子可以具有 10 纳米至 500 纳米范围内、10 纳米至 400 纳米范围内、10 纳米至 200 纳米范围内、10 纳米至 100 纳米范围内等的长度。在一些实施例中,针状纳米粒子具有通常不大于 20 纳米、不大于 15 纳米、不大于 12 纳米、不大于 10 纳米、不大于 8 纳米、不大于 6 纳米或不大于 5 纳米的平均宽度。例如,平均宽度可以在 1 纳米至 20 纳米的范围内、在 1 纳米至 15 纳米的范围内、在 1 纳米至 10 纳米的范围内、在 2 纳米至 10 纳米的范围内等。

[0026] 未经反应的粒子可包括各种材料中的任一种。在一些实施例中,粒子包括有机材料,且在其它实施例中,粒子包括无机材料。在本发明的实施例中,粒子可选自许多种类的无机材料,所述无机材料包括但不限于例如金属、无机氧化物、无机硫化物、无机锑化物、无机盐、无机氮化物、金属粒子、金属镀覆粒子。合适的有机材料包括例如炭黑和有机颜料。还可使用无机颜料。

[0027] 在利用无机粒子的本发明的实施例中,粒子可包括金属粒子,例如金、铂、银、镍粒子以及上述两种或多种粒子的组合。

[0028] 在一些实施例中,有机粒子诸如炭黑和有机颜料可用于本发明的工艺中。还可使用无机颜料,例如红色氧化铁、黄色 763ED(Pb 铬酸盐)、绿色 Co(Al,Cr)₂O₄、硫硅酸铝钠(群青蓝)、碳酸锶、磷酸锌、碱式碳酸镁以及上述两种或多种的组合。

[0029] 无机氧化物可适于在本发明的工艺中使用。合适的氧化物包括氧化锆、氧化铝、二氧化钛、氧化铁、氧化锌、二氧化硅、三氧化锑、氧化硼、低价氧化硼、氧化铋(III)、氧化铜(I)、氧化铜(II)、氧化铬(III)、氧化铁(II)、氧化铁(III)、氧化镁、氧化锰(IV)(二氧化锰 -MnO₂)。

[0030] 在一些实施例中,合适的粒子包括无机硫化物的粒子,所述无机硫化物可包括但不限于硫化亚铜 -Cu₂S、硫化铜 -CuS 和硫化锌 -ZnS。在一些实施例中,合适的粒子包括磷化铟、磷化铝、黄铜、金属涂覆的玻璃、碳化硼 -B₄C、氮化硼 -BN、碳化钙 -CaC₂、氢氧化钙、氢氧化铜、氢氧化锂、氢氧化镁、铝、氢氧化铝、硫酸铝、硫酸钙、碳酸钴、碳酸铜、硝酸铜、硫酸铜、碳酸锂、硝酸锂 -LiNO₃、硫酸锂 -Li₂SO₄、碳酸镁 -MgCO₃、磷酸镁 -Mg₃(PO₄)₂、硫酸镁 -MgSO₄、一水硫酸锰 -MnSO₄·H₂O、磷酸亚锰 -Mn₃(PO₄)₂、碳酸镍 -NiCO₃、氢氧化镍 -Ni(OH)₂、硝酸镍 -Ni(NO₃)₂、二氧化硅 -SiO₂、二氧化钛 -TiO₂、碳酸锌 -ZnCO₃、氧化锌 -ZnO、硫酸锌 -ZnSO₄ 的粒子。

[0031] 上述微粒材料的任何两种或多种的组合均在本发明的范围内予以考虑。

[0032] 在本发明的某些实施例中,未反应的粒子包括二氧化硅(SiO₂或“硅石”)。合适的二氧化硅粒子可以是纳米粒子或作为微米粒子。在一些实施例中,二氧化硅粒子为致密颗粒(例如,非中空)。在一些实施例中,二氧化硅粒子可以是中空玻璃微球。在其它实施例中,二氧化硅粒子可以是致密(如,非中空)玻璃珠。在一些实施例中,胶态硅石是优选的。可利用其它胶态金属氧化物,例如,胶态二氧化钛、胶态氧化铝、胶态氧化锆、胶态氧化钒、胶态氧化铬、胶态氧化铁、胶态氧化铈、胶态氧化锡以及上述两种或多种的混合物。合适的胶态粒子可包括单一氧化物例如硅石,或者其可包括其上沉积有另一种氧化物的氧化物芯部。在一些实施例中,合适的胶态粒子包含其上沉积有金属氧化物的金属氧化物之外材料的芯部。

[0033] 胶态微米粒子或纳米粒子优选地尺寸相对均匀并保持基本上非集聚,以避免发生聚集、沉淀、胶化(gellation)或溶胶粘度显著增加。在一些实施例中,用于本发明的尤为理想的一类粒子包括无机粒子的溶胶(如,液体介质中无机粒子胶态分散体),尤其是无定形硅石的溶胶。此类溶胶可通过各种技术制备且可为各种形式,其中包括水溶胶(其中水用作液体介质)、有机溶胶(其中使用有机液体)和混合溶胶(其中液体介质包含水和有机液体)。参见如美国专利 No. 2, 801, 185(Iler) 和 No. 4, 522, 958(Das 等人),其公开以其全文引用的方式并入本文。还可参见 R. K. Iler 的 *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York(1979)。

[0034] 合适的二氧化硅水溶胶能够以多种粒度和浓度可商购获得,诸如以商品名“Nalco 2329”和“Nalco 2327”购自伊利诺斯州内珀维尔的 Ondeo Nalco 化学公司的那些二氧化硅水溶胶。合适的二氧化硅溶胶的另一来源是以商品名“Nissan MP2040”购自克萨斯州休斯顿的日产化学美国公司。二氧化硅水溶胶可例如通过用酸将碱金属硅酸盐的水溶液部分地中和到约 8 或 9 的 pH 值(以致基于氧化钠所得溶液的钠含量小于约 1 重量%)来制备。制备二氧化硅水溶胶的其它方法是已知的,如电渗析、硅酸钠的离子交换、硅化合物的水解以及工业硅的溶解。

[0035] 在本发明中,给料通过通常在溶胶中使粒子与表面处理剂结合来制备。本发明的工艺提供与诸如有机聚合物的有机基质材料相容的官能化粒子。合适的表面处理剂包括但不限于有机硅烷、有机钛酸盐、有机锆酸盐、有机酸、有机胺、有机硫醇、次磷酸以及它们的组合。

[0036] 在粒子包括胶态二氧化硅、氧化锆、二氧化钛的应用中,溶胶中粒子的浓度通常在约 60 重量%和约 15 重量%之间、在一些实施例中在 55 重量%和 30 重量%之间、在一些实施例中在约 35 重量%和 45 重量%之间。

[0037] 另外,粒度相差很大的粒子的混合物可以根据本发明进行表面处理。一些合适的粒度组合的实例包括具有约 20nm 粗度的粒子与其它较大粒子(例如具有约 142nm 粗度的那些粒子)的混合物。另外,20nm 粒子可与 200nm 粒子组合,并且 20nm 粒子可与 500nm 粒子组合。上述组合粒度的合适重量比可在宽范围内,在一些实施例中在 1/20 和 20/1 之间。

[0038] 在本发明的实施例中,粒子表面上的反应基团(如,羟基基团)可用来与一种或多种表面处理剂相互作用,以形成官能化粒子。在某些实施例中,粒子表面上的反应基团(如,羟基基团)与一种或多种表面处理剂共价结合。在一些实施例中,粒子表面上的反应基团与一种或多种表面处理剂离子结合。

[0039] 在利用氧化物粒子（如，二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆等）的本发明的实施例中，合适的表面处理剂包括沿着粒子的表面与羟基基团有反应性的那些表面处理剂。在一些实施例中，合适的表面处理剂包括有机硅烷。在一些实施例中，合适的有机硅烷包括一个有机取代基和三个可水解取代基。示例性有机硅烷包括：[2-(3-环己烯基)乙基]三甲氧基硅烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰基氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、-9-3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰基氧基)丙基二甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、七甲基(2-[三(2-甲氧基乙氧基)甲硅烷基]乙基)三硅氧烷（如在US 20030220204中所述）聚二甲基硅氧烷、芳基硅烷（包括如取代和未取代芳基硅烷）、烷基硅烷（包括如取代和未取代烷基硅烷，包括如甲氧基和羟基取代烷基硅烷）以及上述两种或多种的组合。

[0040] 待在聚氨酯环境中使用的硅石粒子的合适表面处理可通过合适的双或三官能多元醇与3-三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯的反应而产生，从而得到氨基甲酸酯键。例如，合适的多元醇包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚己内酯多元醇（Tone 2221，可得自陶氏化学公司（Midland MI））、DESMOPHEN 聚酯树脂多元醇（拜耳材料科学（Pittsburgh, PA））以及端羟基聚丁二烯和聚四亚甲基醚乙二醇。

[0041] 适于与氧化物粒子一起使用的其它表面处理剂包括丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸（MEEAA）、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧苯基乙酸以及上述两种或多种的组合。在一些实施例中，可使用商品名为“Silquest A1230”的专卖硅烷表面改性剂（可购自康涅狄格州威尔顿的Momentive Specialties公司）。

[0042] 在一些实施例中，合适的表面处理剂包括烷基胺和/或芳基胺。在某些实施例中，可使用包括C₁-C₃₀烷基的表面处理剂和芳基胺，特别是聚乙二醇官能胺（如，jeffamine材料）、硬脂酰胺、二十二烷基胺以及它们的组合。在其它实施例中，合适的表面处理剂包括含有硫醇的那些表面处理剂，特别是C₁-C₃₀烷基和芳基硫醇。在其它实施例中，会需要包括羧酸的表面处理剂，特别是包括C₁-C₃₀烷基和芳基羧酸的那些表面处理剂。在又一些实施例中，会需要包括次膦酸的表面处理剂，特别是包括C₁-C₃₀烷基和芳基次膦酸的那些表面处理剂。

[0043] 在其中水被用作主要溶剂的实施例中，有机共溶剂可被可选地加到溶胶中，以促进表面处理剂以及官能化粒子的可溶性。合适的共溶剂包括各种水溶性有机溶剂中的任一

种。在一些实施例中，一种或多种共溶剂可选自例如 1- 甲氧基 -2- 丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N, N- 二甲基乙酰胺、乙酸乙酯、和 / 或 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甘醇醚（二甘醇二甲醚）、甲醇、甲氧基（乙氧基（乙氧基））乙醇以及上述两种或多种的混合物。

[0044] 含碳粒子例如炭黑可在溶剂例如甲苯、苯或乙基苯中进行表面处理。在一些实施例中，此类含碳粒子的粒子浓度在约 5 重量%至约 25 重量%的范围内，表面处理填充物从约 0.05 重量%至约 0.1 重量%。在一些实施例中，表面处理剂选自锆酸盐、钛酸盐和有机芳基 / 烷基胺以及它们的组合。

[0045] 一经制备，给料便穿过连续水热反应器。连续水热反应器的已知设计可以在本发明的方法中使用。合适的连续水热反应器在 Adschiri 等人的文章 J. Am. Ceram. Soc. , 75(4), 1019-1022(1992) 以及美国专利 No. 5, 453, 262(Dawson 等人) 中有描述。在这些设计中，连续水热反应器系统的被加热部分包括直的且具有环绕电阻加热器的管子。

[0046] 现参见附图，连续水热反应器系统 100 示意性地示出在图 1 中。给料 110 在溶腔中包含一种或多种表面处理剂、粒子（如，胶态二氧化硅纳米粒子）。混合给料 110 并放置在槽 115 内。槽 115 用管子或管道 117 连接至泵 120。类似的管子或管道可以用来连接反应器系统 100 的其它组件。管子或管道 117 可由任何合适的（如，非反应性）材料例如诸如聚合物材料或陶瓷材料制成。在一些实施例中，管子或管道 117 可是未被加热且不受高压的连续水热反应器系统 100 的部分中的聚乙烯管或聚丙烯管。泵 120 用来通过管子或管道 117 将给料 110 从槽 115 抽吸进管式反应器 130 的入口 132。可以使用任何类型的能够在管式反应器 130 内压力下抽吸的泵 120。进入管式反应器 130 给料流 110 由泵 120 进行控制，并且可以是恒定流速或其可以是非恒定或脉冲流速。

[0047] 如本文所用，术语“管式反应器”是指加热的连续水热反应器系统的部分（即，加热区）。管式反应器 130 在图 1 中示为盘管状，然而应当理解管式反应器可具有任何合适的形状。管式反应器的形状通常基于管式反应器的所需长度和用于加热管式反应器的方法来选择。例如，管式反应器可是直形的、U 形的或盘管形的。管式反应器的内部可是空的，或可包含导流板、球或其它用于混合穿过其中组分的已知装置。

[0048] 如图 1 所示，管式反应器 130 放置在加热容器 150 内的加热介质 140 中。加热介质 140 可以是例如可加热到显著高温的油、沙等。在一些实施例中，加热介质被加热到表面处理剂（如，有机硅烷）的水解和冷凝温度之上的温度。合适的油包括，例如，植物油如花生油和低芥酸菜子油。为防止或将油的氧化减至最小，一些植物油加热时最好保持在氮气下。1 其它合适的油包括聚二甲基硅氧烷，例如以商品名“DURATHERM S”购自 Duratherm Extended Fluids(Lewiston, NY) 的那些油料。加热容器 150 可为能容纳加热介质并经受用于管式反应器 130 加热温度的任何合适的容器。加热容器 150 可使用任何合适的装置来加热。在许多实施例中，加热容器 150 设置在电热盘管（未示出）的内部。作为另外一种选择，也可用其它类型的加热器诸如电感加热器、燃油加热器、加热带和蒸汽盘管代替加热容器 150、加热介质 140 或这两者。

[0049] 管式反应器 130 可用能够经受用以制备官能化粒子的温度和压力的任何材料制成。管式反应器 130 优选地由当暴露在表面处理反应的反应条件下时抗损坏的材料构成。例如，当有机酸被用作表面处理剂时，羧酸可存在于给料中或者可作为连续水热反应器系

统内的反应副产物产生,且在此类酸存在的情况下管式反应器应当抗腐蚀或其它损坏。在一些示例性实施例中,管式反应器由不锈钢、镍、钛、碳钢等制成。

[0050] 在本发明的实施例中,加热介质 140 将管式反应器 130 中的给料保持在给料中使用的溶剂的标准沸点以上的温度,加热时的压力等于或高于防止介质沸腾所需的压力。给料连续地引入管式反应器 130 的加热区,且流出物连续地从管式反应器的加热区移除。给料的引入和流出物的移除可以是连续的或间断的(如,脉冲的)。

[0051] 在实施例中,管式反应器 130 的内表面包含氟化聚合物材料,该材料可以包括例如氟化聚烯烃。在一些实施例中,聚合物材料是聚四氟乙烯(“PTFE”),例如 TEFLON,其是特拉华州威尔明顿的杜邦公司的商标名。一些管式反应器在诸如编织的不锈钢壳体的金属壳体内具有氟化聚合物软管,例如由 TEFLON 制成的软管。通过氟化聚合物材料的热传递足以在连续水热条件下将给料中的粒子和一种或多种表面处理剂转变为官能化粒子。氟化聚合物表面用于包含羧酸的给料溶剂和/或反应产物是特别有利的,所述羧酸可以将金属从水热反应器(例如,诸如由不锈钢构成的那些)浸出。

[0052] 管式反应器 130 的第二端 134 连接到合适的冷却装置 160。在一些实施例中,冷却装置 160 是包括一段管子或管道的换热器,所述管子或管道带有填充了冷却介质的外套。在其它实施例中,冷却装置 160 包括放置在含有冷却水的容器中的管子或管道的盘绕段。在这些实施例的任一个中,反应器流出物通过管子段并从管式反应器 130 的温度冷却到不大于 100°C、不大于 80°C、不大于 60°C、不大于 40°C 或不大于 25°C 的温度。在一些实施例中,通过管子段并从管式反应器温度冷却到不大于 10°C 的温度。还可使用其它含有干冰或制冷盘管的冷却装置。在冷却后,反应器流出物可以排入产物收集容器 180。在排入容器 180 之前,管式反应器 130 的流出物优选地不被冷却到其凝固点以下。

[0053] 管式反应器内部的压力至少部分地可由背压阀 170 控制,所述背压阀 170 通常设置在冷却装置 160 和采样收集容器 180 之间。背压阀 170 控制连续水热反应器系统 100 出口处的压力并帮助控制管式反应器 130 内的压力。背压经常至少为 100 磅每平方英寸(0.7MPa)、至少 200 磅每平方英寸(1.4MPa)、至少 300 磅每平方英寸(2.1MPa)、至少 400 磅每平方英寸(2.8MPa)、至少 500 磅每平方英寸(3.5MPa)、至少 600 磅每平方英寸(4.2MPa)或至少 700 磅每平方英寸(4.9MPa)。在一些实施例中,背压为大于约 700 磅每平方英寸(4.9MPa)。背压应足够高以防止管式反应器 130 内沸腾。

[0054] 管式反应器 130 的尺寸可变化,并可结合给料的流速进行选择来为管式反应器内的反应物提供合适的停留时间。如本文所使用,术语“停留时间”是指给料在连续水热反应器系统的加热区内的平均时间长度。也就是说,停留时间是给料在管式反应器 130 内的平均时间且等于管式反应器容积除以给料的流速。只要停留时间足以使给料转变为官能化粒子,可使用任何合适长度的管式反应器。管式反应器经常具有至少 0.5 米、至少 1 米、至少 2 米、至少 5 米、至少 10 米、至少 15 米、至少 20 米、至少 30 米、至少 40 米或至少 50 米的长度。在一些实施例中,管式反应器的长度小于 1000 米、小于 500 米、小于 400 米、小于 300 米、小于 200 米、小于 100 米、小于 80 米、小于 60 米、小于 40 米或小于 20 米。

[0055] 较小内径的管式反应器通常是优选的。例如,通常使用内径不大于约 3 厘米的管式反应器,因为用这些反应器可以实现原料的相对快速加热。另外,与那些较大内径的反应器相比,较小内径的管式反应器在管式反应器 130 两端之间的温度梯度较小。然而,如果管

式反应器 130 的内径太小,则会增加由于材料沉积在反应器壁上造成的反应器在工作期间堵塞或部分堵塞的可能性。管式反应器 130 的内径经常至少为 0.1 厘米、至少 0.15 厘米、至少 0.2 厘米、至少 0.3 厘米、至少 0.4 厘米、至少 0.5 厘米或至少 0.6 厘米。在一些实施例中,管式反应器 130 的直径不大于 3 厘米、不大于 2.5 厘米、不大于 2 厘米、不大于 1.5 厘米或不大于 1.0 厘米。一些管式反应器具有在 0.1 至 3.0 厘米范围内、在 0.2 至 2.5 厘米范围内、在 0.3 至 2 厘米范围内、在 0.3 至 1.5 厘米范围内或在 0.3 至 1 厘米范围内的内径。

[0056] 与其增加管式反应器 130 的内径,不如优选使用以并行方式布置的多个具有较小内径的管式反应器。例如,与其增加管式反应器 130 的内径来产生大量的官能化粒子,不如可并行地操作具有不大于约 3 厘米内径的多个管式反应器。

[0057] 管式反应器 130 的管子可被分成具有不同内径且由不同材料制成的两段或多段。例如,相对于第二段,管子的第一段可具有较小的直径,以有助于在保持第二段中的过程温度之前更快地加热较小直径管子中的给料溶液。在一个实施例中,管式反应器 130 的第一段可以由具有 1 厘米内径的不锈钢管制成,并且第二段可以由包含在不锈钢壳内的并具有 2 厘米内径的 PTFE 管制成。

[0058] 可以使用通过管式反应器的给料的任何合适流速,只要停留时间足够长来使给料转变为官能化粒子即可。较高的流速有利于增加通过量并最小化管式反应器壁上材料的沉积。流速经常根据使给料转变为官能化粒子所需要的停留时间来选择。当管式反应器的长度增加或当管式反应器的长度和直径两者都增加时,往往可使用较高的流速。通过管式反应器的流动可是层流或湍流。

[0059] 在本发明的实施例中,管式反应器保持在大于一种或多种表面处理剂的水解和冷凝反应温度的温度。温度经常为至少 130°C、至少 140°C 或至少 150°C。如果温度太高,则管式反应器的压力会高得无法接受。温度通常不高于 230°C、不大于 225°C 或不大于 220°C。在许多实施例中,反应温度选择在 130°C 至 230°C 的范围内、在 140°C 至 220°C 的范围内、在 140°C 至 200°C 的范围内、在 150°C 至 200°C 的范围内或在 150°C 至 180°C 的范围内。

[0060] 管式反应器中的停留时间可通过改变管式反应器的长度以及通过改变给料溶液的流速来改变。在许多实施例中,停留时间为至少 2 分钟、至少 4 分钟、至少 6 分钟、至少 8 分钟或至少 10 分钟。停留时间通常不大于 4 小时、不大于 2 小时、不大于 90 分钟、不大于 60 分钟或不大于 50 分钟。在许多实施例中,停留时间在 2 至 90 分钟的范围内、在 2 至 60 分钟的范围内、在 5 至 60 分钟的范围内或在 5 至 50 分钟的范围内。

[0061] 在一些实施例中,可以在将表面处理剂添加到给料溶液之前开始水解反应。水解表面处理剂和粒子溶胶相结合允许给料以较快的流速(减少的停留时间)通过反应器。对反应器温度和其它反应条件(如,共溶剂的添加、水解时间)的适当调节可以帮助表面改性反应的效率最大化。

[0062] 水热反应器的流出物在水性介质中包括官能化粒子。在一些实施例中,流出物中的一部分水可以在将官能化粒子与有机(如,聚合物)基质混合之前移除。在一些实施例中,连续水热反应器的流出物可以在适于移除水分的温度下干燥。本领域已知的任何适合方式都可以用来移除至少一部分水。例如,可以使用诸如汽化、干燥和溶剂交换之类的方法。在一些实施例中,一部分水可以在给料供给入水热反应器前从粒子溶胶或给料中移除。水分移除可以通过渗滤、汽化、干燥等来实现。

[0063] 有机基质可以在从经处理流出物移除大部分水分之前或之后添加。如果有有机基质在移除大部分水分之前添加且有机基质的沸点大于水的沸点,则水可以使用诸如蒸馏、旋转蒸发或烘干之类的方法来移除。

[0064] 有机基质通常包括聚合物材料或聚合物材料的前体,例如,具有聚合型基团的单体或低聚物。可使用任何合适的方法来将官能化粒子与有机基质结合。例如,如果有有机基质是聚合物材料的前体,则官能化粒子可以在聚合反应之前添加。如果聚合物材料是热塑性材料,则该聚合物材料和官能化粒子可以使用诸如挤压或 Brabender 混合之类的方法来结合。包含聚合物材料前体的复合材料经常在聚合化之前成形或涂布。

[0065] 单体的代表性实例包括,但不限于,甲基丙烯酸酯、苯乙烯、环氧树脂等。反应性低聚物的代表性实例包括,但不限于,(甲基)丙烯酸化聚酯、(甲基)丙烯酸化聚氨酯或丙烯酸树脂。聚合物材料的代表性实例包括,但不限于,聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯和聚酰亚胺。

[0066] 一种用于形成复合材料的示例性方法包括使用诸如蒸馏或旋转蒸发、降膜蒸发、间隙干燥、喷雾干燥等方法将水热反应器的流出物浓缩至约 40% 或更多的固体。共溶剂和表面改性剂可以添加到浓缩物。在添加有机基质后,共溶剂和水分被移除。溶解羧酸和/或其阴离子的至少一部分可以在浓缩步骤期间或在表面改性之后移除。

[0067] 将官能化粒子添加到有机基质(例如,聚合物材料)会是有利的。例如,可以添加官能化粒子来增加聚合物材料的抗拉强度,或者可以添加来作为有机基质的增稠剂。因为官能化粒子会比可见光的波长要小,所以通常不能用肉眼来检测其在有机基质中的存在。也就是说,有机基质的抗拉强度或稠度可以在不影响有机基质外观的情况下得以增加。例如,官能化粒子可以悬浮或分散在用于其中需要高光透射的应用的有机基质中。

[0068] 实例

[0069] 本发明的其它实施例在下面的非限制实例中得以描述。

[0070] 步骤 1:连续流动水热反应器 (0.5L)

[0071] 类似于图 1 所示的连续流动水热反应器系统被组装并用来提供官能化粒子。给料从玻璃容器重力供给到美国 Lewa Ecodos 隔膜泵的入口并进入管式反应器中,所述管式反应器由浸没在控温油浴中的 50 英尺 (15.24 米) 长的内径为 0.25 英寸 (0.635cm) 的 Teflon 管(具有编织不锈钢外部)构成。系统的压力由 TESCO 背压调节器提供。给料抽吸通过管式反应器,并在反应器中经过规定量的时间(由反应器体积/反应物流速计算)后,反应产物通过浸入冷水浴的 10 英尺 (3.05 米) 长的外径为 0.25 英寸 (0.635cm) 的不锈钢管而迅速冷却。Ashcroft 压力表安装在反应器管的入口处并在冷却盘管的出口后。产物收集在合适的容器中。

[0072] 步骤 2:连续流动水热反应器 (2.9L HTR)

[0073] 类似于图 1 所示的连续流动水热反应器系统被组装并用来提供官能化粒子。给料从不锈钢容器重力供给到美国 Lewa Ecodos 隔膜泵的入口并进入管式反应器中,所述管式反应器由浸没在控温油浴中的 12.19 米长的 0.95cm 和 18.22 米长的 1.25cm 的不锈钢管(Teflon 管内径和编织不锈钢外部)构成。油通过使用 xxx 油加热器输送到反应容器并加热。系统的压力由 TESCO 背压调节器提供。给料抽吸通过管式反应器,并在经过反应器中规定量的时间(由反应器体积/反应物流速计算)后,反应产物通过 10 英尺 (3.05 米) 的

外径为 1.0 英寸 (2.54cm) 的不锈钢管套管式热交换器而迅速冷却。Ashcroft 压力表安装在反应器管的入口处并在冷却盘管的出口后。产物收集在 5 加仑 HDPE 桶中。

[0074] 步骤 3:连续流动水热反应器 (17L)

[0075] 类似于图 1 所示的连续流动水热反应器系统被组装并用来提供官能化粒子。给料从不锈钢容器重力供给到美国 Lewa Ecodos 隔膜泵的入口并进入 17 升的管式反应器中, 所述管式反应器由浸没在控温油浴中的 12.19 米长的 0.95cm、18.22 米长的 1.25cm 以及 121.92 米长的 1.25cm 的不锈钢管 (Teflon 管内径和编织不锈钢外部) 构成。油通过使用油加热器输送到反应容器并加热。系统的压力由 TESCO 背压调节器提供。给料抽吸通过管式反应器, 并在经过反应器中规定量的时间 (由反应器体积 / 反应物流速计算) 后, 反应产物通过 10 英尺 (3.05 米) 外径为 1.0 英寸 (2.54cm) 的不锈钢管套管式热交换器而迅速冷却。Ashcroft 压力表安装在反应器管的入口处并在冷却盘管的出口后。产物收集在 55 加仑 HDPE 桶中。

[0076] 步骤 4:断裂韧度测试的一般步骤

[0077] 除了使用 0.13cm/分钟 (0.050 英寸 / 分钟) 的修正加载率之外, 断裂韧度根据 ASTM D 5045-99 进行测量。使用紧凑拉伸几何物, 其中试样具有 3.18cm×3.05cm×0.64cm (1.25 英寸 (in.)×1.20in.×0.25in.) 的公称尺寸。使用下面的参数: $W = 2.54\text{cm} (1.00\text{in.})$; $a = 1.27\text{cm} (0.50\text{in.})$; $B = 0.64\text{cm} (0.25\text{in.})$ 。对每种被测树脂进行 6 至 10 个采样的测量。K_q 和 K_{IC} 的平均值与使用的样品数量和标准偏差一起以兆帕乘以米平方根, 即, MPa (m^{1/2}) 的单位记录。仅将符合 ASTM D 5045-99 有效性要求的那些样品用于计算。

[0078] 步骤 5:巴氏硬度测试的一般步骤

[0079] 巴氏硬度 (H_B) 根据 ASTM D 2583-95 (Reapproved 2001) 进行测量。巴科压痕器硬度计 (型号为 GYZJ-934-1, 可得自 Barber-Colman 公司 (Leesburg, Virginia)) 被用来对具有 0.64cm (0.25in.) 公称厚度的试样进行测量。对于各样品, 进行 5 至 10 次之间的测量, 并记录平均值。

[0080] 步骤 6:挠曲模量 (E') 和玻璃化转变温度 (T_g) 测定的一般步骤

[0081] 挠曲储能模量 E' 使用双悬臂梁模式下的 RSA2 Solids Analyzer (可购自 Rheometrics Scientific 公司 (Piscataway, New Jersey)) 进行测量。试样尺寸具有 50 毫米长 × 6 毫米宽 × 1.5 毫米厚的公称量度。使用 40 毫米的跨度。运行两次扫描, 第一扫描具有 -25°C 至 +125°C 的温度分布, 并且第二扫描具有 -25°C 至 +150°C 的温度分布。两次扫描都使用 5°C / 分钟的温度斜坡、1 赫兹的频率和 0.1% 的应变百分比。样品在第一扫描使用致冷剂以大约 20°C / 分钟的速率冷却后, 其后立即运行第二扫描。第二扫描上在 +25°C 下以 MPa 测量的挠曲模量被记录。第二扫描的损耗角正切峰记录为玻璃化转变温度 (T_g)。

[0082] 表 1 列出的材料被用来制备官能化粒子, 如在实例 1-20 和比较例 A-F 中所述。

[0083] 表 1

[0084] 材料

[0085]

缩写	组分及来源
A-174	Silquest A-174, 可得自 Momentive 公司(Friendly, WV.)的 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
HK	HK Translucent Gelcoat Base, 可得自 HK Research(Hickory, NC)的不饱和聚酯/苯乙烯的共混物
硅溶胶(Nalco 2329)	可得自 Ondeo Nalco 化学公司(Naperville, Ill.)的具有约 0.10 μ m 粒度的 41 重量%固体的含水硅溶胶
硅溶胶(Nalco 2326)	可得自 Ondeo Nalco 化学公司(Naperville, Ill.)的具有约 5nm 粒度的 15 重量%固体的含水硅溶胶
硅溶胶 (Nalco TX-13112)	可得自 Ondeo Nalco 化学公司(Naperville, Ill.)的具有约 0.22 μ m 粒度的 33 重量%固体的含水硅溶胶
硅溶胶(Nalco 2327)	可得自 Ondeo Nalco 化学公司(Naperville, Ill.)的具有约 20nm 粒度的 41 重量%固体的含水硅溶胶
树脂共混物 (Hydrex 100 HF)	可从 Reichhold(Durham, NC)商购的乙烯基酯树脂和苯乙烯单体的共混物
PhSi(OMe) ₃	可从 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA.)商购的苯基三甲氧基硅烷
A-1230	Silquest A-1230, 可得自 Momentive 公司(Friendly, WV.)的聚乙二醇(三甲氧基)硅烷
异丙醇	可得自 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA.)的异丙醇
乙醇	可得自 Pharmco Aaper(Brookfield, CT)的乙醇
甲醇	可得自 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA.)的甲醇
异辛基三甲氧基硅烷	可得自 Gelest (Morrisville, PA)的异辛基三甲氧基硅烷
MpOH	可得自 Aldrich 化学公司(Milwaukee, WI.)的 1-甲氧基-2-丙醇
EPON 825	可从瀚森特殊化学品公司(Houston, Texas)商购的双酚 A 二缩水甘油基醚
MEKP	可得自 HK Research (Hickory, NC)的 MEK 过氧化物催化剂
环烷酸钴	可得自 HK Research (Hickory, NC)的 12%的环烷酸钴苯乙烯溶液

[0086]

缩写	组分及来源
Ethacure 100	Ethacure 100 是从 Albermarle (Baton Rouge, LA)商购的液体芳族胺。
CB	可从 Cabot 公司(Boston, MA)商购的炭黑
Lica 09	可从 Kenrich Petrochemicals 公司(Bayonne, NJ.)商购的新戊基(二烯丙基)氧代三(十二烷基)苯-磺酰基钛酸 KR 偶联剂钛酸酯偶联剂 LICA 09
LICA 38	可从 Kenrich Petrochemical (Bayonne, NJ)商购的钛酸酯试剂(新烷氧基三[二辛基焦磷酸氧基]钛酸酯)
GMS	3M Scotchlite 玻璃微球: 可得自 3M 公司(St. Paul, MN)的玻璃微球
Au	可从 READE (East Providence, Rhode Island USA)商购的金(Au)金属&粉末
十八烷基胺	可从 Aldrich 公司(St. Louis, MO.)商购的
UB	群青蓝, 硫酸铝钠(Na ₈ -10Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂ -4), 如 Nubiola 美国公司(Norcross, GA)制造的群青蓝 690 [®]
CaCO ₃	可从 Reade (East Providence, Rhode Island USA)商购的碳酸钙粉末
mPeg-COOH	可以商品名 PBL-282 从 Creative PEGWorks (Winston Salem, NC)商购获得的 mPEG-COOH, 1k, 甲氧基-PEG-羧酸, MW 1000Da
NZ39	锆 IV 2,2(二-丙醇酸根合)丁醇酸根合三 2-丙醇酸根合, 一种锆酸盐, 可从 Kenrich Petrochemical (Bayonne, NJ)商购获得
THF	可从 Aldrich 化学公司(Milwaukee, WI)商购的四氢呋喃。
甲苯	可从 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA)商购的甲苯
ZrO(CH ₃ COO) ₂	可从 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA)商购的醋酸氧锆
铝粉末	可从 Aldrich 化学公司(Milwaukee, WI)商购的球形铝粉末
冰醋酸	可从 EMD 化学公司(Darmstadt, Germany)商购的冰醋酸(99.5%的酸)。
甲酸	可从 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA.)商购的甲酸(97%的酸)。
苯膦酸	可从 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA.)商购的苯膦酸
双丙酮醇 (DAA)	可从 Aldrich 化学公司(Milwaukee, WI.)商购的 4-羟基-4-甲基-2-戊酮
乙醇	可商购的 100%乙醇
PhSi(OEt) ₃	可从 Alfa Aesar 公司(Ward Hill, MA.)商购的苯基三乙氧基硅烷
EPON 828	可从瀚森特殊化学品公司(Houston Texas)商购的双酚 A 二缩水甘油基醚基环氧树脂

[0087] 实例 1

[0088] 氧化锆粒子根据美国专利 No. 7, 241, 437 的实例 4-7 使用热管反应器来进行醋酸氧锆的水解而生产。此方法的输出物是水中 40 重量%氧化锆粒子的溶胶。表面处理剂、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与 1-甲氧基-2-丙醇一起添加到溶胶。甲氧基丙醇 (MpOH) 以等于所使用溶胶重量的量添加到给料。以每 100 克氧化锆溶胶 10 克硅烷的比例添加硅烷。氧化锆粒子的官能化如在步骤 1 中所述进行。加热油浴以将管式反应器保持在 150°C。与管式反应器内 48 分钟的平均停留时间相对应, 给料(氧化锆、水、1-甲氧基-2-丙

醇和硅烷)以 10 毫升每分钟的速率抽吸进反应器,得到官能化氧化锆粒子。粒子可分散在四氢呋喃 (THF) 中,从而提供对其与有机流体相容性的指示以及对官能化反应成功的间接测量。

[0089] 比较例 A-D

[0090] 使用常规间歇反应系统为比较例 A-D 中的每一个制备复合物。硅溶胶、硅烷和甲氧基丙醇在标准实验室设备中在 95°C 下混合 22 小时。对于比较例 A、B 和 D 而言,所得的表面处理硅溶胶根据 Goetz 等人的美国专利 No. 5, 648, 407 中所述的方法通过溶剂的溶剂交换和真空汽提混合进树脂体系。对于比较例 C 而言,所得的表面处理硅溶胶根据名称为“Resin Systems Including Reactive Surface-Modified Nanoparticles(包含反应性表面改性纳米粒子的树脂体系)”的待审 PCT 专利申请序列号 US 2007/077130(Goenner 等人)中所述的方法通过溶剂的溶剂交换和真空汽提混合进树脂体系。样品通过使用转子-定子混合器首先将干燥表面改性 SiO₂ 分散进溶剂而制作。随后添加合适的树脂,且溶剂通过旋转蒸发而移除。高度的表面官能化通过将粒子分散进合适的环氧树脂或乙烯基酯并获得相对较低粘度的流体而得到证实。比较例 A-D 复合物的实际配方示出在表 2 中。

[0091] 表 2

[0092] 配方 - 比较例 A-D

[0093]

CEX	粒子	粒度 (nm)	表面处理 (摩尔: 摩尔比)	树脂	% 固体
A	Nalco 2329	95	PhSi(OMe) ₃	EPON 828	30
B	Nalco 2327	20	PhSi(OMe) ₃	EPON 825	25
C	Nalco 2329	98	A-174/A-1230 (1:1)	HK Translucent Gelcoat Base	42
D	Nalco TX-13112	217	PhSi(OMe) ₃	EPON 825	30

[0094] 实例 2-8

[0095] 官能化硅石粒子按步骤 1-3 所述在连续流动水热反应器中制备。实例的给料使用硅溶胶的搅拌水分散体来制备(见表 4)。表面处理剂(硅烷)添加到溶胶,并且所得溶胶/硅烷混合物在室温(23°C)下搅拌 5 分钟。第二表面处理剂和共溶剂的混合物在 5 分钟时间内添加到溶胶/硅烷混合物,并且所得的分散体在输送到连续反应器之前连续地搅拌。在给料配方中使用的反应物的特征示出在表 3 中。分散体在表 4 中所述的流速和反应器温度下输送到连续流动水热反应器。实例 2、3 和 5 示出了甲氧基丙醇的醇替换物的使用。实例 5 和 6 示出了使用较大直径和较长长度反应器的本发明的可扩展性。在实例 8 的情况下,硅溶胶在与甲氧基丙醇混合之前通过渗滤浓缩至 62 重量%固体。

[0096] 粒子可分散在四氢呋喃 (THF) 中,从而提供对其与有机流体相容性的指示以及对官能化反应成功的间接测量。

[0097] 表 3

[0098] 溶胶配方 - 实例 2-8

实例	硅溶胶	重量硅溶胶 (Kg)	MpOH (Kg)	EtOH (g)	DAA (g)	PhSi(OMe) ₃ (g)
2	Nalco 2329	2.20			1298	17.4
3	Nalco 2329	6.00		3583		
[0099] 4	Nalco 2327	1.10	0.65			55.85
5	Nissan MP2040	136.36	81.00			
6	Nalco 2329	49.32	30.87			-
7	Nalco TX 13112	10.11	6.78			57.6
8	Nalco 2329	1.50	0.86			29.7

[0100] 表 4

[0101] 用于连续甲基硅烷化反应的工艺条件

[0102]

实例	停留时间 (min)	温度 (°C)	流速 (ml/min)	反应器尺寸 (L)
2	30.0	150	16.7	0.5
3	30.0	150	16.7	0.5
4	30.0	150	16.7	0.5
5	32.0	160	600	17.7
6	13.8	175	210	2.9
7	10.0	125	50.0	0.5
8	30.0	150	20.0	0.5

[0103] 实例 2-5、7 和 8 中所示例的表面处理硅溶胶根据 Goetz 等人的美国专利 No. 5, 648, 407 中所述的方法通过溶剂的溶剂交换和真空汽提混合进树脂体系, 并且实例 6 中合成的溶胶根据名称为“Resin Systems Including Reactive Surface-Modified Nanoparticles 的 (包含反应性表面改性纳米粒子的树脂体系)”的待审 PCT 专利申请序列号 US 2007/077130 (Goenner 等人) 中所概述的方法而混合。高度的表面官能化通过将粒子分散进合适的环氧树脂或乙烯基酯并获得相对较低粘度的流体而得到证实。纳米复合物的组成示出在表 5 中。

[0104] 表 5

[0105] 纳米复合物 - 实例 2-8

实例	溶胶	粒度 (nm)	表面处理 (摩尔/摩尔比)	树脂类型	% 固体
2	Nalco 2329	95	PhSi(OMe) ₃	EPON 828	30
3	Nalco 2329	95	PhSi(OMe) ₃	EPON 828	30
[0106] 4	Nalco 2327	20	PhSi(OMe) ₃	EPON 828	25
5	Nalco 2329	95	PhSi(OEt) ₃	EPON 828	30
6	Nalco 2329	98	A-174/A-1230 (3;1)	HK	42
7	Nalco TX 13112	217	PhSi(OMe) ₃	EPON 825	30
8	Nalco 2329	95	PhSi(OMe) ₃	EPON 825	30

[0107] 比较例 A、B、D 和实例 2-5 以及 7-8 的固化样品也用来制备用于物理特性测试的试样。1.5 化学计量量的 Ethacure 100 添加到环氧树脂溶胶, 得到最终 30% 硅石浓度随后放入带有盖子的广口塑料容器中。容器被密封, 并且其内容物用 SpeedMixer™ 双不对称离心机 (型号 DAC 600 FVZ-sp, 可得自 Flack Tek 公司 (Landrum, South Carolina)) 以 2000rpm 的转速混合 30 秒。容器被密封, 并且其内容物用 SpeedMixer™ 以 2000rpm 的转速混合 30 秒。在混合后, 含纳米粒子的凝胶涂层被转移到用 Frekote® 44NC (Henkel 公司, Rocky Hill, CT) 释放材料处理的浮法玻璃模上。样品随后被允许在 110°C 下固化 2 小时, 并随后在 160°C 下后固化 1.5 小时。根据比较例 A、B、D 和实例 2-5 以及 7-8 制作的样品根据步骤 4 (断裂韧度测试的一般步骤) 进一步进行评估。数据示出在表 6 中。

[0108] 表 6

[0109]

样品	K _{IC}	粒度 (nm)
CExD	1.3	217
Ex 7	1.5	217
CEx A	1.5	95
EX 8	1.5	95
EX 2	1.5	95
EX 3	1.5	95
EX 5	1.5	95
CExB	1.2	20
Ex 4	1.2	20

[0110] 比较例 D 和实例 6 的固化样品被用来制备用于物理特性测试的试样。所得的含纳米粒子凝胶涂层以及 1.25 重量% 环烷酸钴被放入带有盖子的广口塑料容器。容器被密

封,并且其内容物用 SpeedMixer™ 双不对称离心机(型号 DAC 600 FVZ-sp,可得自 Flack Tek 公司(Landrum, South Carolina))以 2000rpm 的转速混合 30 秒。随后添加 1.0 重量%的甲基乙酮过氧化物(MEKP)溶液(约 35 重量%溶液)。容器被密封,并且其内容物用 SpeedMixer™ 以 2000rpm 的转速混合 30 秒。在混合后,含纳米粒子的凝胶涂层被转移到用 VALSPAR MR 225 释放材料处理的浮法玻璃模上。样品然后被允许在室温下固化 24 小时,并随后在 70°C 下后固化 4 小时。根据实例 6 和比较例 C 制作的样品根据步骤 4(断裂韧性测试的一般步骤)进一步进行评估。

[0111] 步骤 5(巴氏硬度测试的一般步骤)和步骤 6(挠曲模量(E')和玻璃化转变温度(T_g)测定的一般步骤)数据示出在表 7 中。

[0112] 表 7

[0113]

样品	H_B	K_{IC}	T_g (°C) 第一*加热	E' (MPa) @ 25 °C	T_g (°C) 第二*加热	E' (MPa) @ 25 °C 第二*加热	模量 (ksi)	破坏应力 (psi)	破坏应变 百分比 (%)
CEx D	67	0.75	124	6.7	128	7.4	825	9,163	1.3
Ex 6	63	0.72	123	6.6	130	7.0	725	10,181	2.0

[0114] 实例 9-13

[0115] 以大约 5-25 重量%固体(表 8)产生粒子和表面处理剂的含水混合物并在室温下搅拌。表面处理剂的初始浓度基于所使用粒子的尺寸来确定。所得混合物通过在如表 8 所述的不同速率和反应器温度下使用隔膜泵(如, Lewa Ecodos 系列 C80S 型泵(美国 LEWA, Holliston Mass))来抽吸。材料在反应器的出口处收集。可选地,在实例 10 的情况下,粒子/溶剂混合物通过压力进料机构供给是可能的,所述压力进料机构涉及将给料溶胶装入合适压力等级的罐并将氮气用作推进剂。

[0116] 粒子可分散在四氢呋喃(THF)中,从而提供对其与有机流体相容性的指示以及对官能化反应成功的间接测量。

[0117] 表 8

[0118] 起始溶胶的详细配方

实例	粒子 (量 (g))	甲氧基-丙醇/水 (g)	表面处理 (相对于粒子的重量%)	温度范围 (°C)	停留时间 (min)	近似流速 (ml/min)	
[0119]	9	CB (500)	750/7500	Lica 09 (0.05 到 0.1)	125-160	15-30.0	16-33
	10	GMS (100)	950/950	NZ39 (0.05 到 0.1)	125-160	15-30.0	16-33
	11	Au (100)	950/950	十八烷基胺 (0.05 到 0.1)	125-160	15-30.0	16-33
	12	UB (300)	850/850	LICA 38 (0.05 到 0.1)	125-160	15-30.0	16-33
	13	CaCO ₃ (500)	750/750	mPEG-COOH (0.05 到 0.1)	125-160	15-30	16-33

[0120] 实例 14

[0121] 制备官能化针状勃姆石。首先,未经处理的针状勃姆石粒子由通过在甲酸、醋酸和水中消化粉末铝而获得的前体材料制备。27 克的球状铝粉末、48.2 克的冰醋酸、19 克的甲酸和 405.8 克的水结合在配有回流冷凝器、磁力搅拌器和加热罩的 1000ml 圆

底烧瓶中。反应物被加热到约 80℃,并开始放热反应,从而释放热量以使得温度远远超过 80℃。在 1 至 2 小时后,温度下降到 80℃。随后升高加热罩的温度设定点,以将反应混合物加热到约 100℃,保持 9-16 小时。所得的反应产物随后冷却至室温,并首先使用 Whatman 滤纸 #50(Whatman International Ltd., Maidstone, England),并随后通过使用 Whatman 滤纸 #54 来过滤。所得的产物溶液约为 10 重量% Al_2O_3 。该溶液在后续处理之前用另外的 1000g 去离子水进一步稀释。针状勃姆石粒子随后使用如在美国临时专利申请 No. 61/017,267(代理人案卷号 62926US002)中所述的使用 170℃反应器温度、48 分钟平均停留时间的热管反应器工艺由上述溶液合成。

[0122] 所得的胶态产物在 70℃下的真空烘箱中盘式干燥过夜,以移除多余羧酸。25 克的干燥薄片分散进 475 克的去离子水,并且 500 克的 1-甲氧基-2-丙醇添加到水溶液。15 克的苯基三甲氧基硅烷被用作通过有力的搅动添加到混合物的表面处理剂。所得的溶液随后抽吸通过根据上述步骤 1 所述的热油温度设置在 170℃的连续流动水热反应器。管式反应器中的平均停留时间是 48 分钟。

[0123] 实例 15

[0124] 勃姆石粒子按实例 14 中所述的方式合成。由水热反应器所得的胶态产物在 70℃下的真空烘箱中盘式干燥过夜,以移除多余羧酸。然后 20 克的干燥薄片分散进 480 克的去离子水,并且 500 克的 1-甲氧基-2-丙醇添加到水溶液。最终,1.58 克的苯膦酸通过有力的搅动添加到混合物。溶液通过油浴温度设置在 150℃以及 48 分钟平均停留时间的水热反应器抽吸。材料从反应器收集,并且 0.6 克的产物分散在 THF 中,显示出未经处理粒子不能展现的与有机流体的相容性。

[0125] 实例 16

[0126] 此实例示出了使用水热反应器成功表面官能化非常小(5nm)的 SiO_2 纳米粒子。2000g 的 NaIco 2326、具有标称 15 重量%固体的水性 SiO_2 溶胶被倒入 1 加仑 HDPE 罐。在一个单独的 1 加仑 HDPE 罐中添加了 3200g 的 1-甲氧基-2-丙醇作为共溶剂。132.0g 的表面处理剂、异辛基三甲氧基硅烷添加到共溶剂,并手动地混合。 SiO_2 溶胶被转移到 5 加仑 HDPE 桶,并开始气动式搅拌。共溶剂和表面处理剂的溶液随后缓慢地倒入含有 SiO_2 溶胶的 5 加仑桶。所得的给料混合十分钟,并随后开始流到水热反应器。背压调节器维持在 300psig。水热反应器的油温维持在 150℃。泵被用来控制流速进而控制停留时间。使用 11ml/min 的流速,导致在 450ml 反应器中 40.9min 的停留时间。流出物收集在 HDPE 容器中。流出物的一部分在预热 150℃的烘箱中干燥 1 小时。干燥材料用研钵和研棒进行研磨。在小瓶中制备含有 10 重量% SiO_2 粒子的甲苯溶液。剧烈地摇动含有混合物溶液的小瓶。结果是在不含固体的清液正上方出现大量白色泡沫,表明 SiO_2 粒子用异辛基三甲氧基硅烷得以官能化。

[0127] 实例 17

[0128] 此实例示出了表面处理剂的水解步骤以及使用 1-甲氧基-2-丙醇作为共溶剂经由水热反应器随后成功表面官能化非常小(5nm)的 SiO_2 粒子。135.41g 的 1-甲氧基-2-丙醇作为共溶剂被倒入 32 盎司玻璃广口瓶。68.56g 的去离子水添加到共溶剂。然后添加 3.47g 的醋酸,并随后添加 34.30g 的表面处理剂,异辛基三甲氧基硅烷。在密封并摇动后,混合物相就分离为两相,较低密度且不可溶的异辛基三甲氧基硅烷为顶相。搅拌棒添加到

广口瓶。混合物放置在加热板上,搅拌并加热到约 45°C 的温度。最初,搅拌因两相的存在产生浑浊的混合物。在约 20 分钟内,混合物已变成清澈的一相溶液。

[0129] 499.2g 的 Nalco 2326 水性 SiO₂ 溶胶添加到 1 加仑 HDPE 罐。671.9g 的 1-甲氧基-2-丙醇作为共溶剂添加到该罐。该罐随后被密封并剧烈地摇动。Nalco 2326 和共溶剂混合物被转移到 5 加仑 HDPE 桶,并开始气动式搅拌。经水解的表面处理剂溶液被缓慢添加进 5 加仑桶。所得的给料随后混合十分钟,并开始流到水热反应器。背压调节器维持在 300psig。水热反应器的油温维持在 150°C。泵被用来控制 11ml/min 的流速,导致在 450ml 反应器中 40.9min 的停留时间。流出物收集在 HDPE 容器中。流出物的一部分在预热 150°C 的烘箱中干燥 1 小时。干燥材料用研钵和研棒进行研磨。在小瓶中制备含有 10 重量% SiO₂ 粒子的甲苯溶液。剧烈地摇动含有混合物溶液的小瓶。结果是在不含固体的清液正上方出现大量白色泡沫,表明 SiO₂ 粒子用异辛基三甲氧基硅烷得以官能化。

[0130] 实例 18

[0131] 实例 18 示出了利用表面处理剂的水解以及使用异丙醇作为共溶剂在水热反应器中随后成功表面官能化非常小 (5nm) 的 SiO₂ 粒子。135.38g 的异丙醇作为共溶剂被倒入 32 盎司玻璃广口瓶。68.50g 的去离子水添加到共溶剂。然后添加 3.49g 的醋酸,并随后添加 34.31g 的异辛基三甲氧基硅烷。搅拌棒添加到广口瓶,并且混合物放置在加热板上,开始搅拌并加热。混合物被加热并在约 45°C 的温度下搅拌约 30 分钟。502.0g 的 Nalco 2326 水性 SiO₂ 溶胶添加到 1 加仑 HDPE 罐。285.5g 的异丙醇添加到该罐。该罐随后被密封并剧烈地摇动。SiO₂ 溶胶和共溶剂混合物被转移到 5 加仑 HDPE 桶,并开始气动式搅拌。经水解的表面处理剂溶液随后被缓慢地倒入 5 加仑 HDPE 桶。这样完成了给料混合物的制备。给料随后混合十分钟,并随后开始流到水热反应器。背压调节器维持在 300psig。水热反应器的油温维持在 150°C。泵被用来控制流速进而控制停留时间。使用 12ml/min 的流速,导致在 450ml 反应器中 37.5min 的停留时间。流出物收集在 HDPE 容器中。流出物的一部分在预热 150°C 的烘箱中干燥 1 小时。干燥材料用研钵和研棒进行研磨。在小瓶中制备含有 10 重量% SiO₂ 粒子的甲苯溶液。剧烈地摇动含有混合物溶液的小瓶。结果是在不含固体的清液正上方出现大量白色泡沫,表明 SiO₂ 粒子用异辛基三甲氧基硅烷得以成功地官能化。

[0132] 实例 19

[0133] 实例 19 示出了利用表面处理剂的水解以及使用乙醇/甲醇共溶剂混合物经由水热反应器随后成功表面官能化非常小 (5nm) 的 SiO₂ 粒子。108.49g 的乙醇和 27.62g 的甲醇被倒入 32 盎司玻璃广口瓶。68.90g 的去离子水添加到共溶剂溶液。然后添加 3.90g 的醋酸,并随后添加 34.60g 的异辛基三甲氧基硅烷。搅拌棒添加到广口瓶,并且混合物放置在加热板上,开始搅拌并加热。混合物被加热并在约 45°C 的温度下搅拌约 2 小时 40 分钟。501.3g 的 Nalco 2326 水性 SiO₂ 溶胶添加到 1 加仑 HDPE 罐。227.83g 的甲醇和 56.56g 的甲醇添加到该罐。该罐随后被密封并剧烈地摇动。Nalco 2326 和共溶剂混合物随后被转移到 5 加仑 HDPE 桶,并开始气动式搅拌。经水解的表面处理剂溶液随后被缓慢地倒入 5 加仑 HDPE 桶。这样完成了给料混合物的制备。给料随后混合十分钟,并开始流到水热反应器。背压调节器维持在 300psig。水热反应器的油温维持在 150°C。泵被用来控制 12ml/min 的流速,导致在 450ml 反应器中 37.5min 的停留时间。流出物收集在 HDPE 容器中。流出物的一部分在预热 150°C 的烘箱中干燥 1 小时。干燥材料用研钵和研棒进行研磨。在小瓶中制

备含有 10 重量% SiO₂ 粒子的甲苯溶液。剧烈地摇动含有混合物溶液的小瓶。结果是在不含固体的清液正上方出现大量白色泡沫,表明 SiO₂ 粒子用异辛基三甲氧基硅烷得以成功地官能化。

[0134] 实例 20

[0135] 实例 20 示出了使用渗滤来浓缩 SiO₂ 溶胶、表面处理剂的水解以及使用 1- 甲氧基 -2- 丙醇共溶剂经由水热反应器随后成功表面官能化非常小 (5nm) 的 SiO₂ 粒子。为了移除水并浓缩溶胶,2000g 的 Nalco 2326 水性 SiO₂ 溶胶流经 Spectrum Labs (Rancho Dominguez, CA) 的渗滤过滤器 (M211S-100-01P)。溶胶的固体重量百分比从 16.6% 增加到 28.1%。340.6g 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇作为共溶剂被倒入 32 盎司玻璃广口瓶。172g 的去离子水添加到共溶剂。然后添加 8.61g 的醋酸,并随后添加 86.08g 的表面处理剂,异辛基三甲氧基硅烷。在密封并随后摇动后,混合物相就分离为两相,较低密度且不可溶的异辛基三甲氧基硅烷为顶相。搅拌棒添加到广口瓶。混合物被放置在加热板上,并启动搅拌和加热。混合物达到约 45°C 的温度。最初,搅拌因两相的存在产生浑浊的混合物。在约 20 分钟内,混合物已变成清澈的一相溶液。748.9g 的浓缩 Nalco 2326 水性 SiO₂ 溶胶添加到 1 加仑 HDPE 罐。373.94g 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇添加到该罐。该罐随后被密封并剧烈地摇动。浓缩 Nalco 2326 和共溶剂混合物被转移到 5 加仑 HDPE 桶,并开始气动式搅拌。经水解的表面处理剂溶液随后被缓慢地倒入 5 加仑 HDPE 桶。这样完成了给料混合物的制备。给料随后混合十分钟,并随后开始流到水热反应器。背压调节器维持在 300psig。水热反应器的油温维持在 150°C。泵被用来控制流速并进而控制停留时间。使用 11ml/min 的流速,导致在 450ml 反应器中 40.9 分钟的停留时间。流出物收集在 HDPE 容器中。流出物的一部分在预热到 150°C 的烘箱中干燥 1 小时。干燥材料用研钵和研棒进行研磨。在小瓶中制备包含 10 重量% SiO₂ 粒子的甲苯溶液。剧烈地摇动包含混合物溶液的小瓶。结果是在不含固体的清液正上方大量白色泡沫,表明 SiO₂ 粒子用异辛基三甲氧基硅烷得以成功地官能化。

[0136] 尽管已充分详细地描述了本发明的实施例,但是本领域普通技术人员应当知道,可对所述实施例进行可预见的和未预见到的改变或修改而不背离本发明的精神或范围。

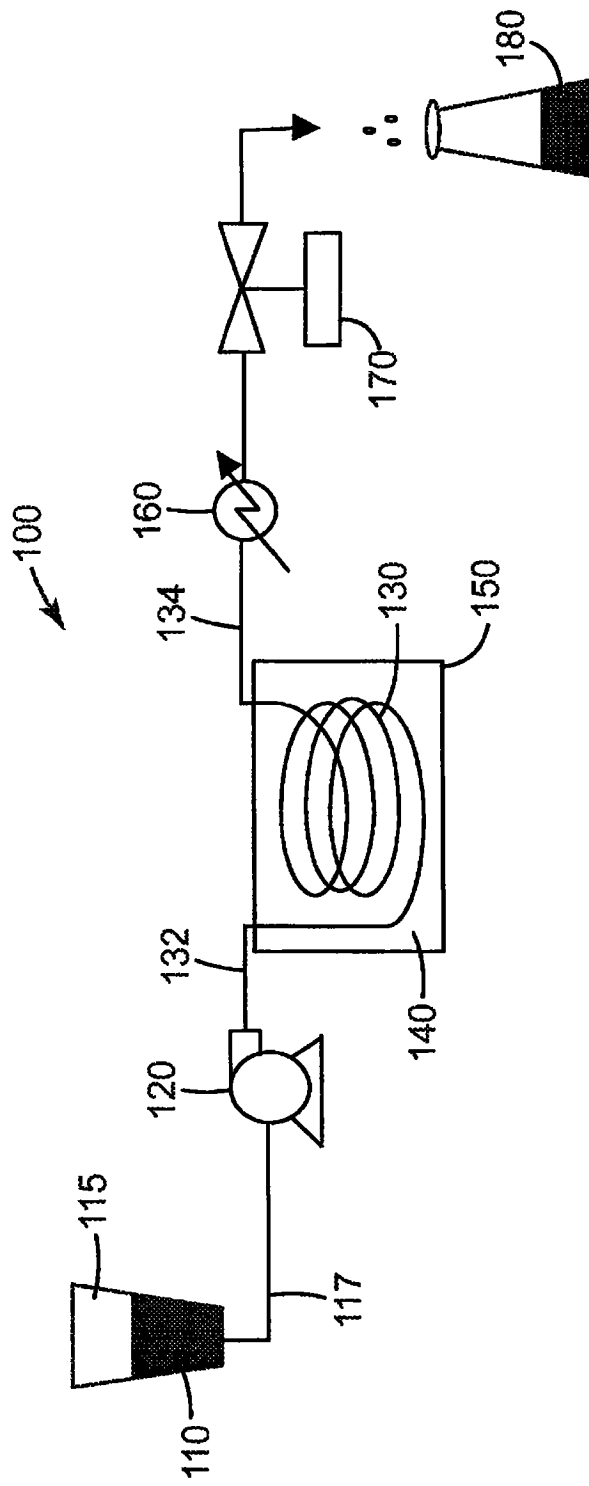


图 1