



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I530520 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：099144265

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08K3/26 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

C08L67/06 (2006.01)

C08J5/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/17 美國

61/287,531

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：史考資 威廉 約翰 SCHULTZ, WILLIAM JOHN (US)；高納 艾蜜利 蘇珊
GOENNER, EMILY SUZANNE (US)；康多 彼得 大衛 CONDO, PETER DAVID
(US)；哈拉德森 查德 艾倫 HARALDSON, CHAD ALAN (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101563400A

JP 2006-188522A

US 5648407A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

奈米方解石及乙烯酯複合物

NANOCALCITE AND VINYL ESTER COMPOSITES

(57)摘要

本發明描述包含分散於含乙烯酯之可固化樹脂系統中之經表面改質的奈米方解石微粒之組合物、及併有該等組合物之塗料及纖維複合物。表面改質劑包含與方解石離子性連接之結合基團及與可固化樹脂相容之促相容片段。表面改質劑亦可包含可與可固化樹脂系統反應之反應基。本發明亦描述製造奈米方解石複合物及塗覆由該等奈米方解石複合物製得之纖維複合物之方法。

Compositions comprising surface-modified nanocalcite particles dispersed in a curable resin system comprising a vinyl ester, and coatings and fibrous composites incorporating such compositions are described. The surface-modifying agents include a binding group ionically associated with the calcite and a compatibilizing segment, compatible with the curable resin. The surface-modifying agent may also include a reactive group capable of reacting with the curable resin system. Methods of preparing nanocalcite composites and coating a fibrous composites prepared from such nanocalcite composites are also described.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99144>65

C08K 3/66 (2006.01)

※申請日：99.12.16

※IPC 分類：C08L 67/66 (2006.01)

P/64 (2006.01)

C08J 5/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米方解石及乙烯酯複合物

NANOCALCITE AND VINYL ESTER COMPOSITES

二、中文發明摘要：

本發明描述包含分散於含乙烯酯之可固化樹脂系統中之經表面改質的奈米方解石微粒之組合物、及併有該等組合物之塗料及纖維複合物。表面改質劑包含與方解石離子性連接之結合基團及與可固化樹脂相容之促相容片段。表面改質劑亦可包含可與可固化樹脂系統反應之反應基。本發明亦描述製造奈米方解石複合物及塗覆由該等奈米方解石複合物製得之纖維複合物之方法。

三、英文發明摘要：

Compositions comprising surface-modified nanocalcite particles dispersed in a curable resin system comprising a vinyl ester, and coatings and fibrous composites incorporating such compositions are described. The surface-modifying agents include a binding group ionically associated with the calcite and a compatibilizing segment, compatible with the curable resin. The surface-modifying agent may also include a reactive group capable of reacting with the curable resin system. Methods of preparing nanocalcite composites and coating a fibrous composites prepared from such nanocalcite composites are also described.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：（無）

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含分散於可固化乙烯酯樹脂中之經表面改質的奈米方解石微粒之組合物，且關於併有該等組合物之塗料及纖維複合物。本發明亦描述製造於乙烯酯樹脂中之奈米方解石複合物之方法。

【先前技術】

含奈米微粒之樹脂用作塗料及纖維複合物之浸漬用樹脂。一般，較純樹脂，添加奈米微粒改良強度-重量比。該等材料已用於多種應用(包括運載工具用塗料(例如航海用凝膠塗料)及風力渦輪葉片用塗料，及例如運動用具、風力渦輪葉片、及運載工具製造中所用之複合結構)中。

【發明內容】

簡要地，在一態樣中，本發明提供包含分散於含乙烯酯樹脂之可固化樹脂系統中之經表面改質的奈米微粒之組合物。該等經表面改質的奈米微粒包含方解石核，且該等經表面改質的奈米微粒包括第一表面改質劑，該表面改質劑包含促相容基團及與方解石離子性連接之結合基團。在一些實施例中，根據溶解度參數程序測得之可固化樹脂之溶解度參數與促相容基團之溶解度參數間的差異不超過 $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 。在一些實施例中，利用富方解石表面之結合能計算程序計算，結合基團具有至少0.50電子伏特之方解石結合能。在一些實施例中，經方解石粒度程序測得，至少90%方解石核具有小於400 nm之平均尺寸。在一些實施例

中，可固化樹脂系統進一步包含反應性稀釋劑。

在一些實施例中，結合基團包括膦酸、磺酸、磷酸、或其組合。在一些實施例中，結合基團包括羧酸。在一些實施例中，促相容基團包括聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、及聚酯中之至少一者。在一些實施例中，促相容基團包括聚醚胺。

在一些實施例中，第一表面改質劑為兩性離子。在一些實施例中，第一表面改質劑進一步包括可與乙烯酯樹脂及反應性稀釋劑中之至少一者反應之反應基團。

在一些實施例中，組合物進一步包括結合方解石之第二表面改質劑，其中該第二表面改質劑包含結合基團及可與若存在之乙烯酯樹脂及反應性稀釋劑中之至少一者反應之反應基團。在一些實施例中，組合物包含以奈米微粒及可固化樹脂系統之總重量計之至少10重量%之奈米微粒。在一些實施例中，組合物包含2重量%以下之溶劑。

在另一態樣中，本發明提供一種包含本發明組合物之固化組合物，其中該乙烯酯樹脂係經固化。在一些實施例中，第一表面改質劑與若存在之乙烯酯樹脂及反應性稀釋劑中之至少一者發生反應。在一些實施例中，固化組合物結合基材之至少一部份。

在又一態樣中，本發明提供一種包含含浸本發明組合物之增強纖維之纖維複合物。在一些實施例中，經方解石粒度程序測得，至少90%之方解石核具有小於400 nm之平均尺寸。在一些實施例中，乙烯酯樹脂係經固化。

本發明之以上概述並不意欲描述本發明的各個實施例。本發明之一或多個實施例的細節亦陳述於以下描述中。可從實施方式及請求項顯而易見本發明之其他特徵、目標、及優點。

【實施方式】

一般，本發明之組合物包括分散於含乙烯酯樹脂之可固化樹脂系統中之經表面改質之奈米微粒。文中所用之「樹脂系統」係指反應或共反應形成最終固化樹脂之主要反應性元素。本發明之樹脂系統包括至少一種可固化乙烯酯樹脂、一或多種其他可交聯樹脂、及/或一或多種反應性稀釋劑。

文中所用術語「乙烯酯」係指環氧樹脂與乙烯系不飽和單羧酸之反應產物。例示性環氧樹脂包括雙酚A二縮水甘油醚(例如，EPON 828，獲自Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio)。例示性單羧酸包括丙烯酸及甲基丙烯酸。雖然，該等反應產物為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，但是，例如凝膠塗料產業中一貫地使用術語「乙烯酯」。(參見，例如，Handbook of Thermoset Plastics(第二版), William Andrew Publishing, 第122頁(1998)。)市售乙烯酯樹脂包括以商品名HETRON、DERAKANE、及DERAKANE MOMENTUM環氧乙烯酯購自Ashland, Inc., Covington Kentucky之彼等者。

一般，乙烯酯樹脂溶於樹脂系統之反應性稀釋劑且與該反應性稀釋劑反應形成共聚網絡。一般，可使用任何悉知

之反應性稀釋劑。例示性反應性稀釋劑包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸甲酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸羥乙基酯、丙烯酸羥乙基酯及三聚氰酸三烯丙酯。

本發明之經表面改質的奈米微粒包括方解石核及結合方解石之表面改質劑。方解石為碳酸鈣之晶型(即方解石及其多晶型霰石及球霰石)。碳酸鈣一般形成經良好琢面之柱狀或板狀菱形晶體。然而，在一些情況下，碳酸鈣可形成高度各向異性不規則型晶體。

在一些實施例中，例如，在使用含奈米方解石之樹脂製造纖維複合物之情況下，需控制(例如最小化或甚至消除)奈米方解石之纖維過濾。在製造連續纖維複合物之製程期間，加壓使混合物通過高度壓縮之纖維陣列，可自樹脂濾出或分離出較大微粒或微粒聚結物。此可導致微粒及樹脂不均勻地分佈於最終複合物而降低物理性質。在一些實施例中，至少70%，例如，至少75%之方解石核具有小於400 nm之平均尺寸。在一些實施例中，至少90%，在一些實施例中，至少95%，或甚至至少98%之方解石核具有小於400 nm之平均尺寸。

一般，本發明之表面改質劑包括至少一個結合基團及促相容片段：

Comp. Seg.-結合基團；

其中「Comp. Seg.」係指促相容片段。

選擇促相容片段以改良方解石奈米微粒與可固化樹脂之

相容性且最終改良該等奈米微粒於樹脂中之分散性。一般，促相容基團之選擇取決於許多因素，包括可固化樹脂之性質、奈米微粒之濃度、及所需相容度。就乙烯酯樹脂系統而言，有用之促相容劑包括聚環氧烷，例如，聚環氧丙烷、聚環氧乙烷、及其組合。其他有用之促相容片段包括聚酯及聚醚胺。

在一些實施例中，可選擇促相容片段以提供包含經表面改質的奈米微粒及可固化樹脂之組合物之正混合焓。若該混合焓為正值，則奈米微粒於樹脂中之分散性一般係穩定的。為確保正混合焓，可使促相容片段之溶解度參數與可固化樹脂之溶解度參數匹配。在一些實施例中，可選擇材料以使根據 **Properties of Polymers; Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**, 第三版，由 D.W. Van Krevelen 編輯, Elsevier Science Publishers B.V., 第 7 章, 189-225 (1990)(亦即「溶解度參數程序」)測得之該等溶解度參數之差不超過 $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ，且在一些實施例中，不超過 $2 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 。

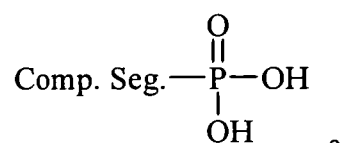
悉知有若干方法可測得諸如促相容片段或樹脂之材料之溶解度參數。例如，材料之溶解度參數可由材料於多種溶解度參數不同之溶劑中之平衡溶脹度的測量值確定。溶劑自身之溶解度參數可由其等蒸發熱確定。溶解度參數 δ 係以關係 $\delta = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$ 與內聚能 E_{coh} 及比容 V 相關。就低分子量溶劑而言，根據 $E_{\text{coh}} = \Delta H_{\text{vap}} - p\Delta V = \Delta H_{\text{vap}} - RT$ ，內聚能與莫

耳蒸發熱 ΔH_{vap} 密切相關。因此，可自溶劑之蒸發熱或自與溫度呈函數關係之蒸氣壓計算 E_{coh} 與 δ 。繪製材料之平衡溶脹對溶劑之溶解度參數之圖以測定材料之溶解度參數。材料之溶解度參數係定義為該圖上獲得最大溶脹之點。就具有比材料更小或更大之溶解度參數之溶劑而言，溶脹較小。或者，有幾種悉知方法係基於官能基之添加影響而可理論上估計材料之溶解度參數。

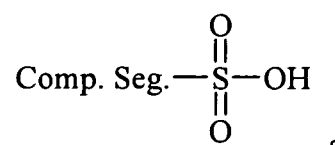
結合基團結合方解石，從而使表面改質劑結合方解石核。與表面改質劑係共價結合矽石之以矽石為主之許多奈米微粒系統不同，本發明之表面改質劑係離子性結合(例如，連接)方解石。

在組合物加工期間，為了方解石核留住表面改質劑，最佳選擇對方解石具有高結合能之結合基團。可採用密度泛函理論計算來預測結合能。在一些實施例中，所計算之結合能可為至少 0.5(例如至少 0.6，或甚至至少 0.7)電子伏特。一般，結合能越大，則結合基團維持與微粒表面離子性連接之可能性越大。在一些實施例中，可為至少 0.8(例如至少 0.9，或甚至至少 0.95)電子伏特之結合能。

在一些實施例中，結合基團包括膦酸，例如，具有下式之表面官能化試劑：



在一些實施例中，結合基團包括磺酸，例如，具有下式之表面官能化試劑：



在一些實施例中，表面改質劑亦包含反應性基團，例如，例如在固化製程期間可與可固化樹脂反應之基團。此舉可得到強烈地結合於樹脂基材中之奈米方解石微粒且可改良所得固化奈米複合物之物理性質。一般，根據可固化樹脂之性質來選擇反應性基團。在一些實施例中，反應性基團可位於促相容片段的末端：

Rx. Group-Comp. Seg.-結合基團；

其中「Rx. Group」為反應性基團。在一些實施例中，反應性基團可位於促相容片段主鏈之主鏈上或側鏈。在一些實施例中，反應性基團可位於促相容片段與結合基團之間：

Comp. Seg.-Rx. Group -結合基團。

在一些實施例中，存在連接促相容片段與結合基團之鍵聯基團：

Comp. Seg.-鍵聯基團-結合基團。

例如，在一些實施例中，表面改質劑包括聚醚胺。例示性聚醚胺包括以商品名 JEFFAMINE® 獲自 Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas 之彼等物。聚醚作為促相容片段，而胺為鍵聯促相容片段與結合基團(例如，磺酸、膦酸、或羧酸結合基團)之鍵聯基團。

在一些實施例中，表面改質劑包括兩性離子，即淨電荷為零但可於不同原子上攜載形式正及負電荷之化合物。在

一些實施例中，藉由結合基團攜載形式負電荷。在一些實施例中，於胺(例如胺鍵聯基團)之氮原子上攜載形式正電荷。在此等實施例中，胺可作為鍵聯基團及反應性基團。

一般，本發明之組合物包含以奈米微粒及可固化樹脂系統之總重量計之至少10重量%，在一些實施例中，至少20重量%，例如，至少30重量%，至少40重量%，或甚至至少50重量%之經表面改質的奈米微粒。在一些實施例中，可為低黏度組合物，例如，噴霧組合物時(例如，施用塗料時)，或需流過纖維時(例如，製造纖維複合物時)。

可藉由溶劑(例如水、有機溶劑、或其組合)稀釋組合物來降低黏度。若使用溶劑，則可輕易地選擇使樹脂可溶之溶劑或溶劑組合。雖然適用於一些應用中，但是，包含溶劑使成本、處理要求、及製程步驟增加。在一些實施例中，本發明之組合物包含不超過5重量%，視情況不超過2重量%，不超過1重量%，或甚至不超過0.5重量%之溶劑。在一些實施例中，於溶劑存在下，可進行特定之步驟，例如，奈米微粒之研磨或奈米微粒於可固化樹脂系統中之分散。然後，可藉由例如乾燥移除溶劑以使可固化組合物中之殘餘溶劑減少至所需水平。

在一些實施例中，本發明之組合物可包含其他添加劑，諸如固化劑、固化促進劑、催化劑、交聯劑、染料、顏料、阻燃劑、衝擊改良劑、及流動控制劑。在一些實施例中，組合物可包含增韌劑，例如橡膠增韌劑。例示性橡膠增韌劑包括核殼橡膠。在一些實施例中，可使用奈米尺寸

之核殼橡膠增韌劑，即平均尺寸小於1微米之核殼橡膠增韌劑。在一些實施例中，奈米尺寸之核殼橡膠增韌劑具有小於500 nm，小於250 nm，或甚至小於100 nm之平均尺寸。在一些實施例中，可使用微米尺寸之核殼橡膠增韌劑，即平均尺寸大於1微米，例如，1至10微米之核殼橡膠增韌劑。

可固化本發明之組合物。在一些實施例中，交聯可固化樹脂。可採用任何悉知之交聯方法，包括暴露於熱能或光化輻射(例如紫外光及電子束輻射)。在一些實施例中，可固化樹脂亦可與表面改質劑發生反應。例如，在一些實施例中，表面改質劑之反應性基團可與可固化樹脂反應，例如與可固化樹脂共價鍵結。

本發明組合物之各個實施例可用於多種應用中。在一些實施例中，可將該等組合物施用於物件表面。可固化，例如交聯此塗料。

在一些實施例中，本發明組合物可用於形成纖維複合物。例如，在一些實施例中，可使增強纖維含浸組合物以形成複合物件。可利用任何習知方法(包括，例如樹脂傳遞成形(RTM)、纏繞法、絲束鋪放、樹脂浸漬法、拉擠成型法、或傳統之預浸漬法)形成複合物。然後，利用包括暴露於熱能及/或光化輻射之任何悉知方法固化該樹脂。

一般，可使用適用於纖維複合物之任何纖維。例示性纖維包括碳纖維、玻璃纖維、陶瓷纖維、硼纖維、碳化矽纖維、聚醯亞胺纖維、聚醯胺纖維、及聚乙烯纖維。亦可使

用材料之組合。一般，纖維之形式並無特定限制。例示性纖維形式包括單向陣列之個別連續纖維、織物、針織物、紗、粗紡、編織構造及非織造墊。

一般，本發明組合物可用於多種應用中，包括作為於(例如)風力渦輪機葉片上之塗料及作為於(例如)運載工具(例如船)上之凝膠塗料；及作為用於製造(例如)運動用具(例如球拍、釣竿、曲棍球棍、棒球棒、帆檣等)、風力渦輪機葉片、包括汽車、船舶、飛機、及人造衛星之運載工具及運載工具部件、及太空運載工具所用的複合物。

實例

表 1：製造以下實例之材料

I.D.	描述	來源
SOCAL 31	奈米方解石	Solvay Specialty Chemicals, LTD.
VE-1398-5	HETRON 1398-5 環氧乙烯酯樹脂	Ashland Inc.
TRIGONOX 121	過氧化物固化劑	Akzo Nobel
PERKADOX 16	過氧化物固化劑	Akzo Nobel

測試方法

破裂韌性步驟。根據 ASTM D 5045-99，利用緊湊拉伸幾何結構，測定固化樣品之破裂韌性，其中該等試樣具有 3.18 cm×3.05 cm×0.64 cm(1.25 英寸×1.20 英寸×0.25 英寸)之公稱尺寸。利用以下參數：W=2.54 cm(1.00 英寸)及 B=0.64 cm(0.25 英寸)。測量各樣品之破裂長度(a)且各情況下均為約 1.3 cm。採用 0.13 cm/分鐘(0.050 英寸/分鐘)之改良裝載速率。破裂韌性值(K_{Ic})係以單位兆帕倍米之平方根(即 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)報告。

剪切模量步驟。利用扭矩測試模式以RDA-700 Rheometrics動態分析器(獲自Rheometrics, Inc., Piscataway, New Jersey)測定剪切模量。將試件加工成5.08 cm×1.27 cm×0.16 cm。進行每次測量之前熱浸漬1分鐘，以每分鐘5°C之加熱速率於5°C間隔處自35°C至樹脂之玻璃轉移溫度以上收集數據。初始應變為0.45%且機器處於應變調節模式。頻率為10弧度/秒。

方解石濃度步驟。將20至50毫克含方解石之樹脂樣品置於TA Instruments TGA 500熱解重量分析儀中。在空氣中以每分鐘30°C使樣品溫度自50°C漸增至900°C，且然後於900°C下保持3分鐘。假設殘餘重量為蒸發方解石中所有有機物及二氧化碳後樣品中留存的CaO。藉由使CaO殘餘物重量%除以0.56計算初始樣品中之方解石濃度。

方解石粒度步驟。使用HORIBA LA-950雷射繞射粒度分析儀(包括其附隨軟體)(獲自Horiba Instruments, Inc., Irvine, California)，藉由雷射繞射法測量方解石的粒度。利用甲基乙基酮將方解石分散液稀釋至約1%固狀物。然後，將該樣品加於填充有甲基乙基酮之測量單元中，直至透射比介於所推薦水平之85%至95%之間為止。

用於計算的光學模型針對方解石利用1.6000之折射率及針對甲基乙基酮溶劑利用1.379之折射率，且假設球形微粒。第二微分法係用於平滑化處理且以150次迭代為主。平均粒度小於400 nm之所報告之百分比值(%小於400 nm)係基於體積分率平均值及靜態光散射。

結合能。

一般，表面改質劑包含促相容基團以助於奈米微粒分散於樹脂中、及結合基團以使促相容基團與奈米微粒連接。可利用密度泛函理論計算測得各種習知及潛在結合基團之方解石結合能。該等計算之相關詳情可於Pendrew, J.P.; Burke, K.J.; Ernzerhof, M.; Phys. Rev. Lett. 1996, 3865, 77中獲得。

結合能計算步驟。利用週期邊界條件密度泛函理論(PBC-DFT)計算不同官能基對奈米方解石表面之結合能。在此方法中，奈米微粒之表面表示為2D-週期片。計算實際上具三維週期性，然而，包含20埃真空層以避免該等片體在z方向上彼此相互影響。因而，片體具有2D週期性。該等片體包括3至4層體且沿米勒(Miller)平面進行切割。至於奈米方解石，表面係沿著{1014}表面進行切割。

模型化兩等位面，化學計量表面及富鈣表面。至於富鈣表面，表面上不完全配位鈣離子係經羥基封端。在邊緣長度為11或12埃之週期箱中計算孤立分子。此距離足以防止分子彼此相互影響。

於VASP(Vienna ab-initio simulation package)電腦程式((a) Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B 1993, 588, 47; (b) Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B 1994, 251, 49; (c) Kresse, G.; Furthmueller, J. Comput. Mater. Sci. 1996, 15, 6; 及(d) Kresse, G.; Furthmueller, J. Phys. Rev. B 1996, 11 169, 54)中實施之PBE密度泛函(Perdew, J. P.; Burke, K.;

Ernzerhof, M.; Phys. Rev. Lett. 1996, 3865, 77)用於該等計算。所用虛位能為平面波增強之波形且利用VASP電腦程式進行分佈。至於鈣，確切地利用虛位能處理3p電子。就片體計算而言，使用400 eV及2X2X1 k-點網格之平面波截止。就孤立分子而言，除使用1X1X1 k-點網格之外，虛位能及平面波截止與計算片體時所用值相同。

取決於表面假設，以兩種不同方法計算結合能(BE)。

對於化學計量表面：

$$BE=E(\text{片體})+E(\text{分子})-E(\text{片體}+\text{分子}) \quad (1)$$

其中， $E(\text{片體}+\text{分子})$ 、 $E(\text{片體})$ 、及 $E(\text{分子})$ 分別為錯合物、孤立片體、及孤立分子之電子能量。在所有情況下，最優化幾何結構以達到其等各自的最小值。

對於富鈣表面：

$$BE=E(\text{片體})+E(\text{分子})+E(\text{水})-E(\text{片體}+\text{分子}) \quad (2)$$

其中 $E(\text{片體}+\text{分子})$ 、 $E(\text{片體})$ 、及 $E(\text{分子})$ 係如上定義及 $E(\text{水})$ 為孤立水分子之電子能量。

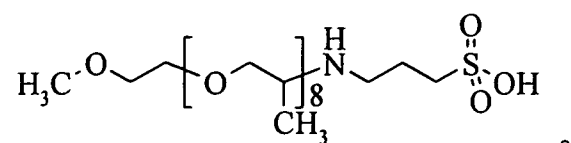
單位為電子伏特(e.v.)之所計算值概述於表2中。

表 2：方解石結合能計算值

結合基團	結構	結合能(e.v.)	
		富鈣表面	化學計量表面
膦酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1.18	1.15
磺酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	0.98	1.13
磷酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	--	1.45
次膦酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0.68	--
亞磺酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \end{array}$	0.68	--
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	0.51	0.76

基於該等模型化結果，選擇以下各含結合基團及促相容片段之配位體。

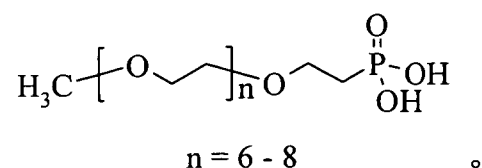
聚醚胺磺酸酯配位體。配位體 A 係依如下製得。將 17.88 g(0.146 mol)熔融丙磺酸內酯(購自 TCI America, Portland, Oregon)添加於 100 g(0.167 mol)聚醚胺(JEFFAMINE M-600, Mn=600, 獲自 Huntsman International, LLC, Salt Lake City, Utah)中。將該混合物加熱至 80℃ 並攪拌 16 小時。1H NMR 圖譜顯示丙磺酸內酯完全消耗。磺酸配位體係以紅棕色液體分離出且可無需進一步純化而加以使用。磺酸配位體之結構為



聚乙二醇膦酸配位體。配位體B係依如下製得。攪拌下將 152.8 g (1.284 mol) 亞硫醯氯逐滴添加於 50°C 之 355.8 g (1.017 mol) 聚(乙二醇)甲基醚 (Mn=350, 購自 Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) 中。經含有 25% 氫氧化鈉水溶液之收集器排放析出氣體。添加結束後，反應混合物之溫度升至 70°C。4 小時之後，將氯氣緩慢地鼓入該混合物中而溫度升至 90°C，且在持續鼓入氯氣下使該反應混合物維持於 90°C 過夜。在減壓下，於 120°C 下加熱 2 小時分離出剩餘的揮發性物質，殘留 338.7 g 清澈淡琥珀色液體。材料之 ¹H 及 ¹³C NMR 圖譜與所期望產物之結構一致，且可無需進一步純化使用該粗氯化物。

於 170°C 下，加熱 150.0 g (0.430 mol) 如上製得之粗氯化物與 214.0 g (1.290 mol) 三乙基亞磷酸酯之混合物。3 天後，另添加 100.0 g (0.600 mol) 三乙基亞磷酸酯，則反應溫度升至 180°C。於 180°C 下之 2 天後，添加第三份 100.0 g (0.600 mol) 三乙基亞磷酸酯，且於 180°C 下，繼續加熱。2 天後，反應混合物之 ¹³C NMR 分析指出不存在 43 ppm 下之起始氯化物。於 0.05 mm Hg 下，蒸餾乙基膦酸二乙酯及其他揮發性物質至最終浴溫為 130°C，bp 為 35-60°C，得到 187.5 g 清澈淺黃色液體。材料之 ¹H 及 ¹³C NMR 圖譜與所期產物之結構一致，且可無需進一步純化使用該粗二乙基膦酸酯。

將 98.0 g (0.643 mol) 三甲基溴矽烷添加於含 90.0 g (0.257 mol) 如上製得之粗二乙基膦酸酯之 200 mL 二氯甲烷溶液中。室溫下 18 小時之後，減壓濃縮該溶液，繼而將中間物矽烷基膦酸酯溶於 250 mL 甲醇中。於室溫下，攪拌所得溶液 2 小時。減壓濃縮該溶液，將濃縮物再次溶於 250 mL 甲醇中，且於室溫下攪拌所得溶液過夜。如前所述濃縮該混合物，且真空下保持濃縮物過夜以確保溶劑完全分離之後，獲得 80.0 g 清澈淺黃色液體。最終產物之 ^1H 及 ^{13}C NMR 圖譜與所期膦酸配位體之結構一致。產物膦酸之 ^{13}C NMR 圖譜顯示於 27.17 ppm 下之碳 α 與磷之雙峰 ($J_{\text{C-P}} = 138.8$ Hz)。膦酸配位體之結構為



丙烯酸膦酸酯配位體。配位體 C 係依如下製得。將 10 滴 POCl_3 添加於含 60.8 g (240 mmol) 11-溴-1-十一醇之 80.0 g (950 mmol) 二氫呋喃漿液中。注意到放熱量適中，剩餘固體溶解得到清澈琥珀色溶液。攪拌該溶液 2 小時且注入 500 mL 飽和 NaHCO_3 水溶液中。利用二乙醚萃取該混合物，然後利用飽和 NaCl 水溶液洗滌合併之有機相且經 MgSO_4 乾燥。過濾並濃縮得到所需四氫呋喃基醚之清澈琥珀色液體，其可無需進一步純化而加以使用。

於 135°C 下，加熱四氫呋喃基醚與 99.7 g (600 mmol) 三乙基亞磷酸酯之混合物 16 小時。另添加 50.0 g (300 mmol) 三

乙基亞磷酸酯，且於135°C下，另繼續加熱17小時。在0.1 mm下，自混合物蒸餾出揮發性物質至110°C之浴溫，得到所期二乙基膦酸酯，其可無需進一步純化而加以使用。

在約30分鐘內，將91.9 g(600 mmol)三甲基溴矽烷逐滴添加於含二乙基膦酸酯之200 mL二氯甲烷溶液中。於室溫下，攪拌該混合物過夜，然後，濃縮至深色液體。將濃縮物溶於300 mL甲醇中，然後，於室溫下，攪拌該溶液過夜。濃縮得到深色半固體，繼而溶於300 mL甲醇中，然後，於室溫下，再次攪拌該溶液過夜。濃縮該溶液至深色半固體，添加300 mL二氯甲烷，然後，於室溫下，攪拌該混合物過夜。過濾得到淡棕褐色固體。自庚烷與2-丙醇之80：20混合物再結晶得到32.2 g淡棕褐色晶體1-膦醯基-11-十一醇，且熔點為109-112°C。

將含25.2 g(100 mmol) 1-膦醯基-11-十一醇、8.6 g(120 mmol)丙烯酸及40 mg 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚之400 mL甲苯溶液於回流下加熱過夜以提供水之共沸蒸餾。另添加5.8 g(80 mmol)丙烯酸，然後，回流下另繼續加熱10小時。使該溶液冷卻至室溫，經矽藻土過濾且濃縮為軟質棕褐色固體。於1 L己烷中濕磨該固體，及過濾得到27.1 g 11-膦醯基十一烯基丙烯酸酯之灰白色固體。最終產物及所有中間物之¹H、¹³C、及³¹P NMR圖譜與標的化合物之結構一致。

DISPERBYK D-111(配位體D)為購自BYK-Chemie GmbH之磷酸聚酯配位體。

碳酸鈣已被用作樹脂系統中之填充物。然而，大多數市售填充物具有例如1至10微米之大平均粒度。然而，以奈米尺寸初始粒度為主之市售碳酸鈣材料一般包含該等初始微粒之聚結物，而導致有效粒度明顯大於初始粒度。即使經習知之表面處理，該等聚結微粒在較高的微粒負載下亦可得到高度黏稠的樹脂系統。

一般，「聚結」(aggregated)及「聚結物」(aggregates)係描述初始微粒通常藉由例如殘餘物化學處理、共價化學鍵、或離子化學鍵結合在一起之強締合。極難將聚結物進一步分解成較小的實體。一般，藉由例如該等聚結微粒分散於液體期間受到的剪切力無法將聚結微粒分解成較小實體。相反地，「聚集」(agglomerated)及「聚集物」(agglomerates)係描述初始微粒通常藉由電荷或極性維持在一起之弱締合。聚集微粒一般可藉由例如該等聚集微粒分散於液體期間受到的剪切力分解成較小實體。

在包括(例如)製備纖維複合物之許多應用中，為了得到期望之機械性質，減小所得奈米微粒之聚結物尺寸可能相當重要。一般，將填充物(諸如碳酸鈣)摻入樹脂之習知步驟係依賴於足以提供期望之分散性然提供不足以減小聚結物尺寸之能量之低剪切製程(例如空氣混合)。相反，本發明中所用之研磨步驟提供足以減小聚結物尺寸並使其等分散於樹脂中之能量。

乙烯酯奈米複合物製備步驟。將VE-1398-5乙烯酯置於4升不鏽鋼鍋中。將苯乙烯(反應性稀釋劑)添加於含乙烯酯

之鍋中。將預熱至 90°C 以降低黏度而便於處理之配位體添加於乙烯酯及苯乙烯中。使 Cowles 混合器連接於該鍋並混合內含物。混合期間，將 SOCAL 31 奈米方解石逐漸加於該鍋中。一旦充分混合，則將該等內含物轉移至連接具有負載量為 90% 之 0.5 mm YTZ 介質之臥式研磨機 (Netzsch LABSTAR) 之另一個 4 升鍋中。利用蠕動泵以 250 ml/min 使奈米複合物混合物在研磨機中循環。在各情況下，研磨直至 99% 以上之方解石微粒具有根據方解石粒度程序測得之小於 400 nm 之平均尺寸為止。

實例 EX-1 及 EX-2。該等實例例示利用無溶劑研磨方解石奈米微粒經含反應性稀釋劑之樹脂系統之表面改質及與其之複混。樣品係根據乙烯酯奈米複合物製程製得。組成及研磨條件概述於表 3 中。

表 3：經配位體 A 改質且經複混之方解石組合物

實例	量(g)				研磨	
	SOCAL 31 奈米方解石	VE-1398-5樹 脂	苯乙烯	配位體 A	溫度 (°C)	時間 (hrs)
EX-1	414	506	92	39	54	4
EX-2	5318	6500	1721	532	50	5

實例 EX-3 及 EX-4。該等實例例示利用無溶劑研磨方解石奈米微粒經含反應性稀釋劑之樹脂系統之表面改質及與其之複混。樣品係根據乙烯酯奈米複合物製程製得。組成及研磨條件概述於表 4 中。

表 4：經配位體 B 及 C 改質且經複混之方解石

實例	量(g)				研磨	
	SOCAL 31 奈米方解石	VE-1398-5 樹脂	苯乙烯 (g)	配位體 (g)	溫度 (°C)	時間 (hrs)
3	300	367	67	B 25	50	1.2
4	300	367	134	C 25	50	0.5

實例 EX-5。此實例例示與反應性稀釋劑及市售配位體 (配位體 D) 之無溶劑研磨以將方解石分散於乙烯酯樹脂中。根據乙烯酯奈米複合物製法，複混包含 857 g VE-1398-5 乙烯酯、234 g 苯乙烯、35 g 配位體 D (DISPERBYK-111，磷酸聚酯)、及 700 g SOCAL 31 奈米方解石之組合物。於 57°C 下，研磨該組合物 3 小時。使所得經表面改質的奈米微粒分散於樹脂系統中且 99% 以上之方解石微粒具有根據方解石粒度程序測得之小於 400 nm 之平均尺寸。

固化樹脂性質。

在 SpeedMixer 容器中，使經研磨之實例 1 產物 (270 g) 與 2 種過氧化物固化劑 (亦即 PERKADOX 16 (1.62 g) 及 TRIGONOX 121 (1.62 g)) 混合。密封該容器且利用 SpeedMixer™ 複式非對稱離心機 (型號 DAC 600 FVZ-sp，獲自 Flack Tek, Incorporated, Landrum, South Carolina) 以 2000 轉/分鐘 (rpm) 混合內含物 30 秒。然後，將該等內含物注入 2 個玻璃模具中：(a) 8.9 cm × 17.8 cm × 0.64 cm (3.5 英寸 × 7 英寸 × 0.25 英寸) 及 (b) 22.9 cm × 11.4 cm × 0.32 cm (9 英寸 × 4.5 英寸 × 0.125 英寸)。於室溫下，使該等模具靜置 15 分鐘。然後，將該等模具移至 121°C (250°F) 烘箱中並保持 45 分鐘。

然後，根據破裂韌性程序對該等試樣進行破裂韌性(K_{Ic})之測定及根據純樹脂拉伸程序測定純樹脂拉伸性質。結論概述於表5中。

比較實例CE-1。為比較，製得不含經表面改質的奈米方解石材料之樣品。首先，在SpeedMixer容器中，使270 g VE-1398-5 乙烯酯樹脂與PERKADOX 16過氧化物固化劑(2.70 g)及TRIGONOX 121過氧化物固化劑(2.70 g)混合。接著，密封該容器且利用SpeedMixer™複式非對稱離心機(型號DAC 600 FVZ-sp，獲自Flack Tek, Incorporated, Landrum, South Carolina)以2000轉/分鐘(rpm)混合內含物30秒。然後，將該等內含物注入2個玻璃模具中：(a)8.9 cm×17.8 cm×0.64 cm(3.5英寸×7英寸×0.25英寸)及(b)22.9 cm×11.4 cm×0.32 cm(9英寸×4.5英寸×0.125英寸)。於室溫下，使該等模具靜置15分鐘。然後，將該等模具移至121°C (250°F)烘箱中並保持45分鐘。然後，根據破裂韌性程序對該等試樣進行破裂韌性(K_{Ic})之測定及根據純樹脂拉伸程序測定純樹脂拉伸性質。結論概述於表5中。

表5：固化樹脂系統之機械性質

樣品	方解石 (重量%)	配位體	K_{Ic} (MPa(m ^{1/2}))	模量 (ksi)	破裂延伸 率(%)	屈服應力 (MPa)
固化 CE-1	無	無	0.70	475	4.13	81
固化 EX-1	42.85%	配位體A	1.03	757	1.97	53

採用乙烯酯奈米複合物製程使SOCAL 31奈米方解石分散於VE-1398-5 乙烯酯中。所用配位體概述於表6中。亦製

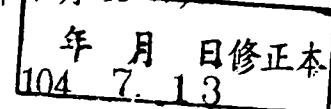
得不含配位體之比較實例。亦報告於表6中之配位體濃度係於研磨製程期間進行調節且研磨組合物中99%以上之方解石微粒具有根據方解石粒度程序測得之小於400 nm之平均尺寸。

在SpeedMixer容器中，使研磨產物(270 g)與PERKADOX 16過氧化物固化劑(1.62 g)及TRIGONOX 121過氧化物固化劑(1.62 g)混合。密封該容器且利用SpeedMixer™複式非對稱離心機(型號DAC 600 FVZ-sp，獲自Flack Tek, Incorporated, Landrum, South Carolina)以2000轉/分鐘(rpm)混合內含物30秒。然後，將該等內含物注入2個玻璃模具中：(a)8.9 cm×17.8 cm×0.64 cm(3.5英寸×7英寸×0.25英寸)及(b)22.9 cm×11.4 cm×0.32 cm(9英寸×4.5英寸×0.125英寸)。於室溫下，使該等模具靜置15分鐘。然後，將該等模具移至121°C (250°F)烘箱中並保持45分鐘。然後，根據破裂韌性程序對該等試樣進行破裂韌性(K_{Ic})之測定及根據剪切模量程序測定剪切模量。結論概述於表6中。

表6：分散於具有不同配位體之乙烯酯樹脂中之方解石

實例	方解石 (重量%)	配位體 (重量%)	K_{Ic} (MPa(m ^{1/2}))	剪切模量 (GPa)
CE-2	0	無	0.56	1.58
EX-6	43	10%配位體A	0.79	2.35
EX-7	44	8%配位體B	1.95	2.08
EX-8	43	5%配位體D	0.79	2.81

在不偏離本發明之範圍及精神下，熟習此項相關技術者明瞭本發明之各種修改及變化。



七、申請專利範圍：

1. 一種包含分散於含乙烯酯樹脂之可固化樹脂系統中之經表面改質的含方解石核之奈米微粒之組合物，其中該等經表面改質的奈米微粒包括含促相容基團及與方解石離子性連接之結合基團之第一表面改質劑，其中該促相容基團包括聚醚胺。
2. 如請求項 1 之組合物，其中根據溶解度參數程序測得之可固化樹脂之溶解度參數與促相容基團之溶解度參數間的差異不超過 $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 。
3. 如請求項 1 之組合物，其中該結合基團具有利用假設富方解石表面之結合能計算程序計算得至少 0.50 電子伏特之對方解石之結合能。
4. 如請求項 1 之組合物，其中至少 90% 之該等方解石核具有經方解石粒度程序測得小於 400 nm 之平均尺寸。
5. 如請求項 1 之組合物，其中該可固化樹脂系統進一步包括反應性稀釋劑。
6. 如請求項 1 之組合物，其中該結合基團包括膦酸、磺酸、磷酸、或其組合。
7. 如請求項 1 之組合物，其中該結合基團包括羧酸。
8. 如請求項 1 之組合物，其中該第一表面改質劑為兩性離子。
9. 如請求項 1 之組合物，其中該第一表面改質劑進一步包含可與乙烯酯樹脂及反應性稀釋劑中之至少一者反應之反應基團。

10. 如請求項1之組合物，其進一步包括結合至方解石之第二表面改質劑，其中該第二表面改質劑包含結合基團及可與乙烯酯樹脂及反應性稀釋劑中之至少一者反應之反應基團。
11. 如請求項1之組合物，其中該組合物包含以奈米微粒及可固化樹脂系統之總重量計至少10重量%之奈米微粒。
12. 如請求項1之組合物，其中該組合物包含不超過2重量%之溶劑。
13. 一種包含如請求項1至12中任一項之組合物之固化組合物，其中該乙烯酯樹脂係經固化。
14. 如請求項13之固化組合物，其中該第一表面改質劑與乙烯酯樹脂及反應性稀釋劑中之至少一者發生反應。
15. 一種塗覆物件，其包括基材及結合該基材之至少一部份之如請求項13或14之固化組合物。
16. 一種包括如請求項1至12中任一項之組合物及增強纖維之纖維複合物，其中該等增強纖維經含浸該組合物。
17. 如請求項16之纖維複合物，其中該乙烯酯樹脂係經固化。