

發明專利說明書

公告本

(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： 95145442

※ 申請日期： 95.12.6

※IPC 分類：C01B 13/36 (2006.C1)

C01F 7/00 (2006.C1)

C08K 9/04 (2006.C1)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含電荷平衡之有機離子的黏土及包含其之奈米複合材料

CLAY COMPRISING CHARGE-BALANCING ORGANIC IONS AND
NANOCOMPOSITE MATERIALS COMPRISING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商艾克索諾貝爾公司

AKZO NOBEL N.V.

代表人：(中文/英文)

P C 夏克威克

SCHALKWIJK, P.C.

P H 凡 戴爾森

DEURSEN, P.H. VAN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭亞罕市韋伯路76號

VELPERWEG 76, NL-6824 BM ARNHEM, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾爾溫 史喬馬克
SCHOMAKER, ELWIN
2. 羅賓 溫特斯
WINTERS, ROBIN
3. 賽比 寇尼利斯 德 沃斯
DE VOS, SIEBE CORNELIS

國 籍：(中文/英文)

4. 荷蘭 THE NETHERLANDS
5. 荷蘭 THE NETHERLANDS
6. 荷蘭 THE NETHERLANDS

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2005年12月06日；05111752.1

2. 歐洲專利機構；2005年12月22日；05112820.5

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年01月18日；60/759,583

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含兩個或兩個以上電荷平衡之有機陰離子的層狀雙氫氧化物及其用途。本發明進一步係關於包含該層狀雙氫氧化物之奈米複合材料及其用途。

【先前技術】

具有兩個或兩個以上電荷平衡之有機陰離子的層狀雙氫氧化物 (LDH) 在此項技術中為已知的。例如，US 2003/0114699揭示包含作為電荷平衡之陰離子的三種有機陰離子之混合物的層狀雙氫氧化物。詳言之，描述一種類水滑石陰離子型黏土，其含有硬脂酸、丙烯酸及乙酸之混合物，及含有硬脂酸、乙酸及己酸之混合物的LDH。

WO 2004/019137描述經改質層狀雙氫氧化物在例如調色劑樹脂中之用途。該等經改質LDH係描述為其包含具有至少兩個陰離子型基團之電荷平衡之有機陰離子。該有機陰離子之一實例為癸二酸之二羧酸酯。WO 2004/019137進一步揭示具有作為電荷平衡之陰離子的癸二酸及硬脂酸之混合物的LDH。應注意呈其微粒形式之該等經改質LDH作為電荷控制劑。二羧酸酯之存在造成黏土薄層柱撐在一起，使得剝落或分層極困難或甚至不可能。

【發明內容】

本發明之一目的在於提供一種可更適用於奈米複合物中之經改質層狀雙氫氧化物且提供包含該經改質層狀雙氫氧化物之奈米複合材料。

此目的係由層狀雙氫氧化物達成，該層狀雙氫氧化物具有大於1.5 nm之層狀雙氫氧化物的個別層之間的距離，且包含2個或2個以上具有8個或8個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子，其中該等有機陰離子之至少2者具有不同數目之碳原子，且其中電荷平衡之陰離子總數的小於10%為具有2個或2個以上陰離子型基團的電荷平衡之有機陰離子。與包含有機陰離子之習知LDH相比，本發明之層狀雙氫氧化物通常可在聚合物基質中更容易地剝落及/或分層，且因此特別適用於奈米複合材料。因此，經改質LDH更易於在聚合物基質中處理，其又可導致更大量之經改質LDH剝落及/或分層。該LDH可進一步使製備該奈米複合材料的方法更具能量有效性且更便宜。該改質LDH之另一優點在於電荷平衡之有機陰離子的混合通常更相容且藉由選擇有機陰離子之正確組合可與聚合基質變得更相容。

在本申請案之上下文中，術語"電荷平衡之有機陰離子"係指補償LDH之結晶黏土薄片的靜電電荷缺乏之有機離子。因為黏土通常具有一層狀結構，所以該等電荷平衡之有機離子可位於堆疊黏土層之層間、邊緣或外表面上。位於堆疊黏土層之層間中的該等有機離子被稱作插層離子(intercalating ion)。

該堆疊黏土或有機黏土亦可(例如)在聚合物基質中分層或剝落。在本說明書之上下文中，術語"分層"係經定義為藉由黏土結構之至少部分去層(de-layering)的黏土顆粒之平均堆疊度的減小，進而產生每體積含有顯著更多個別黏

土薄片之材料。術語"剝落"係經定義為完全分層，亦即在垂直黏土薄片之方向中週期性消失，其導致個別層在介質中隨機分佈，進而未留下任何堆疊次序。

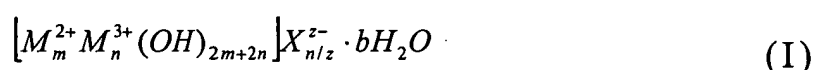
黏土之膨脹或擴展(亦稱作黏土之插層)可由X射線繞射(XRD)觀測，因為基面反射(亦即 $d(001)$ 反射)之位置指示層之間的距離，該距離在插層後增大。

平均堆疊度之減小可觀測為XRD反射加寬直至消失，或藉由基面反射(001)之不對稱性增加。

完全分層(亦即剝落)之表徵存在分析挑戰，但通常可自原始黏土之非($hk0$)反射之完全消失來推斷。

層之次序且因此分層之程度可進一步藉由透射電子顯微鏡(TEM)來顯現。

包含電荷平衡之有機陰離子之LDH具有對應於以下通式之層狀結構：

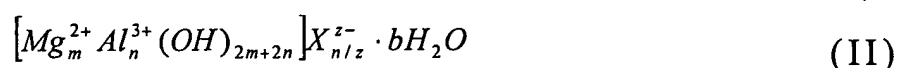


其中 M^{2+} 為諸如 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 之二價金屬離子， M^{3+} 為諸如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Ce^{3+} 及 Ga^{3+} 之三價金屬離子， m 及 n 具有使得 $m/n=1$ 至 10 之值，且 b 具有在 0 至 10 之範圍內之值。 X 為 2 種或 2 種以上具有 8 個或 8 個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子與視情況任何其他有機陰離子或無機陰離子之混合物，該等其他有機陰離子或無機陰離子包括氫氧根、碳酸根、碳酸氫根、硝酸根、氯離子、

溴離子、磺酸根、硫酸根、硫酸氫根、釩酸根、鎢酸根、硼酸根及磷酸根。對於本說明書之目的而鹽，碳酸根及碳酸氫根陰離子係經定義為屬於無機種類。

本發明之LDH包括水滑石及類水滑石陰離子型LDH。該等LDH之實例為羥鎂鋁石、水鎂鋁石、碳鎂鐵礦、水鎂鐵石(sjögrenite)、碳鎂鉻礦、水鎂鉻礦、水鋁鎳石、水碳鐵鎳石及水碳錳鎂石。

在本發明之一實施例中，層狀雙氫氧化物具有對應於以下通式之層狀結構：



其中m及n具有使得 $m/n = 1$ 至10、較佳為1至6、更佳為2至4、且最佳接近3之值；b具有在0至10之範圍內之值，通常為2至6之值，且經常為約4之值。X為如上定義之電荷平衡之離子。m/n較佳應具有2至4之值，更特定言之接近3之值。

LDH可呈諸如由Cavani等人(*Catalysis Today*, 11 (1991), 第173-301頁)或由Bookin等人(*Clays and Clay Minerals*, (1993), 第41卷(5), 第558-564頁)所描述之此項技術中已知之任何晶體形式，諸如 $3H_1$ 、 $3H_2$ 、 $3R_1$ 或 $3R_2$ 堆疊。

LDH中個別黏土層之間的距離通常大於僅含有碳酸根作為電荷平衡之陰離子的LDH之層之間的距離。較佳地，根據本發明之LDH中層之間的距離為至少1.5 nm、更佳至少

1.8 nm且最佳至少2 nm。如先前概述，個別層之間的距離可使用X射線繞射來測定。

本發明之LDH包含2個或2個以上具有8個或8個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子。該等有機陰離子之至少2者具有不同數目之碳原子。具有至少8個碳原子之該等有機陰離子包括單羧酸根、二羧酸根或多羧酸根，單磺酸根、二磺酸根或多磺酸根，單膦酸根、二膦酸根或多膦酸根，單硝酸根、二硝酸根及多硝酸根，及單硫酸根、二硫酸根或多硫酸根。較佳地，有機陰離子包含至少10個碳原子、較佳10至40個碳原子，且最佳12至30個碳原子。預計使用2個或2個以上有機陰離子，其中至少一者具有至少8個碳原子，且所得LDH具有至少1.5 nm之層間距離；因此，其他有機陰離子之一者可具有小於8個碳原子。

進一步涵蓋電荷平衡之有機陰離子包含一或多個諸如丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、羥基、鹵化物基、胺基、環氧基、硫醇基、乙烯基、二及多硫化物基、胺基甲酸酯基、銨、銻、鎘、鎘、一元膦酸基、異氰酸酯基、巯基、羥基、苯基、氫化物基、乙醯氧基及酞基之官能基。若該等有機改質LDH用於聚合基質中，則該等官能基可與聚合物相互作用或反應。

應注意全部電荷平衡之有機陰離子之小於10%為具有2個或2個以上陰離子型基團之有機陰離子。在本申請案之上下文中，術語"陰離子型基團"係指具有陰離子電荷之基團。該等陰離子型基團之實例為羧酸根、磺酸根、膦酸

根、硝酸根及硫酸根。具有2個或2個以上陰離子型基團之該等有機陰離子為次較佳的，因為其通常能夠互連兩個連續層，其造成該等層不能剝落或分層，且因此較不適用於奈米複合材料。為此原因，作為電荷平衡之陰離子之該等有機陰離子的量應保持在低於電荷平衡之有機陰離子之總量的10%(莫耳/莫耳)、較佳低於5%，且更佳低於2%。在本發明之一實施例中，不存在具有2個或2個以上陰離子型基團的有機陰離子。適用於本發明之LDH中之有機陰離子的實例為諸如脂肪酸衍生陰離子、環烷酸衍生陰離子及松香基離子之單羧酸根。

本發明之LDH可包含兩個或兩個以上具有8至22個碳原子之飽和或不飽和脂肪酸衍生之有機陰離子。改質LDH可包含環烷酸衍生之有機陰離子(亦即包含環戊烷環之各種羧酸之混合物)。其亦可包含具有飽和或不飽和脂肪酸衍生之陰離子之松香基酸的組合。

具有8至22個碳原子之脂肪酸衍生之陰離子的實例包括衍生自辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、花生酸、壬酸、棕櫚油酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸之有機陰離子，及其混合物。

松香基酸或松香係來源於天然來源，其易於獲得且與合成有機陰離子相比相對廉價。松香之天然來源之典型實例為膠松香、木松香及高油松香。松香通常為廣泛多種通常含有20個碳原子之單羧酸三環松香酸之不同異構體的混合物。該等各種松香酸之三環結構的不同之處主要在於雙鍵

之位置。通常，松香為包含左旋海松酸、新松香酸、長葉松酸、松香酸、去氫松香酸、第二去氫松香酸、四氫松香酸、二氫松香酸、海松脂酸及異海松脂酸之物質的混合物。來源於天然來源之松香亦包括藉由聚合、異構化、歧化、氫化及狄爾斯-阿爾德反應(Diels-Alder reaction)以丙烯酸、丙烯酸酐及丙烯酸酯來特別改質之松香，亦即松香混合物。由該等方法獲得之產物被稱作改質松香。天然松香亦可由此項技術中已知之任何方法化學改變，諸如松香上之羧基與金屬氧化物、金屬氫氧化物或鹽反應以形成松香皂或鹽(所謂樹脂酸鹽)。該等化學改變之松香被稱作松香衍生物。

該等松香可藉由引入有機基團、陰離子型基團或陽離子型基團而改質或化學改變。該有機基團可為具有1至40個碳原子之經取代或未經取代脂族烴或芳族烴。該陰離子型基團可為諸如羧酸根或磺酸根之熟習此項技術者已知之任何陰離子型基團。

該等松香基材料之其他細節可獲自 D.F. Zinkel 及 J. Russell (於 *Naval Stores, production-chemistry-utilization*, 1989, New York, 第 II 部分, 第 9 章中) 及 J.B. Class ("Resins, Natural," 第 1 章: "Rosin and Modified Rosins," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 線上公告日期: 2000 年 12 月 4 日)。

在本發明之另一實施例中，LDH 包含 3 個或 3 個以上具有 8 個或 8 個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子。較佳地，

本發明之LDH包含4個或4個以上具有8個或8個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子。咸信存在愈多作為電荷平衡之有機陰離子的有機陰離子，改質LDH會愈容易在聚合物基質中剝落或分層。另外，該等改質LDH通常會與更廣泛範圍之聚合基質更相容。

涵蓋除具有8個或8個以上碳原子之有機陰離子外，具有小於8個碳原子之其他有機陰離子及/或如以上定義之無機陰離子可作為電荷平衡之陰離子而存在於本發明之改質LDH中。

通常，在根據本發明之LDH類型中的插層離子之總量的至少10%為2個或2個以上具有8個或8個以上碳原子之有機陰離子的混合物，較佳地插層離子之總量的至少30%、更佳至少60%，且最佳至少90%為2個或2個以上具有8個或8個以上碳原子之有機陰離子的混合物。在本發明之一實施例中，電荷平衡之有機陰離子之總量的至少10%為脂肪酸衍生陰離子或松香基陰離子或兩種陰離子之混合物；較佳地，電荷平衡之離子之總量的至少30%、更佳至少60%，且最佳至少90%為脂肪酸衍生陰離子或松香基陰離子或兩種陰離子之混合物。

根據本發明之LDH可以用於製備先前技術有機黏土之已知方法類似之方式製備。用於LDH之該等方法的實例可見於WO 00/09599中。

製備根據本發明之有機黏土之適合方法包括：

a. 以有機離子進行離子交換；

- b. 在有機離子存在下合成黏土；
- c. 煅燒黏土且隨後在有機離子存在下再水合；
- d. 以無機酸交換黏土之碳酸根離子且隨後以有機離子進行離子交換。

關於其他方法參照 Carlino(*Solid State Ionics*, 1996, 98, 第 73-84 頁)。在本文章中，描述諸如熱或熔融反應方法及甘油實現之交換方法的方法。根據該熱或熔融反應方法，LDH 及有機陰離子混合物在高溫下、較佳在高於具有最高熔融溫度之有機陰離子之熔融溫度的溫度下緊密混合。根據該甘油實現之交換方法，存在 LDH 之以甘油膨脹之中間物，其後引入有機陰離子混合物且隨後發生插層。應注意此方法亦可使用除甘油之外的膨脹劑進行，諸如乙醇、2-乙氧基丙醇、2-丙醇、丁醇、三甘醇等。或者，本發明之 LDH 可藉由熔融摻合電荷平衡之陰離子及黏土來製備。

本發明之 LDH 可用作塗料組合物、(印刷)墨水調配物、黏著增黏劑、樹脂基組合物、橡膠組合物、清潔調配物、鑽探流體及水泥、石膏調配物、非編織織物、纖維、發泡體、膜、原塑膠(orthoplastic)鑄件、(預)陶瓷材料及諸如聚合物基奈米複合物之混合有機-無機複合材料中之組份。本發明之 LDH 可進一步用於諸如溶液聚合、乳液聚合及懸浮聚合之聚合反應中。有機黏土可進一步充當諸如聚丙烯之半結晶聚合物中的結晶助劑。本發明之 LDH 可進一步用於其中 LDH 及有機陰離子之獨立功能可組合之應用中，諸如用於造紙過程或清潔劑工業中。另外，本發明之

LDH可用於藥物、殺蟲劑及/或肥料之控制釋放應用中，且可用作諸如污染物、著色劑等之有機化合物之吸附劑。

本發明進一步係關於包含聚合基質及根據本發明之改質LDH之奈米複合材料。使用本發明之改質LDH，可在更廣泛多種聚合物基質中獲得更高程度之剝落及/或分層，且微米尺寸之改質LDH之量通常會較小或甚至不存在。此使得能夠在奈米複合材料中使用較低量之改質LDH。因此有可能提供具有相對低密度及良好機械性質之奈米複合材料。奈米複合材料中之完全剝落及/或分層之LDH可致使材料對可見光透明，且因此使其適用於光學應用中。

術語"奈米複合材料"係指其中至少一組份包含一具有至少一在0.1至100奈米範圍內之尺寸之無機相的複合材料。

特定適用於本發明之奈米複合材料中的為包含電荷平衡之有機陰離子之混合物的LDH，其中電荷平衡之有機陰離子之至少一者經化學改變以與聚合物基質更相容或更具反應性。此使得LDH與聚合物基質之間的相互作用改良，使機械及/或黏彈性質改良。更相容有機陰離子可包含具有1至40個碳原子之經取代或未經取代脂族烴或芳族烴。另外或其他，該等有機陰離子之至少一者可包含選自由丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、羥基、鹵化物基、胺基、環氧基、硫醇基、乙烯基、二及多硫化物基、胺基甲酸酯基、銨、磺酸基、亞磺酸基、銻、磷、一元膦酸基、異氰酸酯基、巰基、羥基苯基、氫化物基、乙醯氧基及酰基組成之群之反應性基團。

可適用於本發明之奈米複合材料中之聚合物可為此項技術中已知之任何聚合物基質。在本說明書中，術語"聚合物"係指至少兩個建構嵌段(亦即單體)之有機物質，因此包括寡聚物、共聚物及聚合樹脂。用於聚合物基質中之適合聚合物為聚加合物與聚縮合物。該等聚合物另外可為均聚物或共聚物。較佳地，聚合基質具有至少20、更佳至少50之聚合度。就此而論，關於聚合度之定義，參照P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, New York, 1953。

適合聚合物之實例為諸如聚乙烯或聚丙烯之聚烯烴，諸如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯或聚偏二氯乙烯之乙烯基聚合物，諸如聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸或聚(ϵ -己內酯)之飽和聚酯、不飽和聚酯樹脂、丙烯酸酯樹脂、甲基丙烯酸酯樹脂、聚醯亞胺、環氧樹脂、酚醛樹脂、脲醛樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、聚胺酯、聚碳酸酯、聚芳基醚、聚砒、聚硫醚、聚醯胺、聚醚醯亞胺、聚醚酯、聚醚酮、聚醚酯酮、聚矽氧烷、聚胺酯、聚環氧化物，及兩種或兩種以上聚合物之摻合物。較佳使用聚烯烴、乙烯基聚合物、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、聚胺酯或聚環氧化物。

根據本發明之有機黏土尤其適用於諸如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯之熱塑性聚合物及諸如聚甲醛(POM)之縮醛(共)聚合物中，且適用於諸如天然橡膠(NR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、聚異戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、聚異丁烯(IIR)、鹵化聚異丁烯、丁腈橡膠(NBR)、氫化丁腈橡膠

(HNBR)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)及類似苯乙烯類嵌段共聚物、聚(表氯醇)橡膠(CO、ECO、GPO)、矽橡膠(Q)、氯丁二烯橡膠(CR)、乙丙橡膠(EPM)、三元乙丙橡膠(ethylene propylene diene rubber)(EPDM)、聚硫醚橡膠(T)、氟橡膠(FKM)、乙烯乙酸乙烯酯橡膠(EVA)、聚丙烯酸橡膠(ACM)、聚降冰片烯(PNR)、聚胺酯(AU/EU)及聚酯/醚熱塑性彈性體之橡膠中。

尤其較佳者為可藉由至少一種烯系不飽和單體之聚合獲得的聚合物或共聚物。該等聚合物之實例為聚烯烴及改質聚烯烴，其對於熟習此項技術者為已知的。該聚烯烴或改質聚烯烴可為均聚物或共聚物。該等(改質)聚烯烴之適合實例為聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯及乙丙橡膠、丙烯-丁烯共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯共聚物(AAS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-丙烯共聚物及其混合物。甚至更佳之聚合物為聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及聚氯乙烯。

聚乙烯之特定實例為高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直鏈低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯及超高分子量聚乙烯。乙烯基共聚物之實例為乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)及乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)。

最佳聚合物為聚丙烯。此項技術中已知之任何聚丙烯將適用於本發明中。聚丙烯之實例由R.B. Lieberman於*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*，線上公告日期2000年12月4日中之"Polypropylene"，第1章："Properties"給出。本發明之特定種類之聚丙烯係藉由所謂熱塑性聚烯烴(TPO)形成，其包括聚丙烯及EPR橡膠之混合物或反應堆級物。

本發明之奈米複合材料可進一步包含此項技術中通常使用之添加劑。該等添加劑之實例為顏料、染料、UV穩定劑、熱穩定劑、抗氧化劑、填料(諸如滑石、白堊、石灰、羥基磷灰石、矽石、碳黑、玻璃纖維、天然及合成纖維及其他無機材料)、阻燃劑、成核劑、抗衝擊改質劑、增塑劑、流變改質劑、交聯劑、偶合劑及除氣劑。

該等可選附加物及其相應量可根據需要選擇。

奈米複合材料中之LDH之量較佳為以混合物之總重量計0.01-75重量%、更佳0.05-50重量%、甚至更佳0.1-30重量%。

10重量%或更少、較佳1-10重量%、更佳1-5重量%之LDH量對於製備聚合物基奈米複合物(亦即含有分層-直至剝落-有機改質LDH之根據本發明之含聚合物組合物)為尤其有利的。

10-70重量%、更佳10-50重量%之LDH量對於製備所謂母體混合物(亦即用於(例如)聚合物混料之高度濃縮之添加劑預混物)為尤其有利的。儘管該等母體混合物中之黏土

通常並未完全分層及/或剝落，但當將母體混合物與另一聚合物摻合以獲得真正橡膠基奈米複合材料時，(若需要)在隨後階段可達成進一步分層及/或剝落。

本發明之奈米複合材料可根據熟習此項技術者已知之任何方法製備。熟習者可藉由使用(例如)熔融-摻合技術將聚合物基質與根據本發明之有機黏土緊密混合。因為本方法簡單、具成本有效性且易於應用於現存工廠中，所以此方法為較佳的。亦設想在使單體及/或寡聚物聚合以形成聚合物基質之前、期間或之後，在聚合物基質存在下或在單體及/或寡聚物存在下製備本發明之黏土。製備及處理聚丙烯之其他細節可見於R.B. Lieberman於*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*，線上公告日期2000年12月4日中之"Polypropylene"，第2章："Manufacture"，及第3章："Processing"中。

本發明之奈米複合材料可用於其中慣常使用該等複合材料之任何應用中。奈米複合材料可適用於地毯、汽車零件、容器封閉件、午餐盒、封閉件、醫藥裝置、家用物品、食物容器、洗碗機、戶外設備、吹製瓶、拋棄式非編織織物、電纜及導線及包裝。關於聚丙烯之其他細節可見於R.B. Lieberman於*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*，線上公告日期2000年12月4日中之"Polypropylene"，第5章："Uses"，及Basell標題為"Polypropylene: Textile, Rigid Packaging, Consumer, Film, Automotive, Electrical/Electronics and Home Appliances"之

小冊子 022 PPe 10/01 中。

包含橡膠之奈米複合材料可適用於輪胎製造中，諸如用於綠色輪胎、卡車輪胎、工程建設用輪胎及飛機輪胎中，用於冬季輪胎中，用於包括手套、避孕套、氣球、導管、乳膠絲、發泡體、地毯背襯及橡膠化椰棕及毛髮之乳膠產品中，用於鞋類中，用於諸如橋樑支撐物、橡膠-金屬層壓支撐物之土木工程產品中，用於皮帶及軟管中、用於包括引擎架、橡膠支撐物、密封件、絕緣環、墊圈及車廂之非輪胎汽車應用中，用於導線及電纜中，及用於管密封件、醫學封閉件、滾筒、小實心輪胎、家用器具及商業器具之座架、橡膠球及管、擠奶設備及其他農業基礎應用中。

若橡膠為聚矽氧橡膠且經改質層狀雙氫氧化物為根據本發明，則該等奈米複合材料可適用於包括壓敏黏著劑、塑膠硬殼及釋紙塗料之塗料產品、適用於包括織物及毛髮護理應用之纖維加工應用、密封劑、黏著劑、封裝物及太陽能電池裝置。

本發明係由以下實例進一步說明。

【實施方式】

實例

市售脂肪酸係以所接受形式使用。Kortacid[®] PH05(棕櫚酸與硬脂酸之摻合物)係由 Akzo Nobel Chemicals 之一公司 Oleochemicals GmbH 供應。

另外，亦使用穩定松香。該穩定松香係藉由將中國膠松

香熔融且將其加熱至235℃而在室內生產。在熔融3.5重量% Vultac[®]-2(來自Arkema Inc.)期間，添加松香。將熔融松香在235℃下攪拌15小時，其後將樹脂冷卻且備用。

實例 1

將68.2公克之氧化鎂(Zolitho 40，來自Martin Marietta Magnesia Specialties LLC)及43.6公克之氫氧化鋁(Alumill F505)混合於840公克之去礦質水中且研磨至2.5 μm之平均粒徑(d_{50})。將研磨漿饋入裝備有高速攪拌器之油加熱高壓釜中且加熱至80℃。隨後經15分鐘之時間將132公克之Kortacid[®] PH05與如以上製備之穩定松香的以重量計50/50懸浮液添加至該高壓釜中。在添加之前，將該酸懸浮液加熱至80℃。在酸添加後，將高壓釜關閉並加熱至170℃且保持於此狀況下歷時1小時。隨後將高壓釜冷卻至約40℃且移出所得研磨漿。隨後以2,000 rpm將該研磨漿離心約10分鐘。將液體傾析出且將固體在80℃下在真空下於一烘箱中乾燥隔夜。

以X射線繞射分析包含脂肪酸及松香基離子之所得類水滑石黏土以測定中間通道間距或 d 間距。如上製備之類水滑石黏土之XRD圖展示微小水滑石相關非-(hk0)反射，其指示陰離子型黏土之插層。插層顯示28 Å之特徵 $d(001)$ 值-其比純水滑石黏土之7.6 Å或8.0 Å d 間距大得多。

比較性實例2

將300公克之氧化鎂(Zolitho[®] 40，來自Martin Marietta Magnesia Specialties LLC)及230公克之氫氧化鋁(Alumill

F505)混合於648公克之去礦質水中且研磨至2.5 μm 之平均粒徑(d_{50})。將研磨漿饋入裝備有高速攪拌器之油加熱高壓釜中且加熱至120°C。隨後經30分鐘之時間將670公克之硬脂酸(來自Acros)添加至該高壓釜中。在添加之前，將該脂肪酸加熱至120°C。在酸添加後，將高壓釜加熱至170°C且保持於此狀況下歷時1小時。隨後將高壓釜冷卻至約40°C且移出所得研磨漿。使用一玻璃過濾器過濾研磨漿且將所得固體在80°C下在真空下於一烘箱中乾燥隔夜。

以X射線繞射分析包含脂肪酸之所得類水滑石黏土以測定中間通道間距或 d 間距。如上製備之類水滑石黏土之XRD圖展示微小水滑石相關非-(hk0)反射，其指示陰離子型黏土之插層。插層顯示29 Å之特徵 $d(001)$ 值。

實例3

市售脂肪酸係以所接受形式使用。Kortacid® PH05(棕櫚酸與硬脂酸之摻合物)係由Akzo Nobel Chemicals之一公司Oleochemicals GmbH供應。

將50公克之氧化鎂(Zolitho® 40，來自Martin Marietta Magnesia Specialties LLC)及39公克之氫氧化鋁(Alumill F505)混合於648公克之去礦質水中且研磨至2.5 μm 之平均粒徑(d_{50})。將研磨漿饋入裝備有高速攪拌器之油加熱高壓釜中且加熱至120°C。隨後經30分鐘之時間將102公克之Kortacid® PH05添加至該高壓釜中。在添加之前，將該脂肪酸摻合物加熱至120°C。在酸添加後，將高壓釜加熱至170°C且保持於此狀況下歷時1小時。隨後將高壓釜冷卻至

約40°C且移出所得研磨漿。隨後以2,000 rpm將該研磨漿離心約10分鐘。將液體傾析出且將固體在80°C下在真空下於一烘箱中乾燥隔夜。

以X射線繞射分析包含脂肪酸摻合物之所得類水滑石黏土以測定中間通道間距或d間距。如上製備之類水滑石黏土之XRD圖展示微小水滑石相關非-(hk0)反射，其指示陰離子型黏土之插層。插層顯示28 Å之特徵d(001)值。

比較性實例4及實例5

使用一Hosokawa Alpine50 ZPS circoplex多處理研磨機將實例2之經改質層狀雙氫氧化物分別研磨。如根據DIN 13320所測定，所得粉末具有1.9 μm之d50值及5.7 μm之d90值。

製備包含50重量%之比較性實例2之粉末狀改質LDH及50重量%之Intol® 1502 (來自Polimeri之SBR橡膠)之母體混合物。將該Intol® 1502饋入一開放雙輥筒研磨機(Agila)中，其後經30分鐘之時間添加該粉末狀改質LDH。該雙輥筒研磨機係在介於50°C與70°C之間之溫度下以1.2之摩擦因子操作。

於一在如上描述之相同條件下操作之開放雙輥筒研磨機上以相同橡膠前驅物稀釋所得母體混合物至改質LDH於橡膠中之10 phr的最終濃度。在第二步驟中，在60°C及50 rpm下將經稀釋化合物之樣品於一內部混合器(裝備有含有滾筒轉子之60 CC混合腔室Rheomix® 600之Rheocord® 90)中剝落10分鐘。

在一雙輥筒研磨機中，隨後將約50公克之所得樣品與0.52 phr之過氧化二異丙苯(來自Akzo Nobel之Perkadox® BC-ff)混合。該雙輥筒研磨機係在介於50°C與70°C之間的溫度下以1.2之摩擦因子操作。將所得混合物在170°C及400 kN下最終壓縮模製為2 mm厚之薄片歷時15分鐘，以獲得SBR橡膠之奈米複合材料(比較性實例4之奈米複合材料)。

使用一透射電子顯微鏡分析奈米複合材料。所得TEM影像展示於圖1中。

使用與上述相同之程序研磨實例3之改質LDH。所得粉末具有4.0 μm 之d50值及10.5 μm 之d90值。

以與上述相同之方式製備包含50重量%之實例3之粉末狀改質LDH及50重量%之Intol® 1502的第二母體混合物。

此奈米複合材料(實例5之奈米複合材料)之TEM影像展示於圖2中。

圖1及圖2之TEM影像展示黏土在SBR橡膠基質中之分佈。可清楚地看到圖1顯示橡膠基質中之大黏土粒子，而該等大粒子在圖2中不存在。而且，圖2中黏土薄層之分佈優於圖1中觀測之分佈。總之，包含本發明之LDH之奈米複合物顯示黏土更易分層/剝落，且展示比實例2之LDH改良之SBT橡膠基質中的黏土分佈。

【圖式簡單說明】

圖1展示比較性實例4之SBR橡膠奈米複合材料之TEM影像。

圖2為實例5之SBR橡膠奈米複合物之TEM影像。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種層狀雙氫氧化物，其具有大於1.5 nm之該層狀雙氫氧化物的個別層之間的距離，且包含2個或2個以上具有8個或8個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子，其中該等有機陰離子之至少2者具有不同數目之碳原子，且其中電荷平衡之陰離子總數的小於10%為具有2個或2個以上陰離子型基團的電荷平衡之有機陰離子。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種層狀雙氫氧化物，其具有大於1.5 nm之該層狀雙氫氧化物的個別層之間的距離，且包含2個或2個以上具有8個或8個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子，其中該等有機陰離子之至少2者具有不同數目之碳原子，且其中電荷平衡之陰離子總數的小於10%為具有2個或2個以上陰離子型基團之電荷平衡之有機陰離子。
2. 如請求項1之層狀雙氫氧化物，其包含3個或3個以上具有8個或8個以上碳原子之電荷平衡之有機陰離子，其中該層狀雙氫氧化物較佳包含4個或4個以上電荷平衡之有機陰離子。
3. 如請求項1及2中任一項之層狀雙氫氧化物，其中該等具有8個或8個以上碳原子之有機陰離子組成電荷平衡之離子總數的至少50%。
4. 一種於聚合物基質中包含如請求項1至3中任一項之層狀雙氫氧化物之奈米複合材料。
5. 如請求項4之奈米複合材料，其中該聚合基質包含可藉由聚合至少一種烯系不飽和單體獲得之(共)聚合物。
6. 如請求項4之奈米複合材料，其中該聚合物為橡膠。
7. 如請求項4至6中任一項之奈米複合材料，其中具有8個或8個以上碳原子之該等有機陰離子的至少一者包含選自由丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、羥基、氯化物基、胺基、環氧基、硫醇基、乙烯基、二及多硫化物基、胺基甲酸酯基、銨、鎢、鎘、一元膦酸基、異氰酸酯基、

巯基、羥基苯基、氫化物基、乙醯氧基及酞基組成之群的反應性基團。

8. 如請求項4至6中任一項之奈米複合材料，其包含以該奈米複合材料之總重量計1-10重量%之該層狀雙氫氧化物。
9. 一種母體混合物，其包含以該複合材料之總重量計10-70重量%之如請求項1至3中任一項之層狀雙氫氧化物，及30-90重量%之聚合物。
10. 一種如請求項1至3中任一項之層狀雙氫氧化物的用途，其係用於塗料組合物、墨水調配物、黏著增黏劑、樹脂基組合物、橡膠組合物、清潔調配物、鑽探流體、水泥、石膏調配物、非編織織物、發泡體、膜、原塑膠(orthoplastic)鑄件、陶瓷材料、聚合反應物、紙、清潔劑，用於藥物、殺蟲劑及/或肥料之控制釋放應用，或有機化合物之吸附劑中。
11. 一種如請求項4至8中任一項之奈米複合材料的用途，其係用於地毯、汽車零件、容器封閉件、午餐盒、封閉件、醫藥裝置、家用物品、食物容器、洗碗機、戶外設備、吹製瓶、拋棄式非編織織物、電纜及導線、或包裝中。

十一、圖式：

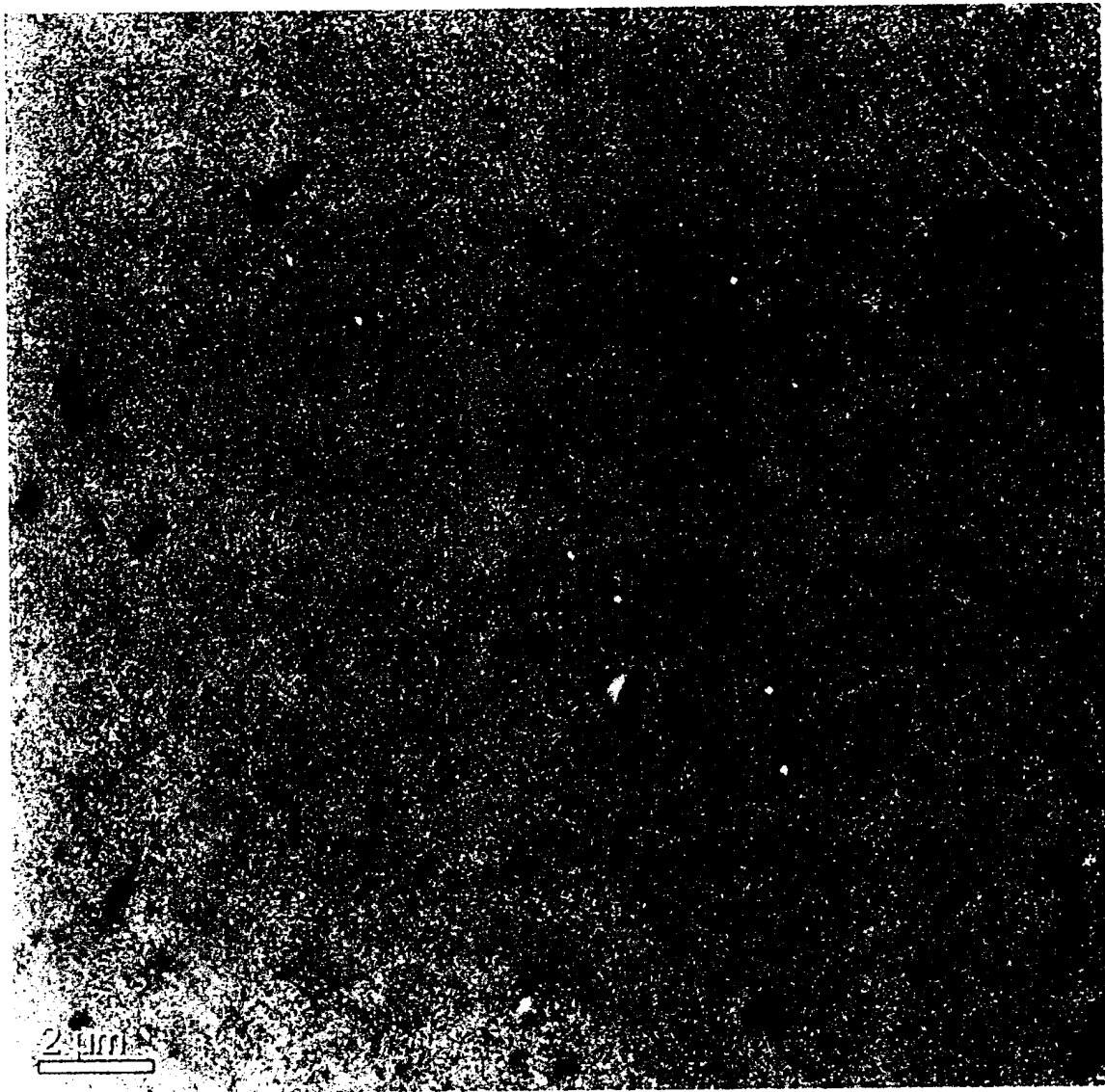


圖 1

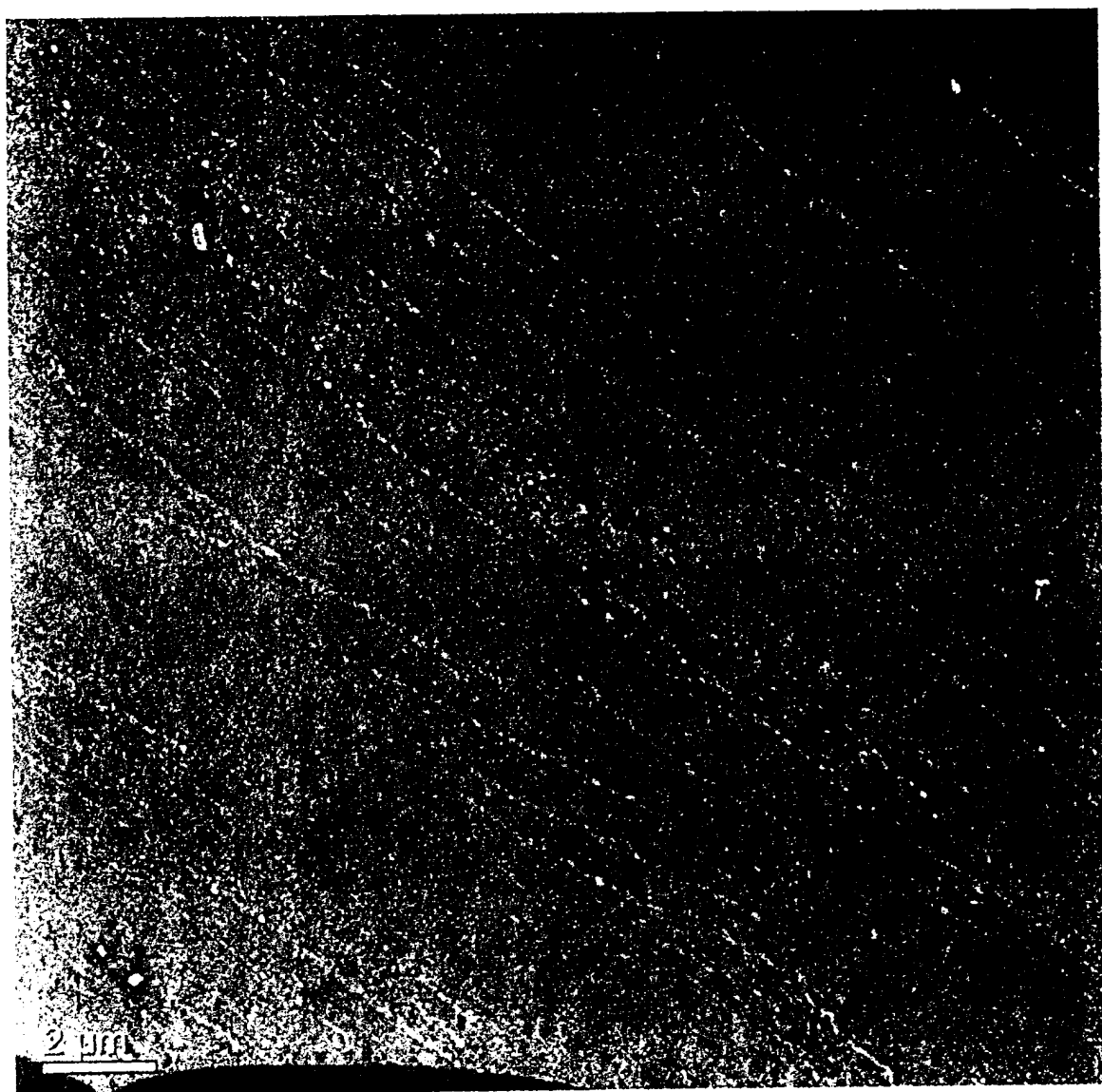


圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)