[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08J 5/00
B32B 31/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03160259.2

[43] 公开日 2004 年 5 月 19 日

[11] 公开号 CN 1497007A

[22] 申请日 2003.9.25 [21] 申请号 03160259.2
[30] 优先权
[32] 2002. 9.25 [33] US [31] 10/254352
[71] 申请人 伊斯曼柯达公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 王锦山 王晓茹 S·陈
T·N·布兰顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制备插层层状材料的材料和方法

[57] 摘要

本发明涉及一种插层材料，该插层材料含有一种插入直径等于或小于 3 微米的颗粒的层状材料。本发明的另一个实施方案包括一种含有基质和插入分散在介质中的聚合物颗粒的层状材料的物件。本发明还涉及通过混合、研磨和用表面活性剂乳化含溶剂聚合物而制备这些材料的方法。另一种方法描述了通过以下步骤由插层颗粒制备纳米复合材料的方法：将乳液聚合反应单体与可分散在介质中的表面活性剂结合，其中该单体不可分散在介质中。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种插层材料，该插层材料包含插入一种颗粒的层状材料，其中该颗粒的直径等于或小于3微米。

2. 权利要求1的材料，其中该颗粒包含直径为0.5-3微米的微米颗粒。

3. 权利要求1的材料，其中该颗粒包含直径小于0.5微米的纳米颗粒。

4. 权利要求1的材料，其中该层状材料是粘土。

5. 权利要求 1 的材料，其中该层状材料包含至少一种选自以下的成员：$FeCl_3$、FeOCl、TiS_2、MoS_2、MoS_3、$Ni(CN)_2$、H_2SiO_5、V_6O_{13}、$HTiNbO_5$、$Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$，掺银的 V_2O_5、V_2O_5、$W_{0.2}V_{2.8}O_7$、Cr_3O_8、$MoO_3(OH)_2$、$VOPO_4$-$2H_2O$、$CaPO_4CH_3$-H_2O、$MnHASO_4$-H_2O 和 $Ag_6Mo_{10}O_{33}$。

6. 一种物件，该物件包含基质和插入分散在介质中的聚合物颗粒的层状材料。

7. 一种制备纳米复合材料的方法，所述方法包括下列步骤：制备一种颗粒，将该颗粒与分散在介质中的层状材料混合，以及将该层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于3微米。

8. 一种制备纳米复合材料的方法，所述方法包括下列步骤：通过混合乳液聚合单体和可分散在介质中的表面活性剂来制备一种颗粒，其中该单体不可分散于该介质中，将该颗粒和分散在该介质中的层状材料混合，以及将该层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于3微米。

9. 一种制备纳米复合材料的方法，所述方法包括下列步骤：在聚合物不可分散的介质中研磨该聚合物和可分散到该介质中的表面活性剂以形成一种分散在该介质中的颗粒，将该颗粒与可分散到该介质中的层状材料混合，以及将该层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于3微米。

10. 一种制备纳米复合材料的方法，所述方法包括下列步骤：在聚合物不可分散的介质中用表面活性剂使含溶剂的聚合物乳化，并除去溶剂以形成一种颗粒，将该颗粒和可分散到该介质中的层状材料混合，以及该层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于3微米。

制备插层层状材料的材料和方法

技术领域

本发明涉及使用直径为3微米或更小的聚合物颗粒将层状材料插层方法。

背景技术

在过去的十几年中，关于应用无机纳米颗粒作为添加剂来改善聚合物材料性能的方法已经很好的建立起来了。自从丰田中心实验室(Toyota Central Research Laboratories)的研究工作以来，聚合物-粘土纳米复合材料已经引起了不同工业行业的广泛兴趣。这种纳米复合材料独特的物理性能也被这些工业部门(如汽车工业、包装业、塑料工业)利用。这些性能包括改善的机械性能如弹性系数、张力、热学性质如线性膨胀系数和热变形温度、防护性能如氧和水蒸气的透过率、阻燃性能、消融、溶剂吸收等。一些相关的现有技术例举如下：美国专利 4,739,007、4,810,734、4,894,411、5,102,948、5,164,440、5,164,460、5,248,720、5,854,326 和 6,034,163。

一般来讲，这些纳米复合材料的物理性能提高是通过加入少于 20 vol%，通常是少于 10 vol%的无机相来实现的，该无机相一般为粘土或有机改性粘土。虽然这些提高似乎是与无机相的纳米规模分散体相关的一种普遍现象，但对于所有聚合物来讲其提高的程度并不一致。据推测该性能提高很大程度上取决于聚合基质中无机相的形态和分散程度。

认为理想的聚合物-粘土纳米复合材料中的粘土具有三种结构(1)粘土层，其粘土颗粒面对面地聚集且在粘土晶格中未插入有机物，(2)插入粘土，其中各聚合物链的插入导致粘土晶格膨胀至热力学定义的平衡间距，但在晶格中保持长距离的顺序，(3)剥落的粘土，其中由于聚合物广泛渗透至粘土晶格及其随后的剥落，单一粘土薄层随机地悬浮在聚合物中。使用本文以上提到的后两种结构预期实现聚合物-粘土纳米复合材料的最大的性能提高。

已有大量努力倾注于研制插入和/或剥落的粘土的材料和其它插入无机材料的原料和方法。除了插入和/或剥落，粘土相还应对其分布所处的聚合基质具有兼容性。实现这些目标的挑战来自以下的事实：即未改性的粘土表面是亲水

性的，而技术上重要的大量热塑性聚合物是疏水性的。虽然可以通过许多方法用有机分子将粘土插入，但使这些插入的粘土在聚合物基质中兼容以均匀地分布仍然存在许多困难。在工业上，粘土供应商一般只提供插入的粘土，而最终用户的挑战在于选择使这些粘土与它们选择的热塑性塑料相容的材料和方法。对于最终用户来说，这种选择过程包括以可观的研制成本经历试验和错误。由于基质聚合物中的粘土插入和在基质聚合物中的相容化一般涉及至少两种不同的材料、方法和部位，因而包含聚合物-粘土纳米复合材料的总生产成本受损。

大部分的插入粘土是通过阴离子粘土与阳离子表面活性剂相互作用而生产的，所述阳离子表面活性剂包括鎓化合物如铵(伯、仲、叔和季铵)、磷鎓或者脂肪、芳香或芳基脂肪胺、磷化氢、硫化物的锍衍生物等。这些鎓离子可以通过与粘土中存在的金属阳离子进行离子交换以达到电荷平衡而导致粘土插入。然而，这些表面活性剂分子可能在后面的熔融过程中降解，这就使得加工温度和对聚合物基质的选择受到了很大限制。另外，表面活性剂的插入往往会引入水分，而这需要通过随后的干燥步骤除去。

与小分子量表面活性剂相反，现有技术中已知在粘土中插入聚合物。目前主要应用两种插入方法----插入合适的单体然后聚合(如 in-situ polymerization，见 A.Okada 等人,Polym Prep.,Vol.28,447,1987)或由溶液插入单体/聚合物。聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷(PEO)已被应用于插入粘土层中，并取得一些成功。如 Levy 等人，在“interlayer adsorption of pvp on montmorillonite”,(Journal of Colloid and Interface Science ,vol 50 (3),442,1975)中所述，已尝试通过用绝对乙醇连续洗涤使 PVP 吸附到单离子蒙脱土的粘土片层之间，然后尝试通过使其与 1%的 PVP/乙醇/水溶液接触并改变用水量来吸附 PVP。在与 PVP/乙醇/水溶液接触后，仅钠型蒙脱土的膨胀超过 20 埃基本空间。GREENLAND 的研究(Adsorption of polyvinyl alcohol by montmorillonite，journal of colloid science, vol.18.647-667(1963))发现 PVA 在蒙脱土上的吸附有赖于溶液中 PVA 的浓度，已发现，只有聚合物重量浓度在 1%数量级时，才能实现有效率的吸附。但这种方法由于受到插入后还需干燥除去溶剂的限制因而没有朝着工业化方向作进一步努力。Richard Vaia 等人在最近的研究中(New Polymer Electrolyte Nanocomposites : Melt intercalation of polyethyleneoxide in mica type silicates, Adv. Materials,7(2),154-156,1995,)，通过在 80℃下加热 2-6 小时以实现

17.7 的 d-间距而将 PEO 插入到 Na-蒙脱土和 Li-蒙脱土。插入的程度与由溶液所得的结果相同。(V.Mehrotra,E.P.Giannelis，Solid State Commun,77,155,1911)。另外，最近的研究工作(US5,804,613)涉及选自以下的具有至少一个羰基官能团的单体有机化合物的吸附作用：羧酸及其盐、聚羧酸及其盐、醛、酮或他们的混合物。类似地，US5,880,197 讨论使用含有胺或酰胺官能团或其混合物的插入单体。在这些专利和其它认为同类的专利中，插入在介质如水中在极其稀释的粘土浓度下进行，导致其在熔融步骤之前需要完成昂贵的干燥步骤。

为了进一步促进层离并防止粘土颗粒的重聚，要求这些插入粘土与其中引入的基质聚合物相容。这可以通过仔细选择和引入相容化或偶合试剂而实现，所述试剂由与粘土表面结合的部分和与基质聚合物有利地结合或相互作用的另一部分组成。基质聚合物和粘土颗粒之间的相容性确保有利的相互作用，从而促进基质聚合物中插入粘土的分散。有效的相容化导致粘土颗粒均匀地分散在典型的疏水基质聚合物中和/或改善剥落或层离粘土。本技术中已知的典型试剂包括大类物质如有机硅烷、有机锆酸盐、有机钛酸盐偶合剂。但是，相容化试剂的选择很大程度上取决于基质聚合物和用于插入粘土的特定组分，因为相容剂必须用作这两者的连接。

通过研究本技术，清楚地看到缺乏关于选择特定基质聚合物和粘土结合的插入和相容剂的常规指导。即使通过试验和误差可以鉴定这两种必要组分，它们也通常作为两种分离的实体在水存在下引入，然后以批量处理方式干燥并最终在熔融加工纳米复合材料期间在单独的部位与基质聚合物结合。如此繁琐的处理显然增加开发和制造包含这种纳米复合材料的最终产品的成本。本技术迫切需要用于开发更好的材料和方法的综合策略以克服上述的某些缺陷。

成像元件如如照相元件一般包含一种可弯曲的热塑性基质，该基质上涂覆成像材料如感光性材料。该热塑性基质一般由聚酯类的衍生物如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、三醋酸纤维素(TAC)制成的。用于彩色、黑白照像的胶片、电影打印胶片是包含卷轴形式的可弯曲的塑料基质的成像介质的实例。TAC 具有高透明度和处理后耐卷曲但机械强度差的属性。另一方面，PET 具有优良的机械强度和可制造性，但其处理后的卷曲不理想。前两个属性使 PET 更适于胶片薄化，使其对于相同薄膜长度而言能够具有更大的画面。但是胶片薄化导致机械强度损失。刚度大致随胶片厚度的立方根下降。

而且在亲水凝胶赋形剂中的基质上涂覆的感光材料在干燥时收缩并朝乳剂方向卷曲。需要一种较薄但又硬至足以抵抗由于收缩力导致的应力的基质。在使用期间还要将胶片在高温下偏移。因此，有着好的热容性从而具有良好的空间稳定性的透明胶片基质将会是非常理想的。在许多覆盖材料的应用中使用聚合物的微米颗粒和纳米颗粒。但是，这些聚合物材料的机构强度有时小于理想强度。

需要提供一种含有具有改善的机构强度和其它物理性能的可弯曲的热塑性基质。

发明内容

本发明涉及一种插层材料，该插层材料含有一种插入直径等于或小于 3 微米的颗粒的层状材料。本发明的另一个实施方案包括一种含有基质和插入分散在介质中的聚合物颗粒的层状材料的物件。进一步的实施方案是包含以下步骤的制备纳米复合材料的方法：制备一种颗粒，将该颗粒与分散在介质中的层状材料混合，以及将层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于 3 微米。本发明还包括另一种用于制备纳米复合材料的方法，该方法包括下列步骤：通过混合乳液聚合单体和可分散在介质中的表面活性剂来制备一种颗粒，其中该单体不可分散于该介质中，将该颗粒和分散在该介质中的层状材料混合，以及将该层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于 3 微米。另一种制备纳米复合材料的方法包括下列步骤：在聚合物不可分散的介质中研磨该聚合物和可分散到该介质中的表面活性剂以形成一种分散在该介质中的颗粒，将该颗粒与可分散到该介质中的层状材料混合，以及将该层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于 3 微米。此外，另一种制备纳米复合材料的方法包括下列步骤：在聚合物不可分散的介质中用表面活性剂使含溶剂的聚合物乳化，并除去溶剂以形成一种颗粒，将该颗粒和可分散到该介质中的层状材料混合，以及该层状材料进行插层以产生一种纳米复合材料，其中该颗粒的直径等于或小于 3 微米。

本发明具有许多优点，但不是所有的优点结合到一个单一的实施方案中。包含聚合物基质和层状材料的纳米复合材料使用微米颗粒和纳米颗粒，它可以是含水的、对环境友好的系统，并且在大部分的应用中不用进一步进行任何处理而使用。以上的纳米复合材料还可以通过干燥、加热或加入盐容易地转化为

固体。使用微米、纳米颗粒的另一个优点是易于生产，无需融化或使用特殊设备。

本发明可以有利地提供一种制造聚合物基质和层状材料的纳米复合材料的方法。具体而言，本发明可以提供一种通过在溶液中混合微米和纳米颗粒与层状材料而制备含有聚合物基质和层状材料的纳米复合材料的方法。但是，本发明可以通过微米或纳米颗粒插层而提供层状材料。本发明还可以提供一种包含插入微米或纳米颗粒的层状材料和聚合物基质或插层材料的纳米复合材料，该材料可以有效地结合到聚合物-层状材料纳米复合材料中。这些聚合物颗粒-层状材料纳米复合材料可以结合到工程应用的物件中，这些物件具有改善的物理性能如模数、抗拉强度、韧度、耐冲击性、电导性、热变形温度、线性热膨胀系数、耐火性、氧和水蒸气阻隔性能等。在以诸如以下的文献中阐述了这种物件在放多工业部门如汽车、包装、电池、化妆品、航空中的应用：例如“Polymer-Clay nanocomposites” Ed.T.J.Pinnavia and G.W.Beall,John Wiley &Sons,Ltd.Publishers。

本发明的某些具体实施方案还具有其它关于用微米或纳米颗粒插入/剥落层状材料的优点，其中可以容易地实现基质聚合物和层状材料的连接。最终产品可以是含有球状聚合物颗粒的和层状材料的纳米复合材料，或者含有伸长的聚合物链颗粒和层状材料的纳米复合材料。所述颗粒可以包含由水溶性或油溶性表面活性剂稳定的水溶性或油溶性聚合物。这些颗粒具有容易地进入层状材料晶格并使层状材料插层能力。上述的微米或纳米颗粒还可以包含与另一种基质聚合物相容的结构单元，并在该基质聚合物中加入插层材料。官能性表面活性剂稳定的颗粒可以确保颗粒组分插入/剥落层状材料，而另一组分或附着的官能团使插层层状材料与基质聚合物相容。因此，两种关于有效地将层状材料分散颗粒中以形成理想的聚合物-层状材料纳米复合材料，即层状材料插入/剥落和相容化的理想的标准可以通过选择本发明中所用的官能性表面活性剂而得到满足。

本发明的某些具体实施方案的另外一个优点源于以下事实：层状材料、颗粒和基质聚合物可以单一步骤在适宜的溶液中结合，从而一般大大增加制造工艺的效率。

另外，本发明教导一种普通策略，其中可以根据层状材料和特定基质聚合

物的选择而修改颗粒的化学。可以容易地控制颗粒尺寸以满足加工条件，如温度、剪切力、粘度和产物要求如多种物理性能。

附图说明

图1 例示了实施例8中P4：L2比率为95：5的XRD图。

图2例示了实施例8中P4：L2比率为95：5的TEM图象。

图3例示了实施例11中P3：L1比率为95：5的A(L1)和(B)的XRD图。

具体实施方式

所述的术语无论何时具有以下含义：

“纳米复合材料”意指一种复合材料，其中至少一种组分包含一种无机相，如蒙脱土层状材料，其至少一维尺寸在0.1nm到100nm的范围内。

“板”意指这样一种颗粒，它的两个可比较的尺寸明显大于第三维尺寸，例如该颗粒的长度和宽度具有可比较的尺寸，但数量级大于颗粒的厚度。

“层状材料”意指为多个相邻结合层形式的无机材料例如蒙脱土。

“薄层”意指层状材料中单个层

“插入”指在薄层和层状材料之间插入一个或多个外来分子或部分外来分子，通常采用X-射线衍射技术检测，如美国专利5,891,611(第5栏第10行至第7栏第23行)所述。

“插入物”意指在前述层状材料的薄层之间插入的外来分子。

“插入”指具有至少部分经历插入和/或剥落的层状材料。

“剥落”或“层离”指单个薄层分离成为没有任何叠置顺序的无序结构。

“有机金属层状材料”指由有机分子改性的层状材料。

“插层(splayed)”层状材料定义为无任何剥落程度的完全插入的层状材料、无任何插入程度的完全剥落的材料和同时插入和剥落的层状材料，包括无序层状材料。

“插层(splaying)”指层状材料的层的分离，如在插入中该分离程度为仍保留晶格类型排列，或者在剥落中该分离程度为将晶格结构扩展到晶格结构损失的点。

“插层剂”指用于插层层状材料的材料，如聚合物颗粒。

本发明制备的插层材料可以包括插入本文称为插层剂的颗粒的层状材料，所述插层剂的直径等于或小于3微米。在本发明的一个优选的实施方案中，该

颗粒可以是尺寸为 5nm 至 100μm，优选 10nm 至 2μm 的聚合物颗粒。在优选的实施方案中，聚合插层剂材料是微米颗粒或纳米颗粒。为本发明的目的，微米颗粒为直径为 0.5-3 微米的聚合颗粒。为本发明目的，纳米颗粒为直径小于 0.5 微米的聚合物颗粒。插层剂颗粒可以是无孔或多孔颗粒。颗粒可以是任何形式、形状或者形式和形状的组合，包括多孔微米或纳米颗粒和核-壳颗粒。插层层状材料可以形成纳米复合材料，该纳米复合材料可以单独使用或用作总批量与附加的聚合物基质混合形成新的纳米复合材料。

进一步注意到插层或层状材料可以与颗粒，特别是聚合物颗粒以特定的方式相互作用。聚合物本身可以为球、类珠状形态，其直径范围为~30-80nm。可以发现层状材料的插层或层离薄层附着在还称为珠的聚合物颗粒、表面上，或者夹在珠之间，其中插层或层离薄层的纵向与球面正切。

本发明中使用的插层剂微/纳米颗粒可以通过组合至少两种基本组分而制备：至少一种稳定剂或分散剂(如 McCutcheon's volume 1： Emulsifiers and detergents，1995，North American Edition，Manufacturing Confectioner Publishing Company,1995 所定义的)和至少一种聚合物。在一个实施方案中，聚合物实际上可以包括聚合物单体。

任何可以由某些稳定剂稳定的聚合物可以用于形成本发明使用的颗粒。这些聚合物包括但不限于下列聚合物：脂族或芳族聚酯、脂族或芳族聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚醚、聚碳酸酯、聚烯烃、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚对甲基苯乙烯、聚叔丁基丙烯酰胺、聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-共-叔丁基丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共-叔丁基丙烯酰胺)和从以下物质中衍生出来均聚物：异丁烯酸对氰基苯酯、丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯腈、异丁烯酸异冰片酯、异丁烯酸苯酯、丙烯腈、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸对氰基苯酯、丙烯酸 2-氯乙基酯、异丁烯酸 2-氯乙基酯、丙烯酸 2-萘基酯、正异丙基丙烯酰胺、异丁烯酸 1-氟甲基酯、异丁烯酸异丙酯和异丁烯酸 2-羟基丙酯。在本发明的一个优选的实施方案中，聚合材料包含聚(异丁烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚对甲基苯乙烯、聚叔丁基丙烯酰胺或聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)的颗粒。在一个优选的实施方案中，聚合物可以包含聚酯。在另一个优选的实施方案中，聚合物可以包含乙烯基聚合物。在另一个优选的实施方案中，聚合物可以包含聚烯烃。优选的聚合物还可以包括由链式聚合反应或分步聚合反应制备的聚合

物。

有用的热塑性树脂的例子可以是聚内酯如聚新戊内酯，聚己内酯等，由二异氰酸酯与线型长链二醇的反应衍生的聚氨酯，所述二异氰酸酯例如有 1,5-亚萘基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、间-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基异亚丙基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯、联茴香胺二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基二苯甲烷等，所述线型长链二醇例如是聚(己二酸丁二醇酯)、聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸 1,4-丁二醇酯)、聚(琥珀酸乙二醇酯)、聚(琥珀酸 2,3-丁二醇酯)、聚醚二醇等，聚碳酸酯如聚(甲烷双(4-苯基)碳酸酯)、聚(1,1-醚双(4-苯基)碳酸酯)、聚(二苯甲烷双(4-苯基)碳酸酯)、聚(1,1-环己烷双(4-苯基)碳酸酯)、聚(2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)碳酸酯等，聚砜，聚醚醚酮，聚酰胺如(4-氨基丁酸)、聚(亚己基己二酰胺)、聚(6-氨基己酸)、聚(间亚二甲苯基己二酰胺)、聚(对亚二甲苯基癸二酰胺)、聚(2,2,2-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺)、聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)(Nomex®)、聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)(Kevlar®)等，聚酯如聚(壬二酸乙二醇酯)、聚(1,5-萘二甲酸乙二醇酯)、聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯)、聚(羟苯甲酸乙二醇酯)(A-Tell®)、聚(对羟基苯甲酸酯)(Ekonol®)、聚(对苯二甲酸 1,4-亚环己基二甲醇酯)(Kodel®)(顺式)、聚(对苯二甲酸 1,4-亚环己基二甲醇酯)(Kodel®)(反式)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等，聚(亚芳基氧)如聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基氧)、聚(2,6-二苯基-1,4-亚苯基氧)等，聚(亚芳基硫)如聚(亚苯基硫)等，聚醚酰亚胺，乙烯基聚合物和它们的共聚物如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚偏二氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等，聚丙烯酸类、聚丙烯酸酯类和它们的共聚物如聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸正丁酯、聚异丁烯酸甲酯、聚异丁烯酸乙酯、聚异丁烯酸正丁酯、聚异丁烯酸正丙酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、丙烯腈共聚物、异丁烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、异丁烯酸化丁二烯-苯乙烯共聚物等，聚烯烃如(直链)低和高密度聚乙烯、聚丙烯、氯化低密度聚乙烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚乙烯、聚苯乙烯等，含离子键的聚

合物，聚表氯醇，聚氨酯例如二醇如甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、山梨醇、季戊四醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇等与多异氰酸酯如 2,4-亚甲代苯基二异氰酸酯、2,6-亚甲代苯基二异氰酸酯、4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯等的聚合反应产物，聚砜如 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的钠盐和 4,4'-二氯二苯砜的反应产物，呋喃树脂如聚呋喃，纤维素酯塑料如醋酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、丙酸纤维素等，硅氧烷如聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚(二甲基硅氧烷共-苯基甲基硅氧烷)等，蛋白质塑料，聚醚，聚酰亚胺，聚偏二卤乙烯、聚碳酸酯，聚亚苯基硫，聚四氟乙烯，聚缩醛，聚磺酸酯，聚酯离聚物，聚烯烃离聚物。共聚物和/或上述这些聚合物的混合物也可以使用。

可用于实施本发明的可硫化的热塑性橡胶也是可以灵活变化的。这些橡胶的例子可以是溴化丁基橡胶，氯化丁基橡胶，聚氨酯弹性体、氟弹性体、聚酯弹性体、丁二烯/丙烯腈弹性体、硅氧烷弹性体、聚丁二烯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、磺化乙烯-丙烯-二烯三元共聚物，聚氯丁二烯，聚(2,3-二甲基丁二烯)，聚(丁二烯-戊二烯)，氯磺化聚乙烯，聚硫化物弹性体，由诸如聚苯乙烯、聚乙烯基-甲苯、聚叔丁基苯乙烯和聚酯等玻璃状或结晶状嵌段和诸如聚丁二烯、聚异戊二烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、聚醚酯等弹性嵌段的链段构成的嵌段共聚物，例如由 Shell 化学公司制造的商品名为 Kraton®的聚(苯乙烯)-聚(丁二烯)-聚(苯乙烯)嵌段共聚物中的共聚物。可以使用上述这些聚合物的共聚物和/或混合物。本发明的优选的基质聚合物是热塑性聚合物如聚酰胺、聚酯和α-β不饱和单体的聚合物和共聚物。

可以用于本发明的聚酰胺为合成的直链聚碳酰胺，其特征在于存在重复的碳酰胺基团作为聚合物链的组成部分，所述基团彼此被至少两个碳原子分隔。这种类型的聚酰胺包括本技术中称为尼龙的聚合物，可以由二胺和具有以下通式代表的重复单元的二元酸得到：

$$-NHCOR^1COHNR^2-$$

其中 R^1 可以是至少 2 个，优选 2-11 个碳原子的亚烷基，或者具有至少 6 个碳原子，优选 6-17 个碳原子的亚芳基，而 R^2 可以选自 R^1 和芳基。还包括由

已知方法，例如通过六亚甲基二胺和由对苯二甲酸和己二酸组成的二元酸的混合物的缩合而得到的共聚酰胺和三元聚酰胺。上述的聚酰胺在本技术中是已知的，包括例如 30%间苯二甲酸己二胺盐和 70%己二酸己二胺盐的共聚酰胺、聚(六亚甲基己二酰胺(尼龙 6,6)、聚(六亚甲基癸二酰胺)(尼龙 6,10)、聚(六亚甲基间苯二甲酰胺)、聚(六亚甲基对苯二甲酰胺)、聚(亚庚基庚二酰胺)(尼龙 7,7)、聚(亚辛基辛二酰胺)(尼龙 8,8)、聚(亚壬基壬二酰胺)(尼龙 9,9)、聚(亚癸基壬二酰胺)(尼龙 10,9)、聚(亚癸基癸二酰胺)(尼龙 10,10)、聚(双(4-氨基环己基)甲烷-1,10-癸烷-甲酰胺))、聚(间亚二甲苯基己二酰胺)、聚(对亚二甲苯基癸二酰胺)、聚(2,2,2-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺)、聚(哌嗪癸二酰胺)、聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)、聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)等等。

其它有用的聚酰胺可以是由氨基酸及其衍生物，如内酰胺的聚合形成的那些。这些有用的聚酰胺的例子有聚(4-氨基丁酸)(尼龙 4)、聚(6-氨基己酸)(尼龙 6)、聚(7-氨基庚酸)(尼龙 7)、聚(8-氨基辛酸)(尼龙 8)、聚(9-氨基壬酸)(尼龙 9)、聚(10-氨基癸酸)(尼龙 10)、聚 11-氨基十一酸(尼龙 11)、聚 12-氨基十二酸(尼龙 12)等等。

用于形成本发明所用的颗粒的优选的聚酰胺包括聚己内酰胺、聚(12-氨基十二酸)、聚(六亚甲基己二酰胺)、聚(间亚二甲苯己二酰胺)和聚(6-氨基己酸)以及它们的共聚物和/或混合物，因为它们在本发明中被广泛应用并且有效。

可用于实施本发明的其它聚合物是直链聚酯。聚酯类型并不重要，且选择用于任何特定场合的特定聚酯基本取决于最终形式所要求的物理性能和特征，即抗拉强度、模量等。因此，物理性能广泛变化的多种直链热塑性聚酯适用于本发明。

选择使用的特定聚酯可以是均聚酯或共聚酯，如果需要的话可以是它们的混合物。聚酯一般可以通过有机二羧酸和有机二醇缩合而制备。有用聚酯的实例如本文以下关于这些二醇和二羧酸前体所述。

适用于本发明的聚酯为由芳香族、环脂族和脂族二醇与脂族、芳香族和环脂族二羧酸缩合而衍生的物质，并可以是环脂族、脂族或芳香族聚酯。可以在本发明的实践中使用的有用环脂族、脂族和芳香族聚酯的实例为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯、聚(十二碳二酸乙二醇酯)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚(2,7-萘二甲酸乙二醇酯)、聚间苯二

甲酸间苯二酚酯、聚甘醇酸、聚琥珀酸乙二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇酯、聚(壬二酸癸二醇酯)、聚癸二酸乙二醇酯、聚己二酸癸二醇酯、聚癸二酸癸二醇酯、聚(二甲基丙内酯)、聚(对羟基苯甲酸酯)(Ekonol®)、聚(羟苯甲酸乙二醇酯)(A-tell®)、聚(间苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(对苯二甲酸己二醇酯)、聚(对苯二甲酸癸二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯)(反式)、聚(1,5-萘二甲酸乙二醇酯)、聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯(Kodel®)(顺式)和聚(对苯二甲酸 1,4-亚环己基二甲醇酯) (Kodel®)(反式)。

本发明优选使用由二醇和芳香族二羧酸缩合而制备的聚酯化合物。这些有用芳香族羧酸的例子为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸，1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、4,4'-二苯砜二甲酸、1,1,3-三甲基-5-甲酸-3-(对羧基苯基)1,2-二氢化茚(idane)、二苯醚 4,4'-二甲酸、双-对(羧基苯基)甲烷等。上述芳香二羧酸中，基于苯环的二甲酸(如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸)优选用于实施本发明。在这些优选的酸前体中，对苯二甲酸是特别优选的酸前体，因为它导致聚酯在熔融加工期间不易降解并且尺寸更加稳定。

用于实施本发明的优选的聚酯包括聚聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚(对苯二甲酸 1,4-亚环己基二甲醇酯)和聚萘二甲酸乙二醇酯以及它们的共聚物和混合物。在所选择的这些聚酯中最优选聚对苯二甲酸乙二醇酯，因为它具有优良的机械强度、可制造性并在本发明中有效。

另一类有用的热塑性聚合物可以通过下式的α-β不饱和单体的聚合反应形成。

$$R^3R^4C{=}CH_2$$

R^3 和 R^4 可以相同或不同，并可以是氰基、苯基、羧基、烷基酯、卤、烷基、被一个或多个氯、氟或羟基取代的烷基。这些优选的聚合物的实例是以下单体的聚合物：乙烯、丙烯、己烯、丁烯、辛烯、乙烯醇、丙烯腈、偏二卤乙烯、丙烯酸盐、异丁烯酸盐、四氟乙烯、一氯三氟乙烯、氯乙烯、苯乙烯等。上述聚合物的共聚物和/或混合物也可以用于本发明。

用于实施本发明的通过α-β不饱和单体聚合形成的优选的热塑性聚合物是聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯和它们的共聚物和/或混合物，其中最优选聚丙烯聚合物和共聚物，因为它们成本低并具有良好的机械和表面性能。

另一组可用作本发明聚合物的合成聚合物包括热固性聚合物材料如聚酯、不饱和聚酯、醇酸、酚醛聚合物、氨基塑料、环氧树脂、聚氨酯和聚硫化物。

用于形成本发明所用的颗粒的聚合物可以包括聚合物单体。在一个优选的实施方案中，该单体可以为乙烯基单体。优选的乙烯基单体可以包括异丁烯酸甲酯、异丁烯酸乙酯、异丁烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸正辛酯、异丁烯酸月桂酯、异丁烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、异丁烯酸苄酯、异丁烯酸 2-羟基丙酯、丙烯腈、异丁烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、氯乙烯、苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、丁二烯、含氯乙烯基、异戊二烯、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸、异丁烯酸、氯代异丁烯酸、马来酸、烯丙基胺、N,N-二乙基烯丙基胺、乙烯基磺酰胺、丙烯酸钠、异丁烯酸钠、异丁烯酸铵、丙烯酸铵、丙烯酰氨基丙烷-三乙基氯化铵、甲基丙烯酰氨基丙烷-三乙基氯化铵、乙烯基-吡啶盐酸盐、乙烯基膦酸钠、1-甲基乙烯基膦酸钠、乙烯基磺酸钠、1-甲基乙烯基-磺酸钠和苯乙烯磺酸钠。

该单体还可以包括官能性单体。在一个优选的实施方案中，该官能性单体包括含有至少一个选自单-COOH、多-COOH、-COOH 盐、NH_2、酐、环氧基、酰氯、磺酸、磺酸盐和 OH 的成员的单体。

任何带电或不带电的稳定剂均可用于形成本发明的颗粒。这些带电或不带电的稳定剂的实例包括但不限于羧酸、磺酸盐或聚氧乙烯。稳定剂可以包括表面活性剂，所述表面活性剂可以是带负电电的表面活性剂、带正电的表面活性剂或不带电荷的表面活性剂。在一个实施方案中，表面活性剂可以是单体。有用的离子化合物可以是阳离子表面活性剂，包括鎓类化合物如铵(伯、仲、叔和季)、磷鎓或者脂族、芳香族或芳基脂族胺的锍衍生物、膦类和硫化物。典型的鎓离子可以导致通过与优选的蒙脱石粘土的金属阳离子进行离子交换而发生层内插入。

本发明所用的插层剂微米或纳米颗粒还可以包括一种引发剂。该引发剂可以是一种偶氮引发剂、过氧化物引发剂、氧化还原引发剂等等。在一个实施方案中，引发剂可以是单体。使用引发剂可以增强聚合反应。可能的优点是可以

得到增强的粘土剥落或插层，因为增强聚合反应尤其可以导致变化，如尺寸、分子量，这些可以导致粘土薄层之间更大的膨胀。

最适宜于本发明的层状材料包括具有显著高纵横比的板状材料。但是，具有高纵横比的其它材料也是有用的。适于本发明的层状材料包括粘土或非粘土。这些材料包括层状硅酸盐如蒙脱石、尤其是钠蒙脱石、镁蒙脱石或/和钙蒙脱石、绿脱石、贝得石、锂蒙脱石、铬岭石、皂石、锌蒙脱石，Sobockite、斯皂石、Svinfordite、蛭石、麦羟硅钠石、Kenyaite、滑石、云母、高岭石和它们的混合物。其他有用的层状材料有伊利石、伊利石/绿土矿物混合物，如 Ledikite、伊利石与上述层状材料的混合物。其他有用的层状材料，特别是与阳离子基质聚合物一起使用的层状材料是层状的双氢氧化物粘土或水滑石，如 $Mg_6Al_{3.4}(OH)_{18.8}(CO_3)_{1.7}H_2O$，它具有正电荷层以及中间层空间中的可交换阴离子。其它层上具有很少或没有电荷的层状材料也可以使用，只要它们能插入扩张它们的中间层空间的膨胀剂即可。这些层状材料包括氯化物例如 $FeCl_3$、FeOCl，硫属元素化物例如如 TiS_2、MoS_2 和 MoS_3，氰化物例如 $Ni(CN)_2$ 和氧化物例如 $H_2Si_2O_5$、V_6O_{13}、$HTiNbO_5$、$Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$、V_2O_5、掺杂 Ag 的 V_2O_5、$W_{0.2}V_{2.8}O_7$、Cr_3O_8、$MoO_3(OH)_2$、$VOPO_4$-$2H_20$、$CaPO_4CH_3$-H_2O、$MnHAsO_4$-H_2O、$Ag_6MO_{10}O_{33}$ 等。优选的层状材料是可膨胀的，从而其它的试剂，通常为有机离子或分子，就可以被插入和/或剥落层状材料，而形成理想的无机相的分散体。这些可膨胀的层状材料包括 2：1 型层状硅酸盐，如在文献中定义(请参阅“粘土胶体化学简介(An introduction to clay colloid chemistry), H.Van Olphen,Jchn Wiley & Sons Publishers)。优选是具有 50 至 300 毫当量/100g 的阳离子交换能力的典型层状硅酸盐。优选用于本发明的层状材料包括粘土，特别是蒙脱石粘土例如囊脱石、绿脱石、贝得石、铬岭石、钮蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、铝皂石(soboekite)、富候蒙脱石、svinfoMite、埃洛石、天然硅酸钠、水羟硅钠石和蛭石以及层状双氢氧化物或水滑石。最优选的层状材料包括蒙脱石、锂蒙脱石和水滑石，因为这些材料上业上是可以得到的。

前述的蒙脱石粘土可以是天然或合成的，例如合成蒙脱石层状材料。这种区别可以影响粒径和/或相关杂质的含量。一般来说，合成粘土横向尺寸更小，并且因此具有更小的纵横比。但是合成粘土与天然粘土比较而言更纯，具有更窄的尺寸分布，可能不需要进一步的纯化或分离。对于本发明，适合的粘土颗

粒具有的横向尺寸为0.01μm至5μm，优选为0.05μm至2μm，更优选为0.1μm至1μm。粘土颗粒的厚度或垂直尺寸可以在0.5nm至10nm之间变化，优选为1nm至5nm。对于本发明来说，作为粘土颗粒的最大和最小尺寸的比值的纵横比应当为>10:1，优选>100:1，更优选为>1000:1。前述关于颗粒尺寸和形状的限制是用来确保在纳米复合材料的某些性能方面有足够的改善而不会对其它性能有不利的影响。例如大的横向尺寸会导致纵横比上升，这对于机械和阻挡性能的改善来说是理想的。但是非常大的颗粒会导致光学缺陷，例如光雾，并且可能磨损冲洗加工、传送和精加工设备以及成像层。

用于本发明的粘土可以是有机粘土。有机粘土可以通过未官能化的粘土与适宜的插入物反应而生产。这些插入物一般为有机化合物，它可以是中性的或离子型的。有用的中性有机分子包括极性分子如酰胺、酯、内酰胺、腈、脲、碳酸酯、磷酸酯、膦酸酯、硫酸酯、磺酸酯、硝基化合物等等。

适宜于本发明的可商购的粘土有 Laponite®、Nanoclay®、Claytone®和Permont®家族的粘土。对本发明来说，Laponite®RDS 是优选的粘土，蒙脱石粘土族中合成锂蒙脱石粘土。NaCloisite®是优选的天然蒙脱石粘土，或者Nanoclay 也属于蒙脱石粘土族。

本发明采用的插层颗粒可以通过乳液聚合制备，如 P.A.Lovell,和 M,S,EL-Aassar,John,Wiley and Sons(1997)编写的“乳液聚合和乳液聚合物(Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer)”所述。插层聚合物颗粒也可以通过一系列聚合反应或分步聚合反应来制备。颗粒可以通过在介质中研磨聚合物和分散剂而制备，其中聚合物不溶于介质。通过与研磨介质一起研磨或磨碎固体颗粒而制备颗粒。可以通过用表面活性剂/分散剂使不溶聚合物乳化而制备颗粒。还可以通过以下方法制备颗粒：用在介质中的分散剂使含溶剂聚合物乳化，其中聚合物不溶于介质，并除去溶剂。

插层材料，优选纳米复合材料可以由任何可在水中或有机溶剂中制备微米或纳米颗粒的方法制备，这些材料应用于本发明。在一个适宜的实施方案中，用于制备纳米复合材料的方法包括下列步骤：制备一种直径等于或小于 3 纳米的颗粒，将此颗粒与分散在介质中的层状材料混合物，并插入层状材料以产生纳米复合材料。另一种适宜的用于制备纳米复合材料的方法包括下列步骤：通过混合乳化聚合反应单体和分散在介质中的表面活性剂而制备一种直径等于或

小于 3 微米的颗粒，其中该单体不可分散于介质中，将此颗粒与分散在介质中的层状混合，并插入层状材料以产生一种纳米复合材料。在另一个适宜的实施方案中，可以通过以下方法制备纳米复合材料：在介质中研磨聚合物和表面活性剂，所述表面活性剂不溶于介质，其中该聚合物不可分散于介质中，从而形成直径等于或小于 3 微米的颗粒，将其分散在介质中，将颗粒与可分散在此介质中的层状材料混合，并插入层状材料以产生一种纳米复合材料。另一个适宜的实施方案包括一种制备纳米复合材料的方法，所述方法包括下列步骤：用在介质中的乳化剂乳化含溶剂的聚合物，其中该聚合物不可散于此介质，除去溶剂以形成一种直径等于或小于 3 微米的颗粒，将颗粒与可分散在介质中的层状材料混合，并插入层状材料以产生一种纳米复合材料。

优选用于制备本发明所用的纳米复合材料的用于分散颗粒和材料的介质可以包括含水介质、有机溶剂或聚合物或它们的混合物。

本发明的这种插层材料可以单独使用，如作为涂覆元件、成像元件、粘度改性剂等。本发明的插层材料还可以与基质组合形成物件。在一个优选的实施方案中，颗粒包括基质和插入分散在介质中的聚合物颗粒的层状材料。

在一个优选的实施方案中，基质包括至少一种聚合物。基质聚合物可以是任何前述用于形成本文上述的插层剂颗粒的聚合物。聚合物可以是任何天然或合成聚合物。基质聚合物还可以是任何水溶性或不溶的聚合物。最优选的水溶性聚合物优选包括明胶、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酰胺和季铵化聚合物。所用的基质聚合物可以与用作上述的插层聚合物的聚合物相同或不同。优选的基质聚合物可以包括聚酯、聚烯烃、聚苯乙烯或聚酰胺。基质聚合物是热固性聚合物，例如不饱和聚酯、醇酸树脂、酚醛树脂、氨基塑料、环氧树脂、聚氨酯和聚硫物。在一个优选的实施方案中，基质聚合物可以是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

可以通过任何本技术中已知的制备纳米复合材料的方法使层状材料与本发明的微米颗粒或纳米颗粒相互作用以进行插入/剥落。加入层状材料、微米颗粒或纳米颗粒和任选的附加物的顺序和方法可以改变。

含有层状材料和与任选的附加物一起的微米颗粒或纳米颗粒的本发明的材料可以通过任何适宜的方法形成，例如挤出，经过或不经过单轴或双轴取向的共挤出、同时或连续拉伸、吹塑、注塑、层压、溶剂浇注等。

上述的任选附加物可以包括但不限于成核剂、填料、增塑剂、冲击改性剂、扩链剂、着色剂、滑润剂、抗静电剂、颜料如氧化钛、氧化锌、云母、碳酸钙、分散剂如脂肪酰胺(如硬脂酰胺)、脂肪酸的金属盐如硬脂酸锌、硬脂酸镁、染料如群青蓝、钴紫、抗氧化剂、荧光增白剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、粗糙剂(roughening agen)、交联剂、成孔剂等等。根据需要选择任选的附加物和它们相应的数量。

本发明的层状材料和颗粒或纳米颗粒还可以通过制备纳米复合材料的技术中已知的任何适宜的方法而与基质聚合物相互作用。加入层状材料、微米颗粒或纳米颗粒、基质和任选的附加物的顺序可以改变。

在一个实施方案中，可以先将层状材料与适当的微米颗粒或纳米颗粒混合，然后与基质混合。在另一个实施方案中，可以将层状材料与适宜的微米颗粒或纳米颗粒同时混合。在另一个实施方案中，可以将层状材料和微米颗粒或纳米颗粒分散在适宜的基质单体或低聚物中，然后通过分步或链式聚合反应聚合。在另一个实施方案中，插入微米颗粒或纳米颗粒的层状材料可以是一种单体，它可以参与聚合反应以与基质形成复合材料。在另一个实施方案中，可以在优选相当于聚合物熔点或熔点之上的温度下将层状材料与微米颗粒或纳米颗粒熔融混合，进行或不进行剪切，然后在优选相当于聚合物熔点或熔点之上的温度下将基质混合，进行或不进行剪切。在另一个实施方案中，可以将层状材料与微米颗粒或纳米颗粒和基质熔融混合，其温度优选相当于聚合物熔点或熔点之上的温度，并进行或不进行剪切。在另一个实施方案中，可以将层状材料和微米颗粒或纳米颗粒在溶剂相中组合以实现插入/剥落，然后与基质混合。所得的溶液或分散体可以单独使用或通过干燥除去溶剂。溶剂可以是含水的或有机溶剂。有机溶剂可以是极性或非极性的。在另一个实施方案中，层状材料、微米颗粒或纳米颗粒和基质可以与溶剂相组合以实现插入/剥落。所得的溶液或分散体可以单独使用或通过干燥除去溶剂。溶剂可以是含水或有机溶剂。有机溶剂可以是极性或非极性的。

为实施本发明，期望确保基质聚合物与至少部分用于层状材料插入或剥落的微米颗粒或纳米颗粒之间的相容性。为本发明的目的，相容性指分子水平的可混合性。如果基质聚合物包含聚合物的混合物，则混合物中的聚合物应该与至少部分用于层状材料插层的微米或纳米颗粒相容。如果基质聚合物含有共聚

物，则该共聚物应该与至少部分用于层状材料插层的微米或纳米颗粒相容。

含有层状材料、微米颗粒或纳米颗粒、聚合物基质和可能结合的任选附加物的本发明的物件可以通过任何适宜的方法形成，例如挤出、经过或不经过单轴或双轴取向的共挤出、同时或连续拉伸、吹塑、注塑、层压、溶剂浇注等。

在本发明的一个适宜的实施方案中，与任选的附加物一起的层状材料可以在适宜的双螺杆式配混机中与本发明的微米颗粒或纳米颗粒熔融混合，以确保适宜混合。用于以下详述的实验的双螺杆式配混机的实例为 Leistritz Micro®27。双螺杆式挤压机是根据积木式原理组装的。因此，通过改变螺杆设计、管道设计和工艺参数可以容易地改变添加物的混合、树脂的停留时间和添加物的加入点。用于制备本发明的其它配混机包括但不限于由 Werner and Pfleidener and Berstorff 生产的双螺杆式配混机。这些配混机的操作方式可以是共旋转或反旋转。

Leistritz 混合机的螺旋直径 27mm，有 40 个直径的功能长度。这种配混机管道区域的最大数量可是 10。此配混机的最大螺旋转速度可以是 500rpm。这种双螺杆式配混机可以配有可以加入树脂的主进料器，并可以合钐一种主进料器或使用两个侧填充机加入添加剂，螺杆设计需要适宜配置。

优选的将层状材料加到微米颗粒或纳米颗粒的方式可以通过使用侧填充机以确保填充物分散在聚合物基质中，并控制添加剂的热史。在这种方式下，可以使用主树脂进料器加入微米颗粒和纳米颗粒，然后可以通过下游侧填充机加入层状材料，或者反之亦然。可选择地，可以使用在相同位置的主进料器加入层状材料和微米颗粒或纳米颗粒，或者可以将层状材料和微米颗粒或纳米颗粒预混合，并通过单一侧填充机加入。这种方法特别适用，如果仅可以获得一个侧填充机并受螺杆设计限制的话。

除了上述的化合物以外，本发明的物质可以使用任何适宜的混合设备生产，例如单螺杆式配混机、掺和机、混合机、压力机、挤出机或成模机。

本发明的物件可以是任何尺寸和形状的，可以是液体如溶液、分散液、乳胶和类似物，也可以是固体如纸张、棍棒、颗粒、粉末、纤维、金属丝、管子、编织物、非编织物、支持物、多层结构的层等等。本发明的材料可用于任何目的，例如包装、编织或非编织品，防护被单或衣服和医疗器具。

在本发明的一个优选的实施方案中，本发明的物件包括成像元件的基体。

这些成像元件包括利用照相、电子照相、静电照相、光热成像、迁移、电热法、电介质记录、热敏染料转印、喷墨和其它类型的成像的元件。在本发明的一个优选的实施方案中，本发明的物件包含照相成像元件的基体，特别是照相反射打印材料，如纸或其它显示产物。在另一个优选的实施方案中，该物件可以包含涂覆元件。

用于成像元件的典型的基体包硝酸纤维素、醋酸纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、玻璃、天然的和合成的纸，树脂涂层纸、中空聚合物、微孔聚合物、多微孔材料纳米中空聚合物和纳米多孔聚合物、纤维等。包含基质聚合物和插层层状材料的本发明的材料可以加入任何这些材料和/或组合用于适宜成像元件的基体。在多层成像元件的情况下，上述的本发明的材料可以加入任何意一层或多层，并可以处在成像载体的任何地方，例如在顶侧或在底侧、或在顶侧和底侧，和/或在载体的两侧之间。加入方法可以包括挤出、经过或不经拉伸的共挤出、吹塑、流延、共流延、层压、压光、压纹、涂覆、喷雾、模制等。根据本发明的图像接收层可以处在成像载体的任一侧或两侧。

在一个优选的实施方案中，包含基质聚合物和本发明的插层层状材料的用于本发明的成像载体可以通过挤出和/或共挤出，然后取向面形成，如典型的基于聚酯的照相薄膜基体形成。可选择地，包含基质聚合物和本发明的插层的层状材料的组合物可以挤出涂覆在另一载体上，如挤在典型的用于照相纸涂覆操作的树脂上。在另一个实施方案中，包含基质聚合物和本发明的插层层状材料的组合物可以被挤出或共挤出，并优选取向至预形成的薄片，然后层压于另一载体，如典型的层压反射打印介质的形成。

在另一实施方案中，可以将本发明的材料加入用于图像显示的成像载体如反射打印介质，包括纸，特别是基于树脂的纸、中空聚合物及其组合。可选择地，成像载体可以包括反射介质和透光介质的组合，以实现特殊的效果，如白天和夜晚显示。在一个优选的实施方案中，至少一个包含本发明的材料的层可以加到纸载体，因为其应用广泛。在另一个优选的的实施方案中，可以将至少一个包含本发明纳米复合材料的层加到包含中空聚合物的成像载体，因为它有许多理想的性能如抗扯性、光滑性、改善的反射性、金属光辉、白天和晚上显示用途。

本发明的使用的成像载体可以包含任意数量的辅助层。这些辅助层可以包括抗静电层、背部标记保留层、连接层或促粘着层、抗磨损层，传导层、屏障层、供接合层、紫外吸收层，抗晕影层、光学效果层，防水层等。

本发明的物件也可以作非成像应用。例如，该物件可能包括粘性改性剂、粘合剂、工程树脂、滑润剂、聚合物混合成分、生物材料、水处理添加剂、化妆品组分、抗静电剂、食品和饮料包装材料、半导体、超导体或用于药物的化合物释放剂。

实施例

以下的实施例例示本发明的应用。它们不打算在对本发明所有可能的变化情况都进行详细的说明。如果没有另外的说明，份数和百分比是按照重量计。

使用的微米颗粒和纳米颗粒为：

表 1

聚合物 ID	颗粒尺寸(μm)
P1(PSHb/Barquat)	0.0272
P2(PSHbEd10G)	0.0155
P3(PS-E/A-246L)	0.0264
P4(PSHb/10G)	0.065
P5(PS/ Barquat)	0.0209
P6(PS/A-246L)	0.019
P7	2
P8	0.537
P9	0.527

通过乳液聚合制备聚合物颗粒 1

通过乳液聚合技术制备聚合物颗粒。在 1L 三颈烧瓶中加入 80g 去离子水和 50％的 Barquat(3.0g)，烧瓶上配置氮气入口管、机械搅拌器和冷凝器。将烧瓶浸没在 60℃的恒温水浴中，用氮气吹洗 20 分钟，加入过硫酸钾(0.35g)，然后加入含苯乙烯的单体乳液(56g)、羟基丙烯酸盐(4g)、过硫酸钾(0.35g)、Barquat(50％)(3.0g)、去离子水(60g)(C)。在单体乳液的添加过程中连续搅拌混

合物。单体乳液的添加时间是 2 个小时，在第一单体乳液添加完毕后，继续聚合 30 分钟，将混合物冷却至室温，然后过滤。

通过乳液聚合制备聚合物颗粒 2-6

采用类似于制备上述的颗粒 1 的方法合成聚合物颗粒 P2-P6，只是 P2 使用 Olin 10G 作为表面活性剂并使用乙二醇二异丁烯酸酯作为交联剂，P3 使用 Rhodapol A-246L 作为表面活性剂，用 MAA 代替 Hb，P4 使用 Olin 10G 作为表面活性剂，P5 只用苯乙烯，P6 使用 Rhodapol A-246L 作为表面活性剂并只使用苯乙烯。

通过乳化工艺制备聚合物颗粒 P7

用溶液聚合法在甲苯中制备聚苯乙烯，固含量为 20%。将 1000g 去离子水和 5.3g 30%的表面活性剂 Triton 770 充分混合。将 200g 聚苯乙烯溶液缓慢地加入到该水溶液中，同时在室温下剧烈搅拌混合物。通过强烈搅拌将所得的混合物均化以形成微小液滴。在真空和 52℃下旋转蒸发除去挥发性溶剂。

通过研磨碎工艺制备聚合物颗粒 P8 和 P9

聚合物颗粒通过研磨方法制备。将 30g 平均直径 50 微米的聚合的研磨介质珠粒、30g 聚苯乙烯粉末、30%的 Triton 770、10.5g 钠盐和 209.5g 去离子水在 2L 双壁容器(购自 BYK-Gardner)中混合，用高能量介质研磨机(Morehouse-Cowles Hochmeyer 生产)研磨。研磨机在室温下运转大约 8 个小时。研磨料通过 4-8μm KIMAX® Buchner 漏斗过滤，从而将分散体从研磨介质中分离出来。Buchner 漏斗得自 VWR Scientific Products 公司。

使用的层状材料是：

表 2

层状材料 ID	名称	供应商	(001)基本平面间距(埃)
L1	NaCloisite®	南方粘土产品公司	13
L2	Laponite RDS	南方粘土产品公司	13

使用的表征方法包括：

(001)基本平面间距用 X-射线衍射测定，即利用调到 CuKα辐射的单色仪，

在反射模式几何学中使用 Rigaku Bragg-Brentano 衍射仪。所有的测量在大气压下进行。

用透射电子显微镜法(TEM)对层状材料的形态作进一步评价，即用在200KV 加速电压下，操作的显微镜测定(JEM-2000FX from JEOL INC)。下列的实施例强调用颗粒特别是聚合物颗粒插入层状材料的观测情况。

实施例 1-3. 插入 P1 的 Na Cloisite®

在室温下将 Na Cloisite®与 P1 溶液在水中混合 18 个小时。从每一混合物中取几滴溶液堆积到单独的玻璃滑动片上，让其在环境空气中干燥。通过 X-射线衍射（XRD）研究玻璃样品固定器上形成的固体膜的结构。XRD 结果见表 3。

表 3

实施例	P1/L1	间距(*)
1	95/5	32,19[1]
2	50/50	17
3	25/75	14

1 在一些样品中检测到两个插入相，可能是因为混合不均匀，或样品的某个区域加热时间太长(容器底部)，导致插入材料的部分降解。

与报道的层状材料 L1(表 2)的(001)基本平面间距相比，实施例 1-3 的基本平面间距有所升高，表明插层如插入和/或剥落已经发生。通过 TEM 证实了这些结果。

实施例 4-6，插入 P2 的 Na Cloisite®

在室温下将粘土 Na Cloisite®与聚合物胶体溶液在水中混合 24 小时，从每一混合物中取几滴溶液堆积到单独的玻璃滑动片上，让其在环境空气中干燥。XRD 研究玻璃样品固定器上形成的固体膜的结构。XRD 分析结果见表 4

表4

实施例	P2/L1	间距(*)
4	95/5	19
5	50/50	17
6	25/75	14

与报道的层状材料 L1(表 2)的(001)基丰平面间距相比，实施例 4-6 的基本平面间距有所上升，表明插层如插入和/或剥落已经发生。TEM 证实了这些结果。

实施例 7-14，插入聚合物的粘粘土

在室温下将 5 份 Na Cloisite®或 Laponite®与 95 份分散在水中的聚合物颗粒混合 18 个小时，从每一混合物中取几滴溶液堆积到单独的玻璃滑动片上，让其在环境空气中干燥。XRD 研究玻璃样品固定器上形成的固体膜的结构。XRD 分析结果见表 5

表5

实施例	P	L	间距(*)
7	P3	L2	没观测到峰
8	P4	L2	没观测到峰
9	P1	L2	19.3, 成层
10	P4	L1	19.3, 成层
11	P3	L1	成层
12	P2	L2	成层
13	P5	L1	32,18[1]
14	P6	L 1	35

1 在一些样品中检测到两个插入相，可能是因为混合的不均匀，或样品的某个区域加热时间太长(容器底部)，导致插入材料的部分降解。

与报道的层状材料 L1(表 2)的(001)基本平面间距相比，实施例 7-14 表示基本平面间距有所上升的证据，表明插层如插入和/或剥落已经发生。图 1 说明例 8 没有(001)基本平面 X-射线衍射峰。当完全插入(剥落)，如实施例 8，层状材料被推离开一定距离，从而使它们被看成层状材料薄层的薄片的集合，每个薄层对应于此材料的单独的层，且每个薄层不与任何相邻的层状材料发生明显的相互作用。当测定一个剥落材料的间距时，没有观测到峰。

图 2，例 8 的 TEM 图表明 Laponite(R)粘土剥落成单独的薄片，这与图 1 显示的相同材料 XRD 图一致。

进一步注意到剥落粘土薄片可能以特定的方式与聚合物交联。聚合物本身呈球形，形态上类似珠形，直径在约 30-80nm 之间。剥落的 Laponite(R)粘土片或者粘附在聚合物珠粒表面或者插入到珠粒与珠粒之间，见图 2。

图 3 说明聚合物颗粒 3 对 L1 的影响，不含聚合物的 L1 有(001)基本平面 X-射线衍射峰，图 3A，有 13 埃的间距。将聚合物颗粒 P3 与 L1 混合，导致(001)基本平面 X-射线衍射峰的消失，图 3B，表明 L1 几乎完全插入(剥落)。TEM 的数据与图 3B 显示的相同材料 XRD 图完全一致。

例 15-17 插入 PET 的粘土

在室温下将 5 份 Na Cloisite®与 95 份分散在水中的 PET 颗粒混合 18 个小时。从每一混合物中取几滴溶液堆积到单独的玻璃滑动片上，让其在环境空气中干燥。XRD 研究玻璃样品固定器上形成的固体膜的结构。XRD 分析结果见表 6

表 6

实施例	P	L	间距(*)
15	P8	L1	27
16	P9	L1	22

与报道的层状材料 L1(表 2)的(001)基本平面间距相比，实施例 15-16 表示基本平面间距有所上升的证据，表明成层如插入和/或剥落已经发生。

例 17 粘土被聚合物粒扩张

在室温下，将 4 份 Na Cloisite ®与 96 份分散在水中的聚合物颗粒混合 18 个小时，从每一混合物中取几滴溶液堆积到单独的玻璃滑动片上，让其在环境空气中干燥。XRD 研究玻璃样品固定器上形成的固体膜的结构。XRD 分析结

果见表 7。

实施例	P	L	间距(*)
17	P7	L1	23

与报道的层状材料 L1 的(001)基本平面间距相比，实施例 17 表示基本平面间距有所上升的证据，表明成层如插入和/或剥落已经发生。

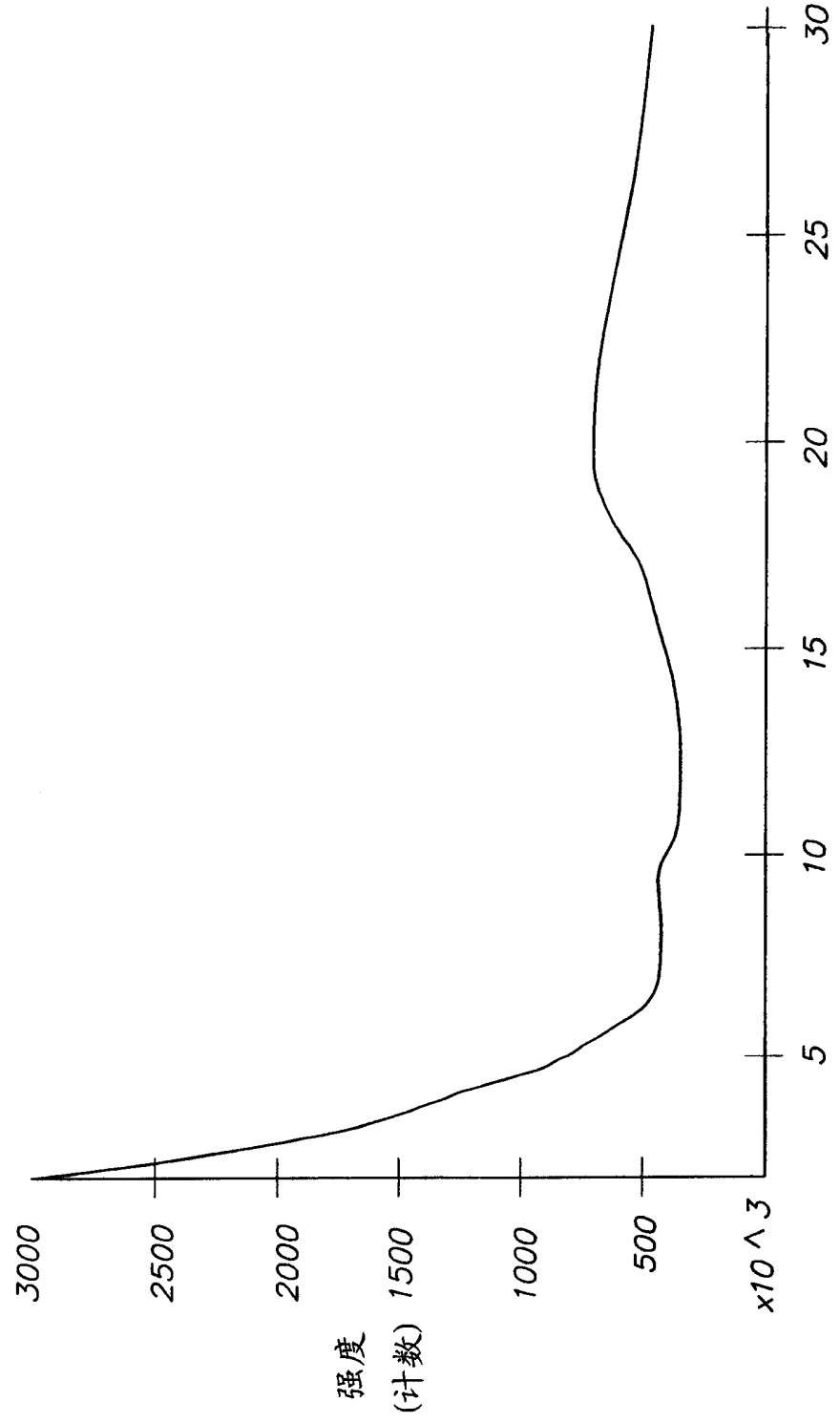


图 1

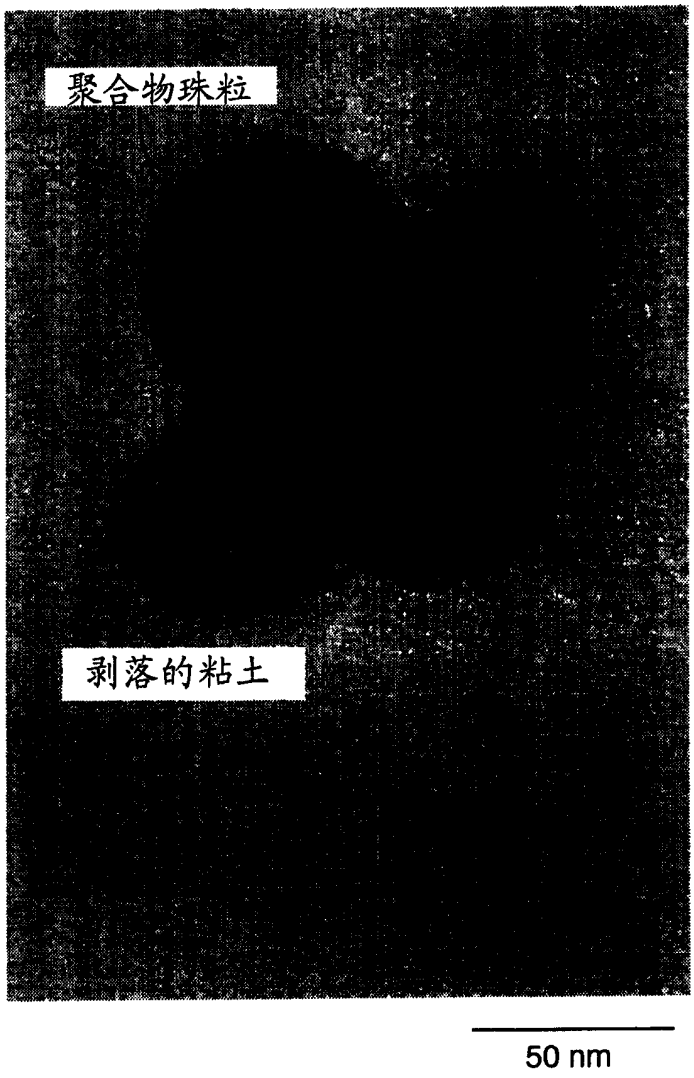


图 2

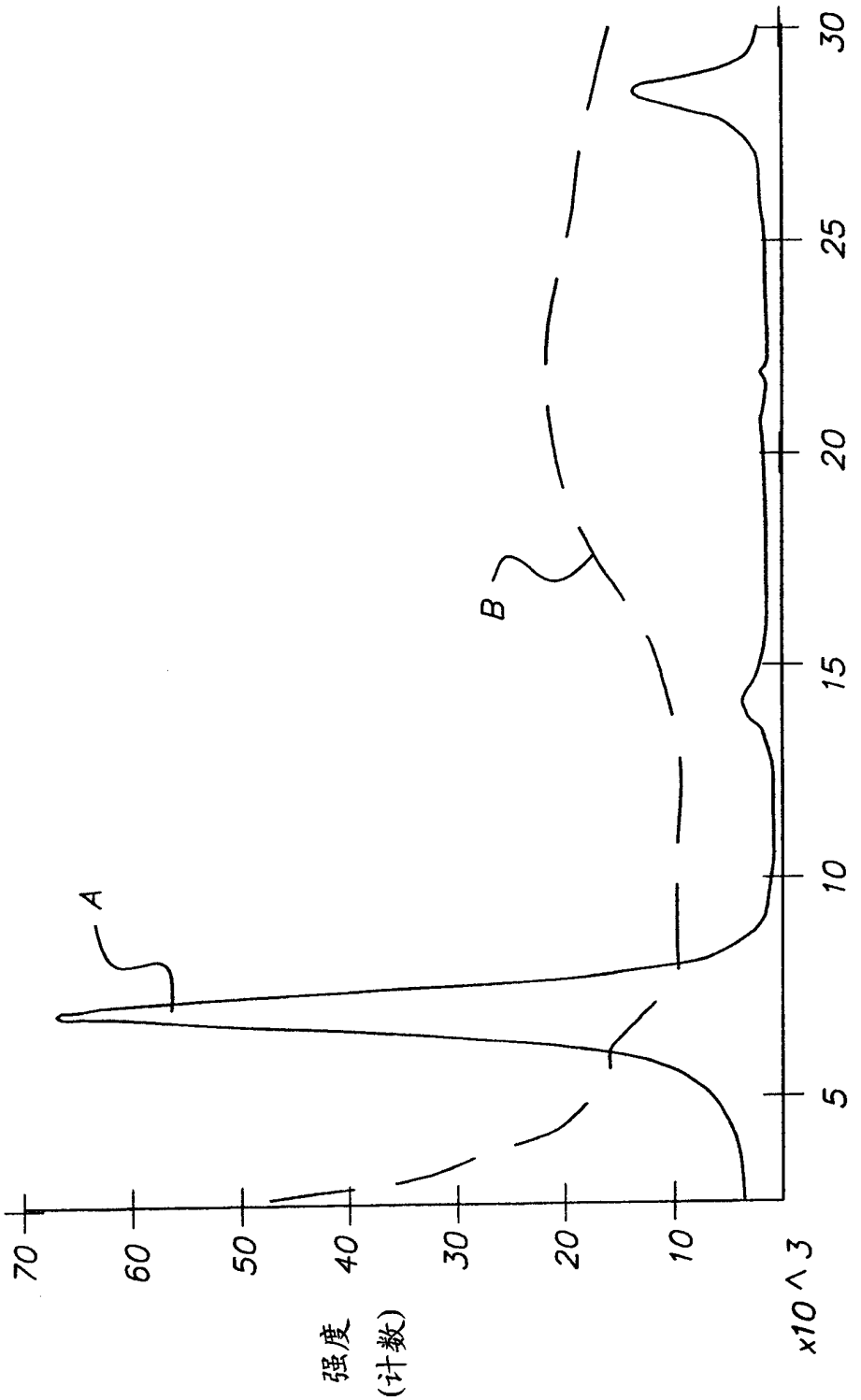


图 3