(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109890750 B
(45)授权公告日 2022.05.10

(21)申请号 201780067489.6
(22)申请日 2017.10.17
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109890750 A
(43)申请公布日 2019.06.14
(30)优先权数据
62/418,368 2016.11.07 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/056934 2017.10.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/085040 EN 2018.05.11
(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州圣保罗市邮政信箱33427,3M中心55133-3427
(72)发明人 史蒂芬·C·哈克特
詹姆斯·M·纳尔逊
温迪·L·汤普森
克里斯汀·L·桑霍斯特
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 王旭
(51)Int.Cl.
C08L 63/00(2006.01)
C08K 9/06(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
B82Y 30/00(2011.01)
(56)对比文件
US 2011/0021797 A1,2011.01.27
US 2014/0316027 A1,2014.10.23
US 2011/0028605 A1,2011.02.03
审查员 李曦
权利要求书1页 说明书25页

(54)发明名称

包含含有表面键合的疏水改性的烷基基团的纳米粒子的可固化树脂

(57)摘要

本发明所公开的各种实施方案涉及包含纳米粒子的树脂,所述纳米粒子包含表面键合的疏水改性的烷基基团。本发明提供了包含可固化树脂的树脂组分。所述树脂组分还包含分散于所述树脂中的纳米粒子。所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团。所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团并且所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_6-C_{50})芳基基团。

CN 109890750 B

1.一种树脂组分,其包含:

可固化树脂;以及

分散于所述树脂中的纳米粒子,所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团,其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团并且所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_6-C_{50})芳基基团,并且所述(C_6-C_{50})芳基基团与所述(C_1-C_{50})烷基基团的摩尔比为95:5至70:30。

2.根据权利要求1所述的树脂组分,其中所述可固化树脂为所述树脂组分的35重量%至99重量%。

3.根据权利要求1-2中任一项所述的树脂组分,其中所述纳米粒子为所述树脂组分的1重量%至65重量%。

4.根据权利要求1-2中任一项所述的树脂组分,其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为苯基基团。

5.根据权利要求1-2中任一项所述的树脂组分,其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团经由-SiR^1R^2-连接基键合到所述纳米粒子,其中R^1和R^2独立地选自对所述纳米粒子的键、(C_1-C_{15})烷基基团、(C_1-C_{15})烷氧基基团、和(C_6-C_{18})芳基基团。

6.根据权利要求1-2中任一项所述的树脂组分,其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包括多于一种种类的所述(C_1-C_{50})烃基基团的共混物。

7.根据权利要求1-2中任一项所述的树脂组分,其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包括所述(C_6-C_{50})芳基基团和(C_1-C_{10})烷基基团的共混物。

8.根据权利要求1-2中任一项所述的树脂组分,其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包括苯基基团和(C_1-C_{10})烷基基团的共混物。

9.一种树脂体系,其包含

根据权利要求1-8中任一项所述的树脂组分;以及

固化剂组分。

10.根据权利要求9所述的树脂体系,其中所述固化剂组分包括固化剂、催化剂、交联剂、或它们的组合。

11.一种形成根据权利要求9-10中任一项所述的树脂体系的方法,所述方法包括将所述树脂组分与固化剂组分混合以形成所述树脂体系。

12.一种根据权利要求9-10中任一项所述的树脂体系的固化产物。

13.一种形成根据权利要求12所述的固化产物的方法,所述方法包括:

固化包含所述树脂体系的反应混合物,以形成根据权利要求12所述的固化产物。

14.一种制品,其包含根据权利要求12所述的固化产物。

15.一种树脂组分,其包含:

环氧树脂,其中所述环氧树脂为所述树脂组分的35重量%至90重量%;以及

分散于所述树脂中的纳米粒子,所述纳米粒子具有5nm至500nm的粒度,其中所述纳米粒子为所述树脂组分的15重量%至65重量%,所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团,其中所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一些选自苯基基团和(C_1-C_{10})烷基基团,其中所述苯基基团与所述(C_1-C_{10})烷基基团的摩尔比为95:5至70:30,

其中各个组分的重量之和小于或等于100重量%。

包含含有表面键合的疏水改性的烷基基团的纳米粒子的可固化树脂

背景技术

[0001] 纳米粒子增强的热固性树脂具有宽范围的应用，所述应用包括纤维复合材料、运动用品、喷气发动机部件、汽车部件、压缩气瓶和组合物。探索纳米粒子树脂改性的用途的驱动因素之一是使用此类树脂向复合材料部件提供增强的强度/刚度，从而允许生产轻量复合材料部件。

[0002] 纳米粒子增强的树脂在高温环境(诸如在航空航天和运输应用中遇到的那些)中的使用增加，已经重新鼓舞了与热/湿条件下的机械性能保持和性能相关的研究。

发明内容

[0003] 在各种实施方案中，本发明提供了一种树脂组分。所述树脂组分包含可固化树脂。所述树脂组分包含分散于所述树脂中的纳米粒子。所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团。所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团并且所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_6-C_{50})芳基基团。

[0004] 在各种实施方案中，本发明提供了一种树脂体系。所述树脂体系包含所述树脂组分。所述树脂体系还包含固化剂组分。

[0005] 在各种实施方案中，本发明提供了一种形成所述树脂体系的方法。所述方法包括将所述树脂组分与所述可固化组分混合以形成树脂体系。

[0006] 在各种实施方案中，本发明提供了所述树脂体系的固化产物。

[0007] 在各种实施方案中，本发明提供了形成固化产物的方法。所述方法包括固化包含树脂体系的反应混合物。固化所述反应混合物形成所述树脂体系的固化产物。

[0008] 在各种实施方案中，本发明提供了包括所述树脂体系的固化产物的制品。

[0009] 在各种实施方案中，本发明提供了包括环氧树脂的树脂组分。所述环氧树脂为所述树脂组分的约35重量％至约90重量％。所述树脂组分包括分散于所述树脂中的纳米粒子。所述纳米粒子具有约5nm至约500nm的粒度。所述纳米粒子为所述树脂组分的约15重量％至约65重量％。所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团。所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一些选自苯基基团和(C_1-C_{10})烷基基团，其中所述苯基基团与所述(C_1-C_{10})烷基基团的摩尔比为约95:5至约50:50。

[0010] 在各种实施方案中，树脂组分，包含所述树脂组分的树脂体系及其固化产物可具有优于其他可固化材料及其固化产物的某些优点。例如，在各种实施方案中，与其他树脂组分相比，本发明的树脂组分可具有增加的架藏寿命，诸如通过使其粘度比其他可固化树脂基本上保持更长的时间段。在各种实施方案中，本发明的树脂体系可具有比其他树脂体系更低的粘度，使得所述树脂体系可加工并且适用于树脂传递成型、长丝卷绕、丝束铺放、树脂渗透工艺、拉挤成型、或它们的组合。

[0011] 在各种实施方案中，树脂组分包含改性纳米粒子，其中选择表面键合基团中的至少一种以增加纳米粒子与所述树脂组分的可固化部分的相容性。在一些实施方案中，树脂

组分还包含改性的纳米粒子，其中选择表面键合基团的一部分以增加粒子和树脂组分的疏水性。

[0012] 在一些实施方案中，其中所述树脂组分包含利用一种类型的表面键合基团改性以增加相容性和利用第二类型的表面键合基团改性以增加疏水性的粒子，所述树脂组分的特征在于具有粘度，所述粘度足够低以能够加工，诸如树脂传递成型、长丝卷绕、丝束铺放、预浸渍、树脂渗透、拉挤成型、和其他类似的加工。

[0013] 在各种实施方案中，具有上述两种类型的改性基团的树脂组分的粘度等于、小于、或显著小于仅具有相容类型的表面改性的类似树脂组分的粘度。

[0014] 在各种实施方案中，本发明的固化产物可在相对干燥的室温条件和热、湿或它们的组合的条件之间保持其玻璃化转变温度，比其他固化产物更有效(例如，在水分暴露之后T_g的较小变化)。在各种实施方案中，在相同条件下，与其他固化产物相比，本发明的固化产物可从空气中吸收更低重量百分比的水。在各种实施方案中，保持玻璃化转变温度(例如，水分暴露后T_g的较小变化)以及从空气中的水吸收的速率和量是固化产物的特性，所述特性可通过改变表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的类型和分布、纳米粒子的尺寸或它们的组合来调节。

具体实施方式

[0015] 现在将详细描述本发明所公开的主题的某些实施方案。虽然本发明所公开的主题将结合所列举的权利要求来描述，但应当理解，示例性主题不旨在将权利要求限制于所公开的主题。

[0016] 在该文档中，以一个范围格式表达的值应当以灵活的方式解释为不仅包括作为范围的极限明确列举的数值而且还包括涵盖在该范围内的所有单个数值或子范围，如同明确列举了每个数值和子范围一样。例如，范围“约0.1％至约5％”或“约0.1％至5％”应当解释为不仅包括约0.1％至约5％，而且还包括在指示范围内的单个值(例如，1％、2％、3％、和4％)和子范围(例如，0.1％至0.5％、1.1％至2.2％、3.3％至4.4％)。除非另外指明，否则表述“约X至Y”具有与“约X至约Y”相同的含义。同样，除非另外指明，否则表述“约X、Y或约Z”具有与“约X、约Y或约Z”相同的含义。

[0017] 在该文档中，除非上下文清楚地指明，否则术语“一”、“一个”或“该”用于包括一个或多于一个。除非另外指明，否则术语“或”用于指非排他性的“或”。此外，表述“A和B中的至少一个”具有与“A、B，或者A和B”相同的含义。此外，还应当理解，本文所用且未另外定义的措辞或术语仅出于说明的目的而不具有限制性。部分标题的任何使用均旨在有助于文档的理解且不应当解释为是限制性的；与部分标题相关的信息可在该特定部分内或外出现。

[0018] 在本文所述的方法中，除了明确列举了时间或操作序列之外，可以任何顺序进行各种行为而不脱离本发明原理。此外，规定的行为可同时进行，除非明确的权利要求语言暗示它们单独地进行。例如，进行X的受权利要求保护的行为和进行Y的受权利要求保护的行为可在单个操作中同时进行，并且所得的过程将落入受权利要求保护的过程的字面范围内。

[0019] 如本文所用，术语“约”可允许例如数值或范围的一定程度的可变性，例如在所述值或所述范围极限的10％内、5％内或1％内，并且包括确切表述的值或范围。

[0020] 如本文所用，术语“基本上”是指大部分或大多数，如至少约50％、60％、70％、80％、90％、95％、96％、97％、98％、99％、99.5％、99.9％、99.99％、或至少约99.999％或更多、或100％。术语“基本上不含”可意指具有微量的，使得所述组合物为所述材料的约0重量％至约5重量％、或约0重量％至约1重量％、或约5重量％或更小，或小于、等于、或大于约4.5重量％、4重量％、3.5重量％、3重量％、2.5重量％、2重量％、1.5重量％、1重量％、0.9重量％、0.8重量％、0.7重量％、0.6重量％、0.5重量％、0.4重量％、0.3重量％、0.2重量％、0.1重量％、0.01重量％、或约0.001重量％或更小、或约0重量％。

[0021] 如本文所用，术语“有机基团”是指任何含碳的官能团。示例可包括含氧基团，诸如烷氧基基团、芳氧基基团、芳烷氧基基团、氧代(羰基)基团；包括羧酸、羧酸盐和羧酸酯的羧基基团；含硫基团，诸如烷基和芳基硫化物基团；和其他含杂原子的基团。有机基团的非限制性示例包括OR、OOR、OC(O)N(R)$_2$、CN、CF_3、OCF_3、R、C(O)、亚甲基二氧、亚乙基二氧、N(R)$_2$、SR、SOR、SO_2R、$SO_2N(R)_2$、SO_3R、C(O)R、C(O)C(O)R、C(O)CH_2C(O)R、C(S)R、C(O)OR、OC(O)R、C(O)N(R)$_2$、OC(O)N(R)$_2$、C(S)N(R)$_2$、$(CH_2)_{0-2}$N(R)C(O)R、$(CH_2)_{0-2}$N(R)N(R)$_2$、N(R)N(R)C(O)R、N(R)N(R)C(O)OR、N(R)N(R)CON(R)$_2$、N(R)SO_2R、N(R)$SO_2N(R)_2$、N(R)C(O)OR、N(R)C(O)R、N(R)C(S)R、N(R)C(O)N(R)$_2$、N(R)C(S)N(R)$_2$、N(COR)COR、N(OR)R、C(=NH)N(R)$_2$、C(O)N(OR)R、C(=NOR)R，以及取代或未取代的(C_1-C_{100})烃基，其中R可为氢(在包含其他碳原子的示例中)或碳基部分，并且其中该碳基部分可为取代或未取代的。

[0022] 如本文所用，如本文所定义的与分子或有机基团共同使用的术语“取代的”是指其中在那里包含的一个或多个氢原子被一个或多个非氢原子取代的状态。如本文所用，术语“官能团”或“取代基”是指可以为或被取代到分子或有机基团上的基团。取代基或官能团的示例包括但不限于卤素(例如F、Cl、Br和I)；基团中有氧原子的，诸如羟基基团、烷氧基基团、芳氧基基团，芳烷氧基基团、氧代(羰基)基团，包括羧酸、羧酸盐和羧酸酯的羧基基团；基团中有硫原子的，诸如硫醇基团、烷基和芳基硫醚基团、亚砜基团、砜基团、磺酰基基团和磺酰胺基团；基团中有氮原子的，诸如胺、羟胺、腈、硝基基团、N-氧化物、酰肼、叠氮化物和烯胺；以及各种其他基团中有其他杂原子的。可键合到取代的碳(或其他)原子的取代基的非限制的示例包括F、Cl、Br、I、OR、OC(O)N(R)$_2$、CN、NO、NO_2、ONO_2、叠氮基、CF_3、OCF_3、R、O(氧代)、S(硫羰基)、C(O)、S(O)、亚甲基二氧、亚乙基二氧、N(R)$_2$、SR、SOR、SO_2R、$SO_2N(R)_2$、SO_3R、C(O)R、C(O)C(O)R、C(O)CH_2C(O)R、C(S)R、C(O)OR、OC(O)R、C(O)N(R)$_2$、OC(O)N(R)$_2$、C(S)N(R)$_2$、$(CH_2)_{0-2}$N(R)C(O)R、$(CH_2)0-_2$N(R)N(R)$_2$、N(R)N(R)C(O)R、N(R)N(R)C(O)OR、N(R)N(R)CON(R)$_2$、N(R)SO_2R、N(R)$SO_2N(R)_2$、N(R)C(O)OR、N(R)C(O)R、N(R)C(S)R、N(R)C(O)N(R)$_2$、N(R)C(S)N(R)$_2$、N(COR)COR、N(OR)R、C(=NH)N(R)$_2$、C(O)N(OR)R和C(=NOR)R，其中R可为氢或碳基部分；例如，R可为氢，(C_1-C_{100})烃基、烷基、酰基、环烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂芳基或杂芳基烷基；或其中键合至氮原子或相邻的氮原子的两个R基团可与氮原子或原子一起形成杂环基。

[0023] 如本文所用，术语“烷基”是指具有1至40个碳原子，1至约20个碳原子，1至12个碳原子，或在一些实施方案中，1至8个碳原子的直链和支链烷基基团和环烷基基团。直链烷基基团的示例包括具有1至8个碳原子的那些，诸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基和正辛基基团。支链烷基基团的示例包括但不限于异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、异戊基和2,2-二甲基丙基基团。如本文所用，术语“烷基”包括正烷基、异烷基和

反异烷基基团以及其他支链形式的烷基。代表性取代的烷基基团可用本文所列的任何基团取代一次或多次，例如氨基、羟基、氰基、羧基、硝基、硫代、烷氧基和卤素基团。

[0024] 如本文所用，术语“烯基”是指如本文所定义的直链和支链以及环状烷基基团，不同的是两个碳原子之间存在至少一个双键。因此，烯基基团具有2至40个碳原子，或2至约20个碳原子，或2至12个碳原子，或在一些实施方案中，具有2至8个碳原子。示例包括但不限于乙烯基、-CH=CH(CH_3)、-CH=C(CH_3)$_2$、-C(CH_3)=CH_2、-C(CH_3)=CH(CH_3)、-C(CH_2CH_3)=CH_2、环己烯基、环戊烯基、环己二烯基、丁二烯基、戊二烯基和己二烯基等等。

[0025] 如本文所用，术语“酰基”是指包含羰基部分的基团，其中该基团通过羰基碳原子键合。羰基碳原子键合到氢形成了“甲酰基”基团或键合到另一个碳原子，所述碳原子可为烷基、芳基、芳烷基环烷基、环烷基烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、杂芳基烷基等的一部分。酰基基团可包含键合到羰基基团的0至约12个、0至约20个、或0至约40个附加碳原子。酰基基团可包括在本文含义内的双键或三键。丙烯酰基团为酰基基团的一个示例。酰基基团还可包含在本文的含义内的杂原子。烟酰基基团(吡啶基-3-羰基)为本文含义内的酰基基团的一个示例。其他示例包括乙酰基、苯甲酰基、苯基乙酰基、吡啶基乙酰基、肉桂酰基和丙烯酰基团等。当包含碳原子的基团(所述碳原子键合到羰基碳原子)包含卤素时，该基团被称为“卤酰基”基团。示例为三氟乙酰基基团。

[0026] 如本文所用，术语“芳基”是指在环中不包含杂原子的环状芳族烃基团。因此，芳基基团包括但不限于苯基、薁基、庚基、联苯基、茚基、芴基、菲基、三亚苯基、苊基、并四苯基、䓛基、亚联苯基、蒽基和萘基基团。在一些实施方案中，芳基基团在基团的环部分中包含约6至约14个碳。芳基基团可为未取代的或取代的，如本文所定义。代表性的取代芳基基团可以为单取代的或取代超过一次，诸如但不限于，在苯环的2-、3-、4-、5-或6-位中的任何一个或多个处被取代的苯基基团，或其2-位至8-位中的任何一个或多个被取代的萘基基团。

[0027] 如本文所用，术语“杂环基”是指包含三个或更多个环成员的芳族和非芳环化合物，其中一个或多个为杂原子，诸如但不限于N、O和S。

[0028] 除非另行指出，如本文所用，以其本身或作为另一取代基的一部分，术语“卤代，”“卤素，”或“卤化物”基团意指氟、氯、溴或碘原子。

[0029] 如本文所用，术语“烃”或“烃基”是指包含碳和氢原子的分子或官能团。术语还可指通常包含碳原子和氢原子两者的分子或官能团，但其中所有氢原子均被其他官能团取代。

[0030] 如本文所用，术语“烃基”是指衍生自直链、支链或环状烃的官能团，并且可以为烷基、烯基、炔基、芳基、环烷基、酰基或它们的任何组合。烃基基团可显示为(C_a-C_b)烃基，其中a和b为整数，并意指具有任何a至b个数的碳原子。例如，(C_1-C_4)烃基意指烃基基团可为甲基(C_1)、乙基(C_2)、丙基(C_3)或丁基(C_4)并且(C_0-C_b)烃基意指在某些实施方案中没有烃基基团。

[0031] 如本文所用，术语“固化”是指暴露于任何形式的辐射、加热，或使其经历导致硬化或粘度增加的物理或化学反应。热固性材料可通过加热或以其它方式暴露于照射由此使得材料硬化来固化。

[0032] 如本文所用，术语“溶剂”是指可溶解固体、液体或气体的液体。溶剂的非限制性示例为硅氧烷、有机化合物、水、醇、离子液体和超临界流体。

[0033] 如本文所用，术语“室温”是指约15℃至28℃的温度。

[0034] 如本文所用，术语“聚合物”是指具有至少一个重复单元的分子，并且可包括共聚物。

[0035] 树脂组分。

[0036] 在各种实施方案中，本发明提供了一种树脂组分。所述树脂组分包含可固化树脂，诸如热固性树脂。所述树脂组分还包含纳米粒子。所述纳米粒子基本上均匀地分散于所述树脂组分中。所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团。所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团。在一些实施方案中，所述树脂组分还可包含纳米粒子，所述纳米粒子不含疏水改性，具有不同的改性，或可不含除了包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的纳米粒子之外的纳米粒子。

[0037] 所述树脂组分可包含一种可固化树脂或一种以上的可固化树脂。所述一种或多种可固化树脂可占所述树脂组分的任何合适比例，使得所述树脂组分可如本文所述使用。所述一种或多种可固化树脂可以为所述树脂组分的约35重量％至约99重量％、约35重量％至约90重量％、约35重量％至约60重量％、约35重量％或更小，或者小于、等于或大于约36重量％、37重量％、38重量％、39重量％、40重量％、41重量％、42重量％、43重量％、44重量％、45重量％、46重量％、47重量％、48重量％、49重量％、50重量％、51重量％、52重量％、53重量％、54重量％、55重量％、56重量％、57重量％、58重量％、59重量％、60重量％、62重量％、64重量％、66重量％、68重量％、70重量％、72重量％、74重量％、76重量％、78重量％、80重量％、82重量％、84重量％、86重量％、88重量％、90重量％、92重量％、94重量％、96重量％、98重量％、或99重量％或更多。

[0038] 可固化树脂可以为环氧树脂、可固化的酰亚胺树脂(例如，马来酰亚胺树脂，但还包括例如商用K-3聚酰亚胺(购自杜邦公司(DuPont))和具有末端反应性基团诸如乙炔、联乙炔、苯乙炔基、降冰片、桥亚甲基四氢化邻苯酰亚胺(nadimide)，或苯并环丁烷的聚酰亚胺)、乙烯基酯树脂、丙烯酸类树脂(例如，多元醇、环氧树脂和胺的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺)、双苯并环丁烷树脂、聚氰酸酯树脂、双酚的二缩水甘油醚、或它们的组合。可固化树脂可以单体或预聚物的形式利用。

[0039] 环氧树脂为本领域所熟知，并且包括含有一个或多个环氧基团的化合物、或此类化合物的混合物。此类化合物可以是饱和或不饱和的、脂族的、脂环族的、芳族的或杂环的，或可以包括它们的组合。可使用包含多于一个环氧基团的化合物(例如聚环氧化合物)。

[0040] 聚环氧化合物可包括脂族或芳族聚环氧化合物。芳族聚环氧化合物可用于例如高温应用。芳族聚环氧化合物为包含至少一个芳环结构(例如苯环)和多于一个环氧基团的化合物，诸如多元酚的聚缩水甘油醚(例如，双酚A衍生物树脂、环氧甲酚-酚醛清漆树脂、双酚F衍生物树脂、环氧苯酚-酚醛清漆树脂)、芳族羧酸的缩水甘油酯以及芳族胺的缩水甘油基胺。芳族聚环氧化合物可以为多元酚的聚缩水甘油醚。芳族聚环氧化合物可包括芳族羧酸的缩水甘油酯，例如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、偏苯三酸三缩水甘油酯、以及苯均四酸四缩水甘油酯、以及它们的混合物；N-缩水甘油基氨基苯，例如，N,N-二缩水甘油基苯胺、双(N,N-二缩水甘油基-4-氨基苯基)甲烷、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基)苯、和N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油氧基苯胺、以及它们的混合物；以及多元酚的聚缩水甘油基衍生物，例如2,2-双-[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]丙烷，多元酚诸如四(4-羟基

苯基)乙烷、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯砜、和三-(4-羟基苯基)甲烷的聚缩水甘油醚、酚醛的聚缩水甘油醚(在酸催化剂的存在下一元酚或多元酚与醛类的反应产物)、以及它们的混合物。多元酚的聚缩水甘油醚可以是具有侧链碳环基团的双酚的二缩水甘油醚,诸如2,2-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]降莰烷、2,2-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]十氢-1,4,5,8-二甲桥萘、或9,9-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴。

[0041] 脂族聚环氧化合物可包括3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯、3,4-环氧环己烷基环氧乙烷、2-(3',4'-环氧环己基)-5,1"-螺环-3",4"-环氧环己烷-1,3-二噁烷、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、亚麻油酸二聚体的二缩水甘油酯、1,4-双(2,3-环氧丙氧基)丁烷、4-(1,2-环氧乙基)-1,2-环氧环己烷、2,2-双(3,4-环氧环己基)丙烷、脂族多元醇诸如甘油或完全氢化的4,4'-二羟基二苯基-二甲基甲烷的聚缩水甘油醚以及它们的混合物。

[0042] 马来酰亚胺树脂可包括双马来酰亚胺、聚马来酰亚胺、或聚氨基双马来酰亚胺,诸如N,N'-双马来酰亚胺。N,N'-双马来酰亚胺可以为1,2-乙二胺、1,6-己二胺、三甲基-1,6-己二胺、1,4-苯二胺、4,4'-亚甲基双苯胺、2-甲基-1,4-苯二胺、3,3'-亚甲基双苯胺、3,3'-磺酰基双苯胺、4,4'-磺酰基双苯胺、3,3'-氧基双苯胺、4,4'-氧基双苯胺、4,4'-亚甲基双环己胺、1,3-苯二甲胺、1,4-苯二甲胺、4,4'-环己烷双苯胺的N,N'-双马来酰亚胺、以及它们的混合物。

[0043] 与双马来酰亚胺一起使用的共反应物可包括各种不饱和有机化合物中的任一种,诸如具有多不饱和度的那些(例如,烯键、炔键或上述两者)。示例包括丙烯酸和酰胺以及它们的酯衍生物,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯;二氰基乙烯;四氰基乙烯;烯丙醇;2,2'-二烯丙基双酚A;2,2'-二丙烯基双酚A;邻苯二甲酸二烯丙酯;异氰尿酸三烯丙酯;氰尿酸三烯丙酯;N-乙烯基-2-吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;二甲基丙烯酸乙二醇酯;二甲基丙烯酸二甘醇酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;季戊四醇四甲基丙烯酸酯;4-烯丙基-2-甲氧基苯酚;偏苯三酸三烯丙酯、二乙烯基苯;丙烯酸二环戊二烯酯;丙烯酸二环戊二烯氧基乙酯;1,4-丁二醇二乙烯基醚;1,4-二羟基-2-丁烯;苯乙烯;α-甲基苯乙烯;氯苯乙烯;对苯基苯乙烯;对甲基苯乙烯;叔丁基苯乙烯;以及苯基乙烯基醚。可使用树脂,包括双马来酰亚胺与双(烯基酚)的组合,诸如,4,4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷和o,o'-二烯丙基双酚A。

[0044] 聚氰酸酯树脂可包括1,2-二氰酰基苯、1,3-二氰酰基苯、1,4-二氰酰基苯、2,2'-二氰酰基二苯甲烷、3,3'-二氰酰基二苯甲烷、4,4'-二氰酰基二苯甲烷和由双酚A、双酚F或双酚S制备的二氰酸酯。可使用三官能度和更高官能度氰酸酯树脂。

[0045] 所述树脂组分可包含一种类型的具有表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的纳米粒子,或可包含多于一种类型的此类纳米粒子。所述一种或多种疏水改性的纳米粒子可占所述树脂组分的任何适宜比例,诸如所述树脂组分的约1重量%至约65重量%,或约15重量%至约65重量%,或约1重量%或更少,或小于、等于或大于约2重量%、4重量%、6重量%、8重量%、10重量%、12重量%、14重量%、15重量%、16重量%、18重量%、20重量%、

22重量%、24重量%、26重量%、28重量%、30重量%、32重量%、34重量%、36重量%、38重量%、40重量%、41重量%、42重量%、43重量%、44重量%、45重量%、46重量%、47重量%、48重量%、49重量%、50重量%、51重量%、52重量%、53重量%、54重量%、55重量%、56重量%、57重量%、58重量%、59重量%、60重量%、61重量%、62重量%、63重量%、64重量%、64重量%，或约65重量%或更多。

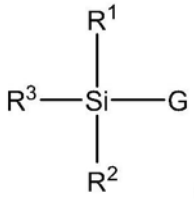
[0046] 所述纳米粒子可包括任何合适的材料，诸如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、氧化铬、氧化铁、氧化锑、氧化锡、碳酸钙、方解石、或它们的组合。所述纳米粒子可以为二氧化硅纳米粒子，并且在一些实施方案中可基本上不含除了二氧化硅之外的材料。在一些实施方案中，所述树脂组分可通过将可固化树脂与包含纳米粒子和溶剂的溶胶混合，之后蒸发溶剂来形成。

[0047] 所述纳米粒子可具有任何合适的粒度(例如，粒子的最大尺寸)，诸如约1nm至小于约1,000nm、约5nm至约500nm，约10nm至约200nm，或约1nm或更小，或小于、等于、或大于约2、3、4、5、6、8、10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、102、104、106、108、110、112、114、116、118、120、122、124、126、128、130、132、134、136、138、140、142、144、146、148、150、152、154、156、158、160、165、170、175、180、185、190、195、200、210、220、230、240、250、275、300、325、350、375、400、450、500、550、600、700、800、900nm、或小于约1000nm。所述粒度可以以任何合适的方式，诸如通过透射电子显微镜(TEM)测量。在一些实施方案中，纳米粒子具有一种平均粒度。在一些实施方案中，将纳米粒子分布在多个粒度范围内使得所述纳米粒子具有多于一种平均粒度，诸如至少两种平均粒度。例如，第一平均粒度可以为约1nm至小于约1,000nm、约5nm至约500nm、约10nm至约200nm、或约1nm或更小，或小于、等于、或大于约2、3、4、5、10、20、30、40、50、75、100、125、150、175、200、225、250、275、300、350、400、450、500、600、700、800、900nm、或小于约1000nm，并且第二平均粒度可以为约1nm至小于约1,000nm、约5nm至约500nm、约10nm至约200nm、或约1nm或更小，或小于、等于或大于约2、3、4、5、10、20、30、40、50、75、100、125、150、175、200、225、250、275、300、350、400、450、500、600、700、800、900nm、或小于约1000nm。

[0048] 所述纳米粒子可包含一种表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团或多个此类基团。所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种可以为(C_6-C_{50})芳基基团或苯基基团。(C_1-C_{50})烷基表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团可以为(C_1-C_{10})烷基基团。所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烷基基团可以为甲基、乙基或异辛基基团。

[0049] 所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团可衍生自任何合适的材料，诸如衍生自一元醇、多元醇、有机硅烷、有机钛酸盐、或它们的组合。所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团可通过-SiR^1R^2-连接基键合到纳米粒子，使得纳米粒子(NP)和疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团(G)具有结构NP-SiR^1R^2-G，其中R^1和R^2选自(C_1-C_{15})烷基基团、(C_1-C_{15})烷氧基基团、(C_6-C_{18})芳基基团、和-O-C(O)-(C_1-C_{15})烷烃基团。

[0050] 包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的改性纳米粒子可通过使未改性的纳米粒子与具有以下结构的硅烷反应来形成：

[0051] 

[0052] R^1、R^2和R^3可独立地选择以提供表面官能化或形成对纳米粒子的键。R^1、R^2和R^3可独立地选自(C_1-C_{15})烷基基团、(C_1-C_{15})烷氧基基团、(C_6-C_{18})芳基基团和-O-C(O)-(C_1-C_{15})烷烃基团，其中R^1、R^2和R^3中的至少一个为(C_1-C_{15})烷氧基基团或者-O-C(O)-(C_1-C_{15})烷烃基团。G可以为疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团。包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的纳米粒子可经由用以下物质处理纳米粒子而形成：苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、二异辛基二甲氧基硅烷、三异辛基甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、三苯基乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、二乙基二乙酰氧基硅烷、三乙基乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、三甲基乙酰氧基硅烷、异辛基三乙酰氧基硅烷、二异辛基乙酰氧基硅烷、三异辛基乙酰氧基硅烷、类似的硅烷材料、或它们的组合。

[0053] 所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团可包括一种类型的(C_1-C_{50})烃基基团，或可包括多于一种类型的(C_1-C_{50})烃基基团的共混物。例如，表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团可包括(C_6-C_{50})芳基基团和(C_1-C_{50})烷基基团的共混物，诸如苯基基团和(C_1-C_{10})烷基基团(例如，甲基、乙基或异辛基)的共混物。所述表面键合的疏水改性的(C_6-C_{50})芳基基团和表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烷基基团可具有以下摩尔比：约99:1至约1:99、约95:5至约50:50、约90:10至约70:30、或约99:1或更大，或者小于、等于或大于约95:5、90:10、88:12、86:14、84:16、82:18、80:20、78:22、76:24、74:26、72:28、70:30、65:35、60:40、55:45、50:50、45:55、40:60、35:65、30:70、25:75、20:80、15:85、10:90、5:95、或约1:99或更小。

[0054] 包含具有表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的纳米粒子的树脂组分可具有任何数量的适宜特性，所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包括(C_6-C_{50})芳基基团和(C_1-C_{50})烷基基团的共混物。例如，在相同时间段内且在相同条件下，与具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物相比，所述树脂组分和固化剂组分的固化产物在给定时间段内可吸收更少量的水分。在一些实施方案中，树脂组分和固化剂组分的固化产物可具有在环境湿度下(例如，未控制的湿度条件)于80℃空气下干燥10天之后和在85℃下暴露于85％湿度空气10天之后的两种条件之间的玻璃化转变温度的变化，所述变化小于对于具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物在同样两种条件之间所观察到的玻璃化转变温度的压低或减小。与对于具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物在相同条件下观察到的玻璃化转变温度相比，在低湿度下于80℃空气下干燥10天之后，所述树脂组分和固化剂组分的固化产物可具有更高的玻璃化转变温度。与对于具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物在相同条件下观察到的玻璃化转变温度相比，在85℃下

暴露于85%湿度空气10天之后，所述树脂组分和固化剂组分的固化产物可具有更高的玻璃化转变温度。

[0055] 在各种实施方案中，纳米粒子、可固化树脂、树脂组分、树脂体系或它们的组合可基本上不含无机水溶性盐，诸如KOH、NaOH、NH_4OH、或它们的组合。此类盐可由离子交换方法产生。在一些实施方案中，此类盐的存在可导致粘度增加。

[0056] 树脂体系。

[0057] 在各种实施方案中，本发明提供了一种树脂体系。所述树脂体系包括树脂组分和固化剂组分。所述树脂组分可以为本文所述的树脂组分的任何适宜实施方案，例如，包括可固化树脂和分散于树脂中的纳米粒子，该纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团，其中所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团。

[0058] 所述树脂体系为可固化体系；例如，当置于合适的条件下时，树脂组分和固化剂组分可一起固化以形成其固化产物。树脂体系可以是热固性树脂体系，其中树脂体系的加热可导致树脂体系固化。树脂体系可基本上均匀混合，使得树脂组分和固化剂组分基本上均匀混合。

[0059] 具有表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的纳米粒子可占所述树脂体系的任何适宜比例。例如，所述纳米粒子可以为所述树脂体系的约1重量%至约80重量%，约15重量%至约50重量%，约20重量%至约45重量%，或约1重量%或更少，或小于、等于或大于约2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、8重量%、10重量%、12重量%、14重量%、16重量%、18重量%、20重量%、22重量%、24重量%、26重量%、28重量%、30重量%、32重量%、34重量%、36重量%、38重量%、40重量%、42重量%、44重量%、46重量%、48重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、或约80重量%或更多。

[0060] 所述树脂组分可以为树脂体系的任何适宜比例。所述树脂组分可以为树脂体系的约1重量%至约99重量%，所述树脂体系的约60重量%至约90重量%，约1重量%或更少，或小于、等于或大于约2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、8重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、62重量%、64重量%、66重量%、68重量%、70重量%、72重量%、74重量%、76重量%、78重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或约99重量%或更多。

[0061] 所述固化剂组分可占所述树脂体系的任何适宜比例。所述固化剂组分可以为所述树脂体系的约1重量%至约99重量%，约3重量%至约55重量%，或约1重量%或更少，或小于、等于或大于所述树脂体系的约2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、8重量%、10重量%、15重量%、20重量%、22重量%、24重量%、26重量%、28重量%、30重量%、32重量%、34重量%、36重量%、38重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或约99重量%或更多。所述固化剂组分的含量可以为可固化树脂的化学计量量的约0.1至约2倍(例如，其中1:1比率为使得其所有非催化组分与树脂组分完全反应，从而基本上不留下过量树脂组分的固化剂组分的量)，诸如可固化树脂的化学计量量的约0.1倍或更少，或者小于、等于或大于0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、或约1.9倍或更多。

[0062] 固化剂组分可包括可与树脂组分一起固化的(例如,与其反应或催化以形成硬化的材料)的任何适宜组分。固化剂组分可包括固化剂、催化剂、交联剂、或它们的组合。在一些实施方案中,固化剂、交联剂或它们的组合可基本上形成固化剂组分的全部,然而在其他实施方案中,其他材料可存在于固化剂组分中。在一些实施方案中,固化剂组分可包括酸酐、胺固化剂、酰胺固化剂、多元羧酸、多元酚、或它们的组合。固化剂组分可包括取代或未取代的邻苯二甲酸酐、取代或未取代的邻苯二甲酸酐的氢化衍生物、双氰胺、二氨基二苯砜、或它们的组合。

[0063] 环氧树脂固化剂可包括酸酐,诸如取代或未取代的邻苯二甲酸酐、取代或未取代的邻苯二甲酸酐的氢化衍生物、或氯菌酸酐;胺固化剂,诸如乙二胺、二亚乙基三胺、氨乙基乙醇胺等、二氨基二苯砜、9,9-双(4-氨基苯基)芴、9,9-双(3-氯-4-(氨基苯基)芴;酰胺固化剂,诸如双氰胺;多元羧酸,诸如己二酸;多元酚,诸如双酚A;或它们的组合。固化剂的示例可包括公开于美国专利4,684,678(Schultz等人)中的那些,所述专利以引用方式并入本文,如同在本文中全文完整复制一样。

[0064] N,N'-双马来酰亚胺树脂可使用二胺固化剂,或通过其他机制固化,例如与芳族烯烃(诸如双-烯丙基苯基醚、4,4'-双(邻丙烯基苯氧基)二苯甲酮或o,o'-二烯丙基双酚A)共固化或者通过自聚合机制而热固化。聚氰酸酯树脂可通过施加热和/或通过使用催化剂诸如辛酸锌、辛酸锡、硬脂酸锌、硬脂酸锡、乙酰丙酮酸铜或者铁、钴、锌、铜、锰和钛与二齿配体如儿茶酚的螯合物而交联。

[0065] 树脂体系的粘度可适于经由需要低粘度树脂体系的方法,诸如经由树脂传递成型、长丝卷绕、丝束铺放、树脂渗透工艺、拉挤成型、或它们的组合来制备复合制品。所述树脂体系的粘度可以为任何合适的粘度。例如,在室温下混合之后,所述树脂体系可具有如下室温复数粘度:约0.1Pa·s至约300Pa·s、约1Pa·s至约100Pa·s、或约0.1Pa·s或更小,或者小于、等于或大于约0.5Pa·s、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、或约300Pa·s或更大。

[0066] 所述树脂体系可包含任一种或多种任选的成分,或者可不含任一种或多种任选的成分。例如,所述树脂体系可任选地包含或不含催化剂、染料、阻燃剂、颜料、抗冲改性剂、流动控制剂、反应性稀释剂、去泡剂(例如,在混合或使用时减少泡沫)、固化促进剂、催化剂、填料、溶剂、脲、或它们的组合。所述催化剂可以是热活化的催化剂,诸如路易斯酸或碱、叔胺或季胺、咪唑、络合的路易斯酸、或有机金属化合物或它们的盐。

[0067] 所述树脂体系可具有任何水含量,其使得固化部分能够在最终用途应用中充分进行。应当理解,水含量可影响T_g,性能考虑因素可包括保持足够的T_g以保持最终用途应用所必需的强度和模量。所述固化树脂体系可基本上不含水。所述固化树脂体系可具有小于或等于树脂体系的约5重量%,或约0重量%至约2重量%,或约0重量%、或约0.1重量%或更少,或小于、等于或大于约0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.8重量%、1重量%、1.2重量%、1.4重量%、1.6重量%、1.8重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、或4.5重量%的水含量。

[0068] 形成树脂体系的方法。

[0069] 在各种实施方案中,本发明提供了一种形成树脂体系的方法。所述方法可以为形

成本文所公开的诸如包含树脂组分和固化剂组分的树脂体系的实施方案的任何适宜方法，其中所述树脂组分包含可固化树脂和分散于所述树脂中的纳米粒子，该纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团，其中所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团。

[0070] 所述方法可包括将树脂组分与可固化组分混合以形成树脂体系。所述方法可包括将树脂组分和可固化组分混合，使得所述树脂组分和所述可固化组分基本上均匀混合。

[0071] 树脂体系的固化产物。

[0072] 在各种实施方案中，本发明提供一种树脂体系的固化产物。所述固化产物可以为本文所述的树脂体系的实施方案的任何适宜固化产物，诸如包含树脂组分和固化剂组分的树脂体系的固化产物，其中所述树脂组分包含可固化树脂和分散于所述树脂中的纳米粒子，该纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团，其中所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团。

[0073] 所述树脂体系的固化产物可具有与本文所述树脂体系的组合物一致的任何适宜特性。例如，在暴露于85℃空气与85％湿度11天之后，吸收的总水分可以为约0重量％至约3重量％、或约1.5重量％至约2.5重量％、或约0重量％、或约0.1重量％或更少，或少于、等于或大于约0.2重量％、0.3重量％、0.4重量％、0.5重量％、0.6重量％、0.8重量％、1重量％、1.2重量％、1.4重量％、1.5重量％、1.6重量％、1.7重量％、1.8重量％、1.9重量％、2.0重量％、2.1重量％、2.2重量％、2.3重量％、2.4重量％、2.5重量％、2.6重量％、2.8重量％、或约3重量％或更多。

[0074] 与其他树脂体系相比，所述树脂体系的固化产物的玻璃化转变温度在热和湿条件下可具有更好的保留。例如，固化产物在环境湿度(例如，未控制的湿度)下于80℃空气下10天之后和在85℃下暴露于85％湿度空气10天之后的条件之间的玻璃化转变温度的变化可以为约10℃至约60℃、或约25℃至约40℃、或约10℃或更小，或者小于、等于或大于约15℃、20℃、25℃、26℃、28℃、30℃、32℃、34℃、36℃、38℃、40℃、45℃、50℃、55℃、或约60℃或更大。

[0075] 所述树脂体系的固化产物可具有任何合适的水含量。所述树脂体系的固化产物可基本上不含水。所述树脂体系的固化产物可具有小于或等于固化产物的约5重量％，或约0重量％至约2重量％，或约0重量％、或约0.1重量％或更少，或小于、等于或大于约0.2重量％、0.3重量％、0.4重量％、0.5重量％、0.6重量％、0.8重量％、1重量％、1.2重量％、1.4重量％、1.6重量％、1.8重量％、2重量％、2.5重量％、3重量％、3.5重量％、4重量％、或4.5重量％的水含量。

[0076] 形成固化产物的方法。

[0077] 在各种实施方案中，本发明提供了形成固化产物的方法。所述方法可以为形成本文所形成的固化产物的实施方案，例如包含树脂组分和固化剂组分的树脂体系的固化产物的任何适宜方法，其中所述树脂组分包含可固化树脂和分散于所述树脂中的纳米粒子，所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团，其中所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团。

[0078] 所述方法可包括将至少树脂组分和固化剂组分混合以形成反应混合物。所述树脂体系可以为热固性树脂体系，并且将包含树脂体系的反应混合物固化可包括将树脂混合物

加热。所述树脂体系可具有低粘度，使得其可在固化产物形成期间经由各种技术能够容易地加工。所述树脂体系可具有足够高的粘度，并且具有适当的流变学特征，其具有使得其能够容易地加工成预浸料坯(或预浸有树脂体系的织物)的温度。固化可包括施加热、电子束辐射、微波辐射、紫外线或视觉辐射、或它们的组合。

[0079] 形成固化产物的方法可包括树脂传递成型工艺。纤维可首先被成形为预成型件，然后所述预成型件可在金属模具中压缩成最终部件形状。所述树脂体系随后可被泵送至模具中并且热固化。

[0080] 形成固化产物的方法可包括长丝卷绕方法，所述长丝卷绕方法通常用于制备圆柱体或者具有圆形或椭圆形横截面形状的其他复合材料。在该方法中，通过使其穿过树脂体系浴并且然后将浸渍丝束卷绕到芯轴上，使纤维丝束或丝束阵列浸渍有所述树脂体系。所得复合材料可随后被热固化。

[0081] 形成固化产物的方法可包括挤拉成型方法。所述挤拉成型是用于制备恒定横截面部件的连续方法。所述方法可包括在树脂体系浴中润湿大阵列的连续纤维，然后将所得的湿阵列拉过加热模具，其中挤出截留的空气并使树脂体系固化。

[0082] 形成产物的方法可包括形成预浸料坯(或预浸渍有树脂体系的织物)，其随后成形并固化。

[0083] 制品。

[0084] 在各种实施方案中，本发明提供包括固化产物的制品。所述制品可以为包括本文所述的固化产物的实施方案的任何适宜制品，例如包含树脂组分和固化剂组分的树脂体系的固化产物，其中所述树脂组分包含可固化树脂和分散于所述树脂中的纳米粒子，所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团，其中所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为(C_1-C_{50})烷基基团。

[0085] 所述制品可包括复合材料，其包括浸渍有固化产物的纤维。所述制品可包括基底，所述基底包括包含固化产物的涂层。

[0086] 包括纤维的制品可包括任何适宜类型的纤维，诸如有机纤维或无机纤维，例如碳或石墨纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、硼纤维、碳化硅纤维、聚酰亚胺纤维、聚酰胺纤维、聚乙烯纤维等等、以及它们的组合。可使用碳、玻璃或聚酰胺的纤维，并且可具有包括低成本、良好的物理特性和轻松加工的优点。此类纤维可以呈单个连续纤维、织造织物、针织物、纱、粗纱、编织构造或非织造垫的单向阵列的形式。一般来讲，复合制品可包含例如约30体积％至约80体积％的纤维，或约45体积％至约70体积％的纤维，这取决于结构应用要求。

[0087] 实施例

[0088] 通过参考以举例说明的方式提供的以下实施例，可更好地理解本发明的各种实施方案。本发明不限于本文给出的实施例。

[0089] 除非另有说明，否则所有试剂均得自或购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company,St.Louis,Missouri)，或可通过已知的方法合成。除非另有报告，否则所有比率均按重量百分比计。

[0090] 表1描述了实施例中所使用的缩写。表2描述了实施例中所使用的材料。

[0091] 表1:实施例中使用的缩写：

[0092]

缩写	含义

℃	摄氏度
℉	华氏温度
cm	厘米
DMA	动态力学分析
HP	马力
KPa	千帕斯卡
kW	千瓦
L	升
mL/min	毫升每分钟
mm	毫米
μm	微米
nm	纳米
pbw	重量份
psi	磅每平方英寸
rpm	每分钟转数
T_g	玻璃化转变温度
TGA	热重分析
重量%	重量百分比

[0093] 表2:实施例中使用的材料

[0094]

缩写	材料
1M2P	1-甲氧基-2-丙醇，购自西格玛奥德里奇公司（Sigma-Aldrich Company）

[0095]

缩写	材料
BA	乙酸丁酯，购自西格玛奥德里奇公司（Sigma-Aldrich Company50）
BYK	去泡剂，以商品名“BYK-1790”购自康涅狄格州沃灵福德的毕克美国公司（Byk USA, Inc.，Wallingford，Connecticut）
DC-1400B	微粉化双氰胺固化剂，其以商品名“DICYANEX 1400B”购自宾夕法尼亚州艾伦镇空气化工产品有限公司（Air Products and Chemicals，Allentown，Pennsylvania）
DMeDMS	二甲基二甲氧基硅烷，其购自宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖莱斯特公司（Gelest, Inc.，Morrisville，Pennsylvania）
EPON826	双酚A环氧树脂，以商品名“EPON 826”购自德克萨斯州休斯顿瀚森特种化学品公司（Hexion Specialty Chemicals，Houston，Texas）
EPON 862	具有介于165-173克/当量之间的近似环氧当量的双酚F低粘度环氧树脂的二缩水甘油醚，以商品名“EPON-862”购自瀚森特种化学品公司（Hexion Specialty Chemicals）
EtTAS	乙基三乙酰氧基硅烷，购自盖勒斯特公司（Gelest, Inc.）。
H107	环己烷二甲醇二缩水甘油醚，以商品名“HELOXY 107”购自瀚森特种化学品公司（Hexion Specialty Chemicals）
IOTMS	以异辛基三甲氧基硅烷作为主要组分的异构辛基三甲氧基硅烷的混合物，其以商品名“SILRES BS 1316”购自德国慕尼黑的瓦克化学集团（Wacker Chemie AG，Munich，Germany）
IR-120	酸性阳离子交换树脂，其以商品名“AMBERLITE IR-120”购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司（Dow Chemical Company，Midland，Michigan）。
MeTAS	甲基三乙酰氧基硅烷，购自盖勒斯特公司（Gelest, Inc.）。
NP1A	二氧化硅纳米粒子溶胶，标称75nm直径，其以商品名“NALCO 2329K”购自伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化学公司（Nalco Chemical Company，Naperville，Illinois）
NP1B	二氧化硅纳米粒子溶胶，标称74nm直径，其以商品名“NALCO 2329K”购自纳尔科化学公司（Nalco Chemical Company）
NP1C	二氧化硅纳米粒子溶胶，标称76nm直径，其以商品名“NALCO 2329K”购自纳尔科化学公司（Nalco Chemical Company）
NP1D	二氧化硅纳米粒子溶胶，标称72nm直径，其以商品名“NALCO 2329K”购自纳尔科化学公司（Nalco Chemical Company）
NP1E	二氧化硅纳米粒子溶胶，标称77nm直径，其以商品名“NALCO 2329K”购自纳尔科化学公司（Nalco Chemical Company）
NP2A、NP2B、NP2C	二氧化硅纳米粒子溶胶，标称20-30nm直径的各种批次，其以商品名“NALCO 2327”购自纳尔科化学公司（Nalco Chemical Company）
PTMS	苯基三甲氧基硅烷，购自盖勒斯特公司（Gelest, Inc.）。
TX-15502	46重量%固体，140nm，钠稳定化含水二氧化硅溶胶，其以商品名“TX-15502”购自纳尔科化学公司（Nalco Chemical Company）
U-24	芳族取代脲，其以商品名“OMICURE U-24”购自新泽西州莫里斯敦的CVC热固性特种品公司（CVC Thermoset Specialties, Moorestown,

[0096]

缩写	材料
	New Jersey）。
L36V	甲基四氢邻苯二甲酸酐/甲基六氢邻苯二甲酸酐固化剂，其以商品名“Lindride 36V”购自南卡罗来纳省哥伦比亚的林道化学公司（Lindau Chemicals, Inc.，Columbia，South Carolina）
L36Y	甲基四氢邻苯二甲酸酐/甲基六氢邻苯二甲酸酐固化剂，其以商品名“Lindride 36Y”购自林道化学公司（Lindau Chemicals, Inc.）

[0097] 实施例1.

[0098] 在21℃下用去离子水冲洗IR-120的母料，直至洗脱水是澄清的。然后将所得的经清洁离子交换树脂保持在约90重量％含水悬浮液中。

[0099] 在21℃下，将400克TX-15502添加到配备有搅拌器、冷凝器、热表和温度计的3颈烧瓶中。连续搅拌二氧化硅溶胶，同时在4分钟内逐渐添加20.3克的IR-120悬浮液，以便将二氧化硅溶胶去离子化并将pH降低至约2.5。一旦pH为2.5，就将溶液搅拌45分钟，然后将IR-120从二氧化硅溶胶中滤出。然后将酸性溶胶转移到3颈烧瓶中，并且在搅拌的同时，快速添加1.46克的30重量％氢氧化铵溶液，以使pH最高达9.50。添加氢氧化铵后，快速持续搅拌最少5分钟，以确保溶胶不发生胶凝。将400克1-甲氧基-2-丙醇与2.7克PTMS和0.36克IOTMS混合，其对应于90:10苯基三甲氧基硅烷:异构辛基三甲氧基硅烷的摩尔比，然后在10分钟内将混合物缓慢加入搅拌的溶胶中。在连续搅拌下，将烧瓶的内容物加热至90-95℃之间，在该温度下保持20小时，然后冷却至21℃。所得的硅烷改性的二氧化硅溶胶随后被测定为23.8重量％二氧化硅。

[0100] 将220.0克该改性的溶胶转移至配备有搅拌器和抽真空的烧瓶中。添加57.5克Epon 862，并且将混合物加热至85-90℃，在真空下连续搅拌，直至移除大约90％的挥发物。然后将温度增加至150℃并保持45分钟，并且最后冷却至21℃。在所得纳米二氧化硅填充的环氧树脂中的所得的二氧化硅浓度随后被测定为46.7重量％。

[0101] 将10克该纳米二氧化硅填充的环氧树脂转移到型号Flack-Tec 150高速搅拌器中。向其中添加0.19克DC-1400B和0.19克U-24，并且以2,500rpm将混合物均匀分散2分钟。然后将该混合物置于真空炉中，在50℃下脱气30分钟，以2,500rpm再次分散2分钟，然后将其转移到预加热至75℃的模具中。然后将材料在80℃下固化1小时，之后在150℃下固化2小时，冷却至21℃，此后从模具中移除固化材料。

[0102] 实施例2.

[0103] 重复大致描述于实施例1中的程序，其中将2.7克PTMS减少至2.4克，并且将0.36克IOTMS增加至0.71克，这对应于80:20苯基三甲氧基硅烷:异构辛基三甲氧基硅烷的摩尔比。

[0104] 实施例3.

[0105] 重复大致描述于实施例1中的程序，其中将2.7克PTMS减少至2.1克，并且将0.36克IOTMS增加至1.1克，这对应于70:30苯基三甲氧基硅烷:异构辛基三甲氧基硅烷的摩尔比。

[0106] 比较例A-C和实施例4-11

[0107] 官能化纳米粒子溶胶制备(FNP)。

[0108] 在70℉(21.1℃)下将1.120重量份的NP1A加入开口不锈钢混合容器中。然后使用气动驱动的叶轮将1.0重量份1M2P中的大部分缓慢混合到NP1A中。单独地，将0.0150重量份PTMS与1.0重量份1M2P的剩余部分混合，此后将其缓慢加入容器中，并且在70℉(21.1℃)下

继续混合另外30分钟。然后将该混合物进料到27-升不锈钢连续流动水热反应器中，其已知的设计描述于Adschiri等人，美国陶瓷学会杂志，第75卷第4期，第1019-1022页，1992年(J.Am.Ceram.Soc)，75(4)，1019-1022(1992))，美国专利5,453,262(Dawson等人)和PCT公布的专利申请WO 2009/120848(Tiefenbruck等人)中。反应器温度为150℃，背压设定为330psi(2.3MPa)，并且停留时间为35分钟。所得的官能化纳米粒子溶胶被命名为“FNP1A”。

[0109] 重复对于制备FNPA1大致描述的程序，其根据如表3中所列的反应器条件(反应器尺寸、停留时间和温度)、纳米粒子溶胶(类型和重量份)和硅烷(类型、摩尔比和重量份)，但是在一些情况下(如表3中所示的)使用较小的0.5升水热反应器。对应的重量份参照1M2P，其为1.00。

[0110] 表3：

[0111]

FNP溶胶命名	纳米粒子溶胶		硅烷				反应器		
	类型	重量份	第1组分		第2组分	第1组分:第2组分摩尔比	尺寸(L)	温度(℃)	时间(分钟)
			类型	重量份	类型				
FNP1A	NPIA	1.12	PTMS	0.0150	无	100/0	27	150	35
FNP1B	NP1B	1.14	PTMS	0.0172	无	100/0	0.5	150	35
FNP1C	NP1C	1.13	PTMS	0.0149	无	100/0	27	150	35
FNP1D-1	NP1D	1.12	PTMS	0.0157	MeTAS	70/30	27	150	35
FNP1D-2	NP1D	1.13	PTMS	0.0160	DMeDMS	76/24	0.5	150	35
FNP1D-3	NP1D	1.13	PTMS	0.0112	MeTAS	70/30	0.5	150	35
FNP1D-4	NP1D	1.13	PTMS	0.0123	MeTAS	70/30	0.5	150	35
FNP1D-5	NP1D	1.13	PTMS	0.0135	MeTAS	70/30	0.5	150	35
FNP1D-6	NP1D	1.13	PTMS	0.0147	MeTAS	70/30	0.5	150	35
FNP1D-7	NP1D	1.13	PTMS	0.0160	MeTAS	76/24	0.5	150	35
FNP1E	NP1E	1.06	PTMS	0.0110	EtTAS	70/30	27	160	20
FNP2A	NP2A	0.73	PTMS	0.0245	无	100/0	27	155	35
FNP2B	NP2B	0.73	PTMS	0.0248	无	100/0	27	150	35
FNP2C	NP2C	0.73	PTMS	0.0246	MeTAS	70/30	0.5	150	35

[0112]

[0113] 相分离程序

[0114] 刮膜蒸发器(WFE)进料组合物。

[0115] 如下处理比较例A的进料混合物。将4.770重量份FNP1A、0.653重量份FNP2A和1.000重量份EPON826环氧树脂转移到380L反应釜中。将该反应釜保持在25℃，并将组分搅拌40分钟，此后停止搅拌，并且使进料混合物沉降1小时。在大多数情况下，相分离发生使得顶部存在澄清的溶剂层，并且在反应釜底部中存在不透明的乳液层。通过滗析除去澄清的溶剂层，并称重。滗出材料的重量计算为所添加组分的原始重量的百分比，并且报告于表4中。在滗析后，将量为0.231重量份的H107、0.254重量份的BA添加到进料混合物中，并且重新开始搅拌并持续至少30分钟。使用1平方米BUSS FILMTRUDER逆流聚合物处理器将来自相分离的乳液层计量到WFE中。将WFE转子设置为340rpm的速度与25HP(18.6KW)驱动，并且蒸汽区1和2处于108℃的温度下，区3温度为144℃，区4温度为134℃，并且真空度介于3.6-

3.9KPa之间。在约15分钟后，将WFE流出物作为无溶剂的、含液体纳米粒子的树脂体系分离。如表4中所示，CE-1的含纳米粒子树脂体系被命名为树脂1。比较例和实施例的剩余部分以及与树脂编号的相关性可见于表6中。

[0116] 根据表4中所列的条件，如上文大致描述的，制备比较例A和C以及实施例4和5。EPON826的重量份为1.00。

[0117] 表4：

[0118]

树脂	WFE		HTR1 流出物		HTR2 流出物		滗出的重量%	BA (pbw)	H107 (pbw)	BYK (pbw)
	进料速率 (Kg/Hr)	温度 (℃)	FNP	pbw	FNP	pbw				
1	28	88	FNP1A	4.770	FNP2A	0.653	45	0.254	0.231	0
3	37	97	FNP1C	4.898	FNP2B	0.662	44	0.251	0.229	0.0059
4	35	81	FNP1D-1	4.400	FNP2C	0.606	0	0.240	0.217	0
5	37	98	FNP1E	5.263	无	0	37	0.393	0.225	0.0057

[0119] 卷膜蒸发器(RFE)进料组合物。

[0120] 如下处理比较例B的进料混合物。将5.9344重量份的FNP1B和1.000重量份的EPON826环氧树脂共混直至在塑料容器中在70℉(21.1℃)下是均匀的。搅拌后，使混合物沉降大约1小时，得到澄清的富溶剂上层和底层中的不透明乳液。滗出并称重澄清的富溶剂层，并测定溶剂层的重量百分比，如报告于表5中。将0.102重量份的EPON826、0.250重量份的H107和0.307重量份的BA加入进料混合物中，并且继续搅拌直至均匀，大约15分钟。尤其是在仅HTR流出物和EPON826组合之后，其中进料混合物最初不相分离的情况下，其有时在EPON 826、H107和BA与进料混合物的剩余部分一起加入和搅拌之后相分离。在那些情况下，使进料混合物沉降，从而获得澄清的富溶剂上层，将所述上层滗析并称重。与所有先前添加组分的初始添加重量相比，计算澄清溶剂层的百分比。为补偿保留在溶剂层滗析物中的组分，相应地添加EPON826环氧树脂的后续添加、和H107和BA的二次添加，并且再次搅拌进料混合物直至均匀。然后将均匀的乳液进料到不锈钢卷膜蒸发器中，型号为“KDL-6”，0.06m^2，购自伊利诺伊州罗克韦尔的化学技术公司(ChemTech,Inc.,Rockwell,Illinois)。RFE条件包括7ml/min的进料速率、315rpm的转子速度、介于3.6-3.7KPa之间的真空和148℃的夹套温度。在通过保持在0℃下的乙二醇水冷却器冷却的捕集器中收集馏出液/冷凝物。将非挥发性RFE流出物产物收集在单独的容器中，并命名为树脂2。

[0121] 如上文大致描述的，制备实施例6-11(树脂6至11)，并且根据表5中所列的组成制备进料混合物。关于比较例B和实施例6，在HTR流出物(表5中的量)最初与1.00重量份的EPON826搅拌，然后使其沉降大约1小时之后，发生相分离。滗析之后，添加所列量(表5)的EPON826、H107和BA。关于实施例7至11，当HTR流出物和1.00份的EPON826环氧树脂是唯一一起搅拌的组分时，不存在初始相分离。在前1小时之后完成如表5中所示的H107和BA的添加，并再次搅拌进料混合物直至均匀。在静置1小时后，在实施例7-11的进料混合物中发生相分离。进行滗析过程，并进行进料组分(EPON826、H107和BA)的二次添加(如表5中所示)。在二次添加过程之后，搅拌混合物以形成均匀的进料混合物。

[0122] 表5：

树脂	HTR流出物		滗出的重量%	首次添加，BA(pbw)	首次添加，H107(pbw)	二次添加，EPON 826 (pbw)	二次添加，BA (pbw)	二次添加，H107 (pbw)
	FNP	pbw						
2	FNP1B	5.9344	47	0.307	0.250	0.102	-	-
6	FNP1D2	5.8978	52	0.303	0.250	0.107	-	-
7	FNP1D3	5.7595	45	0.300	0.250	0.164	0.0535	0.0492
8	FNP1D4	6.0940	45	0.307	0.250	0.174	0.0553	0.0520
9	FNP1D5	5.9459	38	0.301	0.250	0.144	0.0635	0.0433
10	FNP1D6	5.8754	40	0.300	0.250	0.150	0.0546	0.0451
11	FNP1D7	5.8187	48	0.300	0.250	0.175	0.0662	0.0528

[0123]

[0124] 固化样品制备。

[0125] 比较例A.

[0126] 将1.00重量份的树脂1加入适当的杯中，并且在70℉(21.1℃)下与0.48重量份的L36Y固化剂混合。将杯封闭并置于型号“DAC 600FVZ”高速混合机中，其购自南卡罗来纳州兰德鲁姆的FlackTek公司(FlackTek,Inc.,Landrum,South Carolina)，并且以800rpm搅拌30秒、1500rpm搅拌30秒，并且最后以2000rpm搅拌30秒。将混合的树脂体系倒入模具中并在63℃下固化3小时，然后在91℃下固化2小时，并且最终在85℃下固化6小时。使所得的固化样品在大约8小时内缓慢冷却回70℉(21.1℃)，然后从模具中移除并切割成所需的尺寸以用于测试。

[0127] 根据表6中所列的组成，如上文大致描述的，制备比较例B和C以及实施例1至8。

[0128] 表6：

样品	树脂		固化剂		BYK (pbw)	纳米粒子尺寸分布
	编号	pbw	类型	pbw		
比较例 A	1	1.00	L36V	0.48	0	双峰
比较例 B	2	1.00	L36Y	0.55	0	单峰
比较例 C	3	1.00	L36Y	0.44	0	双峰
实施例 4	4	1.00	L36Y	0.48	0.00262	双峰
实施例 5	5	1.00	L36Y	0.47	0	单峰
实施例 6	6	1.00	L36Y	0.49	0	单峰
实施例 7	7	1.00	L36Y	0.50	0	单峰
实施例 8	8	1.00	L36Y	0.49	0	单峰
实施例 9	9	1.00	L36Y	0.55	0	单峰
实施例 10	10	1.00	L36Y	0.49	0	单峰
实施例 11	11	1.00	L36Y	0.50	0	单峰

[0129]

[0130] 比较例C和实施例4和5包含如表6和4中所述的BYK。

[0131] 测试方法

[0132] 对固化样品进行如下测试。实施例1-3的结果列于表7中；比较例A-C和实施例4-11的结果概述于表8中。

[0133] 水吸收—测试程序1。

[0134] 将得自实施例1-3的固化材料切割成20mm乘以20mm乘以2mm的部分。将两个部分在

密封瓶中在干燥剂上方于65℃下干燥48小时。称量各部分，然后置于干燥器中的水层上方。将干燥器密封并转移到设置为80℃的烘箱中。将部分每周取出、吸干并重新称重，然后将其返回到干燥器中。继续该过程，直至没有记录其他重量增益，由此测定总水吸收。

[0135] 水吸收—测试程序2。

[0136] 将得自实施例4-11和比较例A-C的2.3mm厚固化材料切割成两种标称尺寸3.5cm乘以1.0cm和1.9cm乘以1.9cm中的一种。样品表面用细砂纸打磨以除去任何潜在的表面效应并暴露新鲜的样品表面，用于随后的水分吸收实验。样品用水清洁，在80℃的烘箱中干燥10天并称重。然后将样品转移到湿度室中，并且在85℃和85％相对湿度下保持100天，在此期间定期称重样品以记录水分增益。100天后，将样品从室中取出、轻轻擦干，并且一旦其达到21℃，就再次称重。因此由测量的初始重量和最终重量计算水吸收重量百分比。本文报告的结果表示每次测试的四个样品的平均值。

[0137] 二氧化硅含量。

[0138] 树脂组分和固化树脂样品的二氧化硅含量使用型号TGA 500热重分析仪来测定，所述分析仪购自特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments，New Castle，Delaware)。将样品在空气中以20℃/min从30℃加热至850℃。不可燃残余物被认为是树脂的原始纳米二氧化硅含量。

[0139] T_g—测试程序1。

[0140] 使用型号RDA-700流变动态分析仪来测定实施例1-3的玻璃化转变温度(T_g)，所述分析仪购自新泽西州皮斯卡塔韦的流变学公司(Rheometrics，Inc.，Piscataway，New Jersey)，使用三点弯曲测试模式。将测试样本机加工成5.08cm×1.27cm×0.16cm。以5℃每分钟的加热速率，以5℃的间隔从35℃至高于树脂的玻璃化转变温度收集数据，在每次测量之前进行一分钟热浸。初始应变为0.45％，并且机器处于应变调节模式。

[0141] T_g—测试程序2。

[0142] 实施例4-11和比较例A-C的T_g使用型号DMA Q800的动态力学分析仪进行测定，所述分析仪购自特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments，New Castle，Delaware)，其使用双悬臂梁测试夹具在应变幅度为15μm的应变控制模式下运行。将样本机加工成3.5cm乘以1.0cm的标称尺寸。测量两个样品中每一个的干T_g和湿T_g，其对应于来自上述水吸收测试程序2的初始和最终水吸收样品。将样品在30℃下平衡，等温保持1分钟，然后以5℃/min升温至160℃。报告的“ΔT_g”是平均干T_g值减去平均湿T_g值。

[0143] 表7：

[0144]

样品	PTMS:IOTMS	二氧化硅含	平衡时的水	水吸收减少	T_g	
	（摩尔比）	量（重量%）	吸收（重量%）	（%）	（℃）	
					干燥	潮湿

[0145]

实施例1	90:10	45.1	2.92	26.08	124.5	82.0
实施例2	80:20	45.1	2.81	28.86	123.0	87.5
实施例3	70:30	45.1	2.79	29.37	124.6	83.7

[0146] 表8：

[0147]

样品	二氧化硅含量（重量%）	平衡时的水吸收		平均 T_g（℃）		
		重量%	减少%	干燥	潮湿	ΔT_g
比较例 A	33.0	2.20	-	-	-	-
比较例 B	30.2	2.42	对照	125	74	51
比较例 C	34.4	2.22	对照	127	89	39
实施例 4	31.3	2.13	4	130	99	31
实施例 5	32.7	1.86	16	127	98	29
实施例 6	33.0	2.23	8	127	93	34
实施例 7	32.5	2.27	6	128	91	37
实施例 8	33.1	2.22	8	127	89	38
实施例 9	30.6	2.34	3	124	78	47
实施例 10	33.3	2.21	9	128	92	35
实施例 11	33.1	2.26	7	128	91	37

[0148] 将比较例B和比较例A的样品在平衡时的水吸收进行比较，所述水吸收从2.42重量%下降至2.20重量%。这对应于比较例A中的较低水吸收，其具有树脂组分中官能化纳米粒子的双峰尺寸分布，然而比较例B样品具有树脂组分中官能化纳米粒子的单峰尺寸分布。

[0149] 将来自比较例C(该比较的对照)的样品与实施例4和5的样品在平衡时的水吸收进行比较，显然平衡时的水吸收在4%和16%之间减少。比较例C、以及实施例4和5均包含去泡剂，并且用L36V固化剂固化。进一步检查三个样品的 ΔT_g，可注意到，当与比较例C(39℃)进行比较时，实施例4和5示出干 T_g 和湿 T_g 值之间的较少的减小(仅29-31℃)。

[0150] 将来自比较例B(该比较的对照)的样品与实施例6至11的样品在平衡时的水吸收进行比较，显然平衡时的水吸收在3%和9%之间减少。比较例B、以及实施例6至11不包含去泡剂，并且用L36Y固化剂固化。进一步检查比较例B以及实施例6至11的 ΔT_g，可注意到，当与比较例C(51℃)进行比较时，来自实施例6至11的样品示出干 T_g 和湿 T_g 值之间的较少的减小(ΔT_g 的范围是从34℃至47℃)。一般来讲，表现出较少水吸收的样品在暴露于热湿条件之后还表现出最佳的 T_g 保持(最小 ΔT_g)。

[0151] 尽管将已采用的术语和表达用作描述而非限制术语，并且不旨在使用此类术语和表达排除所示和所描述的特征或其部分的任何等同物，但是已经认识到，在本发明实施方案的范围内的各种修改是可以的。因此，应当理解，尽管本发明已通过具体实施方案和任选的特征而具体公开，但是本领域普通技术人员可推出本文所公开的概念的修改和变型，并且此类修改和变型被认为在本发明的实施方案的范围内。

[0152] 附加实施方案

[0153] 本发明提供了以下示例性实施方案，其编号不应当被解释为指定重要程度：

[0154] 实施方案1提供一种树脂组分，所述树脂组分包含：

[0155] 可固化树脂；以及

[0156] 分散于所述树脂中的纳米粒子，所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的 (C_1-C_{50}) 烃基基团，其中所述 (C_1-C_{50}) 烃基基团中的至少一种为 (C_1-C_{50}) 烷基基团。

[0157] 实施方案2提供了根据实施方案1所述的树脂组分，其中所述可固化树脂为所述树脂组分的约35重量%至约99重量%。

[0158] 实施方案3提供了根据实施方案1-2中任一项所述的树脂组分，其中所述可固化树

脂为所述树脂组分的约35重量％至约90重量％。

[0159] 实施方案4提供了根据实施方案1-3中任一项所述的树脂组分，其中所述可固化树脂为环氧树脂、可固化酰亚胺树脂、乙烯基酯树脂、丙烯酸类树脂、二苯并环丁烷树脂、聚氰酸酯树脂、马来酰亚胺树脂、双酚的二缩水甘油醚、或它们的组合。

[0160] 实施方案5提供了根据实施方案1-4中任一项所述的树脂组分，其中所述可固化树脂为环氧树脂。

[0161] 实施方案6提供了根据实施方案1-5中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子为所述树脂组分的约1重量％至约65重量％。

[0162] 实施方案7提供了根据实施方案1-6中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子为所述树脂组分的约15重量％至约65重量％。

[0163] 实施方案8提供了根据实施方案1-7中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子包括二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、氧化铬、氧化铁、氧化锑、氧化锡、碳酸钙、方解石、或它们的组合。

[0164] 实施方案9提供了根据实施方案1-8中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子为二氧化硅纳米粒子。

[0165] 实施方案10提供了根据实施方案1-9中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子具有约1nm至小于约1,000nm的粒度。

[0166] 实施方案11提供了根据实施方案1-10中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子具有约5nm至约500nm的粒度。

[0167] 实施方案12提供了根据实施方案1-11中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子具有约10nm至约200nm的粒度。

[0168] 实施方案13提供了根据实施方案1-12中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子具有至少两种平均粒度。

[0169] 实施方案14提供了根据实施方案1-13中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团为(C_6-C_{50})芳基基团。

[0170] 实施方案15提供了根据实施方案1-14中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一种为苯基基团。

[0171] 实施方案16提供了根据实施方案1-15中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烷基基团为(C_1-C_{10})烷基基团。

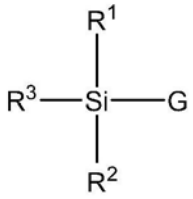
[0172] 实施方案17提供了根据实施方案1-16中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烷基基团为甲基、乙基或异辛基基团。

[0173] 实施方案18提供了根据实施方案1-17中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团衍生自一元醇、多元醇、有机硅烷、有机钛酸盐、或它们的组合。

[0174] 实施方案19提供了根据实施方案1-18中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团经由$-SiR^1R^2-$连接基键合到纳米粒子，其中R^1和R^2独立地选自对所述纳米粒子的键、(C_1-C_{15})烷基基团、(C_1-C_{15})烷氧基基团、(C_6-C_{18})芳基基团和$-O-C(O)-(C_1-C_{15})$烷烃基团。

[0175] 实施方案20提供了根据实施方案1-19中任一项所述的树脂组分，其中包含表面键

合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的纳米粒子通过使未改性的纳米粒子与具有以下结构的硅烷反应来形成：

[0176] 

[0177] 其中

[0178] R^1、R^2和R^3独立地选自(C_1-C_{15})烷基基团、(C_1-C_{15})烷氧基基团、(C_6-C_{18})芳基基团和-O-C(O)-(C_1-C_{15})烷烃基团，其中R^1、R^2和R^3中的至少一个为(C_1-C_{15})烷氧基基团或-O-C(O)-(C_1-C_{15})烷烃基团，并且

[0179] G为疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团。

[0180] 实施方案21提供了根据实施方案1-20中任一项所述的树脂组分，其中包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团的纳米粒子经由用以下物质处理纳米粒子而形成：苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、二异辛基二甲氧基硅烷、三异辛基甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、三苯基乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、二乙基二乙酰氧基硅烷、三乙基乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、三甲基乙酰氧基硅烷、异辛基三乙酰氧基硅烷、二异辛基乙酰氧基硅烷、三异辛基乙酰氧基硅烷、或它们的组合。

[0181] 实施方案22提供了根据实施方案1-21中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包含多于一种种类的(C_1-C_{50})烃基基团的共混物。

[0182] 实施方案23提供了根据实施方案1-22中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包含多于一种种类的(C_1-C_{50})烷基基团的共混物。

[0183] 实施方案24提供了根据实施方案1-23中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包含(C_6-C_{50})芳基基团和(C_1-C_{50})烷基基团的共混物。

[0184] 实施方案25提供了根据实施方案24所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_6-C_{50})芳基基团和所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烷基基团具有约99:1至约1:99的摩尔比。

[0185] 实施方案26提供了根据实施方案24-25中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_6-C_{50})芳基基团和所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烷基基团具有约95:5至约50:50的摩尔比。

[0186] 实施方案27提供了根据实施方案24-26中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_6-C_{50})芳基基团和所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烷基基团具有约90:10至约70:30的摩尔比。

[0187] 实施方案28提供了根据实施方案24-27中任一项所述的树脂组分，其中在相同时间段内且在相同条件下，与具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团的摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物相比，所述树脂组分和固化剂组分的固化产物在给定时间段内吸收更少量的水分。

[0188] 实施方案29提供了根据实施方案24-28中任一项所述的树脂组分，其中所述树脂组分和固化剂组分的固化产物具有在低湿度下于80℃空气下干燥10天之后和在85℃下暴露于85％湿度空气10天之后的两种条件之间的玻璃化转变温度的变化，所述变化小于对于具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团的摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物在同样两种条件下所观察到的玻璃化转变温度的变化。

[0189] 实施方案30提供了根据实施方案24-29中任一项所述的树脂组分，其中与对于具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团的摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物在相同条件下观察到的玻璃化转变温度相比，在低湿度下于80℃空气下干燥10天之后，所述树脂组分和固化剂组分的固化产物具有更高的玻璃化转变温度。

[0190] 实施方案31提供了根据实施方案24-30中任一项所述的树脂组分，其中与对于具有较低的(C_1-C_{50})烷基基团对(C_6-C_{50})芳基基团的摩尔比的相应树脂组分和固化剂组分的固化产物在相同条件下观察到的玻璃化转变温度相比，在85℃下暴露于85％湿度空气10天之后，所述树脂组分和固化剂组分的固化产物具有更高的玻璃化转变温度。

[0191] 实施方案32提供了根据实施方案1-31中任一项所述的树脂组分，其中所述表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团包含苯基基团和(C_1-C_{10})烷基基团的共混物。

[0192] 实施方案33提供了根据实施方案1-32中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子、所述可固化树脂、所述树脂组分或它们的组合基本上不含无机水溶性盐。

[0193] 实施方案34提供了根据实施方案1-33中任一项所述的树脂组分，其中所述纳米粒子、所述可固化树脂、所述树脂组分或它们的组合基本上不含KOH、NaOH、NH_4OH、或它们的组合。

[0194] 实施方案35提供了一种树脂体系，其包含实施方案1-34中任一项所述的树脂组分；和固化剂组分。

[0195] 实施方案36提供了根据实施方案35所述的树脂体系，其中所述树脂组分和所述固化剂组分被基本上均匀地混合。

[0196] 实施方案37提供了根据实施方案35-36中任一项所述的树脂体系，其中所述树脂体系为可固化体系。

[0197] 实施方案38提供了根据实施方案35-37中任一项所述的树脂体系，其中所述纳米粒子为所述树脂体系的约1重量％至约80重量％。

[0198] 实施方案39提供了根据实施方案35-38中任一项所述的树脂体系，其中所述纳米粒子为所述树脂体系的约15重量％至约50重量％。

[0199] 实施方案40提供了根据实施方案35-39中任一项所述的树脂体系，其中所述树脂体系为热固性树脂体系。

[0200] 实施方案41提供了根据实施方案35-40中任一项所述的树脂体系，其中所述树脂组分为所述树脂体系的约1重量％至约99重量％。

[0201] 实施方案42提供了根据实施方案35-41中任一项所述的树脂体系，其中所述树脂组分为所述树脂体系的约60重量％至约90重量％。

[0202] 实施方案43提供了根据实施方案35-42中任一项所述的树脂体系，其中所述固化剂组分为所述树脂体系的约1重量％至约99重量％。

[0203] 实施方案44提供了根据实施方案35-43中任一项所述的树脂体系，其中所述固化

剂组分为所述树脂体系的约3重量％至约55重量％。

[0204] 实施方案45提供了根据实施方案35-44中任一项所述的树脂体系，其中所述固化剂组分以所述可固化树脂的化学计量量的约0.1至约2倍的量存在。

[0205] 实施方案46提供了根据实施方案35-45中任一项所述的树脂体系，其中所述固化剂组分包含固化剂、催化剂、交联剂、或它们的组合。

[0206] 实施方案47提供了根据实施方案35-46中任一项所述的树脂体系，其中所述固化剂组分包括酸酐、胺固化剂、酰胺固化剂、多元羧酸、多元酚、或它们的组合。

[0207] 实施方案48提供了根据实施方案35-47中任一项所述的树脂体系，其中所述固化剂组分为取代或未取代的邻苯二甲酸酐、取代或未取代的邻苯二甲酸酐的氢化衍生物、双氰胺、二氨基二苯砜、或它们的组合。

[0208] 实施方案49提供了根据实施方案35-48中任一项所述的树脂体系，其中所述树脂体系的粘度适于经由树脂传递成型、长丝卷绕、丝束铺放、树脂渗透工艺、拉挤成型、或它们的组合来制备复合制品。

[0209] 实施方案50提供了根据实施方案35-49中任一项所述的树脂体系，其还包含催化剂、染料、阻燃剂、颜料、抗冲改性剂、流动控制剂、反应性稀释剂、去泡剂、固化促进剂、催化剂、填料、溶剂、脲、或它们的组合。

[0210] 实施方案51提供了根据实施方案35-50中任一项所述的树脂体系，其中在室温下混合后，所述树脂体系具有0.1Pa·s至约300Pa·s的室温复合粘度。

[0211] 实施方案52提供了根据实施方案35-51中任一项所述的树脂体系，其中在室温下混合后，所述树脂体系具有约1Pa·s至约100Pa·s的室温复合粘度。

[0212] 实施方案53提供了一种形成根据实施方案35-52中任一项所述的树脂体系的方法，所述方法包括将所述树脂组分与所述可固化组分混合以形成所述树脂体系。

[0213] 实施方案54提供了根据实施方案35-52中任一项所述的树脂体系的固化产物。

[0214] 实施方案55提供了根据实施方案54所述的固化产物，其中在暴露于85℃空气与85％湿度11天之后，总水分吸收为约0重量％至约3重量％。

[0215] 实施方案56提供了根据实施方案54-55中任一项所述的固化产物，其中在暴露于85℃空气与85％湿度下11天之后，总水分吸收为约1.5重量％至约2.5重量％。

[0216] 实施方案57提供了根据实施方案54-56中任一项所述的固化产物，其中所述固化产物的玻璃化转变温度在低湿度下于80℃空气下10天之后和在85℃下暴露于85％湿度空气10天后的条件之间的变化为约10℃至约60℃。

[0217] 实施方案58提供了根据实施方案54-57中任一项所述的固化产物，其中所述固化产物的玻璃化转变温度在低湿度下于80℃空气下10天之后和在85℃下暴露于85％湿度空气10天后的条件之间的变化为约25℃至约40℃。

[0218] 实施方案59提供了根据实施方案54-58中任一项所述的固化产物，其中所述固化产物具有小于或等于约5重量％的水含量。

[0219] 实施方案60提供了根据实施方案54-59中任一项所述的固化产物，其中所述固化产物具有约0重量％至约2重量％的水含量。

[0220] 实施方案61提供了一种形成根据实施方案54-60中任一项所述的固化产物的方法，所述方法包括：

[0221] 固化包含所述树脂体系的反应混合物，以形成根据实施方案56-62中任一项所述的固化产物。

[0222] 实施方案62提供了根据实施方案61所述的方法，其还包括将至少所述树脂组分和所述固化剂组分混合以形成反应混合物。

[0223] 实施方案63提供了根据实施方案61-62中任一项所述的方法，其中将包含所述树脂体系的反应混合物固化包括加热所述反应混合物。

[0224] 实施方案64提供了一种包含根据实施方案54-60中任一项所述的固化产物的制品。

[0225] 实施方案65根据了根据实施方案64所述的制品，其中所述制品包含复合材料，所述复合材料包含用所述固化产物浸渍的纤维。

[0226] 实施方案66提供了根据实施方案64-65中任一项所述的制品，其中所述制品包括基底，所述基底包括涂层，所述涂层包含固化产物。

[0227] 实施方案67提供了一种树脂组分，所述树脂组分包含：

[0228] 环氧树脂，其中所述环氧树脂为所述树脂组分的约35重量％至约90重量％；以及

[0229] 分散于所述树脂中的纳米粒子，所述纳米粒子具有约5nm至约500nm的粒度，其中所述纳米粒子为所述树脂组分的约15重量％至约65重量％，所述纳米粒子各自独立地包含表面键合的疏水改性的(C_1-C_{50})烃基基团，其中所述(C_1-C_{50})烃基基团中的至少一些选自苯基基团和(C_1-C_{10})烷基基团，其中所述苯基基团与所述(C_1-C_{10})烷基基团的摩尔比为约95:5至约50:50。

[0230] 实施方案68提供了根据实施方案1-67中任一项或任何组合所述的树脂组分、树脂体系、固化产物、方法或制品，其任选地被构造成使得所列举的所有元件或选项可供使用或选择。