



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015913 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 25

(21) 申请号 200980114749. 6

C09C 1/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 17

C09C 1/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09C 3/06 (2006. 01)

61/047, 849 2008. 04. 25 US

C09C 3/08 (2006. 01)

C09C 3/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C09C 3/12 (2006. 01)

2010. 10. 25

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

W0 2007031775 A1, 2007. 03. 22, 说明书第 6 页第 24 行 - 第 13 页第 31 行.

PCT/US2009/040947 2009. 04. 17

(87) PCT申请的公布数据

W0 2007031775 A1, 2007. 03. 22, 说明书第 6 页第 24 行 - 第 13 页第 31 行.

W02009/131910 EN 2009. 10. 29

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

US 2005063898 A1, 2005. 03. 24, 说明书第 14-18, 26 段.

地址 美国明尼苏达州

US 2005063898 A1, 2005. 03. 24, 说明书第 14-18, 26 段.

(72) 发明人 詹姆斯·M·尼尔森

马修·N·阿奇博尔德

温迪·L·汤普森

格兰特·F·蒂芬布鲁克

US 2004138343 A1, 2004. 07. 15, 说明书第 24-27, 48 段.

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

W0 2007119993 A1, 2007. 10. 25, 权利要求 1-4 以及第 29 页第 2-6 行.

代理人 张爽 樊卫民

W0 2004113455 A2, 2004. 12. 29, 权利要求 1-5.

(51) Int. Cl.

审查员 沙柯

C09C 1/00 (2006. 01)

C09C 1/04 (2006. 01)

C09C 1/24 (2006. 01)

C09C 1/30 (2006. 01)

C09C 1/34 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

粒子表面改性的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备官能化粒子的方法, 所述方法包括: 提供给料, 所述给料由粒子、与所述粒子有反应性的表面处理剂和溶剂组成; 在小于 60 分钟的时间内将所述给料暴露在微波辐射下以加热所述给料, 并使所述粒子与所述表面处理剂反应以提供所述官能化粒子。

1. 一种制备官能化粒子的方法,所述方法包括:

A) 在初始温度下提供给料,所述给料包含:

粒子,

与所述粒子有反应性的表面处理剂,

溶剂;以及

B) 在小于 60 分钟的时间内,在密闭的反应容器中将所述给料暴露在微波辐射下以加热所述给料,并使所述粒子与所述表面处理剂反应以提供所述官能化粒子,其中在步骤 B) 中,将所述给料的温度升高到至少 130℃,并且步骤 B) 是在将所述官能化粒子与有机基质组合之前进行的。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述给料中的粒子的浓度介于 60 重量%和 20 重量%之间。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粒子为基本对称的粒子,和所述溶剂为水,所述给料还包含水易混溶性有机溶剂。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述基本对称的粒子为平均直径小于 1 微米的基本为球形的粒子。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述球形粒子包括具有不同平均直径的粒子的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粒子包括无机氧化物,该无机氧化物选自氧化锆、氧化铝、二氧化钛、氧化铁、氧化锌、二氧化硅、三氧化铋、氧化硼、低价氧化硼、氧化铋(III)、氧化铜(I)、氧化铜(II)、氧化铬(III)、氧化铁(II)、氧化铁(III)、氧化镁、氧化锰(IV)以及上述两种或更多种物质的组合。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粒子包括无机硫化物,该无机硫化物选自硫化铜(I)、硫化铜(II)和硫化锌以及上述两种或更多种物质的组合。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粒子包括无机材料,该无机材料选自:磷化铟、磷化铝、黄铜、涂有金属的玻璃、碳化硼、氮化硼、碳化钙、氢氧化钙、氢氧化铜(II)、氢氧化锂、氢氧化镁、铝、氢氧化铝、硫酸铝、硫酸钙、碳酸钴(II)、碳酸铜(II)、硝酸铜(II)、硫酸铜(II)、碳酸锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸镁、磷酸镁、硫酸镁、一水硫酸锰(II)、磷酸锰(II)、碳酸镍(II)、氢氧化镍(II)、硝酸镍(II)、二氧化硅、二氧化钛、碳酸锌、氧化锌、硫酸锌以及上述两种或更多种物质的组合。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粒子包括玻璃珠。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述粒子包括二氧化硅粒子,和所述表面处理剂选自有机硅烷、有机钛酸盐、有机锆酸盐、有机酸、有机胺、有机硫醇、次膦酸以及它们的组合。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述有机硅烷选自:[2-(3-环己烯基)乙基]三甲氧基硅烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、-9-3-(甲基

丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、丙烯酸 β -羧乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及上述两种或更多种物质的组合。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面处理剂选自丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、丙烯酸 β -羧乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及上述两种或更多种物质的组合。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面处理剂选自烷基胺、芳基胺烷基硫醇、芳基硫醇、烷基羧酸、芳基羧酸、烷基次膦酸、芳基次膦酸以及上述两种或更多种物质的组合。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粒子为无机氧化物,和所述表面处理剂选自丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基]乙酸(MEEAA)、丙烯酸 β -羧乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及上述两种或更多种物质的组合。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中在2分钟至60分钟的时间内,将所述给料暴露在微波辐射下提供了所述官能化粒子,和其中将所述给料暴露在微波辐射下将所述给料加热至130℃至230℃范围内的温度,和其中在所述暴露步骤过程中将所述给料搅拌。

粒子表面改性的方法

[0001] 本发明涉及使用微波反应器引发粒子和表面处理剂之间的反应以制备官能化粒子的方法。

背景技术

[0002] 例如,如果某些粒子与周围的基质材料(通常为有机聚合物)相容,那么包含这些粒子(例如金属氧化物粒子)的复合材料可为人们所用。存在一种通过对粒子表面进行化学改性而实现相容性的技术。

[0003] 已知一些对粒子完成表面改性的技术。例如,可使水解的烷氧基硅烷与粒子表面的羟基基团反应,从而提供硅烷官能化粒子。这些表面改性反应均在间歇反应器系统中完成,反应温度等于或低于溶剂溶液(例如,水和乙醇的混合物)的沸点,反应时间从2小时至最长约24小时不等。对于这种表面改性方法,冗长的反应时间使得制造成本居高不下。过高的成本限制了官能化粒子的经济用途。

发明内容

[0004] 本发明提供经改进的生产官能化粒子的方法。在一个方面,本发明提供制备官能化粒子的方法,该方法包括:

[0005] 在初始温度下提供给料(feedstock),所述给料包含:

[0006] 粒子,

[0007] 与粒子有反应性的表面处理剂,

[0008] 溶剂;以及

[0009] 在小于60分钟的时间内将所述给料暴露在微波辐射下以加热所述给料,并使所述粒子与所述表面处理剂反应以提供所述官能化粒子。

[0010] 本文所用的描述本发明各方面的各种术语应当理解为与本领域技术人员已知的含义相同。应澄清的是,某些术语应理解为具备本文示出的含义。

[0011] “有机基质”是指聚合物材料或聚合物材料的前体(例如单体或低聚物)。

[0012] “微波”是指位于电磁波谱内、波长在1毫米到1米之间的一种电磁能形式,对应的频率为100至5,000MHZ。

[0013] “基本对称的粒子”是指长度、宽度和高度的测量值基本相同、并且平均纵横比大约为1的相对对称的粒子。

[0014] 如本文所用,用端点表述的数值范围包括包含在该范围的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0015] 如本文所包括,除非上下文明确地指出,假定不定冠词“一个”或“一种”之后的名词单数形式涵盖该名词的复数形式。

[0016] 除非另外指明,否则在所有的情况下,说明书以及权利要求中所用的表示量或成分、性质的量度等等的所有数字都应理解为受词语“约”来修饰。因此,除非有相反的说明,否则上述说明书以及所附权利要求中给出的数字参数是近似值,其可用本发明的教导,随

本领域的技术人员想要达到的理想性能而变化。至少,各数值参数至少应当根据报道的有效位数并应用惯常的四舍五入法来理解。虽然,阐述本发明广义范围的数值范围和参数是近似值,但是在具体实例中所列出的数值则尽可能精确地报告。然而,任何数值均固有地包含因在其各自的测试测量值中存在的标准偏差而必然造成的误差。

附图说明

[0017] 参照附图描述本发明的实施例,其中实施例的部件视为等同于附图标号,相同的附图标号表示相同的部件。

[0018] 图 1 为根据本发明实施例的连续微波反应器系统的示意图。

[0019] 本领域的技术人员在进一步考虑本发明剩余部分(包括具体实施方式、实例和所附权利要求书)所描述的实施例的基础上将会理解本发明的特征。

具体实施方式

[0020] 本发明提供采用一种或多种表面处理剂与未经处理粒子表面上的官能化基团反应,从而制备官能化粒子的方法。所谓“反应的”,是指表面处理剂与未经处理粒子表面上的官能化基团通过共价键、离子键、氢键等发生的相互作用。本发明的方法有利于反应物快速转化,使粒子与表面处理剂能够迅速反应从而提供官能化粒子(包括微粒和纳米粒子);与以前用于粒子表面处理的合成方法相比,需要的时间更短。本发明的方法采用密闭容器对反应组分进行微波加热,通过这样的方式加快官能化粒子制备过程中的反应速度。

[0021] 在本发明一些实施例中,粒子为基本对称的微粒或纳米粒子。例如,基本对称的粒子包括那些基本为球形、立方体形等形状的粒子。在其他实施例中,本发明中可用的粒子并非在三个空间量度都对称。此类非对称粒子可为(例如)类似针形或椭圆形,其中每个粒子均包括纵向轴线和横向轴线,其中纵向轴线长于横向轴线。换言之,基本对称粒子的典型表现为长度、宽度和高度基本相等,而非对称粒子的空间测量值中至少有一者大于或小于另外两者。

[0022] 采用本发明的方法制备官能化粒子(在一些实施例中为官能化的纳米粒子)的速度快于在环境压力下操作的开放反应容器中的制备速度。可将采用本发明的方法制得的官能化粒子掺入复合材料中,用作(例如)耐磨涂层、高折射率涂层或抗紫外线辐射效应的涂层。此外,本发明的方法有利于加快反应速率、增强对反应过程的控制并提高产量。在一些实施例中,根据本发明的表面改性粒子制备方法可通过间歇式合成反应实现。在一些实施例中,本发明的方法用于连续工艺制备经填充的复合材料,其中无需事先除去溶剂或对官能化粒子进行干燥,便可将官能化粒子与有机基质(例如聚合物)混合在一起。根据本发明制备的官能化纳米粒子适用于多种复合材料(包括(例如)玻璃纤维树脂复合材料和光学性能膜)中的任何一种。

[0023] 首先将用于本发明方法的原料进行混合以提供反应给料,该给料包含未反应的粒子、溶剂以及一种或多种表面处理剂。未反应的粒子在水性介质(例如,以水为主要溶剂)中形成水溶胶,将表面处理剂加入其中。需要助溶剂来提高表面处理剂和水性溶胶的相容性时,水性给料配方内可包括可选的助溶剂。在一些实施例中,粒子分散在有机溶剂中以提供有机溶胶。在其他实施例中,粒子分散在混合溶胶中(其中液体介质包含水和有机液

体)。

[0024] 在溶胶配方中,将未反应的粒子加入溶剂。在本发明的实施例中,粒子的尺寸相对均匀,包含在溶胶中时不会发生聚集。根据最终官能化产品的期望用途,可用的粒子尺寸不一而足。在一些实施例中,粒子为平均厚度为 1 微米或更大的微粒。在一些实施例中,粒子具有最高约 30 微米的平均厚度。在一些实施例中,粒子为平均厚度(例如长度、宽度或高度)小于约 1 微米的纳米粒子;在一些实施例中为平均厚度小于约 500nm 的纳米粒子;在一些实施例中为平均厚度小于约 100nm 的纳米粒子;在一些实施例中为平均厚度小于约 50nm 的纳米粒子。在一些实施例中,粒子基本对称。

[0025] 未反应的粒子可包含多种材料中的任何一种。在一些实施例中,粒子包含有机材料;在其他实施例中,粒子包含无机材料。在本发明的实施例中,粒子可选自广泛的无机材料范畴,包括但不限于(例如)金属、无机氧化物、无机硫化物、无机锑化物、无机盐、无机氮化物、金属粒子和涂有金属的粒子。适用的有机材料包括(例如)炭黑和有机颜料。还可使用无机颜料。

[0026] 在采用无机粒子的本发明的实施例中,粒子可包括金属粒子,例如金、铂、银、镍和以上两种或更多种物质的组合的粒子。

[0027] 在一些实施例中,本发明的方法可使用有机粒子,例如炭黑和有机颜料。还可使用无机颜料,例如红色氧化铁、黄色 763ED(铬酸铅)、绿色 $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、钠铝硫硅酸盐(群青蓝)、碳酸锶、磷酸锌、碱式碳酸镁和以上两种或更多种物质的组合物。

[0028] 可适用于本发明方法的无机氧化物。适用的氧化物包括氧化锆、氧化铝、二氧化钛、氧化铁、氧化锌、二氧化硅(硅土)、三氧化锑、氧化硼、低价氧化硼、氧化铋(III)、氧化铜(I)、氧化铜(II)、氧化铬(III)、氧化铁(II)、氧化铁(III)、氧化镁(MgO)、氧化锰(IV)(MnO_2)。

[0029] 在一些实施例中,适用的粒子包括无机硫化物粒子,包括但不限于硫化铜(I)(Cu_2S)、硫化铜(II)(CuS)和硫化锌(ZnS)。在一些实施例中,适用的粒子包括以下物质的粒子:磷化铟、磷化铝、黄铜、涂有金属的玻璃、碳化硼(B_4C)、氮化硼(BN)、碳化钙(CaC_2)、氢氧化钙、氢氧化铜(II)、氢氧化锂、氢氧化镁、铝、氢氧化铝、硫酸铝、硫酸钙、碳酸钴(II)、碳酸铜(II)、硝酸铜(II)、硫酸铜(II)、碳酸锂、硝酸锂(LiNO_3)、硫酸锂(Li_2SO_4)、碳酸镁(MgCO_3)、磷酸镁($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$)、硫酸镁(MgSO_4)、一水硫酸锰(II)($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、磷酸锰(II)($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$)、碳酸镍(II)(NiCO_3)、氢氧化镍(II)($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、硝酸镍(II)($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、碳酸锌(ZnCO_3)、氧化锌(ZnO)、硫酸锌(ZnSO_4)。

[0030] 上述任何两种或更多种粒子材料的组合均在本发明范围之内。

[0031] 在本发明的某些实施例中,未反应的粒子包括二氧化硅(SiO_2 或“硅土”)。适当的二氧化硅粒子可为纳米粒子或微粒。在一些实施例中,二氧化硅粒子为实心粒子(例如,非中空)。在一些实施例中,二氧化硅粒子可为空心玻璃微球。在一些实施例中,二氧化硅粒子可为实心(例如,非中空)玻璃珠。在一些实施例中,优选胶态二氧化硅。可使用其他胶态金属氧化物,例如胶态二氧化钛、胶态氧化铝、胶态氧化锆、胶态氧化钒、胶态氧化铬、胶态氧化铁、胶态氧化锑、胶态氧化锡,以及上述两种或更多种物质的混合物。适用的胶态粒子可大致包含一种单独的氧化物(例如二氧化硅),或者可包含一类氧化物核心,在其上方沉积着另一类氧化物。在一些实施例中,适用的胶态粒子包含一种除金属氧化物之外的材

料作为核心,在其上方沉积着金属氧化物。

[0032] 优选尺寸相对均匀的胶态微粒或纳米粒子,这些胶态微粒或纳米粒子还需保持充分非聚集状态,以避免凝聚、沉淀、胶凝或溶胶粘度急剧增加。在一些实施例中,用于本发明的特别理想的粒子种类包括无机粒子溶胶(例如,分散于液体介质中的无机粒子胶态分散体),特别是无定形二氧化硅溶胶。可采用多种技术制备此类溶胶,还可将其制备成多种形式,包括水溶胶(其中水作为液体介质)、有机溶胶(其中采用有机液体)以及混合溶胶(其中液体介质包含水和有机液体)。参见(例如)美国专利 No. 2,801,185(Iler) 和 4,522,958(Das 等人)。还可参见 R. K. Iler in *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York(1979) (R. K. Iler,《二氧化硅化学》, John Wiley & Sons(New York),1979 年)。

[0033] 可商购获得多种粒度和浓度的适用二氧化硅水溶胶,例如以商品名“Nalco 2329”和“Nalco 2327”得自 Ondo Nalco Chemical Company(Naperville, Illinois) 的那些产品。适用的二氧化硅溶胶的另一个来源为以商品名“Nissan MP2040”得自 Nissan Chemical America Corporation(Houston, Texas) 的产品。二氧化硅水溶胶可通过(例如)用酸部分中和碱金属硅酸盐的水溶液、使其 pH 值下降至约 8 或 9 而进行制备(使得溶液中的钠含量以氧化钠的重量计小于约 1%)。已知其他制备二氧化硅水溶胶的方法,例如电透析法、硅酸钠离子交换法、硅化合物水解法和单质硅溶解法。

[0034] 在本发明中,通过将粒子与表面处理剂结合(通常在溶胶中)而制备给料。本发明的方法提供与有机基质材料(例如有机聚合物)相容的官能化粒子。适当的表面处理剂包括但不限于有机硅烷、有机钛酸盐、有机锆酸盐、有机酸、有机胺、有机硫醇、次膦酸以及它们的组合。

[0035] 在粒子包含胶态二氧化硅、氧化锆、二氧化钛的应用中,粒子在溶胶中的浓度通常介于约 60 重量%和约 20 重量%之间;在一些实施例中介于 55 重量%和 30 重量%之间;在一些实施例中介于约 35 重量%和 45 重量%之间。

[0036] 另外,根据本发明的粒度不同的粒子的混合物可经表面处理过。一些适当的粒度组合的例子包括厚度为约 20nm 的粒子和其他更大的粒子(例如厚度为约 142nm 的粒子)的混合物。另外,20nm 的粒子可与 200nm 的粒子组合,20nm 的粒子可与 500nm 的粒子组合。上述粒度组合的适当重量比可在很大范围内变化,在一些实施例中介于 1/20 和 20/1 之间。

[0037] 在本发明的实施例中,使粒子表面上的反应基团(例如羟基基团)与表面处理剂相互作用以形成官能化粒子。在某些实施例中,粒子表面上的反应基团(例如羟基基团)与表面处理剂共价结合。在一些实施例中,粒子表面上的反应基团与表面处理剂以离子键结合。

[0038] 在本发明的实施例中使用氧化物粒子(例如二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆等),适当的表面处理剂包括可与沿粒子表面的羟基基团进行反应的那些。在一些实施例中,适当的表面处理剂包括有机硅烷。在一些实施例中,适当的有机硅烷包含一个有机取代基和三个可水解的取代基。示例性有机硅烷包括:[2-(3-环己烯基)乙基]三甲氧基硅烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙

基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷、-9-3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲乙氧基硅烷、乙烯基二甲乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、七甲基(2-[三(2-甲氧基乙氧基)甲硅烷基]乙基)三硅氧烷(例如美国专利 No. 7, 033, 975 中所述)、聚二甲基硅氧烷、芳基硅烷(包括(例如)取代和未取代的芳基硅烷)、烷基硅烷(包括(例如)取代和未取代的烷基硅烷,包括(例如)甲氧基和羟基取代的烷基硅烷),以及上述两种或更多种物质的组合。

[0039] 使适当的双官能团或三官能团多羟基化合物与异氰酸丙基三乙氧基硅烷反应生成氨基甲酸酯键,可对聚氨酯环境中的二氧化硅粒子进行适当的表面处理。适当的多羟基化合物包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚己内酯多元醇(例如购自 Dow Chemical (Midland, MI) 的 Tone 2221)、羟基封端的聚丁二烯和聚四氢呋喃。

[0040] 其他适用于和氧化物粒子使用的表面处理剂包括丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基]乙酸(MEEAA)、丙烯酸 β -羧乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸,以及上述两种或更多种物质的组合。在一些实施例中,可使用商品名为“Silquest A1230”的专用硅烷表面改性剂(可从 Momentive Specialties(Wilton, Connecticut) 商购获得)。

[0041] 在一些实施例中,适用的表面处理剂包括烷基胺和/或芳胺。在某些实施例中,可使用包含 C_1 - C_{30} 烷基胺和芳胺的表面处理剂,尤其是聚乙二醇官能化胺(例如聚醚胺材料)、硬脂酸胺、二十二烷基胺以及它们的组合。在其他实施例中,适用的表面处理剂包括含有硫醇(特别是 C_1 - C_{30} 烷基硫醇和芳基硫醇)的表面处理剂。在其他实施例中,可以使用包含羧酸(特别是 C_1 - C_{30} 烷基羧酸和芳基羧酸)的表面处理剂。在其他实施例中,可以使用包含次膦酸(特别是 C_1 - C_{30} 烷基次膦酸和芳基次膦酸)的表面处理剂。

[0042] 在用水作为主要溶剂的实施例中,可有选择性地加入有机助溶剂加入溶胶,以促进表面处理剂和官能化粒子的溶解。适用的助溶剂包括多种水易混溶性有机溶剂中的任何一种。在一些实施例中,助溶剂可选自(例如)1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、乙酸乙酯和/或1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、甲醇、甲氧基(乙氧基(乙氧基))乙醇,以及上述两种或更多种物质的混合物。

[0043] 含碳粒子(例如炭黑)可在甲苯、苯或乙苯之类的溶剂中进行表面处理。在一些实施例中,此类含碳粒子的粒子浓度在约5重量%至约25重量%的范围内,而表面处理剂的浓度为约0.05重量%至约0.1重量%。在一些实施例中,表面处理剂选自锆酸盐、钛酸盐、有机芳胺/烷基胺以及它们的组合。

[0044] 使用微波源对给料加热足够长的时间,使给料内未处理的粒子和表面处理剂转化

为表面官能化的粒子。给料在微波场中的停留时间取决于已知的因素,这些因素包括给料所受的微波场辐射强度、反应容器中给料的体积以及所需的表面处理程度等。在一些实施例中,停留时间为至少 2 分钟并且不超过 2 小时。

[0045] 图 1 示意性描述了采用微波加热促进粒子表面官能化的系统的一个实施例。系统 100 以连续模式运行。将给料制备为包含表面处理剂和未处理粒子(例如胶态二氧化硅纳米粒子)的溶胶,并将其放入容器 115 内。容器 115 通过管道或导管 117 与泵(例如隔膜泵)120 连接。管道或导管 117 可用任何适当的(例如非反应性)材料(例如聚合物材料或陶瓷材料)构成。聚乙烯管道或聚丙烯管道适用于不受热和/或不受高压的系统 100 中的部分。对泵 120 进行配置,使其可将给料从容器 115 泵入微波腔体 130 内的反应容器 132 中。使用泵 120 对进入微波腔体 130 的给料的流速进行控制,该流速可为恒定流速、非恒定流速或脉冲式流速。

[0046] 给料进入微波腔体 130 后,即暴露在微波辐射下,停留时间为事先确定的足以使未处理的粒子转化为表面官能化粒子的时间。反应器 132 可与任选的搅拌轴 134 提供,该搅拌轴 134 可与机械电机(未示出)连接。当给料暴露在微波辐射下时,可使用该搅拌轴来搅拌反应器 132 内的给料。表面官能化反应完成后,反应器 132 中的反应产物流经管道 117 进入冷冻的热交换器 140。再循环装置 142 通过流出管线 144 将冷却剂(例如冷冻水)输送至热交换器 140,并且通过回流管线 146 回收冷却剂。

[0047] 系统 100 和反应器 132 内部的压力至少部分地由反压阀 150(通常安装在热交换器 140 之后)控制。反压阀 150 用于控制系统 100 出口处的压力,并有助于控制反应器 132 的内部压力。反压通常为至少 100 磅/平方英寸(0.7MPa)、至少 200 磅/平方英寸(1.4MPa)、至少 300 磅/平方英寸(2.1MPa)、至少 400 磅/平方英寸(2.8MPa)、至少 500 磅/平方英寸(3.5MPa)、至少 600 磅/平方英寸(4.2MPa),或至少 700 磅/平方英寸(4.9MPa)。在一些实施例中,反压高于约 700 磅/平方英寸(4.9MPa)。反压通常应足够大,以防止反应器 132 内的物质沸腾。

[0048] 在本发明的实施例中,使反应器 132 内的给料温度高于表面处理剂发生水解和缩合反应的温度。微波加热可将给料的温度升高到至少 130℃、至少 140℃或至少 150℃。如果温度过高,反应器内部的压力可能也会过高。温度通常不高于 230℃、不高于 225℃,或不高于 220℃。在多个实施例中,反应温度范围可选取在:130℃至 230℃、140℃至 220℃、140℃至 200℃、150℃至 200℃,或 150℃至 180℃。

[0049] 给料在反应器 132 内的停留时间可随通过系统 100 的流速的变化而改变。在实施例中,反应器 132 内的给料暴露在微波辐射下的停留时间不到约 2 分钟。在其他实施例中,暴露时间为至少 2 分钟、至少 4 分钟、至少 6 分钟、至少 8 分钟或至少 10 分钟。给料暴露在微波辐射下的停留时间通常不超过 2 小时、不超过 90 分钟、不超过 60 分钟或不超过 50 分钟。在多个实施例中,给料暴露在微波辐射下的时间在 2 至 90 分钟范围内、或 2 至 60 分钟范围内。

[0050] 来自反应器 132 的反应产物或流出物可收集于收集容器 160 中。在进一步使用官能化粒子(例如,将粒子加入有机基质)之前,需去除流出物中的至少一部分溶剂(例如水)。在一些实施例中,可在高温条件下对流出物进行干燥,从而有利于去除溶剂。

[0051] 可在去除溶剂之前或之后将有机基质加入经表面处理的粒子。如果在去除溶剂

(例如水)之前加入有机基质,并且有机基质的沸点高于水的沸点,则可采用蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥之类的方法将水去除。

[0052] 有机基质通常包括聚合物材料或具有可聚合基团的聚合物材料的前体(例如单体或低聚物)。可使用任何适当的技术来结合官能化性粒子与有机基质。例如,如果有机基质是聚合物材料的前体,则可在聚合反应发生前加入官能化粒子。如果聚合物材料为热塑性聚合物,则可使用适当的混合方法(例如挤出、碾磨或 Brabender 混法)将该聚合物材料与官能化粒子结合。通常在聚合反应之前使包含聚合物材料前体的复合材料成形或将其涂覆。

[0053] 单体的代表性例子包括(但不限于)(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、环氧树脂等。反应性低聚物的代表性例子包括(但不限于)(甲基)丙烯酸聚酯、(甲基)丙烯酸聚氨酯或丙烯酸树脂。聚合物材料的代表性例子包括(但不限于)聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯和聚酰亚胺。

[0054] 一种形成复合材料的示例性方法包括:使用例如蒸馏或旋转蒸发、降膜蒸发、刮膜蒸发、间隙干燥、喷雾干燥等方法,将来自水热反应器的流出物浓缩至约 40% 或更大的固体含量。可将助溶剂和表面改性剂加入浓缩物。加入有机基质后,去除助溶剂和水。可在浓缩步骤中或表面改性之后去除至少一部分溶解的羧酸和/或羧酸阴离子。

[0055] 向有机基质(例如聚合物材料)中加入官能化粒子是有益的。例如,加入官能化粒子可以增加聚合物材料的拉伸强度,或使有机基质增稠。由于官能化粒子可小于可见光波长,所以通过肉眼通常无法看到存在于有机基质中的官能化粒子。也就是说,可在不影响有机基质外观的情况下增加有机基质的拉伸强度或稠密度。例如,对于期望高透光率的应用,可以使官能化粒子悬浮或分散在有机基质中。

[0056] 实例

[0057] 在下列非限制性实例中对本发明的其他实施例进行描述。

[0058] 步骤 1:连续流微波水热反应器

[0059] 使用连续流微波反应器系统(商品名为 FLOWSYNTH, 购自 Milestone, Inc. (Shelton, Connecticut)) 提供官能化粒子。FLOWSYNTH 系统由隔膜泵、0.18 升的搅拌反应器腔和冷冻出口组成,使用水再循环装置进行冷却。给料在重量作用下,从塑料容器进入隔膜泵入口,随后进入与搅拌槽反应器(安装在微波腔体内,容积为 0.18 升)几何配套的管状反应器。反压调节器(TESCOM Industrial Controls(Elk River, MN))用于控制压力。将给料泵送通过管状反应器,并使其在反应器内停留规定的时间(根据反应器体积/反应物流速计算得出);随后,当反应产物流经反应器冷却部分时,使用外置冷却器立即对反应产物实施冷却。产品收集在适当的容器中。

[0060] 步骤 2:流变学检测

[0061] 使用 Ares Rheometric Scientific(TA instruments(New Castle, Delaware)) 流变仪在 Couvette 模式下对纳米复合材料样品进行流变学分析。

[0062] 步骤 3:断裂韧性测试的一般步骤

[0063] 根据 ASTM D 5045-99 测量断裂韧度,但将加载速率调整为 0.13 厘米/分(0.050 英寸/分)。采用致密张力几何形状,其中试样的标称尺寸为 3.18cm×3.05cm×0.64cm(1.25 英寸×1.20 英寸×0.25 英寸)。采用下列参数:W =

2.54cm(1.00 英寸); $a = 1.27\text{cm}(0.50\text{ 英寸})$; $B = 0.64\text{cm}(0.25\text{ 英寸})$ 。对每种测试树脂均测量 6 至 10 个样品。记录 K_q 和 K_{IC} 的平均值,单位为兆帕乘以米的平方根(即 $\text{MPa}(\text{m}^{1/2})$),同时标明使用的样品数量和标准偏差。只采用那些满足 ASTM D 5045-99 中有效性要求的样品进行计算。

[0064] 步骤 4:巴氏硬度测试的一般步骤

[0065] 根据 ASTM D 2583-95(2001 年再颁布)测量样品的巴氏硬度 (H_B)。使用巴氏硬度计 (GYZJ-934-1 型,得自 Barber-Colman Company (Leesburg, Virginia)) 测试标称厚度为 0.64cm(0.25 英寸)的试样的硬度。对每个样品测量 5 至 10 次,并记录平均值。

[0066] 步骤 5:测定弯曲模量 (E') 和玻璃化转变温度 (T_g) 的一般步骤

[0067] 使用 RSA2 固体分析仪 (RSA2Solids Analyzer,得自 Rheometrics Scientific, Inc. (Piscataway, New Jersey)) 在双悬臂梁模式下测量弯曲储能模量 E' 。样品尺寸的标称测量值为长 50 毫米 $\times$ 宽 6 毫米 $\times$ 厚 1.5 毫米。采用 40 毫米的跨度。运行两次扫描,第一次扫描的温度分布为 -25°C 至 $\pm 125^\circ\text{C}$,第二次扫描的温度分布为 -25°C 至 $\pm 150^\circ\text{C}$ 。两次扫描均采用 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率倾斜升温,频率为 1 赫兹,应变为 0.1%。完成第一次扫描后,使用制冷剂以大约 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率对样品进行冷却,之后立即运行第二次扫描。记录第二次扫描在 $\pm 25^\circ\text{C}$ 时的弯曲模量(以 MPa 为单位)。第二次扫描的损耗角正切值的峰值记录为玻璃化转变温度 (T_g)。

[0068] 表 1 中所列材料用于制备实例和比较例中所描述的官能化粒子。

[0069] 表 1

[0070] 材料

[0071]

缩写	组分和来源
A-174	Silquest A-174, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 得自 Momentive (Friendly, WV)。
HK	HK Translucent Gelcoat Base, 不饱和聚酯/苯乙烯的共混物, 得自 HK Research (Hickory, NC)
二氧化硅溶胶 (Nalco 2329)	固体重量百分比为 41% 的含水二氧化硅溶胶, 粒度大约为 $0.10\mu\text{m}$, 得自 Ondeo Nalco Chemical Company (Naperville, Ill.)。
二氧化硅溶胶 (Nalco TX-13112)	固体重量百分比为 33% 的含水二氧化硅溶胶, 粒度大约为 $0.21\mu\text{m}$, 得自 Ondeo Nalco Chemical Company (Naperville, Ill)
二氧化硅 (Nalco 2327)	固体重量百分比为 41% 的含水二氧化硅溶胶, 粒度大约为 20nm, 得自 Ondeo Nalco Chemical Company (Naperville, Ill.)。

[0072]

缩写	组分和来源
二氧化硅溶胶 (Nissan MP2040)	固体重量百分比为 40% 的含水二氧化硅溶胶, 粒度大约为 0.19 μ m, 得自 Nissan Chemical America Corporation (Houston, TX)。
PhSi(OMe) ₃	苯基三甲氧基硅烷, 可从 Alfa Aesar (Ward Hill, MA) 商购获得。
A-1230	Silquest A-1230, 聚乙二醇(三甲氧基)硅烷, 得自 Momentive (Friendly, WV)。
助溶剂	1-甲氧基-2-丙醇, 得自 Aldrich Chemicals (Milwaukee, WI)。
EPON 825	双酚 A 二缩水甘油醚, 可从 Hexion Specialty Chemicals (Houston Texas) 商购获得。
MEKP	MEK 过氧化物催化剂, 得自 HK Research (Hickory, NC)
环烷酸钴	环烷酸钴的苯乙烯溶液, 环烷酸钴的含量为 12%。得自 HK Research (Hickory, NC)
Ethacure 100	Ethacure 100 是一种液体芳香胺, 可从 Albermarle (Baton Rouge, LA) 商购获得。
CB	炭黑, 可从 Cabot Corporation (Boston, MA) 商购获得。
LICA 09	新戊基(二烯丙基)氧代三(十二烷基)苯-磺酰钛酸酯, Ken-React 钛酸酯偶联剂 LICA 09, 可从 Kenrich Petrochemicals, Inc. 商购获得。
LICA 38	钛酸酯试剂(新烷氧基三[二辛基焦酚磷酸]钛酸酯), 可从 Kenrich Petrochemical (Bayonne, NJ) 商购获得。
GMS	3M Scotchlite 玻璃微球(3M Scotchlite Glass Microspheres): 玻璃微球, 得自 3M 公司(St. Paul, MN)。
Au	金(Au)金属和粉末, 可从 READE (East Providence, Rhode Island USA) 商购获得。
十八烷胺	可从 Aldrich (St. Louis, MO) 商购获得。
UB	群青蓝, 钠铝硅酸盐(Na ₈ -10Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂ -4), 例如由 Nubiola USA Inc. (Norcross, GA) 制造的 Ultramarine blue 690 [®]
CaCO ₃	碳酸钙粉末, 可从 Reade (East Providence, Rhode Island USA) 商购获得。

[0073]

缩写	组分和来源
mPeg-COOH	mPEG-COOH, 1k, 甲氧基-PEG-羧酸, 分子量为 1000 道尔顿, 可以 PBL-282 的产品号从 Creative PEGWorks (Winston Salem, NC)商购获得
NZ39	2,2(双-异丙氧基)仲丁氧基醇三-2-异丙氧基-O 锆(IV), 一种锆酸盐, 可从 Kenrich Petrochemical (Bayonne, NJ)商购获得。
THF	四氢呋喃, 可从 Aldrich Chemicals (Milwaukee, WI)商购获得。
ZrO(CH ₃ COO) ₂	醋酸锆, 可从 Alfa Aesar (Ward Hill, MA)商购获得

[0074] 比较例 A (C. Ex. A) 和比较例 B (C. Ex. B)

[0075] 采用常规的间歇式反应系统分别制备比较例 A 和 B 的复合材料。使用标准实验室设备将二氧化硅溶胶、硅烷和甲氧基丙醇在 95℃ 下混合 22 小时。对于比较例 A, 根据美国专利 No. 5, 648, 407 (Goetz 等人) 描述的方法将所得的表面处理二氧化硅溶胶通过溶剂交换和真空抽溶剂的方式复合到树脂体系中。对于比较例 B, 根据题为“Resin Systems Including Reactive Surface-Modified Nanoparticles” (包含反应性表面改性纳米粒子的树脂体系) 的待审 PCT 专利申请序列号 No. US2007/077130 (Goenner 等人) 中描述的方法, 将所得的表面处理二氧化硅溶胶通过溶剂交换和真空抽溶剂的方式复合到树脂体系中。要制备样品, 需首先使用转子静态搅拌器将干燥的表面改性 SiO₂ 分散到溶剂中。然后加入适当的树脂, 并且通过旋转蒸发除去溶剂。将粒子分散进适当的环氧树脂或乙烯酯, 并获得粘度相对较低的液体, 可以进一步确定高表面官能化度。表 2 示出了比较例 A 和 B 的复合材料的实际配方。

[0076] 表 2[0077] 配方 - 比较例 A 和比较例 B

[0078]

比较例	粒子	粒度(nm)	表面处理 (摩尔比)	树脂	%固体	在 1s ⁻¹ 的树脂粘度 (泊)
A	Nalco 2327	20	PhSi(OMe) ₃ /A-1230 (3:1)	Jeffco 1401	25	100
B	Nalco 2329	98	A-174/A-1230 (1:1)	HK	40	110

[0079] 比较例 C (C. Ex. C)

[0080] 按照共同待审的美国临时专利申请序列号 No. 61/040338 中所述, 在连续流水热反应器中制备官能化二氧化硅粒子。使用经搅拌的二氧化硅溶胶的水性分散体制备比较例 C 的给料 (参见表 3)。将表面处理剂 (硅烷) 加入溶胶, 并在室温 (23℃) 下搅拌所得的溶胶 / 硅烷混合物 5 分钟。在 5 分钟内, 将第二表面处理剂和助溶剂的混合物加入溶胶 / 硅烷混合物, 持续搅拌所得的分散体, 随后将其传送至连续反应器。表 3 示出给料配方中的反

应物的特征。在表 3 所述的流速和反应器温度条件下,将分散体传送到连续流水热反应器中。

[0081] 表 3

比较例	二氧化硅溶胶	二氧化硅溶胶重量(g)	1-甲氧基-2-丙醇(g)	PhSi(OMe) ₃ (g)	A-174 (g)	A-1230 (g)	停留时间 (min)	温度 (°C)	流速 (ml/min)
	Nalco 2329	1970	1162	-	13.0	26.2	22.0	150	22.7

[0083] 实例 1-5

[0084] 在步骤 1 所述的微波连续流反应器中制备官能化二氧化硅粒子。使用经搅拌的二氧化硅溶胶的水性分散体制备给料(参见表 4)。将表面处理剂(硅烷)加入溶胶,并在室温(23°C)下搅拌所得的溶胶/硅烷混合物 5 分钟。在 5 分钟内,将第二表面处理剂和助溶剂的混合物加入溶胶/硅烷混合物,持续搅拌所得的分散体,随后将其传送至连续反应器。在表 4 所述的流速和反应器温度条件下,将分散体传送到微波连续流水热反应器中。

[0085] 根据美国专利 No. 5,648,407 (Goetz 等人)描述的方法,将实例 1 和实例 3、4 和 5 中的表面处理二氧化硅溶胶复合到树脂体系中。按照题为“Resin Systems Including Reactive Surface-Modified Nanoparticles”(包含反应性表面改性纳米粒子的树脂体系)的待审 PCT 专利申请序列号 No. US 2007/077130 (Goenner 等人)中概述的方法对实例 2 的溶胶进行复合。将粒子分散到适当的环氧树脂或乙烯酯中,并获得粘度相对较低的液体,可以进一步确定高表面官能化度。表 4 示出纳米复合材料的组成。

[0086]

表 4

实例	粒子 粒度(nm)	二氧化硅 溶胶(g)	二氧化硅溶胶 (重量%)	A1230 (g)	A174 (g)	PhTMS (g)	甲氧基 丙醇(g)	流速 (ml/min)	反应器温 度 (°C)	树脂	在 1s ⁻¹ 的树 脂粘度 (泊)	树脂负载量 (粒子的重量 %)
1	20	4932.2	40	156.7	不可用	186.5	2910.0	78	165	Jeffco 1401	100	20
2	98	13792.0	43	192.7	95.6	不可用	7861.4	78	175	HK	110	40
3	142	7500.0	33	35.1	不可用	41.7	4275.0	180	132	EPON 825	142	45
4	190	1044.0	41	3.5	不可用	4.1	619.1	78	175	EPON 825	120	45
5	440	1088.0	40	1.6	不可用	1.8	648.5	78	175	EPON 825	100	45

[0087] 比较例 B 和 C, 以及实例 2

[0088] 将比较例 B 和 C 以及实例 2 的固化样品用于制备物理性能测试所用的试样。将

含纳米粒子的凝胶涂层（其中环烷酸钴的含量为 1.25 重量%）放置在广口塑料容器中。将容器加盖密封，使用 SpeedMixer™ 双向不对称离心机（SpeedMixer™ dual asymmetric centrifuge, DAC 600FVZ-sp 型，得自 Flack Tek, Incorporated (Landrum, South Carolina)）在 2000rpm 的转速下将内容物混合 30 秒。然后加入 1.0 重量%的过氧化甲乙酮（MEKP）溶液（大约 35 重量%的溶液）。再次将容器密封，并使用双向不对称离心机在 2000rpm 的转速下将内容物混合 30 秒。完成混合后，将含有纳米粒子的凝胶涂层转移至经 VALSPAR MR 225 控释材料处理过的浮法玻璃模具，使凝胶涂层在室温下固化 24 小时，随后在 70℃ 下二次固化 4 小时。按照步骤 3（断裂韧度测试的一般步骤）、步骤 4（巴氏硬度测试的一般步骤）和步骤 5（测定弯曲模量 (E') 和玻璃化转变温度 (T_g) 的一般步骤）进一步评价根据实例 2 和比较例 B 制作的样品。数据示于表 5 中。

[0089] 统计显示，使用微波反应器制备的实例 2 与批次制备的比较例 B 和由水热反应器制备的比较例 C 相比，实例 2 的 KIC 和巴氏硬度值与后两者相似，但其弯曲模量较后两者为高。

[0090]

表 5

实例	H _B	K _{IC}	T _g (°C), 首次 加热	25°C 时的 E' (MPa)	T _g (°C), 二次 加热	25°C 时 二次加热的 E' (MPa)	模量 (ksi)	破坏应力 (psi)	破坏应变 (%)
比较例 B	69	0.68	121	6.5	130	6.8	766	8,330	1.3
比较例 C	63	0.72	123	6.6	130	7.0	725	10,181	2.0
实例 2	67	0.67	122	6.7	129	6.8	826	8,496	1.2

[0091] 实例 6 至实例 10

[0092] 将给料制备成粒子和表面处理剂的水性混合物（固体含量为大约 5 重量%至 25

重量%，见表 6)，在室温下对其进行搅拌。表面处理剂的初始浓度取决于所使用粒子的尺寸。将给料泵入作为系统组成部分的微波反应器（类似于图 1 的示意性图示和本文的描述）。在表 6 所述的各种流速和反应器温度条件下，使用隔膜泵（例如，Lewa Ecodos 系列 C80S 型泵，American LEWA (Holliston Mass)）将给料转移到微波反应器中。在反应器出口处收集反应产物。可选地，就实例 7 而言，可通过压力进给机制推动给料，该机制涉及将给料溶胶加载到额定压力的罐中，并使用氮气作为推进剂。

[0093] 表 6

[0094] 起始溶胶的详细配方

[0095]

实例	粒子 (质量(g))	甲氧基丙醇 /水(g)	表面 处理 (相对于粒子的重量%)	温度 范围 (℃)	保留 时间 (min)	流速 近似值 (ml/min)
6	CB (500)	750/7500	LICA 09 (0.05 至 0.1)	150 - 200	1 - 5	36 - 180
7	GMS (100)	950/950	NZ39 (0.05 至 0.1)	150 - 200	1 - 5	36 - 180
8	Au (100)	950/950	十八烷胺 (0.05 至 0.1)	150 - 200	1 - 5	36 - 180
9	UB (300)	850/850	LICA 38 (0.05 至 0.1)	150 - 200	1 - 5	36 - 180
10	CaCO ₃ (500)	750/750	mPEG-COOH (0.05 至 0.1)	150 - 200	1 - 5	36 - 180

[0096] 尽管本发明的实施例已经进行了足够详细的描述，但本领域的技术人员应意识到可在不偏离本发明精神或范围的情况下对所述实施例做出可预见和尚未预见的变更或改进。

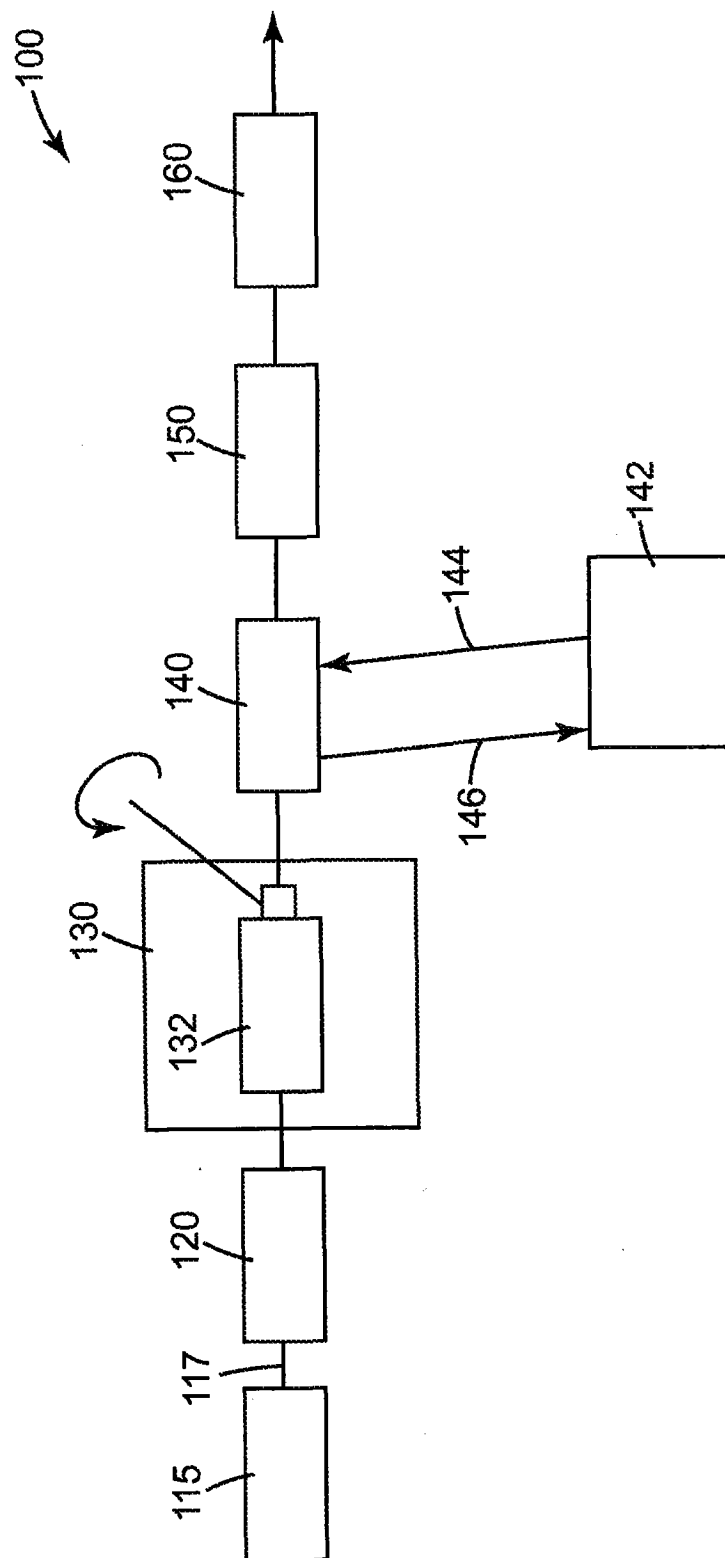


图 1