

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680045760.8

[51] Int. Cl.

*C08K 7/18 (2006.01)*

*C08K 5/49 (2006.01)*

*C08K 5/54 (2006.01)*

*C08L 101/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2008年12月10日

[11] 公开号 CN 101321824A

[22] 申请日 2006.11.30

[21] 申请号 200680045760.8

[30] 优先权

[32] 2005.12.5 [33] US [31] 11/275,033

[86] 国际申请 PCT/US2006/045841 2006.11.30

[87] 国际公布 WO2008/024127 英 2008.2.28

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.5

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 小吉米·R·巴兰

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书4页 说明书19页

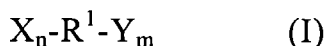
[54] 发明名称

阻燃剂聚合物组合物

[57] 摘要

描述了一种包含有机聚合物或可聚合的单体的组合物，其具有分散在其中的表面改性的粒子相，所述表面改性的粒子相的量足以降低所述聚合物的易燃性。

1. 一种阻燃剂聚合物组合物，包含具有分散在其中的表面改性的纳米粒子相的有机聚合物，其中所述表面改性剂的化学式是：



其中：

X 表示可以与所述无机纳米粒子的表面键合或连接的官能团，  
R<sup>1</sup> 是取代或未取代的、约 1 至 20 个碳原子的、以及化合价为 n + m 的多价烃桥连基团；

Y 是含磷基团，

以及 m 和 n 独立地是 1 至 4。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中所述含磷基团选自膦酸、膦酸盐、次膦酸盐、亚膦酸盐、单氧亚膦盐、氧化膦、膦、亚膦酸盐或磷酸盐、以及它们的氮类似物。

3. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中所述纳米粒子相的所述粒子平均粒度是 5 至 100 纳米。

4. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物，其中所述纳米粒子的平均粒度为 3 至 20 纳米。

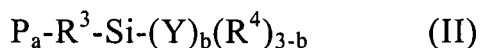
5. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中所述聚合物选自热塑性和热固性聚合物。

6. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中所述纳米粒子与所述表面改性剂共价或离子键合。

7. 根据权利要求 6 所述的聚合物组合物，其中所述纳米粒子是二氧化硅纳米粒子，并且所述含磷基团通过双官能硅烷表面改性剂键

合至所述纳米粒子的表面。

8. 根据权利要求 7 所述的聚合物组合物，其中所述双官能硅烷表面改性剂的化学式为



其中：

P 是含磷的官能团；

$R^3$  是取代或未取代的、约 1 至 20 个碳原子的、化合价为  $a + b$  的多价烃桥连基团；

Y 是  $-OR^6$ ，此处  $R^6$  是 1 至 8 个碳原子的烷基、芳基、杂芳基或芳烷基；

$R^4$  独立地是 1 至 8 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷氧基；

a 是 1 或 2；和

b 是 1 至 3。

9. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中表面改性剂与无机纳米粒子的所述重量比为 2:1 至 1:10。

10. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中所述表面改性剂的用量足以与所述无机纳米粒子的表面上 10% 至 100% 的可用官能团反应。

11. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中所述纳米粒子为二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、二氧化铈、氧化铁、氧化铈、氧化锡、铝/二氧化硅以及它们的组合。

12. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其中所述官能化的纳米粒子还包括第二表面改性剂。

13 根据权利要求 12 所述的聚合物组合物，其中所述第二表面

改性剂的用量足以与所述无机纳米粒子的表面上 1% 至 100% 的可用官能团反应。

14. 一种可聚合组合物，包括一种或多种可聚合的单体和表面改性的纳米粒子相，其中所述表面改性剂的化学式为：



其中：

X 表示可以与所述无机纳米粒子的表面键合或连接的官能团，

$R^1-R^1$  是取代或未取代的、约 1 至 20 个碳原子的、以及化合价为  $n+m$  的多价烃桥连基团；

Y 为含磷基团，

以及  $m$  和  $n$  独立地是 1 至 4。

15. 根据权利要求 14 所述的可聚合组合物，其中所述可聚合的单体选自自由基可聚合的单体、阳离子可聚合的单体、加成聚合单体和缩聚单体。

16. 根据权利要求 15 所述的可聚合组合物，其中所述自由基可聚合的单体选自丙烯酸和其酯、甲基丙烯酸和其酯、乙烯基取代的芳族、乙烯基取代的杂环、乙烯基酯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺以及它们的衍生物、甲基丙烯酰胺以及它们的衍生物。

17. 根据权利要求 14 所述的可聚合组合物，其中所述表面改性的纳米粒子相占所述组合物的 5 重量% 至 50 重量%。

18. 根据权利要求 15 所述的可聚合组合物，其中所述阳离子可聚合的单体选自环氧化物、环醚、乙烯基醚、乙烯基氨、侧链不饱和的芳香烃、内酯、内酰胺、噁唑啉、环状碳酸酯、环状乙缩醛、醛类、环状胺、环状硫化物、环状硅氧烷、环状三磷腈、环状烯烃、以及它们的混合物。

19. 根据权利要求 14 所述的可聚合组合物，其中所述表面改性的纳米粒子是二氧化硅表面改性的纳米粒子，所述表面改性剂通过双官能硅烷偶联剂键合至所述纳米粒子的表面。

20. 根据权利要求 14 所述的可聚合组合物，其中所述纳米粒子是二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、二氧化铈、氧化铁、氧化铈、氧化锡、铝/二氧化硅以及它们的组合。

21. 根据权利要求 14 所述的可聚合组合物，其中所述表面改性的纳米粒子进一步包括第二表面改性剂。

## 阻燃剂聚合物组合物

### 技术领域

本发明涉及阻燃剂聚合物组合物以及由其制备的制品。

### 背景技术

为了降低易燃性（或提高阻燃性），已多种添加剂使聚合物改性。这些添加剂包括含有卤化烷基团以及其他卤化有机化合物的亚磷酸盐、磷酸盐、硫代磷酸酯。使用这么多添加剂时，必须以相当高的重量百分比加入它们，从而可能对所得制品的物理和/或光学性质产生不利影响。作为防滴以及阻燃剂，聚四氟乙烯被加入多种聚合物，但对由其制得的模制品的透明度以及透明性产生不利影响。可以添加玻璃纤维，但该添加对聚合物基质以及光学性质产生不利影响。在许多应用中，聚合物组合物通过添加颜料的方法掩饰较低的光学性质，因而成为不透明的。

最近对用于聚合物应用的新型阻燃剂的需求持续增长。尽管现有产品以低成本提供阻燃性是有效的，但由于这些产品被认为是环境持久的、生物可积累材料，因此已经开始担心它们对健康以及环境的危害。在一些欧洲国家，已提议禁止使用卤化的以及包含重金属的阻燃剂。

### 发明内容

在一个方面，本发明涉及包含选自由热塑性聚合物、热固性聚合物、弹性体以及它们的混合物组成的组的有机聚合物的聚合物组合物，含有分散在其中的数量足以使聚合物成为阻燃的或自熄的表面改性的粒子相。表面改性剂是双官能、有机、含磷的添加剂。

在另一方面，本发明提供包含表面改性的纳米粒子以及一种或多种可聚合的单体的可聚合组合物。当聚合时，所得聚合物具有较低的易燃性。在一些实施例中，所得聚合物是自熄的。

本发明的聚合物和可聚合组合物可用于成型制品，例如那些利用浇注、模制或挤出方法生产的制品的制备。其中包括汽车部件、电动马达外壳、器具、例如监视器壳体的计算机设备、飞机零件、玻璃替代品、光学以及前照灯透镜。因为添加剂（表面改性的粒子相）的可添加量足以降低制品易燃性且对光学性质无有害影响，所以该组合物尤其可用于期望透明性或透明度，但迄今为止一直在使用不透明的聚碳酸酯的应用中。

本发明解决了在本领域中提供阻燃的或（优选地）将不支持燃烧的聚合物组合物的问题。表面改性的纳米粒子易于与聚合物复合和减少或消除与传统的如多溴化联苯的阻燃添加剂关联的暴露风险。另外，表面改性的纳米粒子添加剂通常对于所得的聚合物的机械或光学性质无不利影响。另外，表面改性的纳米粒子的存在减少或抑制燃烧期间的滴落，稳定制品的形状并在燃烧产品渗气时平抑泡沫形成。

所述纳米粒子相可以包含二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、二氧化铈、氧化铁、氧化锑、氧化锡、铝/二氧化硅以及它们的组合，并且平均粒度小于 100 纳米。

术语“表面改性的纳米粒子”指包含附接或涂覆在粒子表面的功能基团和含磷侧团的粒子。所述表面改性剂改变粒子性质并可以涂覆在纳米粒子上，或与纳米粒子共价或离子键合。

术语“粒度”和“粒度”指粒子的平均横截面尺寸。如果所述粒子以聚集体形式出现，术语“粒度”和“粒度”就指聚集体的平均横截面尺寸。

术语“热固性”和“热塑性”采用它们在聚合物化学学科中的标准含义。“热固性”树脂指曾经暴露于足以使树脂因为活性物质的化学交联反应不能流动的能量源（如热和/或辐射）的固化树脂。术语“热固性”指未固化的热固性树脂。“热塑性”树脂指当受热时能够软化或流动并在冷却时再次硬结的树脂。

“阻燃剂”指根据已认可的例如 Horizontal Burn 或 Hanging Strip 的测试方法中一种的测量，通过某种改性降低的基本易燃性的特性。

“自熄性”指没有外部热源的加入就无法维持材料燃烧。在本发明中，火焰在 10 秒钟内，优选在 5 秒钟内熄灭。

### 具体实施方式

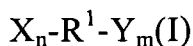
聚合物组合物包括利用含磷表面改性剂改性的表面的无机纳米粒子。表面改性剂是双官能有机化合物，具有至少一个与无机纳米粒子的表面键合、配合或连接的官能团，和至少一个含磷的官能团，包括磷氧基团、磷氮基团和磷卤基团。所谓“表面改性的”指将表面改性剂涂覆、或共价或离子键合至纳米粒子。无机纳米粒子的粒度小于 100 纳米，它们位于聚合物基质中。所述表面改性的纳米粒子优选是分散在整个聚合物中的单个的、无缔合（即，非聚集）的纳米粒子并优选彼此不是不可逆缔合的。术语“缔合”或“结合”包括例如共价键合、氢键键合、静电吸引、伦敦力、以及疏水交互作用。

不受理论的束缚，有机磷化合物可以通过形成保护性液体或焦炭间隔用作阻燃剂，该间隔使最少的聚合物降解产品流逸到火焰，和/或用作使热传递最小化的绝热层。连接了有机磷表面改性剂的无机纳米粒子可以起散热器的作用，进一步阻止燃烧。

双官能表面改性剂具有最少两个官能团。一个活性官能团能够共价键合，或换句话说讲，通过其中的表面功能基团与纳米粒子的表面结合，和第二个是含磷的官能团。合适的含磷基团实例包括选自磷酸、磷酸盐、次磷酸盐、亚磷酸盐、单氧亚磷盐、氧化磷、磷、亚磷酸盐或磷酸盐、以及它们的氮或卤素类似物的含磷基团。优选地，表面改性剂的活性官能团与无机纳米粒子的表面的官能团形成共价键合。

关于活性官能团，存在于一个组分（表面改性剂或纳米粒子）的例如甲硅烷基、氨基、羟基、硫醇、丙烯酸盐和甲基丙烯酸盐基团的活性官能团能与存在于其他组分（表面改性剂或纳米粒子）的例如环氧基、羟基、氨基、卤化物、氮丙啶、酸酐、丙烯酸盐、甲基丙烯酸盐、或异睛酸基的活性官能团互补反应。可以使用一种以上的表面改性剂。

可用的双官能表面改性剂的通式是：



其中：

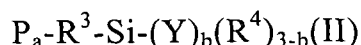
X 表示可与无机纳米粒子的表面键合或连接的官能团，优选选自甲硅烷基、羟基、叠氨基、巯基、烷氧基、硝基、氰基或氨基基团，

$R^1$  是取代或未取代的约 1 至 20 个碳原子的以及化合价  $n + m$  的多价烃桥连基团，包括亚烷基和亚芳基，可选主链包括 1 至 5 个分支，选自由下列组成的组：-O-、-C(O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>- 以及 -NR<sup>5</sup>- 基（及其复合物，例如-C(O)-O-），其中  $R^5$  是氢、乙酰基或有 1 至 6 个碳原子的烷基。优选的  $R^3$  是二价亚烷基团。

Y 是含磷基团，

以及 m 和 n 独立地是 1 至 4。

优选的表面改性剂包括那些使用下列化学式的试剂：



其中：

P 是含磷的官能团，包括磷氧基、磷氮基和磷卤基。

$R^3$  是取代或未取代的约 1 至 20 个碳原子的以及化合价  $a + b$  的多价烃桥连基团，包括亚烷基和亚芳基，可选主链包括 1 至 5 个分支，选自由下列组成的组： $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  以及  $-NR^5-$  基，其中  $R^5$  是氢、乙酰基或有 1 至 6 个碳原子的烷基。优选的  $R^3$  是二价亚烷基。

Y 是  $-OR^6$ ，此处  $R^6$  是 1 至 8 个碳原子的烷基、芳基、杂芳基或芳烷基，优选甲基或乙基；

$R^4$  独立地是可选在可用位置被氧、氮和/或硫原子取代的 1 至 8 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷氧基；

a 是 1 或 2；和

b 是 1 至 3。

应当理解化学式 II 的表面改性剂的甲硅烷基可以水解，这时一个或多个 "Y" 或 " $OR^4$ " 基将被转变为硅烷醇或硅烷醇盐。

适宜的无机纳米粒子实例包括二氧化硅和包含氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化铈、氧化锡、氧化铝/二氧化硅、例如碳酸钙的碳酸盐，以及它们的组合的金属氧化物纳米粒子。所述纳米粒子的平均粒度小于约 100nm，优选不大于约 50nm，更优选从约 3nm 至约 50nm，甚至更优选从约 3nm 至约 20nm，最优选从约 3nm 至约 10nm。如果所述纳米粒子是聚集体，聚集体粒子的最大横截面尺寸在这些优选范围的任一范围内。

可用多种方法使纳米粒子的表面改性的，包括例如给纳米粒子添加表面改性剂（如，粉末或胶状分散体或悬浮液形式的）以及允许表面改性剂与纳米粒子反应。其它可用的表面改性的处理描述见，例如，

美国专利 Nos.2,801,185(Iler)以及 4,522,958(Das 等人)。作为另外一种选择，可以将表面改性剂涂覆在无机纳米粒子的表面（即非共价或离子键合）。

所述化学式 I 以及 II 的表面改性剂的用量足以与无机纳米粒子上 10% 至 100% 的可用官能团反应（例如二氧化硅纳米粒子可用的羟基数量）。利用实验方法确定官能团数量，方法是使规定量的纳米粒子与过量的表面改性剂反应，从而表面改性剂使所有可用的反应位点官能化。然后可以利用结果计算官能化百分比下限。

一般来讲，使用的表面改性剂数量总计足以提供高达两倍的相对于无机纳米粒子重量的表面改性剂重量，优选的是，表面改性剂与无机纳米粒子的重量比是 2:1 至 1:10。

加入聚合物的表面改性的纳米粒子总量足以形成低易燃性组合物（根据与纯聚合物的对比测量），优选加入足以形成自熄性组合物的数量。表面改性的纳米粒子可以以不同的量存在于组合物中，包括例如，以组合物总重量计，从约 5 重量% 至 50 重量%，优选从约 10 重量% 至 50 重量%。表面改性的纳米粒子优选分散在全部聚合物中，更优选均匀分散在全部聚合物中。

当以表面改性剂，和其分子量、纳米粒子以及其数量计时，聚合物中表面改性的纳米粒子添加量足以使聚合物组合物或可聚合组合物的磷基团含量为 0.25 重量% 至 10 重量%，优选从 0.5 重量% 至 5 重量%。

如果需要，除了包含双官能表面改性剂外，粒子还可以包含第二表面改性剂。这种第二表面改性剂具有改变纳米粒子溶解度特性的表面基团。选择该表面基团，以产生与聚合物或可聚合混合物（如可聚合的单体）相容的纳米粒子。在使用时，在利用（化学式 I 或 II 的）

双官能表面改性剂官能化以后，这种第二表面改性剂的用量足以与 1 至 100% 的纳米粒子的表面剩余的可用官能团反应。

一般来讲，在利用双官能表面改性剂官能化之前或之后，可以利用第二表面改性剂使无机纳米粒子的表面 0 至 80% 的可用官能团官能化。

也能依据表面基团和聚合物（或可聚合混合物）的溶解度参数选择合适的表面基团。优选的是，表面基团或从该表面基团衍生的试剂具有与聚合物溶解度参数相似的溶解度参数。例如，当聚合物是疏水性的时候，本领域的技术人员可从多种疏水性表面基团选择，以获得与所述疏水性聚合物相容的表面改性的粒子。类似地，当聚合物是亲水性的时候，本领域的技术人员可从亲水性表面基团选择。粒子也可包括至少两种不同的掺混的表面基团，以提供溶解度参数与聚合物溶解度参数相似的粒子。

合适的第二表面改性剂的类别包括，例如硅烷、有机酸有机碱以及醇。

尤其可用的第二表面改性剂包括硅烷。可用的硅烷实例包括有机硅烷，包含如烷基氯硅烷、烷氧基硅烷，例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正-丙基三甲氧基硅烷、正-丙基三乙氧基硅烷、异-丙基三甲氧基硅烷、异-丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、正-辛基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、聚三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、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、乙烯基三乙丙氧基硅烷、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

丙烯氧基)硅烷以及乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷;三烷氧基芳基硅烷;异辛基三甲氧基硅烷;N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯;N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯;硅烷官能化(甲基)丙烯酸酯,包括,例如3-(甲基丙烯酰氧基)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、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)甲基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)甲基三甲氧基硅烷、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)丙稀基三甲氧基硅烷和3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷;包括例如聚二甲基硅氧烷的聚二烷基硅氧烷、包括例如取代和未取代的芳基硅烷的芳基硅烷、包括例如包含如甲氧基和羟基取代烷基硅烷的取代和未取代的烷基硅烷的烷基硅烷、以及它们的组合。

可用的有机酸第二表面改性剂包括例如碳的含氧酸(例如,碳酸)、硫和磷、以及它们的组合。

具有羧酸官能团的极性第二表面改性剂的代表性实例包括  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{COOH}$  和具有化学结构  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$  (在下文称作 MEAA) 的 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸和一(聚乙二醇)琥珀酸盐。

具有羧酸官能团的非极性第二表面改性剂的代表性实例包括辛酸、十二酸和油酸。

合适的含磷酸实例包括包含如辛基磷酸、月桂基磷酸、癸基磷酸、十二烷基磷酸和十八烷基磷酸的磷酸。

可用的有机碱第二表面改性剂包括例如包含如辛基胺、癸基胺、

十二烷基胺和十八烷基胺的烷基胺。

其他可用的非硅烷第二表面改性剂的实例包括甲基丙烯酸、 $\beta$ -羟乙基丙烯酸盐、一-2-(甲基丙烯酰氧基乙基)琥珀酸盐、以及它们的组合。为纳米粒子赋予极性性质和反应性的可用的表面改性剂是一(甲基丙烯酰氧基聚乙二醇)琥珀酸盐。

合适的第二表面改性的醇实例包括例如包含如十八烷醇、十二烷醇、月桂醇和糠醇的脂肪族醇、包含如环己醇的脂环醇和包含如苯酚和苜醇的芳醇、以及它们的组合。美国专利 No.5,648,407(Goetz 等人)公开了尤其适于环氧树脂组合物的第二表面改性的基团的实例。

可用的有机聚合物实例包括天然橡胶和包含热固橡胶以及热塑橡胶的合成橡胶树脂和包含如丁腈橡胶(例如丙烯腈丁二烯)、聚异戊二烯橡胶、聚氯丁烯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁基橡胶、乙烯基丙烯二烯单体橡胶(EPDM)、Santoprene《聚丙烯-EPDM 弹性体、乙烯-丙烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯橡胶、聚异丁烯橡胶、乙烯-醋酸乙烯橡胶、包含如聚硅氧烷的有机硅橡胶、甲基丙烯酸盐橡胶、包含如辛基丙烯酸盐和丙烯酸的共聚物的聚丙烯酸盐橡胶、聚醚酯、聚乙烯醚、聚亚安酯以及它们的混合和组合,包括例如它们的线状、放射状,星状和锥形嵌段共聚物,的弹性体。

其他可用的弹性体包括例如包含如聚三氟乙烯、聚偏氟乙烯、六氟丙烯和氟化乙烯-丙烯共聚物、氟代硅氧烷的氟弹性体和包含如聚氯乙烯的氯弹性体以及它们的组合。

可用的热塑树脂实例包括聚丙烯腈、丙烯腈丁二烯苯乙烯、苯乙烯丙烯腈、纤维素以及它们的衍生物、氯化聚醚、乙烯-醋酸乙烯、例

如聚三氟氯乙烯、氟化乙烯-丙烯和聚偏氟乙烯的氟烃、例如聚己内酰胺、聚己二酰己二胺、聚癸二酰己二胺、聚十一酰胺、聚月桂酰胺和聚丙烯酰胺的聚酰胺、例如聚醚亚胺的聚酰亚胺、聚碳酸酯、例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚-4-甲基戊烯的聚烯烃、例如聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯、例如聚苯醚的聚氧化烯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚异氰尿酸酯、例如聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯丁缩醛、聚乙烯吡咯烷酮聚氯偏二乙烯的乙烯聚合物以及它们的组合。

可用的热固树脂包括例如聚酯和聚氨酯以及它们的混合和共聚物，其中包含如酰化氨基甲酸酯和酰化聚酯、包含如烷基化尿醛树脂的氨基树脂（如氨基塑料树脂）、三聚氰胺甲醛树脂、包含如丙烯酸酯和异丁烯酸酯、乙烯丙烯酸酯、丙烯酸环氧树脂、丙烯酸氨基甲酸酯、丙烯酸聚酯、丙烯酸树脂、丙烯酸聚醚、乙烯醚、丙烯酸油脂和丙烯酸硅氧烷的丙烯酸树脂、例如氨基甲酸酯醇酸树脂的醇酸树脂、聚酯树脂、活性氨基甲酸酯树脂、例如可溶性酚醛树脂、线性酚醛树脂和苯酚甲醛树脂的酚醛树脂、酚醛/乳胶树脂、例如如双酚环氧树脂、脂肪的和脂环环氧树脂、环氧/氨基甲酸酯树脂、环氧/丙烯酸树脂和环氧/有机硅树脂的环氧树脂、异氰酸酯树脂、异尿酸酯树脂、包含烷基烷氧基硅烷树脂的聚硅氧烷树脂、活性乙烯树脂以及它们的混合物。

本发明也提供包含表面改性的纳米粒子以及可聚合的单体的可聚合混合物。可利用由化学或辐射激发的多种传统自由基聚合方法实现聚合，包括例如溶剂聚合、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合和包含如使用包括可见和紫外光、电子束辐射的光化学辐射的方法的辐射聚合以及它们的组合。可用的单体包括自由基可聚合的单体、加成聚合单体和缩合可聚合的单体，例如以前描述的那些用于制备热塑性和热固性聚合物的单体。

可以使用实际有利于组合物中单体聚合的量的引发剂并且其用量因例如引发剂类别、引发剂分子量、所得聚合物组合物的预期应用以

及包括例如处理温度的聚合方法而异。

可用的自由基引发剂包括热和光敏引发剂。所用的引发剂类别取决于聚合方法。光引发剂的实例包括例如安息香甲基醚和安息香异丙基醚的安息香醚、例如茴香偶姻甲基醚的取代安息香醚、例如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮的取代苯乙酮、和例如 2-甲基-2-羟基苯丙酮的取代  $\alpha$ -酮。

可聚合组合物也可以包括包括例如 2-[4-(2-羟基-2-丙烯酰基)苯氧基]乙基-2-甲基-2-正-丙烯酰氨基丙酸的共聚光引发剂和可得自 Ciba-Geigy 的商品名称为 DAROCUR ZLJ 3331 的可聚合光引发剂、和例如可得自 Sartomer(Exton,Pa.)的商品名称为 SarCat CD-1012 的二芳基碘代六氟锑酸盐和商品名称为 SarCat CD-101 1(Sartomer)的三芳基硫六氟磷酸盐的光产酸引发剂。

合适的热引发剂实例包括过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧二苯甲酸、过氧二月桂酸、环己烷过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、例如丁基氢过氧化物和异丙基苯氢过氧化物的氢过氧化物、二环己基过氧化碳酸盐、叔-丁基过氧化安息香酸盐和例如 2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN)的偶氮化合物、以及它们的组合。市售的热引发剂实例包括可得自 DuPont Specialty Chemical(Wilmington,Del.)的商品名称为“VAZO”的引发剂 其中包含 VAZO 64(2,2'-偶氮二(异丁腈)),VAZO 52,VAZO 65 和 VAZO 68,以及可得自 Elf Atochem North America,(Philadelphia,Pa.)的商品名称为“Lucidol”的热引发剂、和可得自 Uniroyal Chemical Co.(Middlebury,Conn.)的商品名称为 Celogen 的引发剂。

合适的含有至少一个烯键不饱和双键的自由基可聚合化合物可以是单体和/或低聚体，例如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺和其他能够发生自由基聚合作用的乙烯基化合物。烯键不饱和自由基聚合材料可

以是单体、低聚物，或它们的混合物。可用的类别包括例如单官能、双官能或多官能的乙烯基官能团单体；自由基可聚合大分子单体；以及烯键不饱和和自由基可聚合聚硅氧烷。一般来讲，本发明采用的大多数可用的烯键不饱和和自由基可聚合的单体是乙烯基官能团原料。这种乙烯基原料包括，但不限于，丙烯酸和其酯、甲基丙烯酸和其酯、乙烯基取代的芳族、乙烯基取代的杂环、乙烯基酯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺以及它们的衍生物、甲基丙烯酰胺以及它们的衍生物、和其他可利用自由基方式聚合的乙烯基单体。这种单体和具体实例的更全面的描述见美国专利 No.4,985,340。

这种单体包括单-、双-或聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸盐，例如甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、异丙基甲基丙烯酸甲酯、异辛基丙烯酸盐、丙烯酸、正-己基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸盐、硬脂基丙烯酸盐、烯丙基丙烯酸盐、甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙烯基乙二醇二丙烯酸酯、二乙烯乙二醇二丙烯酸酯、三乙烯乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、分子量在 200-500 的聚乙烯乙二醇的-四丙烯酸酯和-四甲基丙烯酸酯、双-丙烯酸酯和双-甲基丙烯酸酯；例如环氧（甲基）丙烯酸酯的多-活性单体、例如异氰乙烷基（甲基）丙烯酸酯的异氰烷基（甲基）丙烯酸酯、例如羟乙基-和羟丙基（甲基）丙烯酸酯的羟烷基（甲基）丙烯酸酯、例如乙氧基双酚 A 二（甲基）丙烯酸酯、缩水甘油基（甲基）丙烯酸酯、不饱和酰胺如丙烯酰胺、亚甲基双-丙烯酰胺、以及  $\beta$ -甲基丙烯酰氨基乙基甲基丙烯酸盐的丙烯酸环氧树脂；以及例如苯乙烯、二乙烯基苯、二乙烯己二酸的乙烯基化合物，和美国专利 No.4,304,705 公开的多种乙烯基吡内酯。可根据需要使用一种以上单体的混合物。

合适的阳离子可聚合的单体和/或低聚物通常含有至少一个阳离子可聚合基团，例如环氧化物、环醚、乙烯基醚、乙烯胺、侧链不饱

和芳族烃、内酯和其他环酯、内酰胺、噁唑啉、环状碳酸酯、环状乙缩醛、醛类、环状胺、环状硫化物、环状硅氧烷、环状三磷腈、特定烯烃和环状烯烃、以及它们的混合物，优选环氧化物以及乙烯基醚。其他阳离子可聚合基团或单体描述见 G.Odian, “Principles of Polymerization” 第三版, John Wiley & Sons Inc., 1991, NY. 以及 “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,” 第二版, H.F.Mark, N.M.Bikales, C.G.Overberger, G.Menges, J.I.Kroschwitz, Eds., Vol.2, John Wiley & Sons, 1985, N.Y., pp.729-814 也可用于本发明的实践。

尤其可用的实例包括环醚单体, 其中包括美国专利 No.4,985,340 描述的环氧树脂单体。各种不同的商业环氧树脂可供使用, 它们收入了 Lee 和 Neville 的 Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Co., New York (1967 年) 以及 P.F.Bruins 的 Epoxy Resin Technology, John Wiley & Sons, New York (1968 年)。优选地, 在用于导电性粘合剂时, 环氧树脂是“电子品级”的, 也就是说低离子污染物的。

阳离子可聚合乙烯基和乙烯基醚单体在本发明实践中也是尤其可用的, 其描述见美国专利 No.4,264,703。

可用的环氧树脂包括环氧丙烷、表氯醇、环氧苯乙烯和基于双酚 A 的环氧树脂, 例如可得自 Shell Chemicals 的 EPON-828-LS™ 电子品级环氧树脂, 或酚醛环氧树脂, 例如 EPON-164™ (也可得自 Shell Chemicals), 或得自其他厂商的它们的等同物。其他可用的环氧树脂包括二氧化双环戊二烯、例如可得自 Elf Atochem 的聚 BD™ 树脂的环氧化聚丁二烯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚和间苯二酚二缩水甘油醚。脂环族环氧树脂也是可用的, 例如环氧环己烷和可得自 Union Carbide 的例如二氧化乙烯基环己烯 ERL-4206™、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸 ERL-4221™、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸 ERL-4299™) 的 ERL™ 系列树脂; 1,4-丁二醇二缩水甘油醚, (例如

可得自 Shell Chemical 的 Heloxy 67™)、苯酚甲醛酚醛树脂的聚缩水甘油醚(例如,可得自 Dow Chemical Co.的 DER-431™ 和 DER-438™、二环氧聚二醇(例如可得自 Dow Chemical Co.的 DER 736™)、它们的混合物以及它们与同样著名的固化助剂、固化剂或硬化剂的混合物。可用的这些著名的固化助剂或硬化剂的代表是酸酐,例如马来酸酐、环戊四羧酸二酸酐、苯四甲酸酐、顺-1,2-环己酸酐、胺固化剂(例如 2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚、二乙烯三胺、四亚乙基戊胺、长链取代酚醛胺和可以例如 Jeffamine™ 和 Versamide™ 的商品名购得的材料)以及它们的混合物。

制备含有环氧树脂单体的组合物时,可加入羟基功能性材料。所述羟基功能性组分可作为材料的混合物或共混物存在和可包含含单-和多-羟基的材料。优选地,羟基功能性材料至少是二醇。使用时,所述羟基功能性材料在固化期间可有助于扩链和阻止环氧树脂的过度交联,如提高硬化组合物的韧性。

在使用时,可用的羟基功能性材料包括脂肪族、脂环族或烷醇取代芳香烃单-或具有从约 2 至约 18 个碳原子和二至五个羟基,优选二至四个羟基的多元醇,或它们的组合。可用的一元醇包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-甲基-2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、新戊醇、3-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-苯氧乙醇、环戊醇、环己醇、环己基甲醇、3-环己基-1-丙醇、2-降莰烷甲醇和四氢化糠醇。

本发明中可用的多元醇包括具有从约 2 至约 18 个碳原子和二至五个羟基,优选二至四个羟基的脂肪族、脂环族或烷醇取代芳香烃多元醇或它们的混合物。

可用的多元醇的实例包括 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊基乙二

醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨糖醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙三醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-戊二醇、1,4-环己二甲醇、1,4-苯二甲醇和聚烷氧基化双酚 A 衍生物。美国专利 No.4,503,211 公开了其他可用的多元醇实例。

更高分子量的多元醇包括例如可得自 Union Carbide 的 Tone™ 聚乙烯氧化物材料的分子量( $M_n$ )范围为 200 至 20,000 的聚乙烯和聚丙烯氧化聚合物、例如可得自 Union Carbide 的 Tone™ 多元醇材料的分子量范围为 200 至 5,000 的己内酯多元醇、例如可得自 DuPont 的 Terathane™ 材料的分子量范围为 200 至 4,000 的聚四亚甲基醚乙二醇、可得自 Union Carbide 的 PEG 200 的聚乙烯乙二醇、例如可得自 Elf Atochem 的聚 BD™ 材料的羟基封端聚丁二烯树脂、例如那些可从 Phenoxy Associates、Rock Hill、SC 商购获得的苯氧基树脂、或由其他厂商供应的等同材料。

酸催化逐步增长聚合作用包括，但不限于，多功能异氰酸酯（多异氰酸酯）与多功能一元醇（多元醇）生成聚氨酯的反应、多功能环氧树脂与多功能一元醇的反应，和多功能氰酸盐酯生成交联聚三嗪树脂的环化三聚反应。

可通过利用本发明催化剂的酸催化逐步增长聚合作用固化的尤其可用的多功能一元醇、异氰酸酯，和环氧化物组分描述见美国专利 Nos.4,985,340、4,503,211 和 4,340,716。

可通过环化三聚反应固化的合适的多功能氰酸盐酯描述见美国专利 Nos.5,143,785 和 5,215,860。可固化的合适的多反应性单体包括缩水甘油基（甲基）丙烯酸酯、羟基（烷基）（甲基）丙烯酸酯如羟乙基丙烯酸酯、异氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯，等等。

上述类别单体与添加剂，例如粘合剂、硬化剂、固化助剂、固化剂、稳定剂、感光剂等，的混合物也可用于本发明的可聚合组合物。此外，可将例如颜料、磨料粒子、稳定剂、抗光剂、抗氧化剂、流化剂、稠化剂、消光剂、抗静电剂、着色剂、惰性填充剂、粘结剂、发泡剂、杀真菌剂、杀菌剂、表面活性剂、增塑剂和其他本领域内技术人员所熟知的添加剂的辅助剂添加到本发明的组合物。只要不干扰本发明组合物的聚合作用，就可以添加可达到其预期目的用量的这些辅助剂。另外，在含有辐射敏感催化剂或引发剂的组合物中，优选不吸收催化剂或引发剂应反应的辐射的辅助剂。

溶剂，优选有机溶剂，可用于帮助纳米粒子在所述可聚合的单体中的分散和用作加工助剂。代表性的溶剂包括丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、乙酸 2-甲氧乙酯、二氯甲烷、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙腈、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷（甘醇二甲醚）、3-甲基环丁酮和碳酸丙二酯。

聚合以后，可以交联所得聚合物。可使用例如伽马或电子束辐射的高能辐射在有或没有交联剂时完成交联。可以将交联剂或交联剂组合加入可聚合的单体的混合物，以有利于交联。

可用的辐射固化交联剂包括例如美国专利 No.4,379,201(Heilmann 等人)公开的多功能丙烯酸酯,其中包括二丙烯酸 1,6-己二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2-乙炔乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、1,12-十二醇二丙烯酸酯以及它们的组合，和例如美国专利 No 4,737,559(Kellen 等人)公开的那些可共聚合芳香酮共聚用单体。合适的紫外光源包括，例如中压汞灯和紫外黑光灯。

可用的缩合可聚合的单体包括用于制备聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚脲和聚氨酯的那些单体。

可采用多种方法使表面改性的纳米粒子和聚合物结合。在一种方法中，胶状分散的表面改性的纳米粒子和聚合物结合。然后移除组合物中的溶剂，留下分散在聚合物中的表面改性的纳米粒子。蒸发，包括例如蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥，可以移除溶剂。可选地，在使用一些胶状分散体，例如水基胶状分散体时，可以在添加聚合物以前将助溶剂（例如，甲氧基-2-丙醇或 N-甲基吡咯烷酮）加入胶状分散体，以帮助移除水。也可以利用一种不混溶的溶剂，例如甲苯，通过共沸蒸馏移除水。添加聚合物后，移除水和助溶剂。

将表面改性的纳米粒子的胶状分散体加入聚合物的另一种方法包括将表面改性的纳米粒子的胶状分散体干燥成粉末，然后添加聚合物或至少聚合物的一种组分，以使纳米粒子分散在其中。可以利用传统手段，例如烘箱干燥或喷雾干燥，完成干燥步骤。优选的是，表面改性的纳米粒子的表面基团量足以在干燥时阻止不可逆的凝聚或不可逆的聚集。优选使表面覆盖率小于 100% 的纳米粒子最小化的干燥时间和干燥温度。

作为另外一种选择，可以利用熔融方法混合纳米粒子。在这一实施例中，利用足以提供均匀混合物的搅拌混合所述表面改性的纳米粒子与热塑性聚合物并熔融的混合物。作为另外一种选择，可以在熔融以前混合所述纳米粒子和热塑性聚合物的粒料或粉末，和使它们紧密混合。

在另一个实施例中，表面改性的纳米粒子可以分散在可聚合的单体或单体混合物中，然后使该混合物发生聚合反应。在例如本领域熟知的合适的催化剂存在时，单体可以发生热-、自由基- 或光化学聚合作用。如果需要，可以利用本领域熟知的技术和发泡剂使可聚合混合物发泡。请参阅美国专利 No.6,586,483(Baran 等人)。

## 实例

除非另外指明，所有的试剂和溶剂均得自或可得自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA。

### 制备性实例 1

#### 制备含有三乙氧基硅烷基团(GAP-silane)的缩水甘油基叠氮化聚合物

使大约 40 重量% 的羟基封端缩水甘油基叠氮化聚合物的乙酸乙酯溶液(20.0g)与位于乙酸乙酯(20.0g)中的 3-异氰基三乙氧基硅烷(2.90g)混合。加入二丁基锡二月桂酸酯(1 滴)，在室温下利用电磁设备彻夜搅拌该混合物。利用旋转蒸发器减压移除乙酸乙酯，以得到 GAP-硅烷产品(23.28g)。在产品的红外光谱中没有观察到异氰酸酯基团引起的吸收。关于缩水甘油基叠氮化聚合物和 GAP-硅烷的更多制备细节见申请人于 2005 年 6 月 1 日提交的共同未决的专利申请 U.S.S.N.11/141,877。

### 实例 1

#### 制备 GAP- 和异辛基改性的二氧化硅纳米粒子

在三颈烧瓶中混合铵稳定的二氧化硅溶胶(100.0g; NALCO 2326, 得自 Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 1-甲氧基-2-丙醇(112.5g), 实例 1 的 GAP-硅烷产品(3.55g), 二乙基磷乙基三乙氧基硅烷(1.26g, 得自 Gelest, Morrisville, PA) 和 异辛基三甲氧基硅烷(7.16g, 得自 Gelest, Morrisville, PA), 搅拌和持续 18 小时加热至 80°C。将所述混合物注入玻璃皿, 然后在 130°C 的强制通风烘箱中干燥, 得到 15.62g 浅黄色固体粉末产品。

### 实例 2

#### 制备含有二氧化硅纳米粒子的磷酸酯

在三颈烧瓶中混合铵稳定的二氧化硅溶胶(100.0g; NALCO 2326, 得自 Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 1-甲氧基-2-丙醇(112.5g), 二乙基磷乙基三乙氧基硅烷(2.51g, 得自 Gelest, Morrisville, PA) 和 异辛基三

---

甲氧基硅烷(7.16g, 得自 Gelest, Morrisville, PA), 搅拌和持续 16 小时加热至 80°C。将所述混合物注入玻璃皿, 然后在 150°C 的强制通风烘箱中干燥, 得到 19.15g 白色固体粉末产品。