

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01G 30/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822854.5

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1268549C

[22] 申请日 2002.9.16 [21] 申请号 02822854.5

[30] 优先权

[32] 2001.11.21 [33] US [31] 09/990,604

[86] 国际申请 PCT/US2002/029392 2002.9.16

[87] 国际公布 WO2003/045846 英 2003.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.18

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 J·T·布拉迪 D·S·阿内

R·W·弗古森 J·A·西金斯

C·J·斯图迪那四世

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

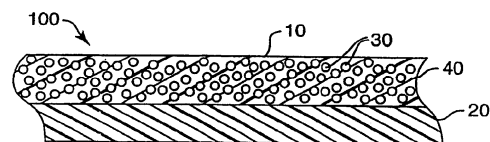
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有金红石样结晶相的纳米粒子及其制备方法

[57] 摘要

纳米大小的粒子包含钛和锆的混合氧化物，其特征为金红石一样结晶相。通过热液加工容易制备所述粒子，并可将其用作胶体，或者以各种组合物和制件形式使用。



1. 一种组合物，它以水性胶态分散体形式包含许多 Ti/Sb 混合氧化物纳米
粒子，其中，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相，在所述 Ti/Sb
5 混合氧化物纳米粒子中，锑与钛之重量比从至少为 0.42 到最多等于 2.93；

所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中金红石样结晶相的总体平均含量至少为
20 重量%。

2. 一种组合物，它包含团聚的纳米粒子，其中，所述团聚的纳米粒子包含
Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结
10 晶相，在所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中，锑与钛之重量比从至少为 0.42 到最
多等于 2.93；

所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中金红石样结晶相的总体平均含量至少为
20 重量%。

3. 一种纳米复合物前体，它包含许多均匀分散在有机粘合剂前体中的纳米
15 粒子，其中，所述纳米粒子包含 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，所述 Ti/Sb 混合
氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相，在所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中，
锑与钛之重量比从至少为 0.42 到最多等于 2.93；

所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中金红石样结晶相的总体平均含量至少为
20 重量%。

4. 权利要求 3 所述的纳米复合物前体，其特征在于，所述粘合剂前体包含可
20 聚合的材料。

5. 一种纳米复合物，它包含许多分散在有机粘合剂中的纳米粒子，其中，
所述纳米粒子包含 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒
子包含金红石样结晶相，在所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中，锑与钛之重量比
25 从至少为 0.42 到最多等于 2.93；

所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中金红石样结晶相的总体平均含量至少为
20 重量%。

6. 权利要求 1 或 2 所述的组合物、权利要求 3 所述的纳米复合物前体或者权
利要求 5 所述的纳米复合物，其特征在于，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中金
30 红石样结晶相的总体平均含量至少为 40 重量%。

7. 权利要求 1 或 2 所述的组合物、权利要求 4 所述的纳米复合物前体或者权

利要求 5 所述的纳米复合物，其特征在于，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中金红石样结晶相的总体平均含量至少为 40 重量%。

8. 一种制备 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的水性胶态分散体的方法，所述方法包括如下步骤：

- 5 a) 提供一种二氧化钛水性前体；
 b) 提供一种氧化锑水性前体；
 c) 将两种水性前体混合；
 d) 热液加工所述混合物；

其中，锑与钛的重量比从至少为 0.42 到最多等于 2.93。

- 10 9. 权利要求 8 所述的方法，其特征在于，热液加工包括使所述混物流经搅拌管式反应器。

10. 权利要求 8 所述的方法，还包括离心分离所述热液加工混合物的步骤。

具有金红石样结晶相的纳米粒子及其制备方法

- 5 本发明涉及一种纳米大小的粒子，它包含钛和锑的氧化物，尤其涉及制造这种粒子的方法以及包含它的组合物或制件。

纳米复合材料，即在有机粘合剂中均匀分散有无机纳米粒子的材料已经用于作用于各种应用的保护性透明涂层。相比其中没有分散无机纳米粒子的相应有机粘合剂涂层而言，这种材料具有高耐磨性和/或光学性质(例如折射率)。

- 10 已经描述了包含各种无机纳米粒子如氧化钛(即二氧化钛)纳米粒子的纳米复合材料。二氧化钛以至少三种结晶形式存在：锐钛矿、板钛矿和金红石。这当中，所述金红石形式的密度、硬度和折射率最大。

- 制备二氧化钛溶胶，尤其是具有金红石结晶相的二氧化钛溶胶的主要问题包括：工艺时间长、需要使用额外的稳定抗衡离子(例如，氯离子、硝酸根等，
15 在用于如有机保护膜之前必费地除去)、极端的 pH 值和/或有限的稳定性。

最好有一种能快速且容易地制备包含钛的无机粒子的稳定胶态分散体的方法，其中，所述粒子具有至少和二氧化钛的金红石形式相当的性质。还最好均匀地将这种粒子加入有机粘合剂中，形成折射率高的耐磨涂层。

- 一方面，本发明提供一种组合物，它以水性胶态分散体形式包含许多的
20 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，其中，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相。

在一些实施方式中，所述纳米粒子具有至少一个连接到所述纳米粒子表面上的有机部分。

- 另一方面，本发明提供一种制备 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的水性胶态分
25 散体的方法，所述方法包括如下步骤：

- a) 提供一种二氧化钛水性前体；
- b) 提供一种氧化锑水性前体；
- c) 将两种水性前体混合；
- d) 热液加工所述混合物；

- 30 其中，钛和锑的重量比为 0.14-11.3。

在一些实施方式中，所述方法还包括对所述纳米粒子表面改性的步骤。

本发明制备的胶态分散体通常很稳定。

另一方面，本发明提供一种组合物，它包含团聚的纳米粒子，其中，所述团聚的纳米粒子包含 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相。

5 在一些实施方式中，所述团聚的纳米粒子再次分散到液体载体中。

另一方面，本发明提供一种纳米复合物前体，它包含许多均匀分散在有机粘合剂前体中的纳米粒子，其中，所述纳米粒子包含 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相。

10 另一方面，本发明提供一种纳米复合物，它包含许多分散在有机粘合剂中的纳米粒子，其中，所述纳米粒子包含 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相。

在一些实施方式中，所述纳米粒子具有至少一个连接到所述纳米粒子表面上的有机部分。

在一些实施方式中，本发明纳米复合物可以载于基材上。

15 本发明纳米复合物很适合用作保护涂层，并且具有高折射率。

如本文所述，以下定义适用：

“水性二氧化钛前体”是指包含钛的水性组合物，通过加热、蒸发、沉淀、pH 调节以及它们组合中的一种或多种方式，它可以转化成二氧化钛；

20 “水性氧化锑前体”是指包含锑的水性组合物，通过加热、蒸发、沉淀、pH 调节以及它们组合中的一种或多种方式，它可以转化成氧化锑；

“热液加工”是指在密闭容器中，在水性介质中加热至水标准沸点以上的温度；

“纳米粒子”是指最大粒径小于 500 纳米的粒子；

“金红石样”是指具有四方晶体结构，且空间群为 $P4_2/mnm(\#136)$ ；

25 “有机部分”是指有机基团、离子或者分子；

“混合氧化物”是指钛和锑的氧化物的均质混合物。

图 1 是本发明复合制件的横截面图。

图 2 是用于制备本发明 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的反应系统的示意图。

30 图 3 是实施本发明所用脉冲阻尼器的一个实施方式的横截面图。

在各种情况下，本发明涉及纳米粒子，它包含钛和锑的混合氧化物(下文简称为 Ti/Sb 混合氧化物)，其中，至少一部分 Ti/Sb 混合氧化物具有金红石样结晶相。

5 本发明纳米粒子包含 Ti/Sb 混合氧化物。通常，在纳米粒子中钛和锑的重量比为 0.14-11.30，较好是 0.22-5.02，更好是 0.42-2.93。

本发明 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子较好包含金红石样结晶相。在各个 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中，所述金红石样结晶相可以和其它结晶相共存。各个纳米粒子可以包含至多 100 重量%的金红石样结晶相。Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子总体(即，作为整体的所有 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子)通常包含具有各种大小、
10 元素组成和结晶相的纳米粒子。本文所用的术语“总体平均”是指就所述整个总体而言参数的平均值。因此，所述术语是指整体性质，并不一定反映所述总体中单独组分的性质。

以所述 Ti/Sb 的总重量计，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中金红石样结晶相的总体平均含量较好至少为 20 重量%，更好是至少 40 重量%，更好是至少
15 60 重量%，尤其更好是至少 80 重量%。

在一些应用中，最好基本上所有的 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相。

对于本发明的 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，如 X-射线衍射分析(即下文所述的 XRD)所测量的，金红石样结晶相比锐钛矿的总体平均相对强度宜大于
20 1:10。此外，由 XRD 所观察的任意锐钛矿或氧化锑相对强度的最大值还宜具有小于 1%，更好是小于 0.1%的相对强度，此时，所述金红石样相的最大衍射相对强度最大值定义为 100%。

通常，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子不含额外的金属元素，虽然对一些具体应用来说，最好加入其它元素(包括硅)。若存在其它金属元素，在总体平均的 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子中存在的每摩尔钛中，其量较好小于 0.1 摩尔
25 %。其它金属元素的例子包括稀土元素。

本发明 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子，其总体平均粒度一般小于 500 纳米，较好是小于 100 纳米，更好是小于 40 纳米，尤其是当纳米粒子加入透明涂层中时。

30 在一些实施方式中，Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子可以和具有不同元素组成(例如，二氧化硅、氧化锆、氧化铝、二氧化钛、五氧化二锑)的其它纳米粒子

混合。若存在的话,这种其它纳米粒子的平均粒度较好和所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的相当。这种纳米粒子可以是市售的,例如从 Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) 或 Nyacol Nano Technologies, Inc. (Ashland, MA) 获得。在美国专利 No. 5,037,579 和 6,261,700 中也描述了其它纳米粒子的例子。

5 在本发明一些实施方式中,选择所述纳米粒子,使胶体和纳米复合物没有粒子团聚或者凝结,它们会影响所需的组合物的性质。较好将各个未缔合(即未团聚和未凝结)的粒子分散在整个组合物中。在这些实施方式中,所述粒子较好不会相互不可逆缔合(例如,通过共价键合和/或氢键键合)。

10 在其它实施方式中,例如在制备薄膜时,最好所述纳米粒子不可逆地团聚,尤其是在没有分散介质(例如,液体载体或粘合剂)的条件下使用时。

在本发明胶态分散体中存在最多 30% 或以上的纳米粒子。其量可以随纳米粒子的密度和表面性质改变。所述纳米粒子较好占所述胶态分散体的 1-25 重量%,更好是 10-20 重量%。

15 根据所述应用,本发明胶态分散体的 pH 可以是任何值,但是通常为 4-9,较好是 5-8。

20 本发明胶态分散体通常制成纳米粒子在水性载体中的分散体。所述水性载体包括水(通常作为主要组分),并且可以包含有机溶剂(尤其是可以在二氧化钛或氧化锑前体中存在的溶剂)。溶剂可以在热液加工前加入,或者更好是在之后加入。有机溶剂的例子包括具有 4-12 个碳原子的醇、醚和/或酮。这种较好溶剂中的一种就是 1-甲氧基-2-丙醇。

溶剂若存在的话,取决于它加入的时刻,可根据其挥发性以及它和水性二氧化钛和二氧化锑前体、粘合剂前体和/或粘合剂的相容性选择本发明所用溶剂。

25 本发明纳米粒子可以加入粘合剂中,形成纳米复合物。所述纳米粒子可以直接掺合到粘合剂中,或者掺合到随后固化形成粘合剂的粘合剂前体中。以所述纳米粒子的总重量计,纳米复合物中纳米粒子的量宜至少为 30 重量%。

无机纳米粒子和有机粘合剂的相容性通常通过用偶合剂适当处理无机粒子来实现。

30 在掺入粘合剂或粘合剂前体之前,本发明所用纳米粒子通常进行表面改性,这可以通过使表面改性剂连接到粒子表面上来实现。连接到所述粒子表面上的表面改性剂可以改变粒子的表面性质,得到各种性质,包括例如提高所述

粒子和所述组合物中组分的相容性、便于所述粒子分散在组合物中(以游离形式或者胶体形式)、以及提高所述组合物及其混合物的光学透明度。也可以对所述粒子表面改性,使之包含能和组合物中其它组分结合的表面基团。例如,当所述组合物聚合时,所述表面基团可以和组合物中至少一种组分结合,成为

5 聚合物网状结构部分。所述表面基团较好能够和第一单体、第二单体或者它们的混合物结合。较好对所述粒子进行表面改性,使之包含能使所述组合物具有所需分散性、透明度、粘合性以及流变性的表面基团组合。

表面改性剂可以由通式 A-B 示意性地表示,其中,A 基团能连接到粒子的表面上,B 基团是相容基团,它可以和组合物的组分反应,或者不反应。为所

10 述粒子提供极性的相同基团 B 包括例如聚醚。为所述粒子提供非极性的相容基团 B 包括例如烃。

合适的表面改性剂包括例如羧酸、磺酸、磷酸、硅烷、磷酸酯以及它们的混合物。有用的羧酸包括例如长链脂肪酸如辛酸、油酸以及它们混合物。具有羧酸官能团的极性改性剂的代表例子包括 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、2-(2-甲氧基

15 乙氧基乙酸以及琥珀酸单(聚乙二醇)酯。具有羧酸官能团的非极性表面改性剂的代表例子包括辛酸、十二烷酸以及油酸。

有用的硅烷例子包括有机硅烷,例如辛基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、对甲苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷以及它们的混合

20 物。

能和组合物中有机组分结合的非硅烷表面改性剂的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基乙基)酯以及它们的混合物。提供极性以及对所述粒子的反应性的有用表面改性剂是琥珀酸单-(甲基丙烯酰氧基聚乙二醇)酯。

25 纳米粒子可以使用各种方法来进行表面改性,包括例如将表面改性剂加入纳米粒子(例如以粉末或水溶胶形式)中,并使所述表面改性剂和所述纳米粒子反应。可将助溶剂加入到组合物中,提高表面改性剂和/或表面改性粒子与水性混合物的相容性(例如,溶解性或混溶性)。

所述表面改性纳米粒子可以在固化前和可固化的粘合剂前体均匀混合,随后进行加工。所述粘合剂前体的选择并不是关键性的,只要它在环境条件下不会和表面改性纳米粒子反应即可。粘合剂前体的例子包括但不限于可聚合的材

30

料, 如可自由基聚合的单体和低聚物, 如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基化合物、乙烯醚、乙烯酯等, 环氧树脂, 醇酸树脂、酚醛树脂、氰酸酯、蜜胺以及蜜胺-甲醛树脂、聚氨酯树脂以及它们的混合物。粘合剂前体较好包含丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

- 5 所述粘合剂前体可以包括催化剂或其它固化剂, 以便于固化。这种催化剂和其它固化剂取决于所述粘合剂前体的性质, 可以包括在固化技术领域熟知的那些, 例如, 自由基热引发剂, 如过氧化物和偶氮化合物、光引发剂、光催化剂、胺硬化剂、硫醇等。

- 10 通过施加能量如热量或光辐射(例如, 紫外光和电子束辐射)或者通过加入催化剂或固化剂, 所述粘合剂前体可以固化形成粘合剂。在可自由基聚合的粘合剂前体情况下, 在所述粘合剂前体中较好存在光引发剂, 所述混合物较好在惰性气氛如氮气中用来自灯的紫外光照射。在选择保护基的条件下, 使用光辐射固化所述粘合剂前体, 获得很高的柔性。

- 15 当使用时, 用于固化的光辐射能量取决于许多因素, 如所用反应物的量和类型、能源、卷材速度、离能源的距离、要固化的材料厚度。作为一般准则, 光辐射通常包括 0.1-10 焦/平方厘米的总能量曝光, 电子束辐射通常包括小于 1 兆拉德到 100 兆拉德或以上, 较好是 1-10 兆拉德的总能量曝光。曝光时间可以从小于 1 秒到 10 分钟或以上。

- 20 适用于本发明的市售产生自由基光引发剂包括但不限于二苯甲酮、苯偶姻醚以及酰基磷光引发剂, 如以商品名 IRGACURE 和 DAROCUR 从 Ciba-Geigy Corp. (Ardsley, NY) 购得的光引发剂。以所述粘合剂前体的总重量计, 光引发剂的用量通常在 0.1-15 重量%, 较好在 0.5-7 重量%之间变化。

- 25 可以加入共引发剂(Co-initiator)和胺增效剂, 以提高固化速度。其例子包括异丙基噻吨酮、4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯、二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己酯以及甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯。

表面改性纳米粒子和粘合剂前体的体积比为 1:99 到最多 70:30, 较好是 5:95 到最多 55:45, 更好是 10:90 到最多 40:60。

对透明度很重要的应用来说, 在粘合剂前体和/或粘合剂中存在的纳米粒子宜具有小粒度(例如, <40nm), 以将光散射效应减至最小。

- 30 本领域那些技术人员也会理解到, 根据所述应用, 所述粘合剂及其前体可以包含其它任选助剂, 如表面活性剂、抗静电剂(例如, 导电聚合物)、流平剂、

热引发剂、光敏剂、UV 吸收剂、稳定剂、抗氧化剂、填料、润滑剂、颜料、染料、增塑剂、悬浮剂等。

如图 1 所示,复合制件 100 可以包括纳米复合层 10,它包含分散在粘合剂 40 中的 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子 30,并载于基材 20 上,其中,至少一部分 5 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子包含金红石样结晶相。

实际上,所述基材可以是任何固体材料。这种基材的非限制性例子包括玻璃(包括电子显示器)、石英、透明或半透明陶瓷、木材、金属、上漆表面(包括上漆的金属)、以及热固性和热塑性材料如丙烯酸类聚合物(例如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚氨酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯 10 乙烯共聚物和丙烯腈-苯乙烯共聚物、纤维素酯(例如,乙酸纤维素、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素共聚物)、聚氯乙烯、聚烯烃(例如,聚乙烯和聚丙烯)、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、环氧树脂、聚苯醚和聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二酯)。热塑性材料可以包含填料和其它助剂。

所述基材较好是玻璃或热塑性聚合物膜。根据所述应用,基材可以是不透 15 明的或透明的。

纳米复合层 10 可以通过将组合物涂布到基材 20 上并固化所述粘合剂前体来制备,所述组合物包含纳米粒子 30 和粘合剂前体。涂布可以通过任何已知的涂布方式来进行,这种方式不会在化学或物理上改变所述粘合剂前体的性质。涂布方式的例子包括例如旋涂、刮涂、线材涂布、流涂、搓涂、喷涂、挤 20 出、浸渍、辊涂、发泡技术等。

所涂布的粘合剂前体和纳米粒子混合物层的厚度取决于具体的主基材和应用。对保护性涂层而言,所得固化的纳米复合层厚度较好为 1 纳米-50 微米或以上,更好是 0.5-10 微米,更好是 3-6 微米。更厚纳米复合层会导致经过 25 一段时间后出现裂纹或其它缺陷,但是,更薄的层则往往不能提供足以耐划伤的表面材料。

当作为透明或半透明基材上的涂层时,较好选择纳米复合层中的成份,使之具有和基材接近的折射率。这有助于降低 Moire 图案或其它可见干涉条纹产生的可能性。

通过将二氧化钛水性前体和氧化铟水性前体混合来制备 Ti/Sb 混合氧化物 30 纳米粒子。

由于很希望均匀混合晶格中的钛原子和铟原子,故氧化铟水性前体较好是

分子形式(即, 具有单个锑原子的形式), 或者松结合的形式(在反应条件下会分离)。可以使用任何符合这一要求的二氧化钛或氧化锑前体。

二氧化钛水性前体的例子包括钛的醇盐和过氧化氢的反应产物。醇盐例子包括 1-丁醇盐、2-乙基己醇盐、2-甲氧基-1-乙醇盐、直链和支链醇盐(例如乙醇盐、1-丙醇盐、2-丙醇盐、2-丁醇盐、异丁醇盐、叔丁醇盐、己醇盐等)。
5 可以将两个或多个相同或不同的有机配位体连接到钛上。所述二氧化钛水性前体较好是钛的醇盐和过氧化氢的反应产物。

氧化锑水性前体的例子包括锑的醇盐和过氧化氢的反应产物及 $\text{HSb}(\text{OH})_6$ 。醇盐的例子包括 1-丁醇盐、2-乙基己醇盐、2-甲氧基-1-乙醇盐、直链和支链醇盐(例如乙醇盐、1-丙醇盐、2-丙醇盐、2-丁醇盐、异丁醇盐、叔丁醇盐、己醇盐等)。
10 可以将两个或多个相同或不同的有机配位体连接到锑上。

在搅拌条件下混合所述二氧化钛和氧化锑的水性前体, 并且同时或按顺序置于使它们形成混合氧化物的条件下。根据制备本发明 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子所需的化学计量确定各前体的用量。此外若需要的话, 可以将金属氧化物水性前体和氧化锑及氧化锑的水性前体混合。
15

在混合所述二氧化钛和氧化锑水性前体之后, 通常对所述混合物加热加压。在一些实施方式中, 这可以通过压力容器如从 Parr Instruments Co. (Moline, IL) 购得的搅拌或不搅拌的压力反应器来完成。所述容器应能够承受所述压力, 并且能够密封。将所述包含混合物的容器密封, 并将所述溶液加热至很好进行反应物水解和缩合的温度下。通常, 以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度加热所述容器, 直到达到所需的温度。通过温度以及用于加热反应混合物的容器控制合适的压力。通常, 所需温度大于 120°C , 但低于 300°C 。所述温度较好为 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ 。在密闭容器中加热所述溶液会形成压力。容器中的压力通常为 18-40 大气压。虽然反应时间较短更有效, 但是一般加热所述溶液高达 5 小时, 以确保完全水解。由使整体达到所需温度的时间来确定加热时间的长短。一旦达到这一温度, 所述反应通常瞬间完成。在这一温度下再放一段时间通常会增大微晶的大小, 这往往会降低纳米粒子的胶体稳定性。所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的总体平均金红石样微晶大小较好小于 20 纳米, 更好是小于 15 纳米。
20
25

在加热以及随后冷却至室温之后, 一般观察到所述混合金属氧化物粒子在水性载体中通常为固体沉淀的浆液(即, 团聚的 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子)。
30 通过将所述浆液转移到离心瓶中, 离心分离所述浆液并轻轻倒出上层清液, 将

所述粒子从液体中分离出来。从反应混合物分离所述混合金属氧化物粒子的其它方法可以是如过滤、沉降或者冲洗。

或者，可通过蒸发或选择性蒸馏除去所述反应混合物中任何不想要的组分。这时，可以任选地干燥所述金属氧化物粒子。

- 5 也可以使用搅拌管式反应器(即 STR)来制备 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子。搅拌管式反应器通常具有电动机驱动的轴，它沿加热管的长度方向共轴定位。所述轴具有许多安装在其上的叶桨，用于反应混合物的混合及传热。搅拌管式反应器在本领域中为人熟知。一种具体的 STR 装置如实施例 15 中有说明。

- 10 在图 2 中简略说明了使用 STR 制备本发明 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的胶态分散体的方法的一个实施方式。贮器 210 包含固体含量为 1-2 重量%的二氧化钛前体和氧化锑前体的水性混合物。泵 220 将水性混合物泵入加热至约 180-220℃的 STR230 中，以提供开始形成纳米粒子的热液反应所需的热量。泵 220 较好能保持基本上均匀的流速(例如，隔膜泵)。在美国专利 No. 5, 644, 007 (Davidson 等), 5, 814, 278(Maistrovich 等), 4, 770, 777(Steadly)和 PCT 申
15 请 No. W0 01/5896(于 2001 年 8 月 16 日公开)中说明了搅拌管式反应器的例子。

为了避免因泵产生的会导致粒度分布变宽的脉冲，以及有助于将表面官能化剂添加到纳米粒子上，宜在泵 220 和 STR230 之间设置脉冲阻尼器 240。在本领域中熟知的是液压脉冲阻尼器。脉冲阻尼器的例子包括封端管，在美国专利 No. 5, 816, 291 和 2, 504, 424 中有说明。所述脉冲阻尼器较好包括封端竖管。

- 20 图 3 中画出脉冲阻尼器的一个特别有用的实施方式。脉冲阻尼器 300 包含增压流体 315，并且由一定长度的管 310(在所述管的最上端具有端盖 320 和空腔 325)、在管最下端的增压流体进口 330 组成。传送管 340 和管 310 垂直相接。传送管 340 连接到背压阀 370 上，背压阀具有出口管 380。管 310、340 和 380 相互连接，使流体从进口管向出口管传送，而不会损失原料。当在本发明的该
25 实施方式中使用时，增压流体从出口管 380 流出，进入 STR。因此，在隔膜泵向前冲程时，其将液体推入增压流体进口 330 中，由于空气压缩，使空腔 325 的体积收缩。在其返回冲程时，当隔膜泵为下一次传送再次充满时，所述压缩空气起到微型压缩进料室的作用，使液体返回到流体流中。泵的运行时，所述循环反复进行，由此使所泵入流体的压力脉冲变平稳。

- 30 所述水性混合物在 STR230 中典型的停留时间为 10-20 分钟。在离开 STR230 之后，所述加热的混物流经热交换器 250，在收集前使所述混合物冷却。任

选地，第二泵 260 可以将贮器 290 中的表面官能化剂加入就要进入热交换器之前的加热混合物中以处理所述粒子的表面防止团聚。在热交换器之后设置了背压调节阀 270，用于控制 STR230 的压力，确保水仍旧为液态。STR 中的一般压力约为 250-350 磅/平方英寸(1.7-2.4 兆帕)。所述 STR 提供内混合，这有助于
5 高效地传热。此外，STR 的混合在反应器中形成活塞流状态。

在热液加工之后，所述 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的胶态分散体可以包含极端(即，过大)的粒子。因此，从 STR 流出的水性胶态分散体不可能是光学透明的。这些极端粒子可以通过离心分离来除去，由此提高所述胶体分散体的透明度，并使粒度分布变窄。

10 所述胶态分散体可以以该形式使用，或使用有机溶剂或包含有机溶剂和分散助剂的溶液来代替溶剂(例如，水)，使用本领域已知的方法形成浆液。本发明使用的溶剂可以根据挥发性以及它和粘合剂前体的相容性进行选择，所述粘合剂前体可以和所述纳米粒子混合使用。典型的有机溶剂包括 C6-C12 脂族化合物、芳族化合物、醇、醚、酯和/或酮。脂族溶剂的例子包括环己烷、庚烷、
15 甲苯、二甲苯、2-丁酮或 4-甲基-2-戊酮、1-甲氧基-2-丙醇等。尤其较好是 1-甲氧基-2-丙醇。

本发明 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子宜和至少一种分散助剂混合，所述助剂将有有机部分，较好是通过至少一个共价键连接到金属氧化物粒子的表面上。典型的分散助剂包括烷氧基硅烷如烷基三烷氧基硅烷，有机酸如羧酸，醇，聚乙
20 二醇、脂肪酸的单酯或二酯，聚环氧乙烷和聚环氧丙烷、烷氧基化磷酸及其酯，以及它们的混合物。

分散助剂较好包括烷氧基硅烷，较好是辛基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、羧酸以及它们的混合物。

其它合适的分散助剂包括硬脂酸、油酸和 KEN-REACT 偶合剂 KR TTS(从
25 Kenrich Petrochemicals(Bayonne, NJ)购得)。可以使用为偶合剂的分散助剂。偶合剂是具有两个官能团的分散助剂。合适的偶合剂包括甲基丙烯酸、甘氨酸、乙醇酸、巯基乙酸、乙酰乙酸甲基丙烯酰氧基乙酯、乙酰乙酸烯丙酯、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、7-辛烯-1-基三甲氧基硅烷以及烯丙基
30 三乙氧基硅烷。

在加入所述分散助剂之后，所述胶态分散体的固体含量通常为 1-2 重量%，

虽然也可以使用更高和更低的固体含量。然后，搅拌所述胶态分散体，较好是在大于 60℃且小于 95℃温度下加热的条件下进行，直到所述胶体状分散的粒子表面基本上涂布分散助剂，和/或与分散助剂反应。所述胶态分散体可以浓缩形成固体含量为 2-20 重量%，较好是 5-10 重量%的胶态分散体。所述胶态分散体中，分散剂和金属氧化物的比例为 0.1-6.0 毫摩尔/克，较好是 0.2-2.0 毫摩尔/克。

然后，加入足量的水(中性、酸性或碱性)，除去残留的可水解的基团，并将分散剂进一步浓缩到粒子表面上。对于本发明，发现碱性水解对烷氧基有机硅烷的水解以及浓缩到粒子表面上尤其有利。

10 任选的步骤包括除去稳定胶态分散体中高沸点的副产物，由此通过加热或真空干燥将稳定胶态分散体浓缩成浆。若所述稳定胶态分散体包括极性液体，通过加入非极性液体，所述结晶纳米粒子出现弱的絮凝。若所述稳定的胶态分散体包含非极性液体，通过加入极性液体，所述结晶纳米粒子出现弱的絮凝。通常，通过离心分离将絮凝的纳米粒子分离，然后通过在一个絮凝液中再次悬浮进行洗涤，并离心分离。所述沉淀物可以干燥形成粉末，或者将沉淀物分散在有机液体或溶剂中，形成胶体。

15 通过以 2500rpm 离心分离所述胶体样品 10 分钟来测量，本发明的胶体是稳定的分散体。若离心分离之后基本上不含沉降物的话，胶体(或溶胶)认为是稳定的分散体。

20 现在。通过以下实施例进一步说明本发明。

实施例

除非另有说明，以下实施例中使用的原料可以普通工业化学品供应商如 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) 处购得。

25

实施例中使用的测试方法

粒度

使用从 Coulter Corp. (Miami, FL) 购得的 Coulter N4 亚微粒子分析器，通过光子相关谱分析法确定粒度。

30

结晶相

使用 X 射线衍射分析(即, XRD)来确定所述结晶相。使用 Philips 垂直衍射仪(从 Philips Electronic Instruments Co. (Mahwah, NJ) 购得)收集数据。所述衍射仪装有可变入口狭缝、固定的 0.2° 接受狭缝、石墨衍射束单色器和用于散射辐射的记录的比例检测器。以 45kV 和 35mA 的发生器设定使用一密封的铜靶 X-射线源。在玻璃基材上制备作为乙醇浆液的各种样品。使用 0.04° 步距和 4 秒计数时间在 $5-80^\circ$ (2θ) 之间进行全阶步扫描。通过将所观察的衍射最大值和 International Centre for Diffraction Data powder data file 中的图案(International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA) 进行比较(如 H. P. Klug 和 L. E. Alexander 在“X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials” John Wiley & Sons, New York (1954) 中所述的)来鉴定存在的结晶相。

实施例中间使用的中间体

15 过钛酸

用 848g 去离子水、85g 30 重量%过氧化氢(从 Fisher Scientific (Pittsburgh, PA) 购得)以及 32g 0.33M 的氢氧化铵水溶液加入 2 升的烧瓶中。在冷水浴中将所述烧瓶中搅拌的物质冷却至 10°C , 并在 3 分钟内缓慢地加入 35.6g 四异丙醇钛(从 Gelest, Inc. (Tullytown, PA) 购得), 形成橙黄色沉淀物, 并缓慢地放出气体。在 6 小时内将所述浆液缓慢升至室温, 在这期间, 所述沉淀物完全溶解, 形成黄色的可倾倒的液体, 它由溶于水中的过钛酸组成(理论产率为 1 重量% TiO_2)。

氢过氧化锑溶液

25 将 469g 去离子水和 21g 30 重量%过氧化氢加入 1 升烧瓶中。在冰浴中将所述搅拌的物质冷却至 5°C , 并在 3 分钟内缓慢加入 10.5g 三正丁醇锑, 形成白色沉淀物。在 6 小时内将所述浆液缓慢升至室温, 在这期间, 所述沉积物完全溶解, 形成无色透明溶液(理论产率为 1 重量% Sb_2O_5)。

30 制备胶体 $\text{HSb}(\text{OH})_6$

将 297g 去离子水、20g AMBERLITE IR-120(+) 离子交换树脂和 4.9g 六羟

基锑酸钾加入 0.5 升烧瓶中。将所得浆液搅拌 14 小时，之后在 1 小时内加热至 65°C，形成稳定的白色溶胶。将所述溶胶冷却至室温，并在 C-级玻璃烧结物上过滤，形成 $\text{HSb}(\text{OH})_6$ 的白色水性胶体，其 pH 测得为 3 (理论产率为 1 重量 % Sb_2O_5)

5

实施例 1-13 和对比例 A-C

根据以下一般步骤，制备实施例 1-13 和对比例 A-C，其成份的量按表 1 所示进行修改，说明了包含 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的水性胶体的制备方法，所述纳米粒子具有金红石样结晶相。

10 将约 1200g 过钛酸和胶体 $\text{HSb}(\text{OH})_6$ (重量比如表 1 所示) 的混合物加入 2 升压力反应器 (从 Pressure Products Industries, Inc. (Warminster, PA) 购得) 中。将所述反应器加热至 180°C，并保持 3 小时。在 12 小时内将所述反应器缓慢冷却至室温。通过 GF/B 过滤器 (玻璃纤维过滤器，1.0 微米孔径，从 Whatman, Inc. (Clifton, NJ) 购得) 过滤所得透明的胶体。

15 结果显示制得了具有金红石样相的纳米粒子，其 Ti/Sb 混合氧化物的组成具有大于 10 重量%，但小于 100 重量%的 Sb_2O_5 理论含量。

表 1

实施例	重量% Sb ₂ O ₅	Sb/Ti 重量比	粉末 X-射线衍射				粉末 X-射线衍射				晶格参数			动态光
			相对强度			微晶大小 (nm)			锐钛矿			金红石		
			锐钛矿	金红石	Sb ₂ O ₅ ·4H ₂ O	锐钛矿	金红石	Sb ₂ O ₅ ·4H ₂ O	a	c	a	c	散射 a	
对比例 A	0	0.00	100	2	0	19.5*	0.0	0.0	3.796	9.528	-	-	1000	
对比例 B	5	0.07	100	1	0	24.5	0.0	0.0	3.802	9.541	-	-	278	
1	10	0.14	100	14	0	19.0	14.0	0.0	3.800	9.522	4.610	2.974	233	
2	15	0.22	19	100	0	13.0	13.5	0.0	3.797	9.562	4.623	2.987	173	
3	20	0.31	3	100	0	<5	12*	0.0	-	-	4.628	2.990	42*	
4	25	0.42	0	100	0	0.0	10.5	0.0	-	-	4.633	2.997	51*	
5	30	0.54	0	100	0	0.0	10.0	0.0	-	-	4.639	2.998	6	
6	35	0.68	0	100	0	0.0	9.0	0.0	-	-	4.638	3.010	32	
7	40	0.84	0	100	0	0.0	9.8*	0.0	-	-	4.649	2.997	30	
8	45	1.03	0	100	0	0.0	10.0	0.0	-	-	4.657	3.012	3	
9	50	1.26	0	100	0	0.0	10.3*	0.0	-	-	4.657	3.001	28	
10	60	1.88	0	100	0	0.0	11.5	0.0	-	-	4.659	3.017	47	
11	70	2.93	0	100	0	0.0	12.5	0.0	-	-	4.664	3.006	166	
12	80	5.02	0	71	100	0.0	11.5	20.0	-	-	4.666	3.025	6	
13	90	11.30	0	12	100	0.0	12.0	17.5	-	-	4.658	3.018	105	
对比例 C	100	N/a	0	0	100	0.0	0.0	18.5	-	-	-	-	30	

在表 1 中，“*”表示该值是两种独立测量的数字平均。

实施例 14

本实施例说明了具有金红石样结晶相的 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的水性胶体的制备方法。

将约 1369g 过钛酸和 342g 胶体 $\text{HSb}(\text{OH})_6$ (重量比为 80 份二氧化钛比 20 份氧化锑) 加入 2 升压力反应器中。将所述反应器加热至 180°C ，并保持 2 小时。反应器中的压力达到 300 磅/平方英寸 (2.07 兆帕)。通过用干冰包裹所述反应器的外壁，将所述反应器迅速冷却至 75°C 。所述反应生成淡蓝色的透明胶体，所测粒度为 31.9nm，标准偏差为 6.4 纳米。在 100°C 炉子中干燥一部分 (即，5ml) 胶体，通过 XRD 分析所得粉末，显示了微晶大小为 20.5nm 的 100% 相对强度的金红石样峰，以及微晶大小为 15.0nm 的 49% 相对强度锐钛矿峰。没有任何证据表明存在单独的氧化锑峰，而是所观察的金红石样相的衍射最大值稍稍偏离本身的金红石，这表明锑原子分布在整个晶格结构中。

实施例 15

本实施例说明根据本发明的一个实施方式使用搅拌管式反应器制备 Ti/Sb 的方法。

将胶体 $\text{HSb}(\text{OH})_6$ 加入过钛酸中，使 TiO_2 和 Sb_2O_5 的计算重量比为 80/20。往所述混合物中加入充分浓缩的氢氧化铵，将 pH 升至约 7，使前体稳定，并防止胶凝。所述混合物形成中间过氧化复合物，并在 3 小时内溶解形成混合金属过氧化复合物的透明橙色溶液 (1 重量% $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$)。

将所述混合物注入 316 不锈钢 2 升管式反应器中，它在 204°C 的加热温度下操作，停留时间为 11.1 分钟。STR 的长度为 60 英寸，内径为 2 英寸，其 L/D 比为 30。其生产量为 180g/分钟，所述搅拌电动机的速度为 120 转/分钟。所述系统压力为 300 磅/平方英寸 (2.1 兆帕)。在反应器出口的温度为 190°C 。

使用隔膜泵 (No. EK-1 型，从 American Lewa, Inc. (Holliston, MA) 购得，它具有由 10 英寸 1/2" OD 不锈钢管的封端长度制成的空腔以及如图 3 所示设置的处于所述泵和 STR 进口之间的背压阀组成的脉冲阻尼器) 将所述混合物泵入反应器中。来自 STR 的出口混合物立即流经热交换器，迅速将所述混合物冷却至约 $75-80^\circ\text{C}$ 。使用从 Matec Applied Sciences, Inc. (Northborough, MA) 购得的 CHDF2000 粒子分析器测定所得胶态分散体的粒度。所述重均粒度为 123 纳米。

使用从 Kendro Laboratory Products(Franklin,MA) 购得的 CARR POWERFUGE PILOT 重力离心机以 10 的设定速度(相当于 20,308 的 G-Force)离心分离这一分散体,形成 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子的透明胶态分散体,其显示出金红石样结晶相,重均粒度为 64 纳米,且粒度分布窄。

5

实施例 16

本实施例显示了使用具有金红石样结晶相的胶体表面改性的 Ti/Sb 混合氧化物纳米粒子制备复合制件的方法。

将 100g 掺杂锑的二氧化钛胶体(如实施例 3 中制备的)和 600 毫克 SILQUEST Al230(从 Witco Corp. of Endicott, NY 购得的硅烷偶合剂)加入 8-盎司(237 毫升)玻璃瓶中。将所述透明的胶体置于 80℃的炉子中 16 小时,然后冷却至室温。将所述胶体转移到烧瓶中,并使用旋转蒸发器降至 3g。往所述胶体中加入 1-甲氧基-2-丙醇(18g, 从 Aldrich of Milwaukee, WI 购得),并使用旋转蒸发器将所述混合物降至 7g。往所述胶体中加入 1-甲氧基-2-丙醇(12g),并使用旋转蒸发器减少所述混合物,制得具有 8.1 重量%金属氧化物的最终胶体。

将这一胶体和 1.85g 30 重量%SR 295(季戊四醇四丙烯酸酯的商品名)、30 重量%SR 506(丙烯酸异冰片酯的商品名)和 40 重量%SR 238(1,6-己二醇二丙烯酸酯的商品名)(以上均从 Sartomer Company, Inc. (Exton PA) 购得)的混合物混合。往所述混合物中加入三(N-亚硝基-N-苯基羟基-氨基(aminato))铵(2 毫克,从 First Chemical Corp. (Pascagoula, MS) 购得),然后使用旋转蒸发器将其降至 3.83g。所述树脂的热重分析显示所述树脂中有 22.65%无机固体。

往所述树脂中加入 1%的 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦液体光引发剂(从 BASF Corp. (Mount Olive, NJ) 购得,商品名为 LUCIRIN LR8893),然后以 0.5 密耳的厚度用棒将其涂布在 0.125 英寸的聚甲基丙烯酸甲酯片上。

通过使所述涂布的样品经过 Fusion UV Systems 的 UV 处理机(VPS-6 电源, EPIQ 6000 辐照器,从 Fusion UV Systems, Corp. (Rockville, MD) 购得),固化所述涂布的样品,所述处理机装有全功率(600W/英寸)的“D”泡,并在 40 英尺/分钟(12.2 米/分钟)的线速度下操作。

所得固化涂布膜的折射率测得为 1.569。

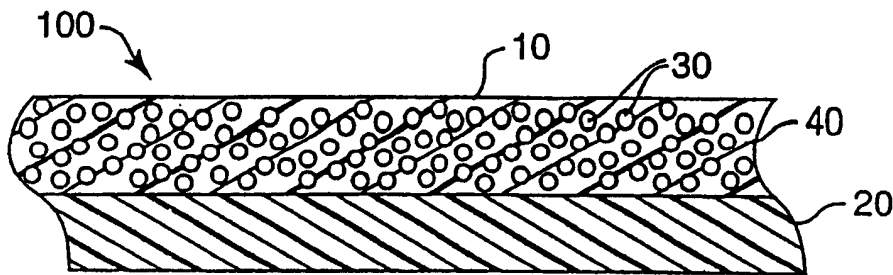


图 1

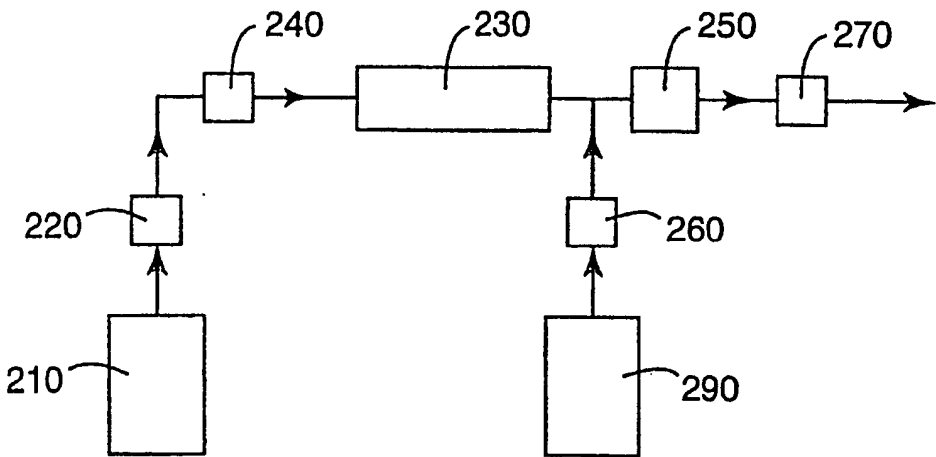


图 2

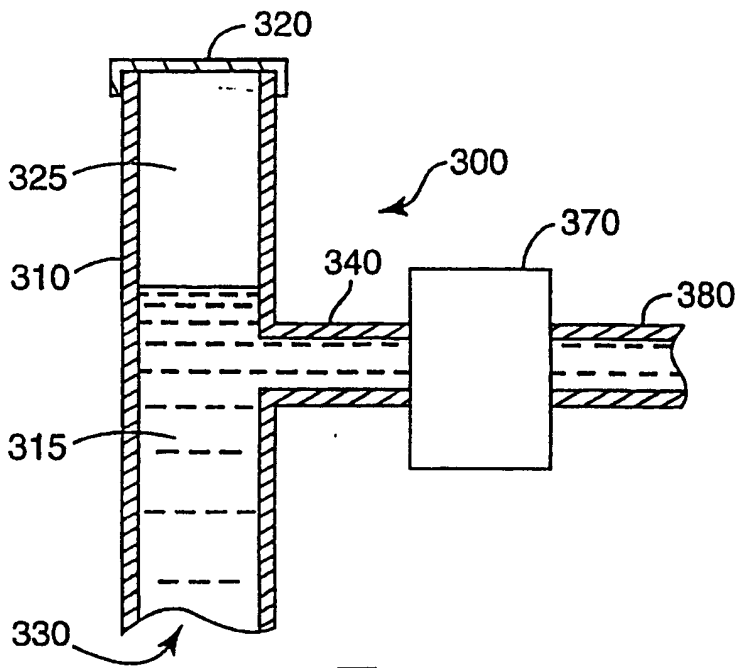


图 3