[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C08G 18/30
C08K 3/00 B01J 37/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97196608.7

[43]公开日 1999年8月11日

[11]公开号 CN 1225651A

[22]申请日 97.7.21 [21]申请号 97196608.7
[30]优先权
[32]96.7.22 [33]GB[31]9615373.9
[86]国际申请 PCT/GB97/01956 97.7.21
[87]国际公布 WO98/03569 英 98.1.29
[85]进入国家阶段日期 99.1.21
[71]申请人 陶氏化学公司
地址 美国密歇根州
[72]发明人 H·J·M·格仑保尔
J·A·F·布鲁斯 K·皮金
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书2页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 含有金属盐的多异氰酸酯基聚合物及由其制备金属粉末

[57]摘要

其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物，通过有机多异氰酸酯与金属盐的含 水组合物反应得到。该聚合物包括按金属盐和其中包含盐的多异氰酸酯基聚合物的总干重计至少10%(重)的金属盐。该聚合物焙烧时得到平均颗粒尺寸 为1微米或更小的含金属的粉末。这种含金属的粉末在制备工业催化剂、陶瓷 、电子元件中或在塑料、涂料或化妆品中作为填料有应用价值。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物，所述聚合物是通过有机多异氰酸酯与金属盐的含水组合物反应得到的，特征在于所述聚合物包括按金属盐和多异氰酸酯基聚合物的总干重计至少 10%（重）的金属盐。

2．权利要求 1 的聚合物，其总密度为至少 400kg/m^3。

3．权利要求 1 的聚合物，其中所述金属盐的存在量为至少 12%（重）。

4．权利要求 1 的聚合物，其中所述金属盐包括至少一种金属阳离子。

5．权利要求 4 的聚合物，其中所述至少一种金属阳离子包括锎、钡、锶、铬、锆、钇、铝、锂、铁、锑、铋、铅、钙、镁、铜、硼、镉、铯、镝、铒、钕、金、铪、钬、镱、汞、钼、铌、锇、钯、铂、镨、铼、铑、铷、钌、钐、铕、钠、钽、锝、钍、铥、锡、锌、镍、钛、钨、铀、钒、或镱。

6．权利要求 5 的聚合物，其中所述金属盐含有氯离子、碳酸根、氢氧根、醇根、羧酸根或硝酸根作为阴离子。

7．权利要求 1 的聚合物，其特征还在于基本上无硅氧烷基表面活性剂。

8．权利要求 1 的聚合物，其特征还在于基本上无金属基聚氨酯助催化剂。

9．权利要求 1 的聚合物，其特征还在于基本上无含磷的物质。

10．通过有机多异氰酸酯与金属盐的含水组合物反应制备其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物的方法，特征在于:

i) 金属盐的用量足以使所得聚合物中金属盐的含量按所述盐和多异氰酸酯基聚合物的总干重计为至少 10%（重）；和

ii) 所述多异氰酸酯的存在量为每 100 重量份所述含水组合物至少 10 重量份，条件是当所述含水组合物包括大于 60%（重）的其它与异氰酸酯反应的物质时，多异氰酸酯的用量不超过 70 重量份。

11．权利要求 10 的方法，其中所述含水组合物还含有其它可与异氰酸酯反应的组分。

12．权利要求 10 的方法，其中所述金属盐包括至少一种金属阳离子。

13．权利要求 12 的方法，其中所述至少一种金属阳离子包括镧、钡、锶、铬、锆、钇、铝、锂、铁、锑、铋、铅、钙、镁、铜、硼、镉、铯、镝、铒、钕、金、铪、钬、镱、汞、钼、铌、锇、钯、铂、镨、铼、铑、铷、钌、钐、钪、钠、钽、铽、钍、铥、锡、锌、镍、钛、钨、铀、钒、或镱。

14．权利要求 13 的方法，其中所述金属盐含有氯离子、碳酸根、氢氧根、醇根、羧酸根或硝酸根作为阴离子。

15．权利要求 10 的方法，其特征还在于基本上无硅氧烷基表面活性剂。

16．权利要求 10 的方法，其特征还在于基本上无金属基聚氨酯助催化剂。

17．权利要求 10 的方法，其特征还在于基本上无含磷的物质。

18．平均颗粒尺寸小于 1 微米的含金属的粉末的制备方法，是在约 300 ℃至约 1500 ℃的温度下焙烧其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物，特征在于所述聚合物中金属盐含量按所述盐和多异氰酸酯基聚合物的总干重计为至少 10%（重）。

19．通过焙烧其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物得到的含金属的粉末，特征在于所述粉末的平均颗粒尺寸小于约 1 微米，平均 BET 表面积大于 $200m^2/g$。

20．包含根据权利要求 18 的方法得到的含金属的粉末的组合物，特征在于所述组合物包括其中分散有按本体相和粉末的总重计约 0.1 至约 50%（重）所述粉末的本体相。

说　明　书

含有金属盐的多异氰酸酯基聚合物及由其制备金属粉末

本发明涉及含有金属盐的多异氰酸酯基聚合物、该聚合物的制备方法、及焙烧所得聚合物提供含有所述金属的粉末状物质的方法，所述粉末的平均颗粒尺寸小于1微米。

发明背景

亚微米粒度的金属或金属氧化物颗粒是有价值的工业品，可用于许多应用中，包括例如可用于化学工业的工业催化剂的生产、电气元件的陶瓷的生产、和用于例如塑料、涂料或化妆品中作为填料。

有许多种技术可用于生产有非常细颗粒尺寸的金属或金属氧化物粉末。这些技术包括溶液法和高温气相和冷凝相合成。最近出版的文献 V. Hlavacek and J. A. Puszynski 的题为，“现代陶瓷材料的化学工程概貌(Chemical Engineering Aspects of Advanced Ceramic Materials)” 的文章公开于工业工程和化学研究杂志，(Journal of Industrial Engineering and Chemical Research), p 349-377, Volume 35, 1996 中，综述了通用技术。

尽管各种方法均可使用，但几乎所有方法都不同程度地存在的共有问题是难以得到良好纯度和强度的一致细的均匀颗粒。在此方面可提供更高一致性的方法，由于所需设备的复杂性、使用贵的原料、或高能耗，而使这些方法的操作成本高。因此希望开发一种经济有效的生产有一致细颗粒尺寸的金属或金属氧化物粉末的方法。如果这种方法能用易得的原料操作并能在基本上不存在很专用的设备和昂贵的溶剂或化学加工助剂的情况下操作，将是特别有利的。如果这种方法能以更有吸引力的产率生产金属粉末，也是有利的。

一般的目标是生产有细颗粒尺寸且不存在导致宽颗粒尺寸分布的附聚问题的金属粉末。为使之最优化，必须开发这样一种方法，首先提供均匀一致分布（沉淀）的含金属物质，而后面没有二次成核导致附聚的机会。考虑到此，对反应性聚合物化学在由金属盐水溶液开始提供理想的均相分

布中的应用进行了实验研究。所选的反应性聚合物是聚氨酯；基本的聚氨酯反应组分包括多异氰酸酯可以低成本商购，其与水具有相容性。公开了包含金属颗粒或金属盐的聚氨酯聚合物的生产及所得聚合物的后续焙烧或热解的专利包括 US3 510 323； US4 569 821； US5 338 334；和法国专利申请 2 609 915。这些文件未满足上面概括的特殊需要。

发明概述

第一方面，本发明涉及其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物，所述聚合物是通过有机多异氰酸酯与金属盐的含水组合物反应得到的，特征在于所述聚合物包括按金属盐和多异氰酸酯基聚合物的总干重计至少 10%（重）的金属盐。

第二方面，本发明涉及通过有机多异氰酸酯与金属盐的含水组合物反应制备其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物的方法，特征在于:

i) 金属盐的用量足以使所得聚合物中金属盐的含量按所述盐和多异氰酸酯基聚合物的总干重计为至少 10%（重）；和

ii) 所述多异氰酸酯的存在量为每 100 重量份所述含水组合物至少 10 重量份，条件是当所述含水组合物包括大于约 60%（重）的其它与异氰酸酯反应的物质时，多异氰酸酯的用量不超过约 70 重量份。

第三方面，本发明涉及平均颗粒尺寸小于 1 微米的含金属的粉末的制备方法，该方法包括在约 300 ℃至约 1500 ℃的温度下焙烧其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物，特征在于所述聚合物中金属盐含量按所述盐和多异氰酸酯基聚合物的总干重计为至少 10%（重）。

第四方面，本发明涉及通过焙烧其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物得到的含金属的粉末，特征在于所述粉末的平均颗粒尺寸小于约 1 微米，平均 BET 表面积大于 $200m^2/g$。

第五方面，本发明涉及包含可通过这样焙烧方法得到的含金属的粉末的组合物，特征在于所述组合物包括其中分散有按本体相和粉末的总重计约 0.1 至约 50%（重）所述粉末的本体相。

本发明为生产亚微颗粒尺寸的含金属的粉末提供了一种较简单且经济有效的途径。已发现这种颗粒在陶瓷制品、电子、工业催化剂的生产中及在塑料、涂粒或化妆品（包括面乳和油）中作为填料具有很高的价值。用

作填料时，较小颗粒的填料对可见光的反射最小，从而可开发对透明度干扰最小的填料性能或要填充的物质的可见光透射性能。存在该填料可阻挡其它波长电磁辐射透过。

发明详述

以下描述的是其中分散有金属盐的多异氰酸酯基聚合物；这种聚合物的制备方法；焙烧所得聚合物提供含金属的粉末的方法；和有亚微米颗粒尺寸的含金属的粉末。

“含金属的”粉末中的金属可以金属元素、氧化物、碳化物或其合金形式存在。得到的粉末是金属、金属合金、氧化物或碳化物取决于多异氰酸酯基聚合物中存在的金属盐和热解或焙烧的条件。可以理解相同的因素可影响颗粒的特性包括它们的尺寸和表面积。

按照本发明所得的含金属的粉末特征在于其平均颗粒尺寸小于 1 微米（ 1000 纳米）、优选小于约 0.1 微米（ 100 纳米）、更优选小于 0.02 微米（ 20 纳米）。术语平均颗粒尺寸应理解为低于约 25%、优选低于约 10%、更优选低于约 5%的金属颗粒的尺寸超过所述颗粒尺寸。术语“颗粒尺寸”意指按颗粒最大尺寸计的颗粒尺寸。所述粉末进一步的特征在于其平均 BET 表面积为至少 5 、优选至少 25 、更优选至少 100 、还更优选至少 200m^2/g 。在优选实施方案中，所述含金属的粉末的平均颗粒尺寸小于约 0.1 微米，平均 BET 表面积至少 25 m^2/g 。

可按本发明得到的粉末可包括任何想要的金属。有利地所述金属（零或合适的氧化态）是元素镧、钡、锶、铬、锆、钇、铝、锂、铁、锑、铋、铅、钙、镁、铜、硼、镉、铯、镝、钕、镍、金、铪、钛、镥、汞、钼、铌、锇、钯、铂、镨、铼、铑、铷、钌、钐、铕、钠、钽、锿、钍、铥、锡、锌、镍、钛、钨、铀、钒、或镱之一或多种元素。

通过热解和/或焙烧由有机多异氰酸酯与水溶性金属盐的含水组合物反应得到的其中分散有金属盐的粒状多异氰酸酯基聚合物得到所述粉末。聚合物中金属盐的含量应尽可能高以使任何后续金属粉末的产量有吸引力。为此，聚合物中金属盐的含量按所述盐和多异氰酸酯基聚合物的总干重计为至少 10 、优选 12 至 50 、更优选 15 至 30%（重）。术语“干重”意指除可能存在的任何结晶水之外的金属盐的重量。为得到产率有吸引力的含

金属的粉末，所述多异氰酸酯基聚合物的总密度有利地大于400kg/m^3、优选约420至约1200 kg/m^3、还更优选约500至约1000 kg/m^3。虽然可制备低密度的聚合物，但这种低密度聚合物占较大体积且随后不能经济有效地生产含金属的粉末。

制备该聚合物所用的有机多异氰酸酯可以是制备聚氨酯聚合物和泡沫时常用的任何有机脂族或芳族多异氰酸酯。这些类型的代表性例子是二异氰酸酯如间-或对-苯二异氰酸酯、甲苯-2，4-二异氰酸酯、甲苯-2，6-二异氰酸酯、六亚甲基-1，6-二异氰酸酯、四亚甲基-1，4-二异氰酸酯、环己烷-1，4-二异氰酸酯、六氢甲苯二异氰酸酯（及异构体）、萘-1，5-二异氰酸酯、二异氰酸1-甲基苯基-2，4-苯酯、二苯甲烷-4，4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-2，4'-二异氰酸酯、4，4'-联苯二异氰酸酯、3，3'-二甲氧基-4，4'-联苯二异氰酸酯和3，3'-二甲基二苯基丙烷-4，4'-二异氰酸酯；三异氰酸酯如甲苯-2，4，6-三异氰酸酯和多异氰酸酯如4，4'-二甲基二苯基甲烷-2，2'，5'，5'-四异氰酸酯及各种多亚甲基多苯基多异氰酸酯。也可使用粗制多异氰酸酯，如通过甲苯二胺混合物的光气化得到的粗甲苯二异氰酸酯、或通过粗二苯甲烷二胺的光气化得到的粗二苯甲烷二异氰酸酯。优选的未蒸馏或粗制的多异氰酸酯公开在US3 215 652中。特别优选的是平均官能度为每分子2.05至3.5、优选2.4至3.1异氰酸酯部分的多亚甲基多苯基多异氰酸酯，因为它们有交联聚氨酯的能力。

所述含水组合物包括与一或多个阴离子相结合的一或多个金属阳离子，或金属阳离子和阴离子与金属氧化物的混合物。为提供与生成所述多异氰酸酯基聚合物的方法和随后的焙烧方法相容性，以卤离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氢氧根离子、硫醇根、烷醇根、羧酸根离子、草酸根离子、硫酸根离子、亚硫酸氢根离子或硝酸根作为阴离子是有利的。优选的阴离子包括氯离子、碳酸根离子、氢氧根离子、烷醇根、羧酸根离子或硝酸根离子。为使其在水中有良好的溶解度，优选有硝酸根离子作为阴离子部分的金属盐。金属阳离子原则上可以是要由其得到金属粉末的任何金属，但目前已知有工业价值且适用于本发明的那些包括镧、钡、锶、铬、锆、钇、铝、锂、铁、锑、铋、铅、钙、镁、铜、硼、镉、铯、镝、铒、铕、金、铪、钬、镥、汞、钼、铌、锇、钯、铂、镨、铼、铑、铷、钌、

钐、钪、钠、钽、锶、钍、铽、锡、锌、镍、钛、钨、铀、钒、或镱，或其两或多种的混合物。所述含水组合物中存在的金属盐的浓度在考虑到其溶解度限制和聚合物形成方法的限制的情况下尽实际可能地高。如可能，优选使用在环境温度下为基本上饱和溶液的含水组合物。

可选地，但有利地，所述含水组合物还含有其它可与异氰酸酯反应的物质。当所述含水组合物包括金属盐和其它可与异氰酸酯反应的物质时，其它可与异氰酸酯反应的物质的量按含水组合物的总重量份数计有利地不超过约 90、优选不超过约 60、更优选不超过约 40%（重）。所述其它可与异氰酸酯反应的物质可以是除水之外的任何可与异氰酸酯反应的物质。这种物质在本文中统称为“ polyahls ”。术语“ polyahl ”用于描述每分子含两或多个可与异氰酸酯反应的部分的任何可与异氰酸酯反应的物质。这种反应部分包括羟基、伯或仲胺、羧酸、或硫醇基。多元醇例如每分子有至少两个羟基的化合物是特别优选的，因为它们有理想的与多异氰酸酯的反应性。

适用于制备硬质聚氨酯的典型 polyahls 包括当量为约 50 至约 700、优选约 70 至约 300、更优选约 70 至约 150 的那些。这种 polyahls 还有利地有每分子至少 2、优选约 3、且最高约 16、优选最高约 8 个活性氢原子的官能度。 polyahls 的代表性例子包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、多羟基封端的缩醛树脂、羟基封端的胺和多胺。

这些和其它适用的可与异氰酸酯反应的物质的例子更详细地描述在 US4 394 491 中，特别是第 3 至 5 栏。基于性能、可得性和成本考虑，用于制备硬质泡沫优选通过将烯化氧加入有约 2 至约 8、优选约 3 至约 8 个活性氢原子的引发剂中制备的多元醇。这种多元醇的例子包括在商标设计 VORANOL 下商购的那些多元醇，包括 VORANOL 202 、 VORANOL 360 、 VORANOL 370 、 VORANOL 446 、 VORANOL 490 、 VORANOL 575、 VORANOL 640 和 VORANOL 800（均由道化学公司出售），及 BASF Wyandotte 出售的 PLURACOL 824 。其它非常优选的多元醇包括曼尼期缩合物的烯化氧衍生物，例如 US3 297 597； 4 137 265 和 4 383 102 中所公开的；和氨烷基哌嗪-引发的聚醚，如 US4 704 410 和 4 704 411 中所述。有大于 700 当量羟基而不同于以上多元醇且通常在制备软

聚氨酯泡沫时使用的其它多元醇也可用于本发明，尽管为使金属粉末的最终产率最优化而优选硬质多元醇。

为使金属盐均匀分散在聚合物内，有利地使用适用于制备硬质聚氨酯的多元醇，特别是胺-引发的聚醚多元醇。这种多元醇使系统的反应活性更高从而使金属盐理想地分散于聚合物中，而且还限制了聚合物内生成盐晶体的机会。目前相信需要高系统反应活性以通过水与异氰酸酯反应方便地去除含水组合物中的水，从而使盐细分散于聚合物中。相反，据信较低的反应活性导致水的去除较慢，从而在聚合物形成期间金属盐晶体有机会生长。这种晶体的形成使聚合物内金属盐的局部浓度较高，后面焙烧时可能导致形成较大颗粒尺寸的颗粒。

制备本发明聚合物时，多异氰酸酯和含水组合物存在的相对比例应使聚合物中金属盐的含量如前面所述。多异氰酸酯的用量优选为至少 10、优选 10 至 100、更优选约 10 至约 70 重量份/100 重量份含水组合物，条件是当含水组合物包括大于 60%（重）的其它可与异氰酸酯反应的物质时，多异氰酸酯的用量不超过约 70 以上、优选不超过约 60 重量份以上。如果要由给定重量的聚合物提供有吸引力产量的金属粉末，则较高的量是不实际的。

如果要在某些应用包括电子工业的那些应用中有价值，则含金属的粉末的纯度可能是重　要的。应使杂质如硅、磷和锡（在某些情况下）最小。因此制备本发明聚合物时，作为形成含金属的粉末的中间体，利于使所得聚合产物及其相关的制备方法基本上不存在硅氧烷基表面活性剂、含磷的物质或金属基聚氨酯助催化剂。

要增加聚合物的生成速率，可使用催化剂。适合的催化剂包括氮基物质如本领域技术人员公知的生产聚氨酯聚合物的那些催化剂，在此不需详细描述。本发明中，所得聚合物有良好的多孔性结构不是必需的，有很少或无多孔性结构的可收缩和脆性聚合物同样对随后的焙烧步骤有价值。因此制备多异氰酸酯基聚合物时可有利地存在消泡剂。常用消泡剂的例子包括非硅氧烷基润滑脂和烃油。

常用于连续或不连续生产聚氨酯泡沫或弹性体的任何设备均可用于生产本发明聚合物。这种设备确保有效地混合（在高剪切条件下）控制量的

多异氰酸酯与所述含水组合物。为生产本发明聚合物，用尽可能高的原料温度和尽可能长的混合时间操作该设备是方便的。组分温度高促使反应更快，导致水的转化率理想或通过蒸发损失。高反应温度还使金属盐在含水组合物中的溶解度最佳且使其结晶出的可能性最小，因为水与多异氰酸酯反应而消耗掉。延长的混合时间使反应物转化成聚合物的转化率最佳的机会最大。

其中分散有金属盐的聚合物在控制条件下焙烧时，除去多异氰酸酯基聚合物，从而形成基本上均匀尺寸的、无附聚的含金属的粉末。

典型地焙烧条件要使聚合物暴露在约 300 ℃至约 1500 ℃、优选约 400 ℃至约 1000 ℃的温度下几分钟至许多小时。如果聚合物含有大量的残余含水组合物或多异氰酸酯，则在热处理之前洗涤并干燥该聚合物可能是有利的。为去除多异氰酸酯基聚合物，在焙烧之前，可选地可采用热解步骤。

所述的有亚微颗　粒尺寸的所述含金属的粉末在陶瓷制品、工业催化剂、电子元件的生产中和在塑料、涂料或化妆品中作为填料是有价值的。用作填料时，所述含金属的粉末的存在量按疏松基质和粉末的总重计典型地为约 0.1 至约 50%（重），更通常地为约 1 至约 25%（重）。所述疏松基质可以是例如塑料包括热固性或热塑性聚合物、涂料、或化妆膏或油。

本发明的具体实施方案

通过以下实施例说明本发明，但不应理解为限制本发明的范围。除非另有说明，给出的所有量均为重量份。

实施例 1

通过反应以下组分制备含金属盐的多异氰酸酯基聚合物:

含水组合物

26.6 pbw	VORANOL 1055
11.5	乙醇胺
61.9	36%（重）硝酸铝水溶液（干重）

多异氰酸酯

26.8 pbw	VORANATE M220

VORANOL 1055 为甘油-环氧　丙烷加成物，分子量约 1000，可购自道化学公司

VORANTE M220 是粗制多亚甲基多苯基多异氰酸酯，平均 NCO 含量约 31.5%（重），可购自道化学公司。

所得聚合物基本上无多孔性结构，总密度超过 1000kg/m^3。聚合物的金属盐含量为 23.2%（重）。

使该聚合物经研磨步骤得到中间颗粒，然后在 700 ℃、空气环境中焙烧约 3 小时，得到白色或无色的粉末。估算含铝粉末的产率为约 6.7%。观测粉末的平均 BET 表面积为 250m^2/g，显示平均颗粒尺寸明显低于 1 微米。