

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102239224 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200880130839. X

C09D 5/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 28

C09D 7/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/216, 309 2008. 07. 02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2008/001895 2008. 10. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02010/000056 EN 2010. 01. 07

(71) 申请人 微粉公司

地址 加拿大安大略

(72) 发明人 祝京旭 张辉

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 阴亮

(51) Int. Cl.

C09D 201/00 (2006. 01)

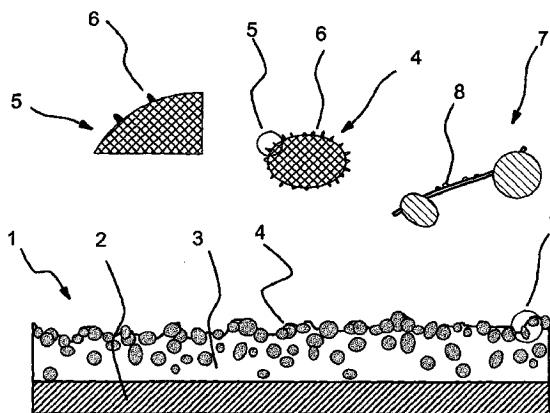
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于制备耐用疏水和 / 或疏油表面的组合物和方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备疏水或超疏水表面和疏油或超疏油表面的涂料组合物, 以及用于制备这种表面的方法。特别是, 本发明涉及疏水或疏油粉末涂料以及其将物体表面转化为难以润湿和自洁净表面的用途。



1. 用于涂覆表面的疏水涂料组合物,其包含:

多个凝聚团,其包含具有疏水性、超疏水性、疏油性或超疏油性的纳米颗粒,和用于将所述纳米颗粒粘结在一起形成所述多个凝聚团的粘结材料,所述粘结材料是热固性树脂和熔点高于疏水涂料组合物固化温度的热塑性树脂中的一种;以及

涂料材料,所述多个凝聚团被混入所述涂料材料中以用于涂覆所述待涂表面。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述涂料材料包含溶剂,所述凝聚团混入所述溶剂中以形成液体涂料组合物,从而使所述疏水涂料组合物以液体形式涂覆于所述表面然后固化。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述涂料材料为粉末,所述凝聚团与所述粉末混合,从而使所述疏水涂料组合物以粉末形式涂覆于所述表面然后固化。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中所述粉末是粘结材料。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的组合物,其中所述热固性树脂选自环氧树脂、聚酯、环氧树脂-聚酯混合物、聚氨酯、丙烯酸酯树脂及其混合物。

6. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的组合物,其中所述热塑性树脂选自聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯醚 (PPO)、聚氨酯 (PU)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚丙烯酸酯、聚苯硫醚 (PPS)、尼龙及其混合物。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一权利要求所述的组合物,其中所述纳米颗粒选自 **Aerosil® R815S**、**Aerosil® R8200** 和涂有疏水材料的纳米气相颗粒。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的组合物,其中纳米颗粒与粘结材料之比为约 1 : 5 至约 1 : 1.8。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一权利要求所述的组合物,其中所述凝聚团与涂料材料的质量比为约 1 : 20 至约 1 : 2。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一权利要求所述的组合物,其还包含预定量的额外非凝聚的纳米疏水颗粒。

11. 疏水涂层,其使用权利要求 1 至 10 中任一权利要求所述的组合物,通过包括下述步骤的方法制备:

a) 将所述疏水涂料组合物涂覆于表面以形成涂层;以及

b) 将涂覆于所述表面的所述疏水涂料组合物进行固化,其中涂层上表面存在部分纳米疏水颗粒以赋予所述上表面疏水性。

12. 根据权利要求 11 所述的方法形成的疏水涂层,其中通过包括下述步骤的方法形成所述凝聚团:

将纳米颗粒和粘结材料混合以形成纳米颗粒与粘结材料的紧密混合物,并通过挤压所述紧密混合物来对紧密混合物进行熔融粘结以制备结实的块状材料,以及

如果粘结材料是热固性树脂,则将所述结实的块状材料加热至所述热固性树脂的固化温度保持足够的时间用于固化以形成固化的块状材料,

或者如果粘结材料是热塑性树脂,则将所述结实的块状材料加热至热塑性树脂的熔化温度保持足够的时间以制备熔化的块状材料,以及

然后将固化的块状材料或熔化的块状材料冷却,并将其进行研磨以制备所述凝聚团,所述凝聚团的体积平均粒径为约 1 微米至约 40 微米。

13. 根据权利要求 12 所述的方法形成的疏水涂层,其中所述纳米颗粒是天然疏水的。

14. 根据权利要求 12 所述的方法形成的疏水涂层,其中所述纳米颗粒不是天然疏水的,并且其中所述方法还包括将纳米颗粒疏水化以使其疏水。

15. 根据权利要求 14 所述的方法形成的疏水涂层,其中在熔融粘结完成后对纳米颗粒进行疏水化。

16. 用于涂覆表面的疏水涂料组合物,其包含:

多个玻璃结构,其包含具有表面的玻璃和具有疏水性、超疏水性、疏油性或超疏油性的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒与所述玻璃表面化学键合,其中所述玻璃结构的体积平均粒径为约 1 微米至 40 微米,其中所述玻璃结构的直径为约 0.1 微米至 1000 微米;以及

涂料材料,其与多个玻璃结构混合,所述涂料材料是热固性树脂和热塑性树脂中的一种,其固化后生成疏水涂层。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述涂料材料包含溶剂,从而使所述疏水涂料组合物以液体形式涂覆于所述表面然后固化。

18. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述涂料材料是粉末涂料,从而使所述疏水涂料组合物以粉末形式涂覆于所述表面然后固化。

19. 根据权利要求 16 至 18 中任一权利要求所述的疏水涂料组合物,其中所述玻璃结构是玻璃珠,并且其中所述疏水玻璃珠与涂料材料之比为约 1 : 20 至约 1 : 2。

20. 根据权利要求 16 至 18 中任一权利要求所述的疏水涂料组合物,其中所述玻璃结构是玻璃泡,并且其中所述疏水玻璃珠与涂层材料之比为约 1 : 50 至约 1 : 3。

21. 根据权利要求 16 至 20 中任一权利要求所述的疏水涂料组合物,其中所述玻璃结构具有疏水性的与所述玻璃表面表面键合的纳米颗粒,所述玻璃结构通过包括下述步骤的方法制备:

a) 洗涤所述玻璃结构;

b) 合成由气相二氧化硅纳米颗粒和正矽酸乙酯溶胶-凝胶组成的二氧化硅溶胶-凝胶,所述二氧化硅溶胶-凝胶包含乙醇、正矽酸乙酯和 0.1M 盐酸溶液,其中,首先将气相二氧化硅均匀分散在乙醇和正矽酸乙酯的溶胶-凝胶中,然后加入盐酸溶液,随后通过老化方法完成水解,其中在老化方法中,正矽酸乙酯在乙醇中水解生成无定形二氧化硅颗粒,气相二氧化硅吸引所述无定形二氧化硅形成半无定形二氧化硅溶胶-凝胶;

c) 将所述玻璃结构浸入二氧化硅溶胶-凝胶中,在约室温下搅拌悬浮液直至所述悬浮液基本干燥,并进行热处理以使气相二氧化硅纳米颗粒在所述玻璃结构表面的附着物凝固,从而形成具有纳米结构层的预涂玻璃结构;

d) 将所述预涂玻璃结构去除结块;以及

e) 将所述预涂玻璃结构和疏水化溶液混合,在室温下将混合物干燥同时匀速搅拌,然后在预设温度下对其进行热处理持续预设的一段时间,由此将在所述预涂玻璃结构上的纳米结构层疏水化。

22. 用于涂覆表面的疏水涂料组合物,其包含:

疏水添加剂,其包含多孔微米颗粒与纳米颗粒的混合物,其中所述纳米颗粒具有疏水

性、超疏水性、疏油性或者超疏油性,并且其中所述纳米颗粒和所述多孔微米颗粒的质量比为约 1 : 0.5 至约 1 : 50,所述纳米颗粒的体积平均尺寸为约 1 纳米至 1000 纳米,而所述多孔微米颗粒的体积平均尺寸为约 1 微米至 40 微米;以及

涂料材料,其与所述疏水添加剂混合用于涂覆所述待涂的表面,所述涂料组合物是热固性树脂和热塑性树脂中的一中,其固化后形成疏水涂层。

23. 根据权利要求 22 所述的组合物,其中所述涂料材料包含溶剂,从而使所述疏水涂料组合物以液体形式涂覆于所述表面然后固化。

24. 根据权利要求 22 所述的组合物,其中所述涂料材料是粉末,从而使所述疏水涂料组合物以粉末形式涂覆于所述表面然后固化。

25. 根据权利要求 22 所述的疏水涂料组合物,其中所述疏水添加剂和所述涂料材料之比为约 1 : 50 至 1 : 2。

26. 根据权利要求 22 至 25 中任一权利要求所述的疏水涂料组合物,其中所述多孔微米颗粒选自沸石、硅藻土、蛭石、珍珠岩、二氧化硅、开孔或闭孔泡沫聚合物材料和包括金属在内的开孔或闭孔泡沫无机材料。

27. 根据权利要求 22 至 26 中任一权利要求所述的疏水涂料组合物,其中所述多孔微米颗粒在与所述纳米颗粒混合以制备所述疏水添加剂之前,首先将所述多孔微米颗粒进行处理以使其疏水化。

28. 疏水涂层,其使用权利要求 22 至 27 中任一权利要求所述的疏水粉末组合物,通过包括以下步骤的方法制备:

a) 将所述疏水粉末组合物涂覆于表面以形成涂层;以及

b) 将涂覆于所述表面上的所述疏水粉末组合物固化,其中所述涂层上表面存在某些所述多孔微米颗粒和所述纳米疏水颗粒,从而赋予所述上表面疏水性。

用于制备耐用疏水和 / 或疏油表面的组合物和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备疏水或超疏水表面和疏油或超疏油表面的涂料组合物,以及用于制备这种表面的方法。特别是,本发明涉及疏水或疏油粉末涂料以及其将物体表面转化为难润湿和自洁净表面的用途。

背景技术

[0002] 平常的固体表面能被诸如水或油的液体润湿。在许多情况下,表面润湿都是不受欢迎的,因为湿润的表面可能出现严重的功能折中,或不需要的“副作用”。例如,一旦水穿透涂层中的孔隙,金属基底上的保护性涂层可能逐渐失效。水滴在固体表面,尤其是光滑表面干涸后,会留下之前悬浮或溶解于水中的残余物,例如化学物质和污垢。

[0003] 表面润湿性是固体材料的一项重要性能,其由固体的化学和物理性质决定,即固体的表面自由能及表面结构。固体的表面自由能取决于表面的化学组成和可能改变水与表面的接触面积的微米和纳米表面几何结构。通常表面自由能和几何纳米和微米结构较低会具有低表面润湿性或高疏水性。某些天然固体表面例如荷叶就拥有这样的性质并呈现出引人注意的优势。

[0004] 自洁净就是重要的优势,当雨水淋在这些表面形成珠状然后从表面滑落包裹带走了表面的污垢,这就维持了表面的洁净。疏水性植物叶片的另一优势为减少附着在叶片上的水,以及减弱水与叶片表面间的摩擦,这些都能使其在暴雨中不至于因负荷过多雨水而毁坏。

[0005] 固体表面的疏水(或油)性可以通过包括测量接触角在内的一些方法进行量化。接触角(CA)定义为在气、液、固三相交界处,固体水平表面与液体内表面间的夹角。固体疏水性/疏油性较高,则接触角较大,液滴在固体表面则更接近球形。普遍认为,当接触角大于 $70-80^{\circ}$ 时,表面称为疏水表面,当接触角大于 $130-140^{\circ}$ 时,表面称为超疏水表面。

[0006] 近年来,具有天然超疏水性的固体表面由于其潜在的巨大应用性吸引了许多注意。在过去的四十年中,尤其是近几年,研究人员试图通过各种方法在各式各样的固体基底上复制出这样的性质。疏水表面的潜在应用包括:(1)使材料耐腐蚀并具有自洁净的能力,例如应用于建筑材料(屋顶,外墙板和窗户等)的涂层和车辆的保护涂层;(2)用于海军船舶(运输船、舰艇、潜水艇、鱼雷等)上的减小流体阻力的涂层;(3)航空航天应用,用于螺旋桨和机翼前缘除冰;(4)抗菌涂层以及(5)必须在雨中保持不导电的高压绝缘装置。

[0007] 根据赋予疏水性时使用的基底类型,复制疏水或超疏水表面的尝试主要可以分为三类:I)在玻璃(或陶瓷)基底上复制透明或半透明的疏水表面;II)在纺织品基底上复制透明或半透明的疏水表面;以及III)在金属或除玻璃与陶瓷外的其它固体基底上复制疏水表面。

[0008] 对于玻璃表面上疏水膜的制备,已经公开了暂时性涂覆方法和永久性涂覆方法。对于暂时性地将玻璃表面转化成为疏水面,例如汽车挡风玻璃或家用窗户玻璃,如美国专利No. 3940588、美国专利No. 4410563和美国专利No. 5415927所述,将疏水化合物涂覆至玻

璃表面,或者如美国专利 No. 6461537 所述,在挡风玻璃上附加疏水性液体。这些涂层通常具有低疏水性并要求经常性的补充。对于玻璃表面的永久性疏水涂层,通常使用诸如烷基硅烷(C8-C12)、氟烷基硅烷或聚二甲基硅氧烷(PDMS)的含氟或硅烷的有机化合物生成表面能低的表面,使用溶胶-凝胶方法形成疏水膜。许多情况下,使用纳米二氧化硅颗粒制备纳米表面结构并增强玻璃上疏水膜的耐用性。

[0009] 美国专利 No. 5250322 公开了使用金属醇盐溶液在玻璃基底上形成金属氧化物膜的溶胶-凝胶方法。所述溶胶含有氟烷基硅烷和烷氧基硅烷的混合物,将该混合物涂覆于玻璃表面然后加热生成硬化的金属氧化膜。

[0010] 吴等人(Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 778, U8. 7. 1/W7. 7. 1, 2003; Thin Films 200: Proceedings of 2nd International Conference on Tech. Adv. In Thin Film and Surface. Coatings, Singapore, 2004; Synthesis and Characterization of Transparent Hydrophobic Sol-Gel Hard Coatings(透明疏水溶胶-凝胶硬涂层的合成与表征), Journal of Sol-gel Science and Technology, volume 38, 85-89, 2005)在他们的研究中也使用了溶胶-凝胶方法,但是却分别采用聚四氟乙烯(PTFE)、C8与金属醇盐(TIP)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为疏水材料,并使用硅胶作为增硬填料以保证耐用性并产生微米和/或纳米表面结构。

[0011] 其它研究人员也采用类似的方法,包括 Takashige 等人(Mechanical Durability of Water Repellent Glass(疏水玻璃的机械耐用性), Thin Solid Films, volume 351, 279-283, 1999)、美国专利 6235383、美国专利 6649266 和美国专利 6787585B2。

[0012] 如美国专利 6977094B2 以及德国专利 DE-A-10118346 和 DE-A-10118348 所公开,已经尝试在纺织品表面上制备防水膜。在这些方法中,将其中悬浮在溶剂中的硅基疏水颗粒涂覆于纺织材料,纺织纤维表面被溶剂溶解。溶剂蒸发后,至少部分疏水性颗粒与纺织纤维表面结合在一起,从而使纺织品防水。

[0013] 对于在金属和它的固体基底表面制备疏水膜,人们主要致力于使液态涂料疏水。美国专利 7083828B2 描述了一种方法,其包括将体积平均粒径为 0.02 微米至 100 微米的疏水颗粒悬浮于硅蜡的高挥发性硅氧烷溶液中,将悬浮液涂覆于物体表面,然后除去高挥发性的硅氧烷。疏水颗粒选自疏水化的二氧化硅、氧化锌、二氧化钛及其混合物。所述专利实施例中所用的疏水颗粒全部是市售的纳米颗粒(DegussaAG 的 **Aerosil®** R812S 或 **Aerosil®** R8200)。除了在实施例中给出了 2:1 和 4:1 外,发明者并没有提供疏水颗粒和粘结剂、硅蜡的优选质量比例。考虑到疏水颗粒的比表面积大,如此高的颗粒与粘结剂的比例,能够肯定的是除去高挥发性硅氧烷后,疏水纳米颗粒为被粘结剂“粘结”的颗粒的多孔基质形式。因此这些结构涂层可能表现出自补充效果,这是由于尽管对表面进行刮擦或磨损除去某些疏水颗粒,但新露出的表面上的疏水颗粒的浓度和原表面上的相同(或相似)。这样,疏水性就能保持一段时间,但是表面层会随之消耗。

[0014] 美国专利 6800354B2 公开了使用形成疏水纳米和微米结构的颗粒来形成结构和层材料,从而使疏水颗粒粘结在玻璃、塑料和钢材的基底上。专利中所要保护的纳米结构的颗粒的体积平均粒径小于 100 纳米,并且所要保护的微米结构的颗粒的体积平均粒径为 0.1 至 50 微米。所要保护的层的材料可以是诸如玻璃料的有机材料,或者是有机材料,例如聚合物或液体形式的聚合物前驱体。此种方法中的涂层结构在几何上与疏水

玻璃的表面涂层相似,其中所述纳米结构由纳米颗粒形成而微米结构由纳米颗粒和微米颗粒形成。如果形成纳米结构的材料的比表面积高,并且所要保护的纳米结构的材料与形成层的材料质量比例高(100 : 1 至 1 : 2,或者总混合物中 33.3% 至 99% 为形成纳米结构的材料),则所形成的结构是多孔的。此外,考虑到疏水纳米颗粒的比表面积高,以这样的高比例,疏水纳米颗粒为被粘结剂“粘结”的颗粒的多孔基质形式,由此如同前面所述的原因,这些结构化的涂层可表现出自补充的效果。

[0015] 美国专利 6683126B2 公开了用于制备难以润湿的表面的组合物。同样地,采用的是疏水颗粒和形成疏水膜的粘结剂。其中疏水颗粒尺寸规定为 0.2 微米至 100 微米。颗粒 BET 大于 $1\text{m}^2/\text{g}$,可以是无机材料,例如氧化物颗粒,或有机材料,例如聚合物颗粒。如在他们的实施例中给出的,所使用的无机氧化物是市售的 **Aerosil**[®] R812S (DegussaAG),而所使用的有机聚合物颗粒是粒径小于 36 微米的聚四氟乙烯或聚丙烯颗粒。

[0016] 形成疏水膜的粘结剂的特征在于表面张力小于 50mN/m 。所要保护的颗粒与粘结剂的比例大于 1 : 1.5 (对于热塑性粘结剂,为 1 : 1 至 1 : 5)。同样地,考虑到比表面积大,以这些高比例,疏水纳米颗粒为被粘结剂“粘结”的颗粒的多孔基质形式,因此表面没有机械耐用性。然而,如同前面所描述的原因,这些结构化的涂层可表现出自补充效果,从而使疏水性持续一段时间。

[0017] 类似方法同样被其它研究人员所采用,其包括 Takashige 等人 (Mechanical Durability of Water Repellent Glass (疏水玻璃的机械耐用性), Thin Solid Films, volume 351, 279-283, 1999)、美国专利 6235383 和美国专利 6649266。

[0018] 研究人员同样也对疏水粉末涂料进行了研究,尽管至今为止发表仍然稀少。美国专利 7141276B2 公开了粉末涂料的组合物,其包含树脂成分和硬化剂,由此两者都或者其中之一终端的和 / 或侧向的全氟烷基与至少一个三氟甲基末端结合。据报告,水与基底表面的前进接触角为 $125^\circ - 140^\circ$ 。能够将该涂料以熔融颗粒分散液或溶解溶液的形式涂覆于表面。

[0019] 美国专利 6852389 描述了使用形成疏水结构的颗粒和固定剂颗粒制备疏水表面的方法,所述固定剂颗粒通过初期熔融或烧结将疏水性颗粒固定在基底上。一个实施方案是将纳米气相二氧化硅颗粒与固定剂颗粒混合,并涂覆于基底,然后进行固化。之后再向膜喷洒疏水试剂,使表面与颗粒都具有疏水性。另一个实施方案是首先将固定剂颗粒涂覆于基底,然后将纳米疏水颗粒喷洒于基底上,再进行短暂的固化。该专利公开了混合物中颗粒的体积平均粒径小于 50 微米。混合物中形成结构的颗粒的含量为 25% 至 75%。

[0020] 然而,其实施例中的形成结构的颗粒均是气相纳米颗粒 (DegussaAG 的 Aeroperl 90/30、**Aerosil**[®] R 8200 和 Sipernat 350)。考虑到高的比表面积,对于这样的高含量 (25% 至 75%) 的疏水颗粒,该疏水纳米颗粒为被粘结剂“粘结”的颗粒的多孔基质形式,由此如同前面所述的原因,这些结构化的涂层可表现出自补充效果,但是,同样地,该高颗粒与粘结剂比例导致弱机械强度。

[0021] 另一方面,这些已报道的用于玻璃基底 (不是其它基底) 的疏水涂层中的某些已经具有相对更高的机械耐用性。某些文献已经显示了具有适度抗机械磨损性的涂层。

[0022] 例如, Takashige 等人 (Mechanical Durability of Water Repellent Glass (疏水玻璃的机械耐用性), Thin Solid Films, volume 351, 279-283, 1999) 中所公开的方法使

玻璃表面上的疏水涂层（初始接触角为 116° ）经受了 40000 次（承重 1.2 千克的绒布）摩擦后，接触角仍为 110° ，尽管例如挡风玻璃这样的应用，需要更加耐用的涂层。另一方面，这些已报道的玻璃基底上的涂层的组合物和方法复杂、耗时而且成本高昂。它们在十分严格的操作条件下的特殊多步骤中使用了許多化学成分。尽管如此，如果使用的基底价值较高，例如，机动车上的挡风玻璃，经济上仍然是可以接受的。

[0023] 将上述用于玻璃表面的现有技术运用于其它固体表面，例如金属表面，在经济上和产业化上都是不可行的。例如，没有现有技术能够在除了玻璃以外的金属基底或具有可接受的机械牢固性的任何其它表面上制备疏水涂层。既是疏水（尤其是超疏水）的又是机械耐用（疏水性的保持能力和膜的强度）的疏水涂层表面的制备是一个挑战，这是由于关于现有技术的方法，这两个重要的性质经常互相冲突。

[0024] 一般而言，对于除玻璃和纺织品以外的固体基底，现已公开的有两种不同的方法。美国专利 7141276B2 所公开的一种方法教导采用含有疏水化树脂和硬化剂的组合物制备涂膜；在美国专利 7083828B2、美国专利 6800354B2、美国专利 6683126B2 以及美国专利 6852389 中所公开的另一种方法披露了采用含有疏水颗粒和膜形成材料的组合物制备涂膜。

[0025] 第一种方法无法提供超疏水性，这是由于很难获得纳米结构和微米结构。而四篇美国专利所公开的第二种方法中具有非常高的颗粒与粘结剂的比例，所述比例为 1 : 2 与 100 : 1，而使用如此高的颗粒与粘结剂的比例是为了获得并保持超疏水性（通过自补充效果）。然而，使用如此高的颗粒与粘结剂的比例制备的疏水涂层在整片膜内会是多孔的，因此对大多数应用而言，其对水滴碰撞的抵抗性和整体机械强度都不合要求。

[0026] 因此，需要提供能用于制备具有可接受的机械耐用性的疏水或超疏水表面和疏油或超疏油表面的涂料组合物，以及需要将这此涂料组合物涂覆于表面。

[0027] 发明概述

[0028] 本发明的实施方案涉及用于制备疏水或超疏水表面和疏油或超疏油表面的涂料组合物，并涉及用于制备这样表面的方法。

[0029] 因此，本发明的实施方案提供了用于涂覆表面的组合物，所述涂层表面是疏水性的或疏油性的，或者既是疏水性的又是疏油性的，超疏水性的或超疏油性的，或既是超疏水性的又是超疏油性的，并且这些涂层表面是机械耐用的，并保持了疏水性和 / 或疏油性，同时具有一定机械强度。这些疏水和 / 或疏油的膜能够承受坚硬物的摩擦、高压水的冲击、带水或油的手指（或其它带水或油的物体）的挤压。

[0030] 本发明的实施方案提供用于疏水或超疏水表面和 / 或疏油或超疏油表面的涂料组合物，优选粉末涂料组合物，所述组合物紧靠基底表面形成具有连续基体层的膜，并在上表面具有纳米结构和微米结构

[0031] 本发明的实施方案提供用于疏水或超疏水表面和 / 或疏油或超疏油表面的涂料组合物，优选粉末涂料组合物（但也可以是液体涂料），所述组合物的制备简单易行。

[0032] 本发明的实施方案提供用于制备疏水或超疏水表面和 / 或疏油或超疏油表面的方法，所述方法操作简单易行，优选可使用现有的粉末涂料制备装置。

[0033] 本发明的实施方案提供用于疏水或超疏水表面和 / 或疏油或超疏油表面的粉末涂料的组合物，能够使用现有的粉末涂覆方法将所述组合物涂覆于固体表面。

[0034] 本发明提供用于涂覆表面的疏水涂料组合物,其包含:

[0035] 多个凝聚团,其包含具有疏水性、超疏水性、疏油性或超疏油性的纳米颗粒,和用于将所述纳米颗粒粘结在一起形成所述多个凝聚团的粘结材料,所述粘结材料是热固性树脂和熔点高于疏水涂料组合物固化温度的热塑性树脂中的一种;以及

[0036] 涂料材料,多个凝聚团被混入所述涂料材料中以用于涂覆所述待涂表面。

[0037] 本发明还提供疏水涂层,其采用权利要求 1 至 10 中任一权利要求的疏水涂料组合物,通过包括以下步骤的方法形成:

[0038] a) 将所述疏水涂料组合物涂覆于表面以形成涂层;以及

[0039] b) 将涂覆于所述表面的所述疏水涂料组合物进行固化,其中涂层上表面存在部分纳米疏水颗粒以赋予上表面疏水性。

[0040] 本发明还提供用于涂覆表面的疏水涂料组合物,其包含:

[0041] 多个玻璃结构,其包含具有表面的玻璃和具有疏水性、超疏水性、疏油性或超疏油性的纳米颗粒,其中纳米颗粒与玻璃表面化学键合,其中玻璃结构的体积平均粒径为约 1 微米至 40 微米,其中玻璃结构的直径为约 0.1 微米至 1000 微米;以及

[0042] 涂料材料,其与多个玻璃结构混合,所述涂料材料是热固性树脂和热塑性树脂中的一种,其固化后生成疏水涂层。

[0043] 本发明还提供用于喷涂表面的疏水涂料组合物,其包括:

[0044] 疏水添加剂,其包含多孔微米颗粒与纳米颗粒的混合物,其中所述纳米颗粒具有疏水性、超疏水性、疏油性或者超疏油性,并且其中所述纳米颗粒和所述多孔微米颗粒的质量比为约 1 : 0.5 至约 1 : 50,所述纳米颗粒的体积平均尺寸为约 1 纳米至 1000 纳米,而所述多孔微米颗粒的体积平均尺寸为约 1 微米至 40 微米;以及

[0045] 涂料材料,其与所述疏水添加剂混合用于涂覆所述待涂的表面,所述涂料组合物是热固性树脂和热塑性树脂中的一中,其固化后形成疏水涂层。

[0046] 通过参考下列详细描述与附图,能够进一步理解本发明的功能和有利方面。

附图说明

[0047] 联系附图,通过下列本发明优选实施方案的详细说明,其它特征、目的和优势将变得明显;

[0048] 图 1 显示涂层表面 (1)、基底 (2) 和涂层膜 (3);

[0049] 图 2 示意性显示具有多孔状结构和 / 或框架结构的颗粒的表观颗粒体积的定义;

[0050] 图 3 显示预结合的纳米疏水颗粒的凝结团和 / 或凝聚团的实施方案的截面图;

[0051] 图 4 显示凝结团和 / 或凝聚团的另一实施方案的截面图,其中多孔固体颗粒保护着疏水颗粒;以及

[0052] 图 5 为疏水玻璃珠和 / 或玻璃泡的实施方案的截面图。

[0053] 发明详述

[0054] 总体而言,本文描述的体系涉及用于制备疏水或超疏水表面以及疏油或超疏油表面的涂料组合物,以及制造这种涂料组合和表面的方法或方法过程。

[0055] 尽管本文公开了本发明的实施方案,但这些公开的实施方案仅仅是示例性的,并且应当了解,本发明还可以有许多其它形式。此外,附图并非按比例绘制,某些特征可能被

放大或缩小以展示某些特殊特征的细节,同时可能删除了一些相关元素以避免创新部分不清晰。因此,此处公开的具体结构和功能细节是非限制性的,仅仅作为权利要求的基础,并且作为能够使本领域技术人员以不同方式应用本发明的代表性基础。

[0056] 当本文所使用的术语“约”和颗粒的尺寸范围或其它物理性质、温度或其它化学特性一起使用时,“约”是指覆盖可存在于颗粒尺寸范围的上下限的轻微变化,从而不排除其中大多数平均尺寸均满足但统计尺寸可能落在范围之外的实施方案。本发明并非要将诸如此类实施方案排除在外。

[0057] 本文所使用的术语“疏水的”是指表面不亲水的性质,并且当水滴位于该表面上时,具有高于 $70-80^{\circ}$ 的大接触角(前面已定义)。

[0058] 本文所使用的术语“超疏水的”是指表面非常不亲水的性质,当水滴位于该表面上时,具有高于 $130-140^{\circ}$ 的大接触角(前面已定义)。

[0059] 本文所使用的术语“疏油的”是指表面不亲油的性质,当油滴位于该表面上时,具有高于 $70-80^{\circ}$ 的大接触角(前面已定义)。

[0060] 本文所使用的术语“超疏油的”是指表面非常不亲油的性质,当油滴位于该表面上时,具有高于 $130-140^{\circ}$ 的大接触角(前面已定义)。

[0061] 本文所使用的术语“纳米颗粒”是指平均颗粒尺寸(直径)为约 1 纳米至约 500 纳米的颗粒。

[0062] 本文所使用的短语“微米颗粒”是指平均颗粒尺寸(直径)为约 1 微米至约 100 微米的颗粒。

[0063] 本文所使用的短语“多孔微米颗粒”是指如图 2 所示的具有内部小孔和小洞的颗粒,并且其平均颗粒尺寸(直径)为约 1 微米至约 100 微米。

[0064] 应理解的是,本专利申请中所使用术语“凝结团”和“凝聚团”是可以互相替换的。

[0065] 本文所使用的短语“体积平均直径”是指粒径,其相当于与所指颗粒体积相等的球形颗粒直径。如图 2 中的虚线所示,颗粒的体积定义为包含在具体颗粒外缘内的体积,包括位于具体颗粒外缘内的孔的体积。

[0066] 应理解的是,本公开主要使用的术语是“疏水的”和“超疏水的”,当使用时,它们也同时包含“疏油的”和“超疏油的”的意思。

[0067] 此外,虽然大部分的描述提到的是粉末涂料,但同样也适用于液体涂料。术语“涂料材料”是统称,其可用于描述液体涂料材料或者固体涂料材料的实施方案。

[0068] 针对粉末涂料,本发明的发明人通过复制现有技术进行测试发现,简单地在粉末涂料材料中干混入低浓度(例如低于 1.0wt%)的纳米疏水颗粒(如 Degussa AG 的 **Aerosil**[®] R8200 或 **Aerosil**[®] R815S,),尽管能够得到制成的连续膜,但是却无法赋予表面显著的高疏水性(即,与水的接触角大于或等于 90°)。而较高浓度的纳米疏水颗粒(1.5%至 3.0wt%之间),提供了表面下带有比较连续的膜的结构表面(纳米结构和微米结构),并且提供了与水的接触角大于 120° 的好的初始疏水性。但是,在这两种情况下,涂层在机械磨损下都无法保持疏水性。使用手指简单地摩擦几次导致了涂层失效。这是由于功能性材料,膜上表面的纳米疏水颗粒,没有牢固地与涂层体系粘结在一起,并由此能够轻易地将它们擦掉。

[0069] 进一步提高浓度将难以形成连续的膜并且通常将导致类似海绵状的结构。在这种

情况下,膜上施加的磨损不仅除去了疏水颗粒,而且还使新的疏水颗粒暴露出来。由于自补充作用,使得涂层的疏水性看起来是“持续的”。然而,当水或水滴以较高的速度碰撞表面,例如表面暴露在雨下时),或者用带水的手指按压表面,这类似海绵状的疏水涂层将无法保持其疏水性。这是由于水的动量或者涂覆施加于水上的压力将水挤进了膜的孔隙中,并由此使疏水性失效。同样地,当水穿透进入涂层基体时,如果整片膜都是多孔状的,诸如防腐蚀保护的膜的其它功能也会失效。此外,如果遍及整个膜的这种似海绵状的结构,膜的整体强度会大幅降低,并且在不断的摩擦下,整层膜将脱落。换言之,尽管这类膜在一定程度上保持自补充能力,但是其具有差的抗高压水能力,对基底差的保护且低的机械强度。

[0070] 总之,根据文献搜寻结果和本发明的发明人进行的测试,发现涉及形成机械耐用的疏水涂膜的最关键问题是疏水纳米颗粒与涂膜之间的粘结弱,或者其它提供疏水性能的纳米结构与涂膜之间的粘结弱。因此,当涂料中的纳米疏水颗粒的含量低时,疏水性容易失效;而当使用高含量的纳米疏水颗粒时,涂层表面可能在一定程度上保持其疏水性,但由于自补充机理,其代价是膜上的材料磨损。然而,后者不仅不能持续较长的时间,而且还将造成其它问题,例如膜的整体机械性能差,以及由于涂层膜的多孔结构,防腐保护受到损害。

[0071] 因此,用于固体基底的好的疏水涂层应该有下列三个主要特征:

[0072] 1) 涂层应具有混合的纳米结构和微米结构上层,所述上层由于由至少某些材料构成而具有天然疏水性。这提供了疏水性的功能。然而,这样的纳米结构可不需要由纳米颗粒构成,所述纳米颗粒包括带来疏水性能的纳米颗粒。其能够通过某种方法形成纳米结构,例如通过非均匀生长或材料收缩。

[0073] 2) 用于在上层形成纳米结构的疏水材料必须与膜直接和/或通过其它介质很好的粘结(通过粘结或裹陷这样的方法),或者必须通过其它方式以防止被擦掉。

[0074] 3) 涂层在与基底良好粘结的膜中应具有结实的(连续的)基体本体层,从而为上层提供坚实的基体并在必要的情况下为基底提供保护功能。这些确保了涂层的疏水性,疏水性机械耐用性和需要时涂膜的保护功能。

[0075] 下面将描述使用涂料组合物获得上述所列性能的方法。但是,这些只是示例,不能以此限制本发明的范围。

[0076] 本发明的目的是:首先在微米物体表面提供疏水纳米结构,然后其次将此微米物体附着(例如通过粘结)在涂膜中。通过这样的途径,具有疏水性能的纳米结构(例如,纳米疏水颗粒)牢固地附着在基体涂膜上,从而使疏水涂层表面的机械耐用性得到极大的提高。能够通过下列方法中的任意一种,在微米物体表面形成疏水纳米结构:

[0077] (1) 将疏水纳米颗粒附着在微米物体表面,包括将疏水纳米颗粒粘结和/或陷在微米物体上;

[0078] (2) 将不疏水的纳米颗粒附着在微米物体表面,然后再将纳米颗粒疏水化;

[0079] (3) 在其中加入已具有纳米结构的微米物体,然后再将这些纳米结构疏水化;或者

[0080] (4) 加入原来不具有有纳米结构或者只具有非常有限的纳米结构的微米物体,然后在其表面上制备纳米结构,最后将纳米结构疏水化。

[0081] 应注意,方法(2)至(4)中,微米物体表面未被纳米颗粒覆盖的部分也可能被疏水化,同时将已经并入微米结构的纳米结构疏水化。然而,这只能提高微米颗粒的整体疏水

性,而不会降低其疏水性。

[0082] 能够通过下列的任一方法,将微米物体粘结到涂膜上:

[0083] (A) 在涂覆涂料前将微米物体混入涂料材料中,然后将混合物进行涂覆,其后再进行固化或其它粘结过程;

[0084] (B) 在将剩余的涂料材料涂覆至基底上之后,并在进行固化或其它粘结过程中或之前,将微米物体涂覆于涂层表面;

[0085] (C) 在将剩余的涂料材料涂覆至基底上之后,并在进行固化或其它粘结过程中或之前,将微米物体与少部分涂料材料混合,然后将所形成的混合物涂覆于涂层表面;或者

[0086] (D) 在其它涂料材料已经固化或者通过其它方法粘结后,将方法(B)中的微米物体和/或方法(C)中的混合物涂覆于涂层表面,在这种情况下,可能需要进行二次固化或其它粘结过程以及涂覆另外的粘结材料。

[0087] 微米结构的另一功能是促使在涂层表面上形成微米结构。通常,为确保疏水涂层的表现最佳,最好是在涂层中同时存在具有微米结构和纳米结构。当纳米结构是疏水性的并对涂层提供疏水功能(或者纳米结构所具有的其它任何功能)时,微米结构有助于进一步减小液体与涂层表面间的实际接触面积以促进疏水功能,还可以保护纳米结构以免其被大面积损坏。

[0088] 图1显示,(1)是被涂覆的基底整体,(2)是基底以及(3)是涂膜。一个重要特征是涂层表面上具有一些微米物体(4),同时涂膜中可能有更多的微米物体。另一重要特征是每个微米物体(4)的表面上包含某些纳米结构(6)。参考数字(5)代表被部分微米物体(4)的放大图,其更清楚地显示了微米物体(4)表面的纳米结构(6)。

[0089] 另一特征是纳米结构可直接存在于涂膜(3)的表面上。如图1中数字(7)的放大图所示,其中纳米结构(8)直接固定在涂膜(3)的表面。

[0090] 微米物体可以是凝结团和/或凝聚团或其它类型的固体或凝胶型颗粒。优选地,这些微米物体的直径为约0.1微米至约1000微米,更优选为约1微米至约100微米,并且甚至更优选为约5微米至约40微米。

[0091] 有几种方法可以制备兼具纳米颗粒/微米颗粒结构。下面描述几种用于形成上面所讨论的其表面具有疏水特性的微米物体(也被称为二次颗粒)的方法。但是它们仅是示例,不能以此限制本发明的范围。

[0092] 方法I:通过预粘结疏水颗粒来制备凝聚团及其方法(图3)

[0093] 如图3所示,为了确保纳米疏水颗粒(24)固定在已完成的涂膜(1)表面(如图1所示),可以使用粘结材料(26)通过特殊的熔融粘结方法或其它能够达到同样目的的方法将颗粒(24)(也称为初始颗粒)互相预粘结,以形成凝结和/或凝聚的颗粒(22)。每个凝聚团(22),也称为二次颗粒,优选包含许多通过粘结材料(26)牢固地粘结在一起的初始颗粒(24),但是凝聚团(22)的表面应该具有一定量的初始颗粒(24)(这种情况下,为疏水颗粒)暴露的表面。

[0094] 初始纳米疏水颗粒(24)能够选自市售的材料,例如Aerosil[®] R815S、Aerosil[®] R8200,也能够是自制的纳米颗粒,例如,涂有疏水材料的气相二氧化硅颗粒。粘结材料(26)可以选自热固性树脂体系,例如环氧树脂、聚酯、环氧树脂-聚酯混合物、聚氨酯、丙烯酸酯树脂等或其混合物,或者选自热塑性树脂系统例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯

(PVC)、聚苯乙烯 (PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯醚 (PPO)、聚氨酯 (PU)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚丙烯酸酯、聚苯硫醚 (PPS)、尼龙及其混合物,只要材料的熔融温度高于形成膜的涂料材料的固化温度,或者粘结材料可以选自其上两种材料的混合物。还能够采用其它的粘结材料。

[0095] 实验结果表明纳米疏水颗粒 (24) 与粘结材料 (26) 的质量比优选为 1 : 10 至 2 : 1,更优选为 1 : 5 至 1 : 1,而且颗粒 (24) 越细,实现的粘结就越好。在进行热熔粘结前,将纳米疏水颗粒 (24) 与粘结材料 (26) 充分混合,以破碎两种材料中的聚团。进行热熔粘结的一种方法是挤压本体混合物使其形成更为结实的块状材料,与此同时或者随后将混合物加热至热固性粘结材料的固化温度一段时间以进行固化,或加热至热塑性粘结材料的熔融温度。

[0096] 挤压和加热操作使初始纳米疏水颗粒 (24) 通过粘结材料 (26) 紧密地互相粘结,尽管颗粒 (24) 间可能仍然有某些空隙 (28) (这种结构是优选的从而使初始颗粒 (24) 不必完全被粘结材料覆盖)。在块状材料冷却后,将其研磨至平均直径远远大于初始颗粒 (24)。该步骤的最终产物 (被称为初始颗粒 (24) 的凝聚团 (22)) 通常其体积平均粒径为前述的优选尺寸,最优选为约 1 至约 40 微米。通常在该步骤的产物中还存在一小部分自由的纳米疏水颗粒 (24)。

[0097] 该实施方案中使用的初始颗粒 (24) 也可以是非疏水的纳米颗粒,该纳米颗粒其后能够在熔融粘结方法后或者甚至在研磨块状体后进行疏水化。此外,所使用的初始颗粒 (24) 还能够在微米尺寸范围内,前提是二次颗粒 (22) 由多个初始颗粒 (24) 组成并仍然在如前所述的优选范围内。

[0098] 然后,能够将由此形成的凝聚团 (22) 混入涂料组合物中用于涂覆至基底从而形成涂膜。涂料组合物可包含溶剂,凝聚团混入溶剂中,从而将疏水涂料组合物以液体形式涂覆于表面,然后固化来进行溶剂蒸发。或者,涂料组合物可包含粉末 (其可与上面讨论的粘结材料相同),从而将疏水涂料组合物以粉末形式涂覆。

[0099] 应了解的是,上述方法仅仅是示例,并且能够采用许多其它方法以制备凝聚团 (22)。还能够使用某些自然形成的凝聚团和 / 或凝结团以取代使用以上过程所制成的凝聚团。例如,尺寸在期望范围内而且还具有上述的微米结构和纳米结构的矿物。首先能够将它们疏水化,然后用于取代上述人工制成的凝结团。

[0100] 方法 II :由多孔固体颗粒保护的纳米疏水颗粒的凝聚团的制备 (图 4)

[0101] 参见图 4, (32) 所示的用于形成凝结颗粒和 / 或凝聚颗粒的另一方法为使用多孔微米颗粒 (36),并将纳米疏水颗粒 (34) 并入多孔微米固体颗粒 (36) (也可以存在其它材料) 的孔隙 (38) 中。然后将由此形成的凝聚团 (32) 混入涂料材料中用于涂覆于基底上以形成涂膜。可用的涂料材料的非限制性的实例包括以下的一种或多种:热固性树脂、热塑性树脂、用于着色涂料的颜料、溶剂或其它添加材料,例如固化剂或流动剂。所属领域的技术人员应当理解的是也可以使用其它涂料材料。本文所使用的术语“涂料材料”是统称并可以描述液体涂料材料或者粉末涂料材料。

[0102] 将纳米颗粒 (34) 并入多孔微米固体颗粒 (36) 的一种方法是将纳米疏水颗粒 (34) 与多孔微米固体颗粒 (36) 剧烈混合。当将纳米疏水颗粒 (34) 和 多孔微米颗粒 (36) 进行

猛烈混合时,部分纳米颗粒(34)将陷入微米多孔颗粒(36)的孔隙(38)中,从而形成具有微米多孔颗粒(36)作为基体结构的凝聚团(32),并且纳米疏水颗粒(34)赋予凝聚团(32)疏水性能。

[0103] 在以上混合过程中加入其它材料也是可能的并且有时可能是有益的,例如,但不限于,加入某些非疏水化的纳米颗粒以增强纳米疏水颗粒在微米多孔颗粒的孔隙(38)中的混合和/或陷入;或者加入液体或纳米粘结材料以在纳米疏水颗粒和微米多孔颗粒(36)间产生另外的粘结力。对于最后的步骤,可需要进行固化或者其它形式的粘结过程。

[0104] 还可以将由此所形成的凝聚团(32)称为二次颗粒,然后能够将其混入涂料材料中用于涂覆基底以形成涂膜。

[0105] 实验结果表明纳米疏水颗粒(34)和多孔微米固体颗粒(36)的最佳或优选质量比为约1:0.5至约1:50,这取决于两种颗粒的种类与性质。多孔微米固体颗粒的最佳体积平均直径为约1至约40微米。

[0106] 为了制备粉末涂料,通过使用带有并入多孔微米颗粒的孔隙(38)中的纳米疏水颗粒(34)的多孔微米颗粒(36)来形成凝聚颗粒(32)的另一种方法:能够将纳米疏水颗粒(34)和多孔微米固体颗粒(36)与粉末涂料材料混合在一起。粉末涂料材料可包含以下材料中的一种或多种:热固性树脂体系,例如环氧树脂、聚酯、环氧树脂-聚酯混合物、聚氨酯、丙烯酸酯等或者它们的混合物;或者热塑性树脂体系,例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)、聚氨酯(PU)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯酸酯、聚苯硫醚(PPS)、尼龙以及它们的混合物;或者其它粘结剂。所属领域的技术人员应当理解可以使用其它粉末涂料材料。

[0107] 当对含有纳米疏水颗粒(34)和多孔微米固体颗粒(36)的粉末涂料进行剧烈混合时,在所得到的粉末涂料中,部分纳米颗粒(34)和少部分粉末涂料颗粒(尺寸更细)将陷入微米多孔颗粒(36)的孔隙(38)中。由此形成的凝聚团(32)也可被称为二次颗粒。在使用含有这种二次颗粒(32)的涂料粉末的涂覆膜的固化过程中,陷入的纳米颗粒(34)被粘在微米多孔颗粒(36)的孔隙(38)中,尽管这种粘结可能并不十分牢固。但是,位置上它们藏在孔隙(38)中并被多孔颗粒(36)的外表面所保护。

[0108] 对于粉末涂料,同样还发现在部分粉末涂料材料的存在下,而不是全部涂料制剂的存在下,疏水纳米颗粒和微米多孔颗粒的预混合使得疏水膜的防磨性更好。这是由于这样的预混合为纳米颗粒提供了更多穿透进入孔隙的机会。纳米疏水颗粒(34)与多孔微米固体颗粒(36)的最佳质量比和前例相同,即为约1:0.5至约1:50,这取决于两种颗粒的种类与性质。多孔微米固体颗粒的最佳体积平均直径和前例相似,即为约1微米至约40微米。在高强度剪切混合机或类似装置中将两种成分按照它们的最佳质量比进行混合,有益于确保颗粒的穿透性。

[0109] 发现某些级别的沸石和硅藻土能非常有效地为疏水表面提供磨损保护。沸石是具有自然形成的或人工合成的微米多孔结构的矿物。硅藻由硅藻石化后的遗体组成,是一种硬壳藻类,也同样是高度微米多孔结构。

[0110] 应注意,使用微米多孔结构的固体颗粒制备疏水凝聚团的另一方法是使用各种方法将这些颗粒本身(没有添加纳米疏水颗粒)疏水化,所述方法例如使用溶胶-凝胶技术,

该技术与在下文中关于图 5 描述的用于玻璃珠（或玻璃泡）的溶胶-凝胶技术类似。相似地，必须严格控制溶胶的配方以及溶胶与微米多孔结构的固体颗粒的质量比，从而使涂覆的颗粒不结块，是其很难破碎。同样地，轻度结块通常是难以避免的。低强度的研磨方法将使材料的结块破碎。

[0111] 方法 III：使用疏水玻璃珠或玻璃泡制备凝聚物（图 5）

[0112] 根据本发明的发明人进行的测试和现有技术，玻璃表面上制备的疏水涂层对摩擦表现出高度的机械耐用性。主要原因是使用合适配方的粘结材料和合适的粘结方法，纳米疏水颗粒能够和玻璃表面化学键合。能够轻易将用于常规玻璃表面的技术应用于玻璃珠或玻璃泡表面从而形成所谓的微米物体。实验结果表明最好的方法是首先使用溶胶-凝胶方法将纳米颗粒（优选气相二氧化硅）固定在玻璃珠或玻璃泡表面，然后将固定在玻璃珠或玻璃泡表面的纳米颗粒疏水化。玻璃珠或玻璃泡的最佳体积平均粒径为约 5 微米至约 40 微米，但也可在这范围外。如前面所述，基于玻璃珠或玻璃泡所形成的微米物体的直径可为约 0.1 微米至约 1000 微米，更优选为约 1 微米至约 100 微米，甚至更优选为约 5 微米至约 40 微米。

[0113] 下面将描述由本发明的发明人开发的典型二步法。参照图 5，在第一步中，使用诸如丙酮的有机溶剂洗涤玻璃珠（46），然后用水洗涤以确保它们具有最大的外露面积以用于二氧化硅溶胶-凝胶。二氧化硅溶胶-凝胶由气相二氧化硅和包含乙醇、TEOS 和 0.1M 盐酸溶液的 TEOS（正矽酸乙酯）溶胶-凝胶组成。首先将气相二氧化硅均匀分散在乙醇与 TEOS 的溶胶-凝胶中，然后加入盐酸溶液，随后通过老化的方法使其完全水解。在老化过程中，TEOS 在乙醇中水解生成无定形二氧化硅颗粒，并且气相二氧化硅吸引无定形二氧化硅形成了半无定形二氧化硅溶胶-凝胶。

[0114] 然后将玻璃珠放进二氧化硅溶胶-凝胶中，在室温下匀速搅拌使悬浮液逐渐干燥。其后的热处理使附着物进一步凝固并在玻璃颗粒（46）的外表面上形成耐用的纳米结构层（44）。所加入的气相二氧化硅的量为 TEOS 质量的 5% 至 50%。二氧化硅溶胶-凝胶与玻璃珠的比为 0.5ml : 1g 至 5ml : 1g。通常，轻度结块是难以避免的。可以使用低强度的研磨方法来破碎结块的材料。

[0115] 然后，在第二步中，将结块破碎的玻璃珠与疏水化溶液混合，在室温下匀速搅拌干燥，然后在 200°C 下对其进行热处理约 1 小时。疏水化溶液用于将之前涂覆于玻璃珠表面的纳米结构层（44）功能化。它由体积比为 15 : 2 : 2 的乙醇、FAS（氟烷基硅烷）和 0.1M 的盐酸溶液组成。疏水化溶液和玻璃珠的比例为 0.5ml : 1g 至 4ml : 1g。需要将比例控制在该范围内。较多的疏水化溶液会使玻璃珠在热处理过程中难于干燥，而较少的疏水溶液则无法提供足够的疏水性。整体如图 5 中（42）所示，这一步的产物是涂覆有耐用疏水涂层（44）的疏水化的玻璃珠。这样的疏水化的玻璃珠（42）或玻璃泡也被称为二次颗粒。

[0116] 如果使用玻璃泡来代替玻璃珠，处理方法相同，但是玻璃泡与二氧化硅溶胶-凝胶和疏水化溶液的比例要根据相对于每克玻璃珠比表面积的每克玻璃泡的比表面积重新计算。

[0117] 或者，也可以使用诸如陶瓷珠的其它材料来代替上述方法中的玻璃珠或玻璃泡。

[0118] 使用具有疏水性的凝聚团和 / 或玻璃珠 / 泡制备疏水涂料组合物

[0119] 将如上制备的微米物体（凝聚团和 / 或疏水化的玻璃珠 / 泡）与所需要的涂料材

料混合以制备液体或粉末涂料组合物。对于粉末, 首先将微米物体与粉末涂料材料干混, 所述粉末涂料材料选自热固性树脂体系, 例如环氧树脂、聚酯、环氧树脂-聚酯混合物、聚氨酯、丙烯酸酯等或者它们的混合物; 或者选自热塑性树脂体系或其它粘结剂。根据实验结果, 凝聚团和粉末涂料材料的质量比优选为 1 : 20 至 1 : 2。当最终的涂层形成时, 纳米疏水结构将赋予涂层疏水性, 并且微米二次颗粒将在制成的膜上形成微米结构, 这能够帮助进一步减小接触面积并保护纳米疏水结构免受强烈的机械破坏。特意地或者作为过程中的部分 (如图 4 所示的方法 II), 还可任选加入少量纳米疏水颗粒, 其也被称为自由纳米疏水颗粒, 其能够进一步在涂层表面形成更多的纳米疏水结构, 还可在涂层形成后有助于在制成的膜表面上形成微米结构。

[0120] 当需要制备液体涂料组分时, 首先将微米物体与液体涂料材料混合, 所述液体涂料材料选自各种油性的或水性的树脂体系, 例如环氧树脂、聚酯、聚氨酯、丙烯酸酯等或者它们的混合物。根据实验结果, 凝聚团和液体涂料材料中的固体成分的质量比优选为 1 : 20 和 1 : 2。当最终的涂层形成时, 纳米疏水结构将赋予涂层疏水性, 并且微米二次颗粒将在制成的膜上形成微米结构, 这能够帮助进一步减小接触面积并保护纳米疏水结构免受强烈机械破坏。特意地或者作为过程中的部分, 还可任选加入少量纳米疏水颗粒, 其也被称为自由疏水纳米颗粒, 其能够进一步在涂层表面形成更多的纳米疏水结构, 还可在涂层形成后促进制成的膜表面上的微米结构的形成。

[0121] 应采用适当的混合方法以确保最终产物中混合成分的均匀分散。能够使用诸如静电喷涂的现有涂覆方法, 将制成的疏水涂料涂覆于基底 (2)。

[0122] 使用疏水涂料制备的疏水膜

[0123] 在固化或其它成膜过程中, 所涂覆的涂层流动, 并且如果是粉末涂料, 则其熔融并流动, 从而形成如图 1 所示的连续涂膜 (3)。当二次颗粒 (凝聚团 (4) 和 / 或疏水化的玻璃珠 / 泡 (42)) 上外露的疏水表面和自由纳米疏水颗粒使膜 (3) 的上层形成疏水表面时, 较大的二次颗粒 (凝聚团 (4) 和 / 或疏水化的玻璃珠 / 泡 (42)) 在制成的膜上形成微米结构, 这能够帮助进一步减小接触面积并保护纳米疏水结构免受强烈机械破坏。固化后, 表面包含由微米二次颗粒突出表面上外露的纳米颗粒所形成的疏水纳米结构, 任选加上由制成所述表面的自由纳米颗粒所形成的疏水纳米结构, 以及由微米二次颗粒形成的微米结构, 该微米结构由自由纳米疏水颗粒辅助。

[0124] 参照图 1, 本发明提出所得的膜 (1) 应表现三项特性: 1) 在与基底良好粘结的涂膜中结实并连续的基层为上层提供了坚实的基体, 并为基底 (2) 提供必要的保护; 2) 在涂膜 (3) 上的纳米结构和微米结构的上层, 所述涂膜的天然疏水性至少来自组成上层的某些材料; 以及 3) 上层中的疏水结构直接或通过其它介质良好地附着至涂膜, 以确保疏水性能的强的机械耐用性。

[0125] 应注意, 加入微米二次颗粒促使涂膜上层上的微米结构形成或强化, 就减少接触面积和保护纳米结构而言, 这对制备超疏水表面是重要的。然而, 另外在没有二次颗粒的存在下, 也能够由涂料组合物中的大量自由纳米疏水颗粒形成微米结构。这些纳米疏水颗粒能够改变固化过程中涂料组合物的流变性能, 并由此形成微米结构的上层膜。

[0126] 除了通过上述方法制备的涂料组合物在生成机械耐用的疏水或超疏水表面中表现出优异的结果外, 这些液体和粉末涂料组合物的制备不难并且性价比高。例如, 能够使用

现有的涂料生产设备在工业上制备这样的粉末涂料,并且尤其重要的是,使用现有的粉末涂覆方法,例如电晕或摩擦静电喷涂,将它们进行涂覆。

实施例

[0127] 通过下列实施方案的实施例对本发明进行进一步描述,但不限于下列实施方案的实施例。尽管这些实施例都是关于粉末涂料的,但这不应被认为是限制因素。还使用下述的方法对完成的实施例的表面进行测试:

[0128] a) 水接触角测试:使用接触角测角仪进行。

[0129] b) 疏水性的机械耐用性测试:在 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的立方橡胶端头使用 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的 100% 全棉棉布进行包裹,将该包裹的橡胶端头对涂膜施加 100g 的正压力,并同时反复摩擦。

[0130] c) 高压水测试:通过设置水龙头阀门使每 5 秒有 1 升水流过来进行测试。水龙头喷嘴内直径为 8mm,样品表面放在水龙头下方 30cm 处。

[0131] 为了将所制备的疏水涂层机械耐用性能定性,使用以下的测试:湿布摩擦测试-在 $\Delta CA < 10^\circ$ ($\Delta CA =$ 接触角的变化)内,涂层能够承受的摩擦次数;高压水测试-至暂时失效所用的时间;以及疏水性能恢复测试-失效的部位在常温常压下干燥后,是否能恢复疏水性 ($\Delta CA < 5^\circ$),测试在 10 小时后进行。

[0132] 实施例 1

[0133] 使用预粘结的纳米疏水颗粒的凝聚团制备疏水表面

[0134] 在实验室用高剪切混合机内,将 35wt% 纳米疏水颗粒 **Aerosil**[®] R815S 与 65wt% 的预先制备的聚酯 TGIC (三(环氧丙基)异氰脲酸酯)清漆粉末涂料(体积平均粒径为约 5 微米)混合。随后将混合物通过双筒压力机使混合物以脆性片的形式被紧密压实。然后将这些片加热至约 200°C (清漆涂料的固化温度)持续 5 分钟。将固化的片冷却后,将其放入研磨器皿中以获得体积平均直径为 15 微米至 25 微米的凝聚团,所述凝聚团由预粘结的 **Aerosil**[®] R815S 颗粒和粘结材料组成。

[0135] 在实验室用高剪切混合机中,将上述制备的预粘结的 **Aerosil**[®] R815S 颗粒的凝聚团干混入较大体积平均粒径约 25 微米的相同粉末涂料即聚酯 TGIC 清漆粉末涂料中,然后使用 45 微米的网筛进行筛选。这样就制备了疏水聚酯 TGIC 粉末涂料。然后将所制备的疏水粉末涂料涂覆于钢制测试板上,并在 200°C 下固化 10 分钟。

[0136] 所制成的表面表现出疏水角 $CA = 165^\circ$ 的超疏水性。湿布摩擦测试显示在 $\Delta CA < 10^\circ$ 内,该表面承受了 1200 次摩擦。高压水测试显示在暂时性失效前,疏水性维持了 135 秒。之后,将失效部位在环境条件下干燥后,疏水性恢复, $\Delta CA < 5^\circ$ 。

[0137] 实施例 2

[0138] 使用预粘结的纳米疏水颗粒的凝聚团制备疏水表面

[0139] 本例所用的方法和实施例 1 中所描述的相同,除了本例所用的粘结材料是丙烯酸酯,与凝聚团混入的粉末涂料材料不同外。

[0140] 所制成的表面表现出疏水角 $CA = 162^\circ$ 的超疏水性。湿布摩擦测试显示在 $\Delta CA < 10^\circ$ 内,该表面承受了 1600 次摩擦。高压水测试显示在暂时性失效前,疏水性维持了 195 秒。失效部位在环境条件下干燥后,疏水性恢复, $\Delta CA < 4^\circ$ 。

[0141] 实施例 3

[0142] 使用疏水玻璃珠制备疏水表面

[0143] 根据前述的二步法制备疏水玻璃珠,本实施例中所用的具体比例为:

[0144] a) 加入的气相二氧化硅的质量是 TEOS 质量的 10%;

[0145] b) 二氧化硅和玻璃珠的比例为 2ml : 1g;以及

[0146] c) 疏水化溶液和玻璃珠的比例为 2ml : 1g。

[0147] 在实验室用高剪切混合机中,将 20wt%疏水玻璃珠干混入直径约 25 微米的黑色非 TGIC 底漆聚酯粉末涂料中,然后使用 45 微米的网筛进行筛选。这种方法制备了疏水底漆聚酯粉末涂料。然后将所该疏水粉末涂料涂覆于钢制测试板上,并在 200°C 下固化 10 分钟。

[0148] 所制成的表面表现出疏水角 $CA = 131^\circ$ 的疏水性。湿布摩擦测试显示在 $\Delta CA < 10^\circ$ 内,该表面承受了 4200 次摩擦。高压水测试显示在暂时性失效前,疏水性维持了 330 秒。10 小时后,失效部位在环境条件下干燥,疏水性恢复, $\Delta CA < 2^\circ$ 。

[0149] 实施例 4

[0150] 使用疏水玻璃珠制备疏水表面

[0151] 在该实施例中,除了还在实施例 3 的疏水粉末涂料中混入 1.5wt% **Aerosil**[®] R815S,并使用实验室用高剪切混合机混合外,所用方法和实施例 3 中所描述的方法相同。

[0152] 所制成的表面表现出疏水角 $CA = 162^\circ$ 的超疏水性。湿布摩擦测试显示在 $\Delta CA < 10^\circ$ 内,表面承受了 2200 次摩擦。高压水测试显示在暂时性失效前,疏水性维持了 105 秒。之后,失效部位在环境条件下干燥后,疏水性恢复, $\Delta CA < 4^\circ$ 。

[0153] 实施例 5

[0154] 由包含纳米疏水颗粒的多孔固体颗粒所形成的凝聚团制备疏水表面

[0155] 在实验室用高剪切混合机中,将体积平均粒径为 30 微米的 50wt% 硅藻土 WB-6(Grefco Minerals, Inc.) 和 50wt% **Aerosil**[®] R815S 预混合以制成疏水添加剂。然后在实验室用高剪切混合机中,将该添加剂以全部材料的 5wt% 混入约 30 微米的聚酯-环氧树脂混合清漆涂料中,之后通过 75 微米的网筛进行筛选。然后将由此获得的疏水聚酯-环氧树脂混合粉末涂料涂覆于钢制测试板上,并在 200°C 下固化 10 分钟。

[0156] 所制成的表面表现出疏水角 $CA = 162^\circ$ 的超疏水性。湿布摩擦测试显示在 $\Delta CA < 10^\circ$ 内,该表面承受了 2500 次摩擦。高压水测试显示在暂时性失效前,疏水性维持了 115 秒。失效部位在环境条件下干燥后,疏水性恢复, $\Delta CA < 8^\circ$ 。

[0157] 实施例 6

[0158] 由包含纳米疏水颗粒的多孔固体颗粒所形成的凝聚团制备疏水表面

[0159] 在该实施例中,除了在实验室用高剪切混合机中,将体积平均粒径为 27 微米的 85wt% 合成沸石-Zeolite Charboxite(C2C Zeolite Co.) 和 15wt% **Aerosil**[®] R815S 混合以制备疏水添加剂外,所用方法和实施例 5 中所描述的方法相同。然后以总质量的 17.5% 将添加剂混入粉末涂料中。

[0160] 所制成的表面表现出疏水角 $CA = 160^\circ$ 的超疏水性。湿布摩擦测试显示在 $\Delta CA < 10^\circ$ 内,该表面承受了 1300 次摩擦。高压水测试显示在暂时性失效前,疏水性维持了 130 秒。10 小时后,失效部位在环境条件下干燥,疏水性恢复, $\Delta CA < 12^\circ$ 。

[0161] 实施例 7

[0162] 使用疏水化的多孔固体颗粒制造疏水面

[0163] 除了二氧化硅溶胶-凝胶与沸石的比例为 4ml : 1g 以及将 15wt% 的疏水沸石颗粒干混入黑色非 TGIC 底漆聚酯粉末涂料中外, 使用与实施例 4 中所述的相同的二步法将体积平均粒径为 27 微米的 Zeofume Charboxite 颗粒 (C2C Zeolite Co.) 疏水化。

[0164] 所制成的表面表现出疏水角 $CA = 159^\circ$ 的超疏水性。湿布摩擦测试显示在 $\Delta CA < 10^\circ$ 内, 表面承受了 3800 次摩擦。高压水测试显示在暂时性失效前, 疏水性维持了 110 秒。失效部位在环境条件下干燥后, 疏水性恢复, $\Delta CA < 5^\circ$ 。

[0165] 应注意, 尽管所有的例子中使用的都是粉末涂料, 以上公开的方法和产品也能够用于液体涂料制备疏水表面。能够将通过以上公开的方法 (方法 I 至 III) 所制备的疏水添加剂和液体涂料混合以制成液体疏水涂料。该液体涂料能够是油性的或水性的。液体疏水涂料的涂覆方法与常规液体涂料的涂覆方法相同, 所述涂覆方法包括刷涂、喷涂、浸涂和辊涂等。在干燥 / 固化过程中, 有机或无机溶剂蒸发, 并发生交联反应, 同时在涂膜的表面上形成纳米结构和微米结构。与粉末涂料类似, 该纳米结构与微米结构同疏水添加剂的外露疏水表面一起将表现出具有机械耐用性的疏水性或超疏水性。

[0166] 应注意, 尽管以上公开主要涉及形成疏水和 / 疏油涂层表面, 本领域的技术人员应理解的是, 本发明所公开的通过涂膜将疏水 / 疏油纳米颗粒有效附着在基底表面的方法也可用于将具有不同功能的纳米颗粒附着在基底上以用于为了其它目的, 而非局限于制备疏水和疏油表面。

[0167] 本文所使用的术语“包含 (comprises)”、“包含 (comprising)”、“包括 (including)”、“包括 (includes)”是开放形式的包括和包含, 而非排它性的。具体来说, 当用在本说明书和权利要求中时, 术语“包含 (comprises)”、“包含 (comprising)”、“包括 (including)”、“包括 (includes)”及其变型是指包括某种特征、步骤或组份在内。这些术语不应解释为排除其它特征、步骤或组分。

[0168] 前文对本发明的优选实施方案的说明是为了解释本发明的基本原理, 而非是将本发明限定在所描述的具体实施方案中。本发明的范围由包含在权利要求书及其等同方案中的所有实施方案来限定。

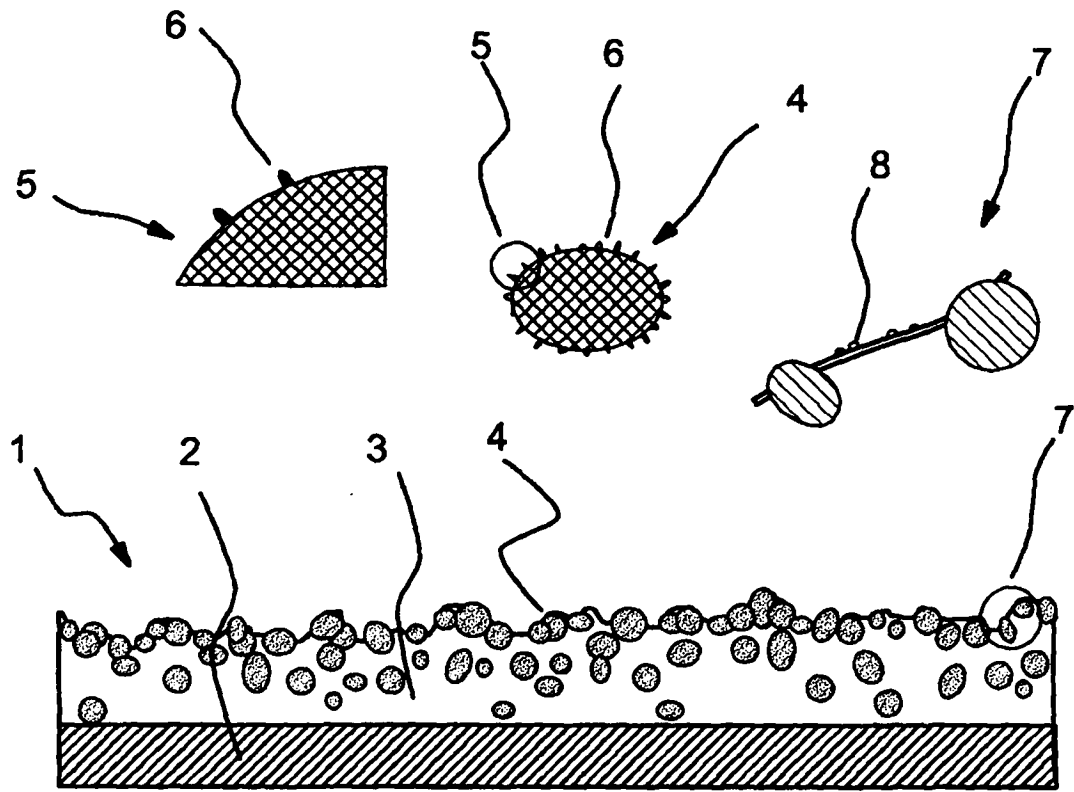


图 1

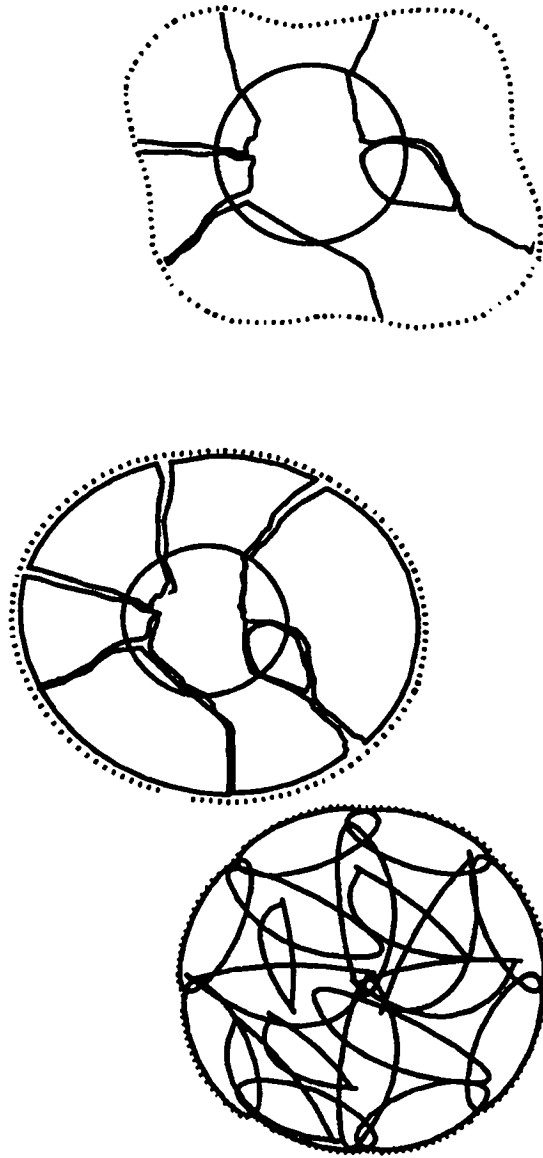


图 2

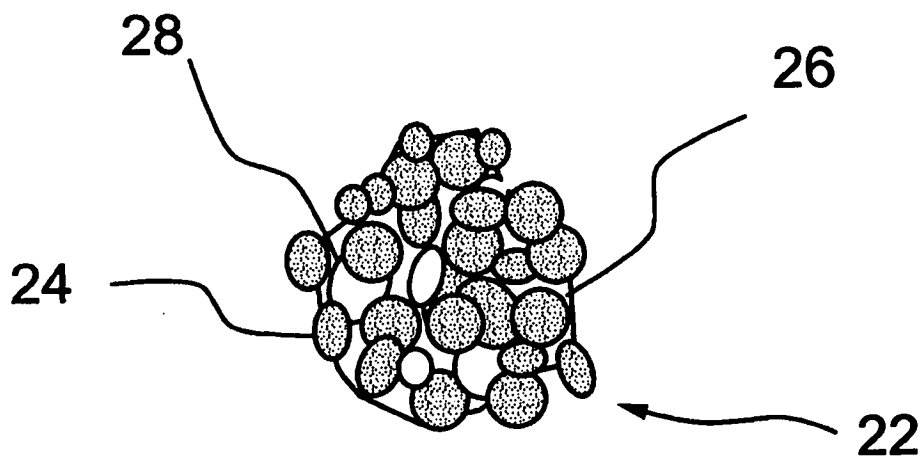


图 3

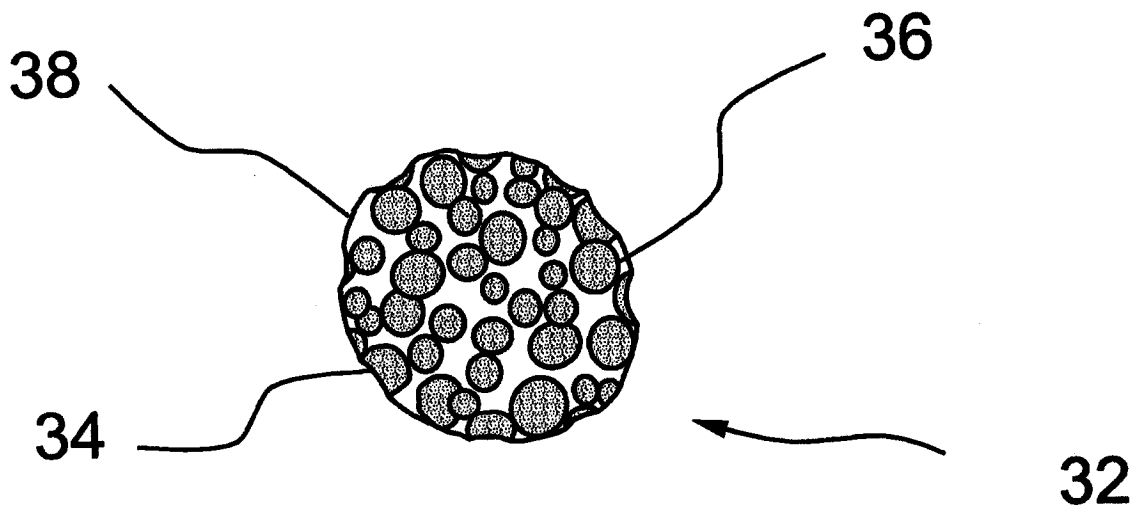


图 4

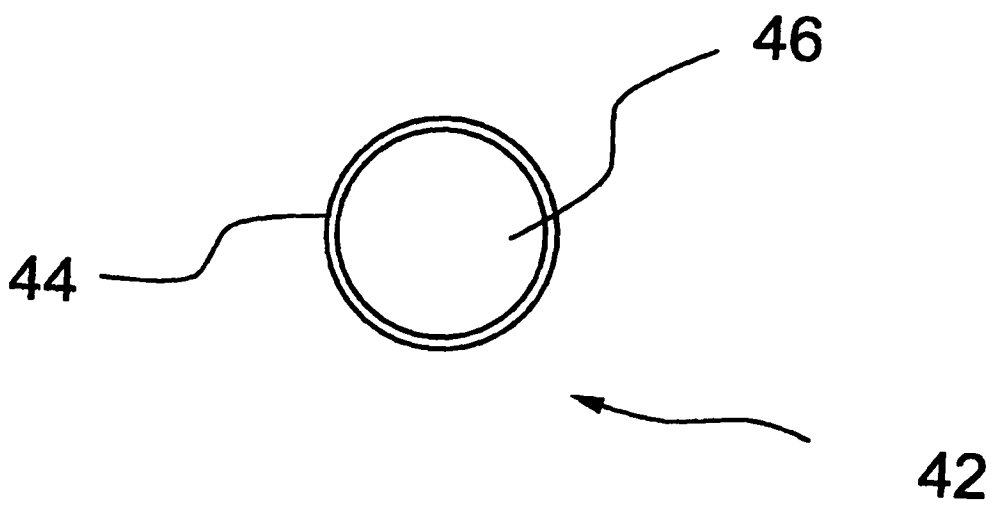


图 5