



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101005945 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200580019230. 1

(22) 申请日 2005. 04. 13

(30) 优先权数据

10/826, 565 2004. 04. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 12. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/012620 2005. 04. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02005/118694 EN 2005. 12. 15

(73) 专利权人 蒂奥索净化公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J·W·安德鲁斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘冬 李炳爱

(51) Int. Cl.

B32B 5/16(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6107241 A, 2000. 08. 22, 全文.

WO 2002074451 A, 2002. 09. 26, 全文.

审查员 李旭

权利要求书 5 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

金属过氧化物膜

(57) 摘要

本发明公开含有金属过氧化物的胶粘涂料组合物,用以在基体特别是微颗粒基体上产生透明无色的粘合层。在一个优选的实施方案中,纳米颗粒涂料具有化学活性,因微颗粒状基体的总表面积高而以高效率水平发挥功能。本发明还公开包覆基体和含有纳米颗粒的组合物,所述纳米颗粒能通过涂料组合物粘结到基体上。

1. 一种生产式 $M(OOH)_x$ 、其中 x 是 2、3、4 或 6 的金属氧过氧化物的透明无色溶液的方法,所述方法包括:

形成式 $M(OOH)_y$ 、其中 y 是 2、3、4 或 6 的金属过氧化物的水溶液,其中这种溶液基本不含其它金属过氧化物;将溶液稀释至金属过氧化物浓度占溶液的 0.5% 至 0.85% 重量之间, pH 在 4.0 至 6.5 的范围;加热溶液至沸腾,保持 1 至 4 小时的时间;冷却溶液;再次加热溶液至沸腾,保持 1 至 2 小时的时间;冷却溶液;再次加热溶液至沸腾,直至溶液中的过氧化物浓度为开始存在的金属过氧化物的 12.5% 至 25% 重量范围内;冷却所得的透明无色溶液。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述金属过氧化物选自元素周期表 III 族金属的过氧化物。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述金属过氧化物选自元素周期表 II 族金属的过氧化物。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述金属过氧化物选自铈、镧、钇、铈、钍、铀、钒、铌、钽、铪、铟和铁的过氧化物。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述金属过氧化物选自镧系元素的过氧化物。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述金属过氧化物选自铂、铱和锡的过氧化物。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述金属过氧化物选自锆和铪的过氧化物。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述金属过氧化物为过钛酸。

9. 权利要求 1 的方法,其中起始的金属氧过氧化物浓度在 0.65% 至 0.85% 重量之间。

10. 权利要求 1 的方法,其中起始的金属氧过氧化物浓度在 0.4% 至 0.65% 重量之间。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述过氧化物溶液的 pH 在 5.0 至 6.0 的范围内。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述透明无色溶液中的过氧化物浓度在开始存在的金属过氧化物的 19% 至 25% 重量范围内。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述透明无色溶液中的过氧化物浓度在开始存在的金属过氧化物的 12.5% 至 19% 重量范围内。

14. 由权利要求 1 的方法得到的产品。

15. 由权利要求 2 的方法得到的产品。

16. 由权利要求 3 的方法得到的产品。

17. 由权利要求 4 的方法得到的产品。

18. 由权利要求 7 的方法得到的产品。

19. 由权利要求 8 的方法得到的产品。

20. 一种生产大小为小于 10 纳米的金属或金属化合物纳米颗粒的方法,所述方法包括:

从金属的氢氧化物溶胶形成式 $M(OOH)_x$ 、其中 x 是 2、3、4 或 6 的金属过氧化物的溶液;将溶液稀释至金属过氧化物浓度为溶液的 0.5% 至 0.85% 重量之间, pH 在 4.0 至 6.5 的范围内;加热溶液至沸腾,保持 1 至 4 小时的时间;冷却溶液;再次加热溶液至沸腾,保持 1 至 2 小时的时间;冷却溶液;再次加热溶液至沸腾,直至溶液中的过氧化物浓度基本为零;和分离纳米颗粒。

21. 权利要求 20 的方法,其中所述金属过氧化物选自元素周期表 III 族金属的过氧化物。

22. 权利要求 20 的方法,其中所述金属过氧化物选自铈、镧、钇、铈、钍、铀、钒、铌、钽、铪、铟和铁的过氧化物。

47. 权利要求 46 的包覆基体,其中所述微球体的直径在 1-100 微米的范围内。
48. 权利要求 46 的包覆基体,其中所述微球体的直径在 1-50 微米的范围内。
49. 权利要求 46 的包覆基体,其中所述微球体的直径在 1-20 微米的范围内。
50. 权利要求 46 的包覆基体,其中所述微球体是透明或半透明玻璃微球体。
51. 权利要求 46 的包覆基体,其中所述微球体选自实心微球体和中空微球体。
52. 权利要求 35 的包覆基体,其中所述基体是层状板。
53. 权利要求 52 的包覆基体,其中所述层状板包括云母或层状含金属颜料。
54. 权利要求 52 的包覆基体,其中所述层状板包括金属薄片或氧化物包覆的金属薄片颜料。
55. 权利要求 52 的包覆基体,其中所述层状板包括金属氧化物包覆的云母颜料。
56. 权利要求 52 的包覆基体,其中所述层状板包括氧化钛或氧化铁包覆的云母颜料。
57. 权利要求 35 的包覆基体,其中所述基体是颜料。
58. 一种涂料组合物,所述涂料组合物包含与权利要求 14 的产品掺合的纳米颗粒。
59. 权利要求 58 的涂料组合物,其中所述纳米颗粒占组合物的 10 至 90 重量百分比。
60. 权利要求 58 的涂料组合物,其中所述纳米颗粒占组合物的 25 至 75 重量百分比。
61. 权利要求 58 的涂料组合物,其中所述纳米颗粒占组合物的 30 至 50 重量百分比。
62. 权利要求 58 的涂料组合物,其中所述纳米颗粒选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdO 、 In_2O_3 、 BaTiO_3 、 K_2NbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiO_2 、 RuO_2 、 CeO_2 。
63. 权利要求 58 的涂料组合物,其中所述纳米颗粒选自 TiO_2 和 ZrO_2 。
64. 权利要求 58 的涂料组合物,其中所述纳米颗粒是锐钛矿型 TiO_2 。
65. 权利要求 58 的涂料组合物,其中所述纳米颗粒是金红石型 TiO_2 。
66. 一种提高基体的折光率至少 0.5 单位的方法,所述方法包括用权利要求 14 的透明无色溶液将基体包覆,并在 35 至 80°C 的温度下干燥被包覆的基体。
67. 权利要求 66 的方法,其中所述基体是微颗粒。
68. 权利要求 67 的方法,其中所述微颗粒是球形的。
69. 权利要求 67 的方法,其中所述微颗粒选自玻璃和有机聚合物。
70. 权利要求 69 的方法,其中所述微颗粒是聚丙烯酸酯或聚碳酸酯。
71. 一种将光折射增色涂料应用到基体上的方法,所述方法包括:
 - (1) 向基体应用包含以下成分的组合物:至少一种增色剂、包含权利要求 14 的产品的粘合剂材料以及透明或半透明玻璃微珠,所述玻璃微珠的折光率为 1.5-2.5,最大直径高达 20 微米;和
 - (2) 使所述组合物干燥,形成光折射增色透明涂层,所述涂层包封着所述增色剂和透明或半透明微珠,所述微珠的最大直径比所处理涂层的厚度至少小 10%,且将施加到所处理涂层内的光线折射、散射和散开。
72. 权利要求 71 的方法,其中所述透明或半透明微珠是透明玻璃,折光率为 1.9 至 2.1。
73. 权利要求 71 的方法,其中所述增色剂是至少一种选自以下的物质:染料、颜料、金属薄片、云母、不透明玻璃微珠和全息薄片。
74. 权利要求 71 的方法,其中所述透明或半透明微珠包括具有不同折光率的微珠的混

合物。

75. 权利要求 71 的方法,其中所述增色剂包括金属薄片。

76. 权利要求 71 的方法,其中所述透明或半透明微珠是无色透明的玻璃微珠。

77. 权利要求 71 的方法,其中所述增色剂包括云母颗粒。

78. 权利要求 71 的方法,其中所述增色剂还包括彩色颜料或染料。

79. 一种给表面涂覆水基光折射增色涂层的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 用包含以下成分的组合物喷涂表面:

(a) 至少一种选自以下的增色剂:染料、颜料、金属薄片、云母、不透明玻璃微珠、随机几何形状的不透明玻璃颗粒和全息薄片,

(b) 透明或半透明玻璃或塑料微珠,所述微珠的折光率为 1.5-2.5,最大直径高达 20 微米,比涂层的厚度至少小 10%,

(c) 权利要求 14 的产品;

(2) 如有必要,加热被包覆的表面,以使组合物干燥,形成光折射增色半透明的涂层,所述涂层包封所述增色剂和玻璃或塑料微珠,将施加到涂层内的光线基本完全折射、散射和散开。

80. 权利要求 79 的方法,其中所述增色剂是随机几何形状的不透明玻璃微珠或不透明玻璃颗粒,所述微珠的最大直径为 10-20 微米。

81. 权利要求 79 的方法,其中所述折光率为 1.9-2.1。

82. 权利要求 80 的方法,其中所述玻璃微珠包括具有不同折光率的微珠的混合物。

83. 权利要求 79 的方法,其中所述组合物包含无色透明的玻璃微珠和云母颗粒的混合物。

84. 权利要求 81 的方法,其中所述组合物还包含彩色颜料或染料。

85. 一种光折射增色涂料组合物,所述组合物包含以下成分的混合物:

(a) 至少一种选自以下的增色剂:染料、颜料、金属薄片、云母、不透明玻璃微珠、随机几何形状的不透明玻璃颗粒和全息薄片,

(b) 透明或半透明玻璃微珠的混合物,所述微珠直径最高达 20 微米,具有 1.5-2.5 的范围内的不同折光率。

(c) 权利要求 14 的产品;

86. 权利要求 85 的组合物,其中所述玻璃微珠的直径在 5-20 微米之间。

87. 权利要求 85 的组合物,其中所述玻璃微珠包括微珠的混合物,其中某些微珠的折光率在 1.9 以下,另一些微珠的折光率在 2.1 以上。

88. 权利要求 85 的组合物,其中所述增色剂是云母。

89. 一种改进的颜料共混物,所述颜料共混物包含一种或多种颜料以及多种玻璃颗粒,所述玻璃颗粒选自直径低于 50 微米的玻璃微球体及具有基本随机几何形状、颗粒大小低于 50 微米的玻璃片;其中所述玻璃颗粒至少部分用权利要求 14 的产品包覆。

90. 一种改进基体的视觉外观的方法,所述方法包括用包含多种玻璃颗粒的颜料共混物将基体包覆,所述玻璃颗粒选自直径低于 50 微米的玻璃微球体及具有基本随机几何形状、颗粒大小低于 50 微米的玻璃片;其中所述玻璃颗粒至少部分用权利要求 14 的产品包覆。

91. 权利要求 90 的方法,其中所述基体选自金属、陶瓷、玻璃、石棉、人的皮肤、皮革、聚合物、织物、木材、橡胶、混凝土、砖头和沥青。
92. 权利要求 90 的方法,其中所述颗粒大小低于 20 微米。
93. 权利要求 90 的方法,其中所述玻璃颗粒选自无色玻璃颗粒、彩色玻璃颗粒、发光玻璃颗粒或磷光玻璃颗粒。
94. 权利要求 93 的方法,其中所述发光玻璃颗粒是电发光玻璃颗粒或化学发光玻璃颗粒。
95. 权利要求 90 的方法,其中所述玻璃颗粒的折光率在 1.5-2.5 之间。
96. 权利要求 90 的方法,其中所述玻璃颗粒基本阻止紫外光谱中的光线的透射。
97. 权利要求 90 的方法,其中所述玻璃颗粒基本阻止红外光谱中的光线的透射。
98. 一种防止基体被涂覆其上的面漆降解的方法,所述方法包括用权利要求 14 的产品将基体包覆,并在将面漆涂覆于所述基体之前先干燥这种包覆涂层。
99. 一种提高基体对酸和碱的抗性的方法,所述方法包括用权利要求 14 的产品将基体包覆并干燥这种包覆涂层。
100. 一种防止不稳定离子从含有不稳定离子的基体中迁移的方法,所述方法包括用权利要求 14 的产品将基体包覆并干燥这种包覆涂层。
101. 权利要求 100 的方法,其中所述不稳定离子是钠离子或钾离子。

金属过氧化物膜

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及用以在基体特别是微粒基体上产生透明无色粘合层的、含有金属过氧化物的粘合涂料组合物。涂料组合物能以有用的方式实质上改变基体的化学和物理特性，也可以用作将纳米颗粒或微颗粒附着到基体特别是微粒基体上的载体。涂料组合物能够独特地将纳米颗粒粘附到基体上，而不干扰所施用的纳米颗粒的物理或化学特性。在一个优选的实施方案中，纳米颗粒涂料具有化学活性，且因微粒基体的总表面积高而能以高效率水平发挥作用。

[0004] 2. 相关进展的简要描述

[0005] 为了给疏水性表面特别是玻璃基体提供涂层，已进行过许多尝试。

[0006] 有许多参考文献涉及到过氧化钛的应用。Ogata 等的 USP

[0007] 6,344,277(日期 2002 年 2 月 5 日,标题“Coating method of amorphoustype titaniumperoxide”)描述了用粘稠无定形过氧化钛在不存在表面活性剂时涂覆具有斥水性表面的基体的方法。

[0008] Ogata 还提供了有关过氧化钛涂料溶液的技术现状的描述。

[0009] 如 Ogata 等所公开,包含聚过钛酸 [peroxopolytitanic acid, 过钛酸 (peroxotitanic acid) 的聚合物] 的成膜过氧化钛涂料溶液为本领域所公知。这些聚过钛酸可这样获得:将过氧化氢加入到水合氧化钛的凝胶或溶胶或者其混合分散物中,然后在室温下处理所得混合物或者在 90°C 或以下的温度下加热所得混合物。

[0010] 如 Ogata 等所公开,可如下获得黄色膜形式的粘稠产品:将过氧化氢水溶液加入到氢化钛细粉中制备出黄色过氧化钛水溶液,然后从该黄色过氧化钛水溶液蒸发水分。但是,Ogata 将此产品描述为只能在极低的浓度下稳定很短的时间。此外,由此产品在基体上形成的薄层容易裂开或剥落,且该薄层在高温煅烧后会成孔。

[0011] 但是,Ogata 公开说,通过将过氧化氢加入到水合氧化钛的凝胶或溶胶或者其混合分散物中,然后在常温下处理所得混合物或者在 90°C 或以下的温度下加热所得混合物来获得的聚过钛酸,与' 277 专利的粘稠无定形过氧化钛并不相同。' 277 专利的产品是通过将过氧化氢加入到水合氧化钛中并在 15°C 或以下的温度下进行反应获得的。Ogata 承认,各产品在物理性能特别是粘度方面相互间有显著的差别,常规产品作为粘合剂的功能较差,且难以形成材料薄层。

[0012] H. Ichinose 等在发表于 Journal Of The Ceramic Society Of Japan 的题为“Synthesis Of Peroxo-Modified Anatase Sol From Peroxo-Titanic Acid Solution”(第 104 卷,第 914-917 页 (1996)) 和“Photocatalytic Activities Of Coating Films Prepared From Peroxotitanic Acid Solution-Derived Anatase Sols”(第 104 卷第 8 期,第 715-718 页 (1996)) 的文章中,描述了将少量 (0.85% -1.7%) 的各种形状或外形 (多形体) 的二氧化钛 (TiO_2) 通过与过氧化氢反应掺入到水溶液中的方法。这些溶液被称为钛氧过氧化物 (titanium peroxidase)- $\text{TiO}(\text{OOH})_2$ 。无定形二氧化钛是导致产品

的成膜和粘合特性的成分。该混合物由等重量的无定形二氧化钛和锐钛矿型（结晶）二氧化钛组成，能以最高至约占组合物的 2% 重量的浓度溶于水中，且能在环境条件下应用。但是它并不是透明或无色的。

[0013] 已知光催化剂如氧化钛和氧化锆能通过用光化性照射如紫外光进行辐射，将有害有机化合物或 NO_x 有效分解成无害物质。许多这种光催化剂为细粉的形式，使得难以从反应混合物中回收催化剂。

[0014] Tanaka 的 USP5, 658, 841 提出通过用粘合剂树脂将粉末催化剂固定到合适的支持体上来解决这个问题。提供了复合催化剂，其包括基体和支持在基体上的催化层，所述催化层包含 6-32 重量份的碱金属硅酸盐基质和分散于其中的 100 重量份的光催化剂颗粒。合适的碱金属硅酸盐的实例有硅酸钠、硅酸钾和硅酸锂。这些硅酸盐可单独使用，或者以其两者或多者的混合物形式使用。水玻璃可有利地用作粘合剂。

[0015] Ichinose 的 USP6, 429, 169 描述了产生光催化活性钛氧基过氧化物 (titanyl peroxide) 溶液的方法。将等重量份的锐钛矿型 TiO_2 颗粒悬浮于此溶液中，以造成光催化作用。为使悬浮均匀，Ichinose 建议在机械搅拌后采用超声波处理。

[0016] 通常通过用蒸馏水稀释，将 Ichinose 的溶胶浓度调整到 2.70 至约 2.90% 的水平或者 1.40 至约 1.60% 的水平。如 Ichinose 所报告，当无定形过氧化钛溶胶被加热至 100°C 或以上时，它被转化成锐钛矿型氧化钛溶胶。在将无定形过氧化钛溶胶涂覆在基体上并干燥后，将其加热至 250°C 或以上，以使其转化成锐钛矿型氧化钛。

[0017] 可惜的是，Ichinose 的无定形过氧化钛膜颜色泛黄，这阻止或严重限制了其在需要或要求透明或白色涂层的应用中的使用。使用 Ichinose 方法得到的产品的第二个缺点是，涂层本身有云纹，不透明。颜色泛黄是由于溶液所含过氧化物成分所致；混浊是由于溶液中的 TiO_2 颗粒的大小所致。

[0018] 美国专利第 6, 107, 241 号 (Ogata 等) 和第 6, 429, 169 号 (Ichinose) 公开的锐钛矿型氧化钛溶胶是如下制得的黄色悬浮液：向钛盐溶液如四氯化钛中加入氨水或氢氧化钠水溶液，洗涤和分离所形成的氢氧化钛，用过氧化氢水溶液处理所形成的氢氧化钛，将所形成的浓度约 2.9% 的黄颜色稳定无定形过氧化钛溶胶加热至 100°C 或更高的温度，形成锐钛矿型氧化钛溶胶。

[0019] 该无定形过氧化钛溶胶的粘合强度良好，但对基体的润湿性差，且微带黄色。

[0020] 即使是少量的颗粒大小超过约 10 纳米的成分，也会使组合体变得不透明，在透明基体上的应用不能令人满意。此外，涂料必须以涂数层或浸数次的应用以提供足够的粘合力。其最终结果是，每一层的微黄色被强化，从而在透明基体上产生令人不满意的外观。有必要涂多层，是因为过氧化物形成膜疏水性非常强，使得涂料组合物没有良好的润湿性能，往往会聚集成珠，留下“涂层缺陷 (holidays)”或者说未涂覆区域，从而需要涂上多层才行。

[0021] 因此，使用现有技术的粘合层会伴随产生严重的损害。过氧化钛成膜剂疏水性非常强，不能在基体上润湿形成连续的膜，迫使需要应用大量的或厚层的组合物以形成连续膜或覆层。含过氧化物的膜的表面张力在一定程度上被所增加的膜厚度和重量所克服，但额外的材料应用和这一应用所需的时间和人工使得这种产品的使用有些不切实际。

[0022] 除润湿性问题外，粘合层膜虽能形成但较困难，且由于存在未反应的钛氧过氧化

物而颜色微黄。如果要增加膜的重量和厚度来克服钛氧过氧化物溶液的表面张力,以便在基体上形成连续涂层,将加剧这一点。

[0023] 涂层当应用在透明基体上时,由于为克服基体的非润湿性所需的厚度,其透光性(transparency)和透明度(clarity)将受损。由于这样产生的膜的折光率和过大的厚度,当透过透明玻璃观察时,会引起莫尔纹现象(moire pattern)和彩虹效应(rainbow effect)。

[0024] 过钛酸(TPA = 钛氧过氧化物(titanium oxyperoxide) = $\text{TiO}(\text{OOH})_2$)溶液颜色泛黄,甚至当它与锐钛矿型纳米颗粒混合在一起时这种黄颜色也会留在产品中。这种颜色泛黄现象在透明基体上是令人反感的。对于许多用途来说,如在食品、医疗和卫生应用中,非常需要和有必要完全消除或尽量减少颜色泛黄现象和提供透明的粘合层。为将涂层用于玻璃上,需要有能与玻璃的透光性相匹配的透明非黄色涂层。

[0025] 在众多市售产品中,颜料共混物被用以创造出对消费者具有美学吸引力的颜色和视觉效果。由于不同的消费者对各种视觉效果有不同的偏好,设计师创造和控制这些效果的能力对于产品的可销售性往往是很重要的。已经常将诸如包覆云母薄片、金属薄片和玻璃薄片的添加物用于颜料共混物中,以提高各种物品如汽车、船艇、飞机、器具、标志、涂油漆表面、织物和其它生活消费品的视觉吸引力。

[0026] 举例说,包覆云母薄片是用以提高汽车用油漆组合物的颜色光泽和深度的更为普通的添加物之一。金属薄片如铝薄片是另一种用以提高油漆和涂料的光彩的普通添加物。

[0027] 虽然上述添加物能提供一些通常对消费者有吸引力的视觉效果,但仍需要有经济的颜料共混物,以使设计师能够创造和控制范围更广的视觉效果。此外,总是需要有不断改进的方法,来提高油漆和涂料组合物的功能特性,如提高持久性、提高移动性、改进图案控制力和阻挡紫外线。

[0028] 微颗粒由于其颗粒体积和表面积之间的反比关系,能给多种多样的表面处理提供有吸引力的基体。随着颗粒大小的减少,这一反比关系的积极效果得到提高。公知的是微颗粒由多种物质组成和具有无数几何形状。具有已知的或规整的几何形状的颗粒在许多应用中都最有用。具有规整的几何形状和经受环境应力的能力的颗粒如玻璃、陶瓷或其它无机球体,已知可用于许多不同的应用中。

[0029] 具体地说,直径大小在4-50微米范围的玻璃微球体能为多种传递性能特性或美学效果的表面处理提供非常有效的传递机制。

[0030] 由于上述的体积与表面积之间的反比关系(随着单个玻璃球体体积的减少,一定质量的玻璃球体所表现出的总表面积增大,这是因为有如此更多的微球体能装进相同的空间体积中),微球体能使应用于其上的任何表面处理的影响或效果最大化。另外,玻璃是坚固的材料(其莫氏硬度表值比钢高),通常能经受40,000psi的压碎强度,且几乎是惰性的。玻璃微球体的球形能促进其与其它材料的共混或向其它材料的掺入,且能促进其顺利分散。

[0031] 视应用情况而定,玻璃微球体可从不同的材料生产。最普通的玻璃微球体是由钠钙玻璃生产的,但微球体也可由钛酸钡和硼硅玻璃制造。钠钙玻璃与折光率更高的玻璃如钛酸钡相比相对廉价。通过将这种矿物膜应用到钠钙玻璃球体的表面,经测定折光率从1.42增加至2.0以上。这一发现使得可以以具有成本效率的方式提高较为廉价的钠钙玻璃

球体的折光率 (RI)。

[0032] 一般来说,球体越小越能提高冲击强度。球体越大则往往越能提高流动性能。通常,钠钙玻璃的固态玻璃微珠比重为 2.46-2.50g/cc,折光率为 1.51-1.52,软化点为 730℃,为外观白色的无味粉末。

[0033] 微珠也被用于化妆品组合物中。将硼硅酸钙铝微球体用于化妆品配方中,以提供光滑的丝质感和改进应用性能。这些微球体具有化学惰性,吸油量非常低,且是无孔的。这些微球体通常比重为 0.1-1.5g/cc,软化点约 600℃,平均直径 9-13 μ。

[0034] 玻璃、聚合物或陶瓷组合物的微珠因其化学和物理两方面的性能,已证实在工业上有用。

[0035] 各种形状的聚合物粉末可通过机械法、溶液法或分散法形成。参见 USP4,929,400。有关描述出现在 Lerman 等的 USP3,586,654 和 USP4,221,862 以及 Sowman 的 USP4,349,456 (其公开各种耐火材料的各种中空、吹胀、发泡或实心的球形颗粒或微球体,例如用作塑料复合材料等的填料,其过去已被公开、申请专利或使用,例如参见美国专利第 2,340,194 号、第 3,264,073 号、第 3,273,962 号、第 3,298,842 号、第 3,365,315 号、第 3,380,894 号、第 3,528,809 号和第 3,748,274 号,英国专利第 1,122,412 号和第 1,125,178 号,法国专利第 2,047,751 号,以及比利时专利第 779,967 号。这些参考文献中所公开的微球体颗粒和 / 或它们的制备方法存在一个或多个缺点或局限性,这妨碍了它们的商业化或限制了它们的应用领域。

[0036] 许多应用要求对微珠的固有特性进行修饰。在一些情况下,表面处理可修饰微珠的特性并允许修饰过的微珠在新的应用中使用。在某些情况下,微珠本身具有有用的功能特性或美学特性。在其它情况下,微珠可用作置于其表面上的功能活性材料的载体。

[0037] 将涂料应用于不同组成的微珠的一个内在问题是微珠固有的疏水性。这会妨碍或限制水基涂料的使用,要求使用更为复杂和更加危害环境的溶剂基涂料体系。

[0038] 要是能够生产出能应用于如玻璃等表面,并在环境条件下干燥以形成透明涂层的过氧化钛组合物,那将是合乎需要的。

[0039] 要是能够给不同组成的微珠提供涂料,其中所述涂料可通过常规涂覆或浸渍方法应用,其中所述涂料是水基的,并且其中所述涂覆应用的环境条件下进行,那对本领域将是很大的好处。

[0040] 本发明的一个目的是为用于公共场所如医院的基体以及为自清洁玻璃生产透明无色的无机光催化性涂料。

[0041] 本发明的另一个目标是提供颗粒直径大小低于 10 纳米的粘合剂产品。

[0042] 本发明的另一个目标是提供颗粒直径大小低于 10 纳米、同时能提供光催化活性的粘合剂产品。

[0043] 本发明的又一个目标是将金属氧化物和颜料的纳米颗粒粘附到玻璃基体、陶瓷基体、聚合物基体和金属基体上。

[0044] 本发明的一个目标是提供容易控制的金属氧化物纳米颗粒生产方法。

[0045] 本发明的一个目标是提供包覆的微颗粒,特别是球形微颗粒,所述微颗粒可用作各种纳米颗粒的载体,所述纳米颗粒通过涂料附着于载体上。

[0046] 过氧化物反应或消散后所沉积下来的矿物膜的确切结构未知,但认为稍微呈线

形,因为过氧化物单体形式上只连接有两个活性基团。金红石晶型和锐钛晶型都具有相同的单元结构,都基于一个钛原子被六(6)个氧原子包围的八面体排列。锐钛晶型正是由这种方法产生,由于某种原因,锐钛晶型的八面体排列比金红石晶型更适合光催化活性。

[0047] 发明概述

[0048] 本发明公开的是生产式 $MO(OOH)_x$ 、其中 x 是 2、3、4 或 6 的金属氧过氧化物 (metal oxy peroxide) 的透明无色溶液的方法,所述方法包括形成式 $M(OOH)_y$ 、其中 y 是 2、3、4 或 6 的金属过氧化物水溶液,其中该溶液基本不含其它的金属过氧化物;将溶液稀释至金属过氧化物浓度占溶液的约 0.5% 至约 0.85% 重量, pH 在约 4.0 至约 6.5 的范围内;加热溶液至沸腾,保持约 1 至约 4 小时的时间;冷却溶液;再次加热溶液至沸腾,保持约 1 至约 2 小时的时间;冷却溶液;再次加热溶液至沸腾,直至溶液中的过氧化物浓度占开始存在的金属过氧化物的约 12.5% 至约 25% 重量范围内;冷却所得的透明无色溶液。

[0049] 本发明还公开的是生产大小为小于 10 纳米的金属或金属化合物纳米颗粒的方法。在第一个实施方案中,形成式 $M(OOH)_x$ 、其中 x 是 2、3、4 或 6 的金属过氧化物的含水溶液。将溶液稀释至金属过氧化物浓度占溶液的约 0.5% 至约 0.85% 重量之间, pH 在约 4.0 至约 6.5 的范围。加热溶液至沸腾,保持约 1 至约 4 小时的时间;冷却;再次加热至沸腾,保持约 1 至约 2 小时的时间;冷却;再次加热至沸腾,直至溶液中的过氧化物浓度基本为零。金属氧化物纳米颗粒沉淀出来后,使其与上清液体分离并干燥。

[0050] 在生产大小为小于 10 纳米的金属或金属化合物纳米颗粒的方法的第二个实施方案中,形成式 $M(OOH)_x$ 、其中 x 是 2、3、4 或 6 的金属过氧化物。使该过氧化物分解,形成 $MO(OOH)_x$ 、其中 x 是 2、3、4 或 6 的金属氧过氧化物。将该金属氧过氧化物的溶液稀释至过氧化物浓度占溶液的约 0.25% 至约 0.425% 重量之间, pH 在约 4.0 至约 6.5 的范围。加热溶液至沸腾,保持约 1 至约 4 小时的时间;冷却;再次加热至沸腾,保持约 1 至约 2 小时的时间;冷却;再次加热至沸腾,直至溶液中的过氧化物浓度基本为零。金属氧化物纳米颗粒沉淀出来 后,使其与上清液体分离并干燥。本发明方法的一个实施方案中,起始的金属氧过氧化物浓度在约 0.65% 至约 0.85% 重量之间,或者在约 0.4% 至约 0.65% 重量之间。在一个优选的实施方案中,过氧化物溶液的 pH 在约 5.0 至约 6.0 的范围内。本发明方法的一个实施方案,透明无色溶液中的过氧化物浓度在开始存在的金属过氧化物的约 19% 至约 25% 重量范围内,或者在开始存在的金属过氧化物的约 12.5% 至约 19% 重量范围内。本发明还涉及一种包覆基体,该包覆基体通过用本发明方法得到的产品将基体包覆并将被包覆的基体干燥来制备。在一个实施方案中,包覆层通过在约 25°C 至约 100°C 的温度下喷涂来施加。包覆层的厚度为约 1 至约 1000 微米,优选为约 10 至约 500 微米,更优选为约 100 至约 250 微米。适宜用于包覆的基体选自玻璃、金属、聚合物、陶瓷、混凝土、砖石、木材、石头、矿物填料和织物。基体优选选自玻璃、金属、滑石、瓷土和聚合物。包覆基体可以是一种微球体,该微球体的直径在 1-100 微米的范围内,优选在 1-50 微米的范围内,更优选在 1-20 微米的范围内。包覆基体可以是一种层状板,优选是云母或层状含金属颜料,或者是一种金属薄片或氧化物包覆的金属薄片颜料,更优选是一种金属氧化物包覆的云母颜料或者氧化钛或氧化铁包覆的云母颜料。本发明还涉及一种将光折射增色涂料应用到基体上的方法,所述方法包括:(1) 向基体应用包含以下成分的组合物:至少一种增色剂、包含由本发明方法得到的产品的粘合剂材料以及透明或半透明玻璃微珠,所述玻璃微珠的折光率

为约 1.5-2.5,最大直径高达约 20 微米;和 (2) 使所述组合物干燥,形成光折射增色透明涂层,所述涂层包封着所述增色剂和透明或半透明微珠,所述微珠的最大直径比所处理涂层的厚度至少小 10%,且将施加到所处理涂层内的光线折射、散射和散开。优选地,所述透明或半透明微珠是透明玻璃,折光率为约 1.9 至约 2.1;所述增色剂是至少一种选自以下的物质:染料、颜料、金属薄片、云母、不透明玻璃微珠和全息薄片;所述透明或半透明微珠包括具有不同折光率的微珠的混合物;所述增色剂包括金属薄片;所述透明或半透明微珠是无色透明的玻璃微珠;所述增色剂包括云母颗粒或彩色颜料或染料。本发明还涉及一种给表面涂覆水基光折射增色涂层的方法,所述方法包括以下步骤:(1) 用包含以下成分的组合物喷涂表面:(a) 至少一种选自以下的增色剂:染料、颜料、金属薄片、云母、不透明玻璃微珠、随机几何形状的不透明玻璃颗粒和全息薄片,和 (b) 透明或半透明玻璃或塑料微珠,所述微珠的折光率为约 1.5-2.5,最大直径高达约 20 微米,比涂层的厚度至少小 10%,和 (c) 由本发明方法得到的粘合剂材料;(2) 如有必要,加热被包覆的表面,以使组合物干燥,形成光折射增色半透明的涂层,所述涂层包封所述增色剂和玻璃或塑料微珠,将施加到涂层内的光线基本完全折射、散射和散开。优选地,所述增色剂是随机几何形状的不透明玻璃微珠或不透明玻璃颗粒,并且所述微珠的最大直径为约 10-20 微米;所述玻璃微珠包括具有不同折光率的微珠的混合物,所述折光率为约 1.9-2.1;所述组合物还可以包括彩色颜料或染料。优选地,所述组合物包含无色透明的玻璃微珠和云母颗粒的混合物。本发明还涉及一种光折射增色涂料组合物,所述组合物包含以下成分的混合物:(a) 至少一种选自以下的增色剂:染料、颜料、金属薄片、云母、不透明玻璃微珠、随机几何形状的不透明玻璃颗粒和全息薄片,和 (b) 透明或半透明玻璃微珠的混合物,所述微珠直径最高达约 20 微米,具有约 1.5-2.5 的范围内不同折光率,和 (c) 由本发明方法得到的粘合剂材料。优选地,所述玻璃微珠的直径在约 5-20 微米之间;所述玻璃微珠包括微珠的混合物,其中某些微珠的折光率在约 1.9 以下,另一些微珠的折光率在约 2.1 以上。优选的增色剂是云母。在一个优选的实施方案中,本发明涉及一种改进的颜料共混物,所述颜料共混物包含一种或多种颜料以及多种玻璃颗粒,所述玻璃颗粒选自直径低于约 50 微米的玻璃微球体及具有基本随机几何形状、颗粒大小低于约 50 微米的玻璃片;其中所述玻璃颗粒至少部分用由本发明的方法得到的涂料包覆。本发明的一个实施方案涉及一种改进基体的视觉外观的方法,所述方法包括用包含多种玻璃颗粒的颜料共混物将基体包覆,所述玻璃颗粒选自直径低于约 50 微米的玻璃微球体及具有基本随机几何形状、颗粒大小低于约 50 微米的玻璃片;其中所述玻璃颗粒至少部分用由本发明方法得到的涂料包覆。所述基体选自金属、陶瓷、玻璃、石棉、人的皮肤、皮革、聚合物、织物、木材、橡胶、混凝土、砖头和沥青。所述颗粒大小优选低于约 20 微米。所述玻璃颗粒优选选自无色玻璃颗粒、彩色玻璃颗粒、发光玻璃颗粒或磷光玻璃颗粒;所述发光玻璃颗粒是电发光玻璃颗粒或化学发光玻璃颗粒;所述玻璃颗粒的折光率在 1.5-2.5 的范围内。所述玻璃颗粒可基本阻止紫外光谱中的光线的透射,或基本阻止红外光谱中的光线的透射。本发明还涉及一种防止基体被涂覆其上的面漆降解的方法,所述方法包括用由本发明方法得到的涂料将基体包覆,并在将面漆涂覆于所述基体之前先干燥这种包覆涂层。本发明还涉及提高基体对酸和碱的抗性的方法,所述方法包括用由本发明方法得到的涂料将基体包覆并干燥这种包覆涂层。本发明还涉及一种防止不稳定离子从含有不稳定离子的基体中迁移的方法,所述方法包括用由本发明方法得到的涂料将基体包覆并干

燥这种包覆涂层。该离子可以是钠离子或钾离子。本发明还涉及一种涂料组合物,所述涂料组合物包含与用本发明方法得到的产品掺合的纳米颗粒。该纳米颗粒占组合物的 10 至 90 重量百分比,优选 25 至 75 重量百分比,更优选 30 至 50 重量百分比。该纳米颗粒可以选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdO 、 In_2O_3 、 BaTiO_3 、 K_2NbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiO_2 、 RuO_2 、 CeO_2 , 优选选自 TiO_2 和 ZrO_2 , 更优选是锐钛矿型 TiO_2 , 或者是金红石型 TiO_2 。本发明还涉及一种提高基体的折光率至少 0.5 单位的方法,所述方法包括用本发明方法得到的透明无色溶液将基体包覆,并在 35 至 80°C 的温度下干燥被包覆的基体。

[0051] 在各实施方案中的一个实施方案中,本发明公开涉及生产无色水性无机粘合剂组合物的方法,所述组合物可在环境条件下应用到基体上,形成对疏水基体和亲水基体都具有强润湿性和附着力的基本无色的无定形涂层。这些涂料可单独用来赋予基体合乎需要的特性,或者可用作粘合剂以将其它材料粘附到基体上。

[0052] 在另一个实施方案中,本公开涉及用能修饰其美学和 / 或功能性能的组合物涂覆的基体。

[0053] 在另一个实施方案中,本公开涉及复合材料,所述复合材料中第一物质的微细颗粒用水性粘合剂组合物作为粘合剂粘结到相同或不同的物质上。这是特别有用的材料,因为它的所有成分都是无机成分,能够经受相当大的环境应力。

[0054] 在又一个实施方案中,现有技术的无定形金属过氧化物粘合膜所伴随产生的问题,通过改变粘合膜生产方法以除去现有金属过氧化物粘合膜中普遍存在的颜色而得到克服。

[0055] 在另一个实施方案中,金属过氧化物涂料的润湿性通过使用特定的湿润剂或湿润剂组合,以使更薄的膜得以更容易地应用来增强。

[0056] 在本公开的还一个实施方案中,通过使钛盐(优选四氯化钛)与过氧化氢反应来使透明无色的无机粘合剂溶液变得具有光催化性,反应的条件能使有色副产物的产生减至最低或得到消除,且能使最终产物中所形成的二氧化钛的大小和数量限定在较窄的浓度和颗粒大小范围内。

[0057] 在本公开内容的还一个实施方案中,公开了大小为小于 10 纳米的金属氧化物颗粒的生产方法。

[0058] 在本公开内容的还一个实施方案中,提供了大小为小于 10 纳米的 TiO_2 颗粒的生产方法。

[0059] 在所公开的方法和产品的另一个实施方案中,使金属氧化物纳米颗粒进一步反应,以生产出金属或金属盐的纳米颗粒。

[0060] 本发明的其它实施方案包括增强的颜料和颜料共混物、提供自清洁表面和 / 或光催化表面的建筑涂料或结构涂料、应用了以所公开的溶液将微颗粒粘结到各种基体上的催化剂、与惰性廉价基体紧密接触和结合的混合微颗粒催化剂、以及具有不同折光率及装饰性和功能性涂层的基体。

[0061] 优选实施方案的详细描述

[0062] 本发明公开了生产无色的无机金属过氧化物粘合剂和涂料溶液的方法,还公开了所述溶液和所述溶液与各种添加物,特别是金属和金属化合物(尤其是金属氧化物)的纳米颗粒的组合,供涂覆基体特别是微颗粒基体,以对基体表面进行功能性和 / 或装饰性修

饰。

[0063] 一种制造无色成膜性无机金属过氧化物粘合剂的方法,该方法涉及解决这样的问题:消除由于金属过氧化物的存在而伴随产生的持久颜色,同时保持组合物的粘合或涂覆功能性。现已发现,生产具有优良成膜特征的无色金属过氧化物溶胶的关键因素是:1] 提供至少化学计量量的过氧化物-金属氢氧化物溶液用于产生组合物,以转化金属氢氧化物;2] 将最终粘合剂溶液中的过氧化物含量减少至占最终溶液重量的约 0.07%至 0.22%之间,优选约 0.1-0.2 之间,最优选约 0.11%至 0.17%之间;3] 将最终粘合剂溶液的 pH 维持在 6.5 以下,优选 6.0 以下;4] 通过受控的加热和冷却步骤,调节最后转化步骤中金属过氧化物向金属氧化物的转化速率。

[0064] 在一个优选的实施方案中,本发明方法中所用的金属如可能以多种价态存在,则其化合价是其所允许存在的多种价态中的最高化合价。

[0065] 合适的金属是元素周期表中的 II 族和 III 族金属。有用的金属是钪、钇、铪、铈、镧、钆、铀、铁、镧、钪、钼、铂、铝、硒和锡。镧系中的金属元素是有用的。特别有用的是铪、钼、硒、锡、铈和钆。最优选的是铪。

[0066] 在一个优选的实施方案中,TPA 向 TiO_2 的转化通过以下操作方案来调节,该方案包括在至少两个、优选三个煮沸步骤之间插入至少一个冷却步骤,优选至少两个冷却步骤。

[0067] 使用至少化学计量量的过氧化物-氢氧化物,使不溶性或难溶性的羟基或氧基-过氧化物的形成减至最低,使溶液中的残余过氧化物简单地转化至临界水平,从而除去存在各种金属过氧化物时溶液中所固有存在的颜色。

[0068] 本发明的新型方法产生的粘合剂溶液透明无着色,能粘附于多孔和非多孔的亲水性和疏水性基体,能够将微细颗粒状物质粘结到基体上。

[0069] 粘合剂溶液是透明无色的无机粘合剂,主要是水溶液中的金属过氧化物和金属氧化物以及被认为是金属过氧化物-氧化物中间体的物质组成。

[0070] 在一个优选的实施方案中,金属过氧化物是过钛酸 [TPA]。将 TPA 溶液稀释至 TPA 含量占溶液的约 0.5 至约 0.85 重量百分比的范围内。使稀释的 TPA 溶液发生反应,以使过氧化物含量减少至足以提供粘附力和成膜性的量,锐钛矿型含量低于会造成混浊的水平。据认为,反应形成由大小约 1-5 纳米的锐钛矿型颗粒和仍附着于其上的残余过氧化物组成的中间体。这一物质的过氧化物含量低得足以防止产生黄色。

[0071] 在另一个优选的实施方案中,使 TPA 发生反应,以形成含有足量颗粒大小在 5 纳米以下的二氧化钛 [锐钛矿型] 的粘合剂溶液,所述二氧化钛含量足以使光催化活性提高,但低于会造成产品中混浊的量。

[0072] 水中溶解性是本发明方法的要求及其效力的关键。元素周期表 II 族和 III 族中具有这种可溶性氢氧化物和过氧化物的金属可用于本发明方法。其它金属,如铝、钪、铈、钆、镧、钼、铂、硒、铪、钪、钼、铀、铁和镧系元素的其它成员,以及能显示 +2、+3、+4 或 +6 价态并能形成氢氧化物凝胶的金属,也是符合要求的。这些金属当中,优选铝、铁和铪,最优选铪。

[0073] 尽管以下描述是就钛氧过氧化物膜而提出的,但应认识到,可采用任何能形成氢氧化物凝胶的金属离子(或金属粒子的混合物)。

[0074] 方便的原料是目的金属的氯化盐。金属的化合价通常为 2、4 或 6,因此氯化盐的化学式为 MCl_2 、 MCl_4 或 MCl_6 。如不稳定,可使金属卤化物在浓 HCl 中稳定。这能使与水发生的

反应的平衡状态移动,保护水溶液中的氯化物。金属卤化物如不浓缩于酸中,就会倾向于与水发生剧烈反应,就不能控制本发明方法的要仔细调节的反应链。

[0075] 当溶液通过加入含氢氧化物如氢氧化铵、氢氧化钠或氢氧化钾的溶液中和时,所产生的溶胶或氢氧化物的结构通常为 $M(OH)_2$ 或 $M(OH)_4$, 不过 $M(OH)_3$ 和 $M(OH)_6$ 也有用。使这些氢氧化物与过氧化氢反应,以产生 $M(OOH)_2$ 、 $M(OOH)_3$ 、 $M(OOH)_4$ 和 $M(OOH)_6$, 即金属二、三、四和六过氧化物。优选当所用的金属以几种价态存在时,应对反应条件和反应物加以选择,以形成最高价态金属的过氧化物。

[0076] 将过氧化氢加入到金属氢氧化物中,以将可溶性或微溶性的金属氢氧化物转化成金属过氧化物形式的可溶状态。所得产物-可溶性金属过氧化物在本发明方法的后面各步骤中使用。优选将最少化学计量的过氧化物加入到溶液中,以将所有的氢氧化物转化成金属过氧化物。

[0077] 在一些情况下,例如当钛用作金属阳离子时,金属过氧化物初始分解导致产生的溶液可进行干燥,以产生无定形矿物膜。在其它情况下,如铁是金属阳离子的情况,过氧化物太不稳定,以至于反应直接进行到产生金属氧化物纳米颗粒。

[0078] 在所形成的过氧化物足够稳定的情况下,可通过施加热量使其发生可控反应,重排产生矿物膜。然后可使此矿物膜在控制条件下进行反应,视具体的金属氧化物和氧化物的金属配位数而定,产生出具有各种晶体结构的金属氧化物纳米颗粒。

[0079] 在通过四氯化物的中和而形成氢氧化钛的情况中,重要的是通过倾析水和微溶性溶胶(羟基化合物)以除去氯离子,并用硝酸银测试以确证它们不存在。氯离子及其阳离子配对物即各盐中的钠离子和钾离子可干扰光催化活性和光化学活性。

[0080] 由本发明方法所产生的可溶性金属过氧化物-不含盐类或卤化物[或者含量减少,视材料的预定最终用途而定]-根据应用情况可进行进一步加工。在现有技术方法中,从含水状态蒸发水分时,金属过氧化物会形成无定形无机膜。这种膜具有某些合乎需要的特性,但也带有某些商业上显著的不利之处,如着色和不透明,这已妨碍了它的广泛使用。本文公开的稀释溶液和控制热处理的使用,已能消除这些不利之处。

[0081] 在许多情况下,视金属而定,如此形成的无定形膜是半导体,充当相同或不同金属的氧化物的纳米颗粒的粘合剂。

[0082] 膜本身不管是添加了还是没有添加纳米颗粒,都可具有催化活性。当具有催化活性的颗粒包埋在过氧化物成膜成分中时,其可因成膜成分中所存在的反应性过氧化物基团而粘结到玻璃、金属、塑料或陶瓷上。在某些情况下,例如在二氧化钛的情况下,矿物膜和纳米颗粒的组合增强或放大所需的光催化作用或光化学作用。

[0083] 在一个实施方案中,通过加热金属过氧化物的水溶液,将这些可溶性金属过氧化物转变成纳米颗粒。将水倾析并在 100°C 下控制加热进行蒸发,产生这些纳米金属氧化物的干粉。与现有技术方法不同的是,在进行转变之前先降低金属过氧化物浓度的本发明方法步骤,允许显著更好地控制所得纳米颗粒的转化率、大小和大小分布。此外,所产生的纳米颗粒不象现有技术那样会发生聚集。纳米金属氧化物可作进一步的加工,以生产金属或其它金属化合物的纳米颗粒。

[0084] 所得颗粒的颗粒大小分布窄,这是本发明方法的一个重要好处。

[0085] 颗粒大小随着溶液加热的时间长度而成比例增大,除非使用如本文所描述的技术

来使加热对大小分布的作用减至最低。所形成的金属氧化物晶体的几何排列取决于金属的配位数。

[0086] 从MX₂和MX₄金属盐生产一般的纳米金属氧化物的通式[等价的反应也适用于MX₃和MX₆金属盐]是：

[0087] 1. 使金属氯化物在浓酸中稳定化：

[0088] $M(X)_{2,4} + HX \rightarrow M(X)_{2,4}/HX$ 溶液 [A]

[0089] 中和酸性金属氯化物：

[0090] $M(X)_{2,4}/HX + (2 \text{ 或 } 4)NH_4OH \rightarrow M(OH)_{2,4} + (2 \text{ 或 } 4)NH_4X$ [B]

[0091] 将过氧化氢加入到金属氢氧化物中，形成金属过氧化物：

[0092] $M(OH)_{2,4} + (2 \text{ 或 } 4)H_2O_2 \rightarrow M(OOH)_{2,4}$ [C]

[0093] 加热过氧化物溶液形成纳米颗粒：

[0094] $M(OOH)_{2,4} + \text{加热} \rightarrow M(O)_6$ 锐钛矿型八面体多晶型物 [D]

[0095] $M(OOH)_{2,4} + \text{加热} \rightarrow M(O)_4$ 四面体多晶型物和平面多晶型物 [E]

[0096] 从金属过氧化物形成无定形膜

[0097] $M(OOH)_{2,4} \rightarrow [M(O)_n]_k$ [F]

[0098] 氧化钛以几种形式存在。氧化钛的三种天然形式是金红石型（结晶度高，八面体基元在两个共棱边上相互连接）、锐钛矿型（结晶，但八面体基元在四个共棱边上与其它基元互相连接）和板钛矿型（结晶度差，扭曲的八面体基元在三个共棱边上连接，或者是无定形的）。氧化钛不溶于水。金红石型和锐钛矿型的氧化钛具有光催化性，不过锐钛矿型尤为如此。板钛矿型没有光催化性。

[0099] 四氯化钛TiCl₄这种液体能用水所快速水解而产生白色烟，用于形成天空文字。为在本发明方法中使用，这种材料必须在足够强的盐酸中稳定。使用2N HCl较方便。据发现，在加入TiCl₄之前先将2N HCl冷却至5℃，能减慢TiCl₄溶解于酸/水的过程中副反应的形成。

[0100] TiCl₄/HCl溶液用2N氢氧化铵NH₄OH中和，产生四氯化钛Ti(OH)₄和氯化铵NH₄Cl。

[0101] 在加入过氧化物之前必须先将NH₄Cl除去。可以这样实现：通过任何方便的分离技术，如通过加入蒸馏水，然后分离沉淀出的Ti(OH)₄，使Ti(OH)₄与NH₄Cl分离。继续这个过程，直到硝酸银滴定所测出的氯化物在溶液中的浓度为0.05%或以下。

[0102] 5℃下0.25摩尔浓度的TiCl₄+1L2N HCl = TiCl₄/2N HCl水溶液。

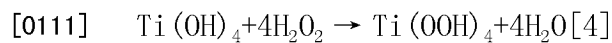
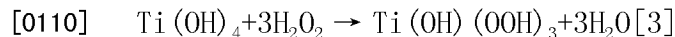
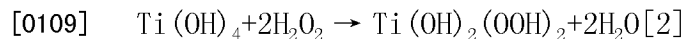
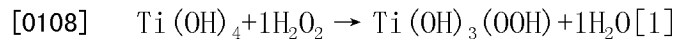
[0103] $TiCl_4/2N HCl + 2N NH_4OH = Ti(OH)_4 + NH_4Cl$

[0104] $Ti(OH)_4 + \text{蒸馏水} / \text{相分离} = Ti(OH)_4$; Cl含量低于0.05%。

[0105] 在现有技术方法中，Ti(OH)₄会发生溶解，当氯化物浓度低于0.05%时分离会变得更加困难。在现有技术方法中，溶液中至少要留下500ppm的氨来稳定之后所形成的锐钛矿型颗粒。这会引来问题，因为如果铵离子不存在，颗粒会更容易发生沉淀。本发明方法可使用更少（例如250ppm）的铵离子来稳定锐钛矿型晶体。因此，可采用倾析法来进一步降低氯离子水平，避免需要使用离子交换树脂来降低氯离子含量。由于氯离子含量会干扰光催化作用，如果在进一步加工后还需要这种作用的话，则应将氯离子含量减至最低。

[0106] 在一个优选的实施方案中，本发明方法从四氢氧化钛[钛酸]的过氧化反应开始。视引入到反应中的反应物的量和反应条件而定，过氧化反应会产生不同的结果。

[0107] 以下方程式显示不同反应物比例下所得的化合物：



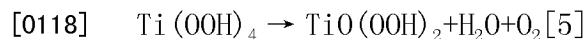
[0112] 超过 4 比 1 的比例, 则氢氧化钛 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 上没有羟基可进一步与过氧化物反应, 加入过量的过氧化物, 也不会导致最终产物有任何变化。

[0113] 反应物和反应条件应使得氢氧化物和过氧化物的反应基本上只产生单一一种金属过氧化物, 这对本发明方法的实施和透明金属过氧化物膜的生产是重要的。优选金属过氧化物是金属在其最高价态下的过氧化物。

[0114] 一旦获得基本没有大量的其它过氧化物的 TPA 溶液, 可对该溶液作进一步加工, 以获得透明无色的无定形成膜粘合剂溶液。

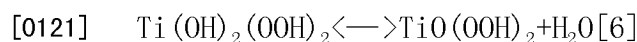
[0115] 过氧化物的稳定性随着过氧化物单元数的增加而下降。因此, 反应 [1] 中所产生的单过氧化物比反应 [2] 的二过氧化物等更为稳定。

[0116] 反应 [4] 所产生的四过氧化钛的稳定性太低, 因此必须保存在 5°C 以下的温度下防止发生降解。在 5°C 以上时四过氧化钛会反应形成钛氧过氧化物 [TPA]。



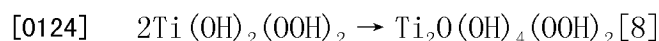
[0119] 将过氧化氢与钛酸 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 之比低于 4 比 1 时所产生的反应产物, 与该比例大约为 4 比 1 时所产生的反应产物作比较, 说明了本发明方法与现有技术方法的显著差别。

[0120] 不管反应和过氧化氢与钛酸之比如何, 都将有一些 TPA 产生。因此, 例如如现有技术方法所采用的, 反应 [2] 所产生的 TDDA 可通过二羟基二过钛酸 [TDDA] 的脱水转化成 TPA。



[0122] 由于存在着压倒性数量的水, 平衡状态被推向左边, 且在水溶液中存在的主要物质是 TDDA 而不是 TPA。另外, TDDA 是相对较稳定的过氧化物, 因此需要输入大量的热量, 以首先除去水分, 然后再分解 TDDA。由于需要输入的热量, 控制在进一步加工中和对所获得产品的质量造成显著问题的反应会很困难。

[0123] TDDA 在脱水过程 [6] 中会产生副产物, 以下缩合反应即为一例。



[0125] 这是一种黄色化合物。它不能被转化成 TPA。在沸腾温度下它会慢慢转化成 TiO_2 , 但转化极为困难, 黄颜色持续到它被完全转化为止。它还会造成粘合剂溶液的不透光性和非透明现象。

[0126] 将氢氧化钛与过氧化氢之比低于约 4 比 1 时所形成的另一种可溶性物质是 $\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OOH})$ 。它在 2 : 1 的过氧化氢摩尔比时少量生成, 在 4 : 1 的过氧化氢摩尔比时不能生成。它是稳定的过氧化物, 同样颜色泛黄。 $\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OOH})$ 不会被转化成 TPA。它持续存在于溶液中, 直到存在的所有过氧化物都转化成锐钛矿型这一终点。它的存在导致粘合剂溶液着上黄色。

[0127] 因此, 当 TPA 从 $\text{Ti}(\text{OOH})_4$ [方程式 4] 以外的过氧化物产生时, 其它过氧化物会存在

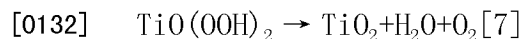
于溶液中,它们都是黄色的,且都持续到所有的过氧化物均被转化成锐钛矿型为止。当所有的过氧化物均被转化成锐钛矿型时,产物变成白色,失去成膜能力,不能起到粘合剂的作用。在过氧化物全部被转化成锐钛矿型之前,仍存在各种过氧化物,溶液仍为黄色。

[0128] 如上所述 [方程式 6], 四过氧化物是溶液中存在的过氧物质中最不稳定的一种,因此是最先形成 TPA 的一种。此外,它较低的稳定性使得可以对更多的后面加工因素作更为有力的控制,特别是当它以低浓度使用时。这对于其它金属过氧化物也是如此。

[0129] 因此,除非能找到这么一种方法,其中四过钛酸是溶液中存在的唯一一种过氧化物,否则不可能形成透明无色的溶液,同时又保持其粘合功能性。

[0130] 如 TPA 是溶液中唯一存在的过氧化物,可通过将大部分的 TPA 转化成 TiO_2 至如下程度,来减少过氧化物含量:黄颜色不可见,但仍存在足够量的过氧化物以允许成膜。

[0131] 锐钛矿型 TiO_2 从 TPA 或从 TDDA 生产。从 TPA 产生 TiO_2 的反应如下:



[0133] 当使用 TDDA 时,它必须首先脱水产生 TPA [6], 然后下一步产生锐钛矿型 [7]。

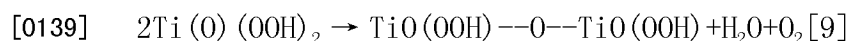
[0134] 此外,本发明所公开的方法的另一个关键方面在于,TPA 的相对不稳定性允许转化在相对温和的反应条件下发生,这样可对所存在的残余过氧化物的量进行仔细监测和控制。

[0135] 2/1 的比例能使溶液酸性变得更弱。TDDA 的酸性比纯 TPA 弱。随着过氧化物分解产生 TiO_2 和氧气,pH 变得更偏碱性。据发现,纯 TPA 当通过煮沸转化成锐钛矿型时,比当使用从 2/1 比例产生的 TDDA 时变得更偏碱性。重要的是在加工过程中要控制 pH,使其不升至约 6.5 以上。优选 pH 维持在约 4.0 至约 6.0 的范围内。

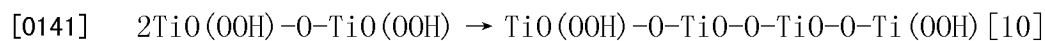
[0136] 在无定形 TiO_2 膜的生产当中有几个中间步骤。在沸腾温度下,过氧化物含量消散,产生出锐钛矿型 TiO_2 。但是,在环境温度下发生的缓慢缩合反应的确产生矿物聚合物基质。这在无机世界中是独特的,因为聚合物通常被称为晶体和矿物。无定形态使非结晶膜聚合物得以产生。

[0137] 当 TPA 暴露于会造成化合物脱水的条件时,如下产生二聚体:

[0138] 脱水



[0140] 该二聚体可如下再缩合:



[0142] 这一缩合反应在高温下继续进行,产生聚合物,直到最后所有的过氧化物均用光为止。在结束之前都有残余过氧化物存在,不过随着缩合过程的继续进行其水平下降。剩余过氧化物在某一水平时,黄颜色消失。

[0143] 黄颜色的消失只在溶液中所有的过氧化物水平都减少至临界水平时才发生。这只能在原料基本不含可聚合过氧化物时,例如原料中的过氧化物基本都是 TPA 时才发生。

[0144] 随着在施加的热量下缩合反应继续进行,一部分聚合物最终将转化成锐钛矿型而不再是成膜剂。钛原子和周围的氧原子因 d- 轨道而配位成八面体单元结构,后者又装配成锐钛矿型晶体结构。这在 100°C 以下的温度下不会发生;无定形聚合物是稳定的。

[0145] 至关紧要的是,溶液中的 TPA 浓度要降低至以下水平,该水平被确定为延迟 TPA 的进一步加工过程中锐钛矿型的形成,允许过氧化物含量的受控减少,以实现过氧化物含量

与锐钛矿型的平衡。

[0146] 将 TPA 中剩余的过氧化物含量减少至低于约 0.22% 的颜色发黄阈值,但维持在足以允许在进一步加工过程中成膜的水平。

[0147] 在此阈值下产生的锐钛矿型具有光催化性。随着过氧化物含量降低至约 0.07%,溶液仍保持成膜能力,而光催化能力提高。在此浓度下所存在的锐钛矿型和过氧化物在进一步加工时产生无黄色和光催化性的膜。低于约 0.07% 时溶液失去成膜能力。

[0148] 所得的锐钛矿型和过氧化物的混合物,与按现有技术方法将锐钛矿型混合到 TPA 溶液中所得的溶液有很大不同,现有技术方法不消除溶液的颜色。

[0149] 过氧化物的浓度用高锰酸钾在 1N 硫酸中的 0.01-0.05N 稀释溶液测量。

[0150] 已确定,无色范围从过氧化物减少达原始过氧化物浓度的 50% 开始,但不低于原始浓度的 25%。在钛的情况下,反应前溶液中 TPA 的浓度在 0.5% 至约 0.85% 的范围内。其中 TPA 分子重量约一半可归功于过氧化物部分。因此,反应前溶液中的过氧化物浓度 [与金属过氧化物浓度有区别] 在约 0.25% 至约 0.43% 的范围内。所以,当过氧化物含量通过本文所描述的加热和冷却循环降低至约 0.07% 至约 0.22% 的范围内时,溶液变成无色的。应注意,仅将过氧化物含量降低到这个范围而不进行温度循环程序,不能产生无色溶液。

[0151] 本发明公开的方法的另一个优点是溶液更加透明,5-10 纳米范围的锐钛矿型颗粒大小分布更加均匀。这在将涂料应用于透明基体上的应用中是很重要的,因大颗粒造成不透明和混浊现象。

[0152] 将 $Ti(OH)_4$ 冷却至 5°C。将四倍于钛摩尔水平的过氧化物冷却至 5°C 后加入。4 摩尔过氧化物的加入确保完全反应形成 $Ti(OOH)_4$ 。 $Ti(OOH)_4$ 非常黄且混浊。它在 5°C 以上不稳定,分解产生 TPA、水和氧气。

[0153] $Ti(OH)_4$ 冷却至 5°C + H_2O_2 冷却至 5°C = $Ti(OOH)_4$ 。

[0154] 随着氧气的释出和 TPA 的形成,溶液逐渐变得透明。据发现,所产生的 TPA 溶液越透明,则一旦加热 TPA 较长时间所产生的最终产物也将越透明。

[0155] 与现有技术方法公开的 1-2 百分比浓度相反,TPA 浓度下降至占溶液重量的约 0.5% 至约 0.85% 的浓度范围 [过氧化物含量为 0.25% 至约 0.43%]。

[0156] 这一低浓度减慢了锐钛矿型晶体的生成,允许过氧化物得以比更高浓度时的速度更慢的速度转化成 TiO_2 。该时间窗的开启允许过氧化物和非常细小的锐钛矿型颗粒以有用的比例存在。对于具有光催化性的无色溶液,需要锐钛矿型颗粒达到最大浓度且仍有足够的过氧化物来确保成膜。

[0157] 如果所有的过氧化物都被转化,则随着过氧化物含量的下降,颗粒大小继续增大。最后颗粒大小变得如此之大,以至于颗粒不能够再在溶液中维持,于是沉淀下来。通过在仍有少量过氧化物含量时终止反应,可使 1-5 纳米颗粒大小的小直径纳米颗粒得到保证。大小较小能使透明度增加,同时提高光催化活性。

[0158] $TiO(OOH)_2$ 是 TPA。 $TiO(OOH)_2$ 用 H_2SO_4 中的 0.1 或 0.01N 高锰酸盐测量。

[0159] 一旦测出 TPA 的浓度,加入足够量的蒸馏水,将 TPA 的浓度降低至占溶液的 0.5-0.8 重量百分比。

[0160] 将稀释的 TPA 溶液加热至沸腾,保持约 1 至约 4 小时,优选约 2 至约 4 小时。在替代性实施方案中,在减压下煮沸,通常约 0.6 大气压。在一个关键步骤中,在加热完成前将

TPA 冷却至环境温度。然后再把 TPA 加热至沸腾。这个循环优选重复两次,直到过氧化物含量达到所需的水平。随着过氧化物含量的下降,黄颜色逐渐减弱。当黄颜色消失时,将溶液冷却并测量过氧化物含量。

[0161] 为制备粘合剂溶液,允许过氧化物含量降至初始值的 1/4-1/2,但不能再低。在此水平下,黄色已消失,但仍有足够的过氧化物含量供形成膜。在此过氧化物浓度下,锐钛矿型开始存在。它由直径 小于 10 纳米的细小颗粒组成。锐钛矿型在这种大小下不会影响溶液的透光性。在初始过氧化物含量的 1/4 百分比值时,出现最佳平衡。这确保了光催化作用所需的足够高水平的锐钛矿型颗粒。所得的溶液是无色透明溶液,适合涂覆透明表面。

[0162] 虽然未经确认,也不想受限于以下解释,但认为小尺寸的锐钛矿型颗粒是因中间体材料的存在而得以维持的,所述中间体材料由锐钛矿型单元结构按八面体排列连接组成,残余过氧化物仍附着于该排列上。这实际上是仍附着过氧化物的小锐钛矿型颗粒。附着的过氧化物保证了大小较小,因为它尚未被反应而造成锐钛矿型大小进一步生长。

[0163] 非光催化性无色粘合剂具有许多用途。

[0164] 它可用作粘合剂,以将 TiO_2 [金红石型] 颜料粘结到各种基体上。具体的说,它可用作粘合剂,以将 TiO_2 [金红石型] 颜料粘结到微米大小的球形颗粒上,最具体的说粘结到玻璃微球体上。这种产品可用来提高涂料或油漆的不透光性或其它所需的特性,同时使 TiO_2 在涂料或油漆中的用量减至最低。特别有用的应用是应用于在道路和高速公路上标出车道的白线。

[0165] 非光催化性无色粘合剂能提供极大的好处,是因为它减少了必须添加到涂料或油漆中、从而进一步提高成本的 TiO_2 [金红石型] 的量。因为即使是痕量的黄色也会降低涂料的白度和光亮度,从而要求使用更多的金红石型颜料,所以涂覆能将金红石型颜料粘附于基体上的无色粘合剂需要更少的金红石型,从而降低成本。

[0166] 非光催化性无色粘合剂用作待粘结到陶瓷、金属、玻璃和某些塑料上的微米大小颗粒的通用粘合剂。具体的说,它可用作待粘结到各种基体特别是陶瓷、金属、玻璃和某些塑料上的颜料的通用颜料粘合剂。

[0167] 非光催化性无色粘合剂本身可用作建筑物或其它结构外部上的砖石面漆和建筑面漆的保护性涂料。

[0168] 非光催化性无色粘合剂本身可用作会受环境条件侵袭的上漆金属和其它表面上的隔离涂料。

[0169] 非光催化性无色粘合剂本身可用作敏感性基体或涂层上应用光催化性涂料前的隔离涂料。因此,例如直接在上漆表面上应用光催化性涂料可能会造成油漆降解的情况下,所述粘合剂能起到使光催化性涂料的作用减至最低的效果。所述粘合剂作为汽车覆盖件和汽车自清洁 [光催化] 涂层之间的隔离涂料有着极大的应用。

[0170] 在将粘合剂应用到玻璃表面上的情况下,粘合剂的底漆能阻断钠离子和氯离子从玻璃的迁移,从而提高应用在粘合剂涂覆玻璃基体上的光催化涂层的光催化效率。

[0171] 在生产带有一定水平 TiO_2 [锐钛矿型] 的粘合剂以提供光催化活性时,这种涂料当应用在需要高水平的透明度和透光率的透明表面如玻璃上时能提供极大的好处。

[0172] 光催化性无色粘合剂具有许多用途。它的许多用途当中可包括抗涂鸦喷雾剂;建筑涂料;医院和公众聚集地的消毒涂料;自清洁透明玻璃;自清洁汽车表面;自清洁织物,

即供医用和民用；纸币上的涂料；通过对作为光催化性涂料载体的玻璃微珠的表面处理进行水污染控制；对用于溢油的中空玻璃微珠的表面处理；自清洁室外地毯。

[0173] 在其光催化实施方案中，本发明粘合剂作为需要保全底层色彩的表面上的涂料，作为重要的是不能发黄的白色表面和浅色调上的涂料，作为重要的是不能发黄和需要透明的卫生涂料，和作为白色瓷器表面和瓷砖上的涂料，都能提供极大的好处。

[0174] 其上要应用粘合剂的基体可从以下材料制造：无机材料如陶瓷、玻璃等，有机材料如塑料、橡胶、木材、纸张等，和金属如铝、钢铁等。有机聚合物树脂材料，如丙烯腈树脂、氯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、甲基丙烯酸甲酯树脂（丙烯酸类树脂）、聚酯树脂、聚氨酯树脂等都是有用的基体。基体的大小或形状并不重要，可为蜂巢、纤维、滤片、微珠、发泡体或它们的组合的形式。如果使用能允许紫外光透过的基体，可将光催化体应用到基体的内表面上。

[0175] 在其催化实施方案而不是光催化实施方案中，微球体-粘合剂组合可用作纳米大小的催化剂如氢化催化剂（即氧化钨、氧化铂和氧化镉）、氧化催化剂（即镍）和聚合催化剂（即锡和钛）等的基体。

[0176] 使用粘合剂，可将催化部分粘结到陶瓷、瓦片或球体上；粘结到金属基体如铝上；或者粘结到玻璃或玻璃陶瓷上。

[0177] 大小在 20 微米以下、尤其是大小在 10 微米或以下的包覆玻璃球体，允许其掺入到因技术及经济原因需要薄层应用的油漆和涂料中。例如，一些油漆要以只有 10 微米的厚度应用，因此直径较大的包覆玻璃微球体将从所得的膜中突出。

[0178] 作为另一个实例，在水的纯化中，包覆微球体可大量装填在各根管子中。当之后水通过这些管子与包覆微球体接触时，所存在的紫外光源将光催化性涂料激活，导致水中存在的任何有机物质的氧化。

[0179] 这种粘合剂溶液以其光催化形式也可应用于中空玻璃微珠上，这样例如在溢油情况下，水面上漂浮的油和有机物质当与包覆微珠接触时将被氧化掉。

[0180] 无色粘合剂溶液的另一个应用是作为 1000 纳米及以下的颜料的粘合剂用于各种基体（特别包括玻璃微球体）。在颜料是金红石型二氧化钛的情况下，粘合剂中任何颜色的存在都会对颜色特别是白色产生不利影响。颜色的消除使所需颜色波长中的颜色更明亮。

[0181] 一种应用是作为颜料或其它着色剂的基体，该基体减少为产生指定强度的颜色所需的着色剂量。

[0182] 用金属过氧化物溶液特别是钛氧基过氧化物溶液进行玻璃微球体的表面处理，导致产生粘附到微球体上的矿物膜。这种表面处理可用刷子来施加，通过喷涂微球体来施加，或者也许最有效的方式是通过将微球体完全浸入钛氧基过氧化物溶液中来施加。水在室温下蒸发时，或在施加热量促进蒸发（但不促进形成锐钛矿型颗粒）下蒸发时，过氧化物会消散，所得的矿物膜会粘结到玻璃微球体上。这种膜能永久粘结在微球体上，即使再次浸入水中也不会溶解或被洗掉。

[0183] 在需要额外粘合力情况下，可将湿润剂随同粘合剂一起使用。但是，许多湿润剂不能在本发明的体系中适当发挥功能。已发现聚环氧乙烷硅烷（polyethylene oxide silane）湿润剂（其中 Dow Chemicals Silicone Q25211 特级湿润剂是优选的实例）不会干扰成膜剂的粘合质量，但仍允许成膜剂包覆其所应用的不同基体。

[0184] 从能产生稳定的氢氧化物、化合价至少为 2、优选选自 Fe、Cu、V、Ca、Cr、Co、Pt、Zr

或 Nb 的金属化合物生产纳米颗粒的本发明公开方法,其一个特别重大的应用涉及在颜料领域的使用。这一发现有两个重要方面。

[0185] 首先,所公开的生产纳米颗粒的技术能让范围更广的纳米颗粒本身被用作颜料。虽然可获得一些纳米大小范围的有机颜料如炭黑,但本发明方法允许生产纳米大小范围的无机金属氧化物和从金属氧化物获得的金属和金属化合物。这些金属氧化物是颜料领域中许多色料的基础。例如,氧化铁可生产红色颜料;氧化钴可产生蓝色;氧化镉和氧化铬可产生黄色。二氧化钒也是蓝色颜料。

[0186] 第二个重大发现涉及到如下事实:实心或中空玻璃微球体在可用作很多种金属氧化物衍生的膜和纳米颗粒的载体。蒸发过氧化物溶液所形成的矿物膜提供了允许纳米颗粒附着于施用过氧化物溶液的任何基体上的粘合层。体积和表面积之间的反比关系($3/r$,其中 r 是球体的半径)导致每单位重量材料的表面积随半径、进而球体体积的减少而增加。

[0187] 玻璃球体载体有更多的表面积可供大小更小的纳米颗粒附着于其上,同时防止颗粒发生附聚。适当确定玻璃球体和所附着的颗粒的大小,可对每次应用进行表面积优化。总体结果是,金属氧化物表面积的暴露最大化,这因金属氧化物的固有小尺寸和对玻璃微球体“载体”的附着造成。由于金属氧化物颜料处于小的纳米尺度,且由于这些纳米大小的颗粒因其附着于玻璃微球体上而发生的光折射,颜色强度可得以提高。因同样的理由,可通过将催化性纳米颗粒附着于玻璃微球体上以调节催化活性,来获得提高的催化活性。

[0188] 玻璃微球体用作颜料载体也赋予纳米颜料其先前可能缺乏的特性。玻璃微球体载体在许多情况下能提供更硬或更强的颜料,可对颜料在一些油漆或涂料中的流动性或分散性有所帮助,且可赋予公知为玻璃微球体本身的特性的特性,如热的红外反射。

[0189] 除了纳米颗粒应用作颜料这种一般应用类型之外,还有其它重要的应用,其中玻璃、陶瓷或塑料微球体可用作其它金属氧化物的传递机制。用矿物膜和包埋的纳米金属氧化物如氧化铂和氧化镍对玻璃微球体进行包覆或表面处理,能在成本和重量上提供显著的优于目前汽车中所用的催化排气净化器技术的优点。由于膜在最高至少 500°C 的温度下都能稳定,它可在恶劣的化学处理环境中使用。

[0190] 实施例

[0191] 实施例 1 四氯化钛的制备

[0192] 将足量的浓 HCl 与蒸馏水混合形成 2N HCl 溶液。将温度降至 5°C。

[0193] 每升 2N HCl 水溶液加入 25ml 5°C 的 100% 四氯化钛溶液(相当于每升 $TiCl_4$ 溶液中加入有 43.15 克或 0.2274 摩尔 $TiCl_4$)。这一低温能让四氯化钛在水中水解和溶解,而不会导致副反应或反应过于剧烈。温度过高会产生不透明物质,干扰以下的操作步骤。

[0194] $TiCl_4$ 与 HCl 之比优选为约 9 份 HCl 比 1 份 $TiCl_4$ 。要使 $TiCl_4$ 浓度更高也是有可能的,但此时 HCl 的当量浓度也必须提高,且这在中和过程中会产生更多的 NH_4Cl ,必须通过倾析或离心除去。在意图将粘合剂以光催化部分使用的情况下,重要的是将氯离子降低至溶液的 0.05% 以下。

[0195] 实施例 2 氢氧化钛的制备

[0196] 在将反应物维持在 5°C 温度下的同时,将足量的 2N 氢氧化铵慢慢加入到 HCl/ $TiCl_4$ 溶液中,以中和来自 2N HCl 的酸和来自 0.2274 摩尔 $TiCl_4$ 的酸,该 $TiCl_4$ 产生 0.9097 摩尔的酸/L,这是 HCl 溶液的 HCl 之外的酸。

[0197] 所得氢氧化钛以白色沉淀溶胶的形式产生。将此溶胶在分液漏斗中反复洗涤（倾析），直到用莫尔法（硝酸银滴定）测出氯的百分含量下降至不超过溶液的 0.05% 重量。

[0198] 当氯化物含量达到 0.05% 水平时，由于 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 再次溶解于无氯化物的溶液中，溶液开始变成白色和混浊的。

[0199] 高水平的氯离子能防止 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 再次溶解于水中。溶液中氯化铵的离子与 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 分子之间的竞争性平衡推动反应进行，防止 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 发生再次溶解。

[0200] 将所产生的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 干燥并称重。从最初存在的 43.15 克 $\text{TiCl}_4/1$ 中收得 26.35 克 /1 的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 。

[0201] 实施例 3 TPA 的制备

[0202] 将 30% 的过氧化物溶液冷却至 5°C，在 15 分钟时间内滴加到含 0.05% 以下氯离子的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 冷溶液中。

[0203] 所加入的过氧化氢总量相当于所存在的氢氧化钛摩尔量的四倍或 0.9097 摩尔 / L，相当于每升 30.92 克 100% 过氧化氢。在 30% 浓度下，这是每升 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 溶液有 106.25 克 H_2O_2 。

[0204] H_2O_2 和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 反应生成 TPA。通过加入足够的蒸馏水，降低 TPA 的浓度，经高锰酸盐滴定测出，降至 20.45 克 / 升，相当于 0.1574 摩尔 TPA / 升，等于溶液的 2.045% 重量的 TPA 浓度。

[0205] 实施例 4 透明无色粘合剂溶液的制备

[0206] 将实施例 3 产生的 TPA——原始浓度为 2.045%，稀释至 0.65% 的浓度 [过氧化物含量 0.327%]——加热至 100°C 的温度，保持 3 小时。然后将溶液冷却至室温，保持 1 小时，之后又加热至沸腾。继续进行加热 2 小时，然后再次冷却产物至室温，保持 1 小时，然后第三次加热至沸腾。

[0207] 冷却后，通过高锰酸盐滴定进行检测，以确定最终的过氧化物含量，通过计算所消耗的高锰酸盐的量（由未反应高锰酸盐所致永久紫色滴定终点指示），测出过氧化物的量。最终过氧化物浓度为 0.15%。

[0208] 实施例 5 光催化性透明无色粘合剂溶液的制备

[0209] 将实施例 3 产生的 TPA 稀释至 0.65wt% 的浓度 [0.327% 过氧化物] 后，加热至 100°C 的温度，保持 3 小时，然后冷却至室温，保持 1 小时，之后又加热至沸腾，保持 2 小时，然后再冷却至室温，保持 1 小时。将它第三次加热至沸腾，直到过氧化物含量达到 0.10%。通过高锰酸盐滴定进行检测，确定其最终的过氧化物含量，通过计算所消耗的高锰酸盐的量，测出过氧化物的量。最终过氧化物浓度为总溶液的 0.11% 重量，该溶液外观透明无色。

[0210] 制备包覆基体的代表性技术如下：

[0211] 实施例 6 包覆微球体的制备

[0212] 钠钙玻璃球体 (PS1011) 获自 Potters Industries, Inc.，折光率用标准化的折光率液测出为 1.54，直径在 4-20 微米之间，将它们放入装有磁力搅拌器和加热罩的烧杯中，以备进行包覆。球体的分布曲线为高斯分布曲线，也叫正态分布曲线。

[0213] 将这些球体微珠用约其 15% 重量的异丙醇洗涤，然后从异丙醇中移出。将 100 克洗涤过的微珠和 153.84 克实施例 4 的溶液加入到包覆容器中的玻璃中。用间歇式搅拌器不断混合和搅拌微珠。

[0214] 为帮助湿润微珠,将玻璃微珠重量 20%的异丙醇和量等于粘合剂溶液重量 5%的湿润剂聚环氧乙烷硅烷加入到包覆容器中的微珠中。

[0215] 将微珠加热至 80℃的温度,保持约 3 小时,以蒸发液体。被包覆的微珠干燥时将其从容器中移出。用上文指明的方法测定自由流动的包覆微珠的折光率,发现为至少 2.0。

[0216] 实施例 7 替代性干燥技术

[0217] 遵循实施例 4 的方法,例外的是采用另一干燥技术,该干燥技术使用真空蒸馏和低温,沸腾温度因真空而降低。将微珠在压力 0.6atm、温度约 80℃的真空箱中加热大约 1 小时至干,以蒸发液体。

[0218] 带有透明无色粘附膜的包覆微珠干燥时将其从容器中移出。用上文指明的方法测定自由流动的包覆微珠的折光率,发现为至少 2.0。

[0219] 实施例 8 基体上无色矿物膜的制备

[0220] 用异丙醇洗涤一张 5" x5" 玻璃板,以除去灰尘,清洁玻璃表面。将黑色电线包布围住玻璃板边缘,形成液体粘合剂溶液的容器。将约 10ml 的实施例 4 液体粘合剂置玻璃板上,让液体在玻璃表面上铺开。然后将玻璃板放在陶瓷加热器上,让水蒸发。有无定形氧化钛膜产生。该膜透明无色,能粘附于玻璃上。

[0221] 实施例 9 基体上无色催化性膜的制备

[0222] 用异丙醇洗涤几张 5" x5" 玻璃板,以除去灰尘,清洁玻璃表面。将黑色电线包布围住每张玻璃板边缘,形成液体粘合剂溶液的容器,所述粘合剂溶液按实施例 5 过氧化物含量为 0.110% -0.08%。将约 5ml 的粘合剂溶液置玻璃板上,让液体在玻璃表面上铺开。然后将玻璃板放在陶瓷加热器上,让水蒸发。结果有无定形膜包覆着玻璃表面。该膜透明无色,能粘附于玻璃上。

[0223] 为测定涂层的光催化活性,将光敏染料涂刷在包覆表面上,让其干燥。为进行比较,将相同的染料涂刷在光面玻璃板上。将染料染色板和对照板放在 1] 15 瓦紫外光源下或者 2] 日光下。

[0224] 在日光下,包覆玻璃板上的颜色在 2 小时内消失。如果玻璃板上没有涂层(对照板),过了更长的时间颜色也只稍微变淡。

[0225] 在 15 瓦紫外光源下,包覆玻璃板上的颜色在约 12 小时内消失。无涂层的玻璃板根本不受影响。

[0226] 实施例 10 膜作为粘合剂将纳米颗粒[或更大颗粒]粘结至基体的用途

[0227] 用水洗涤 1 公斤直径在 500-1000 微米之间的玻璃微珠。然后将玻璃微珠与 200 克异丙醇和 0.50 克聚环氧乙烷硅烷混合。将 1538.46 克实施例 4 溶液加入到微珠混合物中。

[0228] 将 100 克用以提供白色不透明涂层的金红石型颜料在搅拌下加入到溶液中。搅拌叶片不断地搅拌该批溶液,同时施加热量,将温度升至约 65℃,以让水蒸发。当水被蒸发掉后,玻璃球体表面上即出现薄薄的粘附有金红石型颜料的透明涂层。

[0229] 将涂上颜料的玻璃球体在干燥盘中铺开,放入烤箱中约 3 小时。干燥时间结束时,将粘附有颜料的微珠移出烤箱,冷却,包装保藏。