



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96193834. X

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1129659C

[22] 申请日 1996. 3. 21 [21] 申请号 96193834. X

[30] 优先权

[32] 1995. 3. 20 [33] JP [31] 99425/1995

[32] 1995. 4. 6 [33] JP [31] 117600/1995

[32] 1995. 6. 14 [33] JP [31] 182019/1995

[32] 1995. 6. 14 [33] JP [31] 182020/1995

[32] 1995. 7. 8 [33] JP [31] 205019/1995

[32] 1995. 11. 9 [33] JP [31] 326167/1995

[32] 1995. 12. 22 [33] JP [31] 354649/1995

[86] 国际申请 PCT/JP96/00733 1996. 3. 21

[87] 国际公布 WO96/29375 日 1996. 9. 26

[85] 进入国家阶段日期 1997. 11. 10

[71] 专利权人 东陶机器株式会社

地址 日本福冈县

[72] 发明人 早川信 小岛荣一 则本圭一郎

町田光义 北村厚 渡部俊也

千国真 藤嶋昭 桥本和仁

[56] 参考文献

JP61083106A 1986. 04. 26 C09K3/00

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 44 页 附图 16 页

[54] 发明名称 使基体表面亲水的光催化法、具有该表面的基体及其制法

[57] 摘要

一种制备高度亲水基材表面的方法，包括用含光催化半导体材料如二氧化钛层涂覆该表面的步骤和对光催化材料光激发的步骤，以调节上述层的表面与水的接触角至约 10 度或更小角度。当本方法用于基材如面镜、棱镜或窗玻璃时，可防止水滴长大使基材变成高度抗雾。用本法处理过的制品不会在表面上产生污染物的沉积，因而容易由雨水或用水清洁。

1. 一种复合物用于通过与雨水偶尔接触而洗掉大气环境中粘附于其基体表面的沉积物和/或污染物或用于大气环境中抗雾的用途，
5 所述复合物包含一种基体和涂覆于其上的光催化层，所述光催化层包含选自 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 和结晶 TiO_2 的光半导体材料，其中光催化层具有通过阳光的光激发而亲水化的表面。

2. 权利要求 1 的用途，其中所述亲水表面具有与水的接触角低于 20 度的水润湿性
10

3. 权利要求 1 的用途，其中所述亲水表面具有与水的接触角低于 10 度的水润湿性。

4. 权利要求 1 的用途，其中所述亲水表面具有与水的接触角为零度的水润湿性。

15 5. 权利要求 4 的用途，其中所述光催化层还包括 SiO_2 或硅氧烷。

6. 权利要求 5 的用途，其中所述光催化层由氧化钛和氧化硅的混合物组成。

7. 权利要求 6 的用途，其中所述氧化硅与氧化钛和氧化硅的总量的比为 5 - 90 摩尔 %。

20 8. 权利要求 7 的用途，其中所述氧化硅与氧化钛和氧化硅的总量的比为 10 - 70 摩尔 %。

9. 权利要求 8 的用途，其中所述氧化硅与氧化钛和氧化硅的总量的比为 10 - 50 摩尔 %。

25 10. 权利要求 1 - 9 之任一项的用途，其中结晶 TiO_2 是锐钛矿型或金红石型的氧化钛。

11. 权利要求 1 或 2 的用途，其中光催化层由结晶 TiO_2 组成。

12 权利要求 1-9 中任一项的用途，其中所述光催化层还具有保护层，该保护层是易于被形成亲水化的。

13. 权利要求 1-9 中任一项的用途，其中光催化层还可以掺入 Ag、Cu 和 Zn。

14. 权利要求 1-9 中任一项的用途，其中光催化层还可以掺入 Pt、Pd、Rh、Ru、Os 和 Ir。

5 15. 权利要求 1-9 中任一项的用途，其中所述基体是由含有碱性骨架改性剂离子的玻璃形成的，并且在所述基体表面上涂有一层薄膜以阻止所述的离子由所述的基体扩散到所述的层中。

16. 权利要求 15 的用途，其中所述薄膜是用于阻止所述离子由所述基体扩散到所述包含二氧化硅的光催化层中。

17. 权利要求 1-9 中任一项的用途，其中所述复合物是面镜、窗玻璃、砖瓦、汽车外壳或建筑物的外墙或内墙。

18. 权利要求 1-9 的用途，其中所述光催化层的厚度为不超过 0.2 微米。

使基体表面亲水的光催化法、具有
该表面的基体及其制法

5 技术领域

本发明从广义上说涉及使基体表面高度亲水并保持高度亲水的技术领域。更具体地说，本发明涉及抗雾领域，其中透明基体如面镜、透镜和玻璃板的表面被高度亲水化，从而该基体成雾或形成水滴。本发明还涉及使建筑物、窗玻璃、机器或制品的表面高度亲水化从而使该表面防污、使其
10 可以自洁或容易清洗的领域。

背景技术

人们经常会遇到在寒冷的冬季，汽车和其它车辆的风挡玻璃和窗玻璃、建筑物的窗玻璃、眼镜的透镜和各种仪器的玻璃面会由于水冷凝而成雾。类似地，在浴室或厕所间，常常会遇到面镜和眼镜透镜由于水蒸汽面成雾
15 的情景。

物品表面成雾是由于下列事实而产生的，即当表面保持在低于环境气氛的雾点时，存在于环境空气中的水分就会发生冷凝从而在表面上形成潮湿冷凝物。

如果该冷凝物颗粒足够细小从而其直径在可见光波长的二分之一范围内，则这些颗粒会引起光发散，从而使窗玻璃和面镜明显变成乳白，由此导致可见性的丧失。
20 内，

当水分的冷凝继续进行，从而使细冷凝物颗粒相互合并，长成大粒子时，在水滴与表面的界面和水滴和环境空气的界面处发生的光的折射会使表面变得模糊、发暗、杂乱或混浊不清。结果，穿过透明制品如玻璃板的观察图会模糊不清并且面镜的折射图也会模糊不清。
25 观察图会模糊不清并且面镜的折射图也会模糊不清。

类似地，当车辆的挡风玻璃和窗玻璃、建筑物的窗玻璃、车辆的后视镜、眼镜的透镜或面具或头盔的挡镜均会受到雨水的飞溅，从而会使水滴粘连到表面上，这些表面变得模糊、发暗、杂乱或混浊不清，由此导致可见性的丧失。

30 术语“抗雾”用于本文及所附的权利要求书中时广义上是指防止发生导致成雾的光学问题、冷凝水滴的长大或上述相粘连的水滴。

很显然，抗雾技术深深影响着各种工件的安全和效率。举例来说，如果

车辆的挡风玻璃、窗玻璃或后视镜发雾或模糊，车辆和交通安全将会下降。内视透镜和口腔面镜的发雾会妨碍诊断、手术和治疗的正确与准确。如果测量仪器的玻璃罩发雾，将难以阅读数据。

汽车和其它车辆的挡风玻璃通常设有挡风玻璃刮雨器、除冻装置和加热器
5 器从而可以在寒冷季节和下雨的条件下进行观察。但是，在工业上无法将这种装置安装到设在车辆外面的侧窗和后视镜上。类似地，即使可能，也难以将抗雾装置安装到建筑物的窗玻璃、眼镜和内视镜的透镜、口腔面镜、面具和头盔的挡镜或测量仪器的玻璃罩上。

正如人们熟知的那样，常用于本领域的简单且方便的抗雾方法是向表面
10 上涂覆一种含有轻水化合物如聚乙二醇或疏水或斥水化合物，如硅氧烷的抗雾组合物。但是，这种方法的缺点在于由此形成的抗雾涂层仅仅是暂时的并且在受到水洗刷时很容易被除去，因此，其作用会很快失去。

日本实用新型公开出版物 3 - 129357(Mitsubishi Rayon)公开了面镜的抗雾方法，其中在基体的表面上提供一种聚合物层并且将该层用紫外光进行
15 照射，而后用碱性水溶液进行处理，从而形成高密度的酸根，由此而使该聚合物层的表面呈亲水性。另外，人们还相信根据本发明，该表面的亲水性会由于粘附的污染物而随着时间而下降，结果使抗雾功能消失。

日本实用新型公开出版物 5 - 68006(Stanley Electric)公开了一种抗雾膜，该膜由具有亲水基团的丙烯单体和具有疏水基团的单体的接枝共聚物
20 制成，该接枝共聚物与水的接触角为约 50 度。因此可以认为这种抗雾膜不具有足够的抗雾能力。

Isao Kaetsu 在“玻璃抗雾涂层技术”，现代涂层技术，P237 - 249，由 Sogo Gijutsu Center 出版(1986)中描述了在现有技术使用的各种抗雾技术。作者 Kaetsu 先生报导说现有的使表面呈亲水性的抗雾技术存在明显的
25 问题，这些问题在这些技术进入实用阶段时必须克服并且他还说常规的抗雾涂层技术似乎与阻挡层相矛盾。

因此本发明的目的在于提供一种抗雾方法，它能使透明基体，例如面镜、透镜和玻璃保持高度可见性。

本发明的另一目的在于提供一种抗雾方法，其中透明基体，例如面镜、
30 透镜和玻璃的表面长时间保持高度亲水。

本发明的另一个目的在于提供一种抗雾方法，其中透明基体，例如面镜、透镜和玻璃的表面几乎永久性地保持高度亲水。

本发明的另一个目的在于提供一种抗雾涂层,该涂层具有改进的稳定性和耐磨性。

本发明的另一个目的在于提供一种可以很容易地涂覆到需要抗雾处理的表面上的抗雾涂层。

- 5 本发明的另一个目的在于提供一种抗雾透明基体,如面镜、透镜和玻璃,以及它们的制造方法,其中其表面长时间地保持高度亲水,从而长时间地提供高度抗雾性能。

另一方面,在建筑和涂料领域,人们已经指出不断增加的环境污染将会加速外部建筑材料、内部建筑及其涂层变脏、被污染或带脏痕。

- 10 在这种情况下,空气里的灰尘颗粒在晴朗的气候条件下可以降落并沉积在建筑物的房顶和外墙上。当下雨时,这些沉积物可以被雨水冲走并且沿着建筑的外墙流动。此外,空气里的灰尘可以被雨水捕获并且被雨水携带,沿建筑物外墙和内部结构及建筑物的表面流下。由于这些原因,污染的物质会沿着雨水的路线而粘附在表面上。当表面干燥以后,会在表面上出现
15 肮脏、带色或污泥的条纹。

- 在外部建筑材料及其涂层外面形成的脏物或杂色由污染物质以及诸如粘土颗粒的无机物质组成,这些物质包括燃烧产物,如炭黑、城市污物。这些不同的肮脏物质使得防污措施复杂化(Yoshinori KITSUTAKA“弄污外墙饰面材料的加速试验法”, Bulletin of Japan Architecture
20 Society, vol.404(Oct.1989), p15-24)。

至今,在本领域内,人们通常认为斥水涂料如含有聚四氟乙烯(PTFE)的涂料可以防止外部建筑材料等变脏或被污染。但是最近人们指出,为了与含有大量亲油成分的城市污染相适应,更为合适的是使涂层表面尽可能地亲水(“Highpolymer”, vol.44, May 1995, p307)。

- 25 因此,人们在现有技术中已经提出用亲水接枝共聚物来涂覆建筑物(报纸“Daily Chemical Industry”, 1995年1月30日)。据报导,该涂层根据与水的接触角具有30 - 40度的亲水性。

- 但是,考虑到以粘土矿物为代表的无机灰尘与水的接触角在20 - 50度范围内,因此它们和与水的接触角为30 - 40度的接枝共聚物具有亲和性,
30 可以认为这种无机灰尘容易粘附到接枝共聚物的表面上,由此而使该涂层不能防止由于无机灰尘而引起的变脏和污染。

市场上还有各种亲水生涂料,它们由丙烯酸树脂、丙烯酸-硅氧烷树

- 脂、含水硅氧烷、硅氧烷树脂和丙烯酸树脂的嵌段共聚物、丙烯酸-苯乙烯树脂、山梨糖醇脂肪酸的环氧乙烷、山梨糖醇脂肪酸的酯、尿烷的乙酸酯、聚碳酸二醇和/或聚异氰酸酯的交联尿烷、或烷基酯聚丙烯酸酯的交联聚合物组成。由于这些亲水涂料与水的接触角大到 50 - 70 度，它们不适宜用来有效防止由于含有大量亲油成分城市灰尘的污染。

因此，本发明的进一步的目的在于提供一种使基体表面高度亲水的方法。

本发明的另一个目的在于使建筑物、窗玻璃、机器或制品的表面高度亲水从而防止该表面被污染或使该表面可以自洁或容易清洗的方法。

- 10 本发明的另一个目的在于提供一种高度亲水防污基体及其制备方法，它可以该表面被污染或使该表面可以自洁或容易清洗。

在一些设备中，在其表面上形成潮湿冷凝物在冷凝物长大在水滴时常会妨碍该设备的操作。例如，在热交换器中，如果粘附到辐射片上的冷凝物颗粒长成水滴，则就会降低热交换效率。

- 15 因此，本发明的另一个目的在于提供一种防止粘性潮湿冷凝物长成水滴的方法，其中使表面高度亲水从而使粘附的潮湿冷凝物扩散成水膜。

本发明的公开内容

- 20 本发明人在世界上首次发现通过光激发可以使光催化剂的表面高度亲水。出乎人们意料的是，现已发现在用紫外光对光催化氧化钛进行光激发时，其表面被高度亲水化致使其与水的接触角变成小于 10 度，更进一步地为低于 5 度，甚至达到大约零度。

基于上述新发现，本发明从广义上说提供了一种使基体表面高度亲水的方法，具有高度亲水表面的基体及其制备方法。根据本发明，用一种由光催化半导体材料组成的耐磨光催化涂层涂覆该基体的表面。

- 25 在用足够强度的具有能量高于光催化半导体的带隙能量的波长的光激发足够长的时间以后，该光催化涂层的被高度亲水化，从而具有超级亲水性。术语“超级亲水性”或“超级亲水的”用于本文时是指与水的接触角小于约 10 度，优选地为小于约 5 度的高度亲水性(即水润湿性)。类似地，术语“超级亲水作用”或“超级亲水化”是指使表面高度亲水到与水的接
- 30 触角变成小于约 10 度，更优选地为小于约 5 度。

通过用光催化剂进行光激发而导致表面超级亲水化的过程目前尚不能肯定地予以解释。光催化超级亲水化过程似乎不一定与在光催化领域内已

知的光催化氧化还原过程而导致的物质的光分解相同。在这方面,在该领域中
所采纳的有关光催化氧化还原过程的常规理论是在光催化剂的光激发下产生
电子穴对,由此产生的电子使表面氧还原产生过氧离子(O_2^-),电子穴使表面
羟基基团氧化产生羟基($\cdot OH$),这些高活性氧(O_2^- 和 $\cdot OH$)使物质通过氧化
5 还原过程而分解。

但是,由光催化剂引起的超级亲水化现象似乎至少在两个方面与有关物质的
光催化分解过程的常规理解和观察不一致。首先,根据至今人们广泛接受的
理论,可以认为在某些光催化剂,如金红石和氧化锡情况下,传导带的能量不
足以促使还原过程,从而使光激发至传导带的电子保持不变并且变得过量,
10 从而使通过光激发而产生的电子穴对发生重新组合,对氧化还原过程没有
产生作用。与此相反,本发明人已经发现由光催化剂产生的超级亲水化过程
即使采用金红色氧化锡也会发生,如下文中所述。

其次,常规的知识认为由于光催化氧化还原过程而导致的物质的分解不会
进行,除非光催化层的厚度超过至少 100 纳米。与其相反,本发明已经发现
15 即使采用厚度在几个纳米数量级的光催化涂层也可以发生光催化超级亲
水作用。

因此,虽然不能清楚地进行预测,但是可以认为由于光催化剂而引起的超
级亲水化过程是一种和由于光催化氧化还原过程而导致的物质的光分解有些
不同的现象。但是,如下文中所述,已经发现表面的超级亲水化不会发生,
20 除非用能量高于光催化剂的带隙能量的光进行照射。可以认为光催化涂
层的表面由于在光催化剂的光催化作用下以羟基基团(OH^-)形式化学吸附
在该表面上的水而超级亲水化。

一旦光催化涂层的表面由于光催化剂的光激发而高度亲水化时,该表面的
亲水性即使将该基体放在黑暗中也能持续一定的时间。随着时间的消失,该
25 表面的超级亲水性由于吸附在羟基基团表面上的杂质而逐渐地失去。但是,
当对该表面再次进行光激发时可以恢复超级亲水性。

为了使光催化涂层最初超级亲水化,可以采用任何一种具有能量高于光催
化剂带隙能量的波长的合适光源。当采用象氧化钛这样的一些光催化剂时,
其光激发波长属于光谱的紫外范围,包含在太阳光中的紫外光就可以用于
30 这种情况下,此时太阳光照射在涂覆光催化涂层的基体上。当光催化
剂在室内或在晚上被光激发时,就可以采用一种人造光源。当光催化涂层
是如下文所说由混合氧化硅的氧化钛制成时,其表面甚至可以通过包含在

由荧光灯发出的光线中的弱紫外照射光而很容易地亲水化。

在光催化涂层的表面被超级亲水化以后，就可以通过较弱的光而保持超级亲水性或更新超级亲水性。对于氧化钛来说，超级亲水性的维持和恢复甚至可以通过包含在室内照明灯，如荧光灯的光线中的弱紫外光而达到令人满意的程度。

5 人满意的程度。

光催化涂层即使在其厚度的几小时也具有超级亲水性。当其特别是从由金属氧化物组成的光催化半导体材料制成时，它具有足够的硬度。因此，该光催化涂层具有合适的稳定性和耐磨性。

10 表面的超级亲水化作用可以用于多种运用中，在本发明的一个方面，本发明提供了用于透明部件的抗雾方法，一种抗雾透明部件及其制造方法。根据本发明，制备了用光催化涂层涂覆的一种透明部件，或者换句话说，该透明部件的表面用一种光催化涂层涂覆。

15 该透明部件可以包括面镜，例如车辆的后视镜、浴室或厕所表镜，口腔镜以及道路镜；透镜，例如眼镜透镜、光学透镜、光分析透镜、内视镜和光投影透镜；棱镜；建筑物或控制塔的玻璃窗；车辆如汽车、火车、飞机、汽船、潜水艇、滑雪车、索道吊篮、游乐场游览船和太空船的玻璃窗；车辆如汽车、火车、飞机、汽船、潜水艇、滑雪车、摩托车、索道吊篮、游乐场游览船和太空船的挡风玻璃；保护或运动头盔或面具包括潜水面具的屏蔽；风镜的屏蔽；用于冷冻食品的展示窗玻璃；以及用于测量仪器的玻璃罩。

20 在用光照射带有光催化涂层的透明部件时，光催化涂层表面就会超级亲水化。而后，在空气中的水分或水蒸汽冷凝时，冷凝物会变成均匀的水膜而不会形成单个水滴。结果该表面不会形成使光发散的雾。

25 类似地，当车辆的窗玻璃、后视镜、车辆的挡风玻璃、眼镜透镜或风镜屏蔽遭受雨水或飞溅的水时，粘到表面上的水滴会很快扩散形成均匀的水膜从而防止形成单个水滴，以有碍视觉。

因此，可以确保高度可视性，从而保证车辆和交通的安全性以及改进各种工作和活动的效率。

30 在另一方面，本发明提供了一种用于自清洗基体表面的方法，其中该表面被超级亲水化并可以被雨水自动清洗。本发明还提供了一种自清洗基体及其制备方法。

该基体可以包括建筑物的外部部件、窗框、结构部件、或窗玻璃；车辆

如汽车、火车、飞机和汽船的外部部件或涂层；机器、装置或制品的外部部件、防尘罩或涂层；以及交通标志、各种显示装置和广告塔的外部部件或涂层，它们可以由如金属、陶瓷、玻璃、塑料、；木材、石头、水泥、混凝土或其结合、其叠层物或其它材料制成的。该基体的表面用光催化涂层涂覆。

由于暴露在室外的建筑物或机器或制品在白天受到太阳光的照射，光催化涂层的表面将被高度亲水化。此外，该表面有时会有雨水，每当该超级亲水表面受到雨水冲击时，沉积在该基体表面上的灰尘、脏物和污染物将被雨水冲洗掉，从而使该表面自清洗。

当光催化涂层的表面被高度亲水化到与水的接触角小于约 10 度，优选地小于约 5 度，特别是等于约 0 度时，不仅含有大量亲油成分的城市脏物，而且无机灰尘如粘土矿物均很容易从该表面上洗去。用这种方式，该基体的表面可以自清洗并在自然作用下保持高度清洁。这样可以消除或大量减轻建筑物窗玻璃的清洗。

在另一方面，本发明提供了一种用于建筑物、窗玻璃、机器、装置或制品的抗雾方法，其中其表面上具有一层光催化涂层并被高度亲水化以防变臭。

经过如此超级亲水化的表面将防止污染物粘连到表面上，这些污染物随着充满污染物如空气中的灰尘和脏物的雨水沿着该表面流下来。因此，通过与上述雨水的自清洗功能组合在一起，建筑物等等的表面向乎始终保持高度清洁。

在本发明的另一方面，在装置或制品的表面上提供一种光催化涂层，例如在建筑物的内外部件、窗玻璃、家用品、洗手盆、浴盆、脸盆、照明装置、厨房用具、餐具、洗涤槽、烹调区域、厨柜和排风扇上，它们可以由金属、陶瓷、玻璃、塑料、木材、石头、水泥、混凝土及其组合、其叠层物或其它材料制成，并且其表面按照需要进行光激发。

当将这些由于油或脂肪而弄脏的制品浸入水中、用水润湿或用水洗涤时，脂肪脏物和污染物将会从光催化涂层的经过超级亲水化处理的表面上脱离并且很容易从其上除去。因此，由于油或脂肪而污染的餐具可以无需洗涤剂而清洗。

另一方面本发明提供了一种防止粘结到基体上的冷凝水滴长大或者是粘连的水滴扩散成均匀水膜的方法。为此，在基体的表面上涂覆一种光催

化涂层。

- 一旦基体的表面通过光催化涂层的光激发而超级亲水化以后，粘连到该表面上的水份冷凝物或水滴将在该表面上扩散形成均匀的水膜。通过将该方法使用到热交换器的辐射翼片上，可以防止用于热交换介质的流体通道发生冷凝物堵塞，从而提供热交换效率。当将该方法用于平面镜、透镜、窗玻璃、挡风玻璃或道路上时，可以加快用水润湿后表面的干燥。

由下面的描述，本发明的这些特点和优点以及其它一些特点和优点将变得很明显。

附图简述

- 10 图 1 表示用于本发明的各种半导体光催化剂的价带和传导带的能量值；

图 2A 和 2B 表示在基体的表面上形成的光催化涂层的显微放大的图的截面图，并且表示通过该光催化剂的光激发而化学吸附着该表面上的羟基基团；

- 15 图 3 - 5、7 和 9 分别表示在对样品进行紫外光照射时实施例各种样品与水的接触角随时间的变化；

图 6 表示由硅氧烷制成的光催化涂层表面的拉曼光谱；

图 8 和 16 表示用铅笔做的硬度试验的结果；

图 10 表示光催化涂层的厚度和涂层分解甲硫醇的能力之间的关系；

- 20 图 11A、图 11B 分别是在室外进行的加速污染试验装置的正视和侧视图；

图 12 - 15 表示在混合氧化硅的氧化钛中不同的氧化硅摩尔比下与水的接触角；

- 25 图 17 表示城市脏物和垃圾污染具有不同亲水性的各种表面的程度；以及

图 18 表示当具有不同波长的紫外光照射在光催化涂层表面上时与水的接触角相对于时间的变化。

实施本发明的最佳方式

- 30 制备具有需要进行超级亲水化处理的表面的基体并用光催化涂层进行涂覆。当该基体是由耐热材料，如金属、陶瓷和玻璃制成的时，可以通过将下面所说的光催化剂的颗粒进行烧结而将光催化涂层固定在基体的表面上。此外，也可以首先在该基体的表面上形成光催化剂母体无定型薄膜然

后将该无定型光催化剂母体通过加热和结晶而转化成光活性光催化剂。

当该基体是由非耐热材料,如塑料制成或涂覆了涂料时,可以通过在其表面上涂覆含有该光催化剂的抗光氧化涂层组合物并且将该涂层组合物固化(如下文所述)而形成光催化涂层。

- 5 当制造抗雾镜时,可以首先在基体上形成一种反射涂层,然后在该镜子的外表面上形成光催化涂层。此外可以在涂覆光催化剂之前、之后或在其涂覆过程中在基体表面上形成反射涂层。

光催化剂

- 10 用于本发明的光催化涂层中的光催化剂的最优选的例子是氧化钛(TiO_2)。氧化钛是无毒、化学稳定的并且可廉价获得。此外氧化钛具有高带隙能量,因此需要紫外光来光激发。这就意味着在光激发过程中不会发生可见光的吸收,从而使该涂层不会出现着色问题,着色问题在别的情况下会由于补偿色成分而发生。因此,氧化钛特别适用于在透明部件,如玻璃、透镜和面镜上涂覆。

- 15 作为氧化钛,可以采用锐钛矿和金红石。锐钛矿形式的氧化钛的优点在于可以很容易从市场上买到其中分散了及其细小的锐钛矿颗粒的溶胶,从而很容易形成极薄的膜。另一方面,金红石类型的氧化钛的优点在于它可以在高温下烧结,从而可以获得在强度和耐磨性方面极佳的涂层。虽然金红石型氧化钛的传导带值低于锐钛矿型的(如图1中所示),但是它还可以
20 用于光催化剂超级亲水化目的。

可以认为当在基体10上涂层氧化钛的光催化涂层12并且用紫外光光激发氧化钛时,水在光催化作用下以羟基团(OH^-)的形式化学吸附到表面上(如图2A所示),结果使该表面变成超级亲水化。

- 25 可以用于本发明的光催化涂层中的其它光催化剂可以包括金属氧化物,如 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 和 Fe_2O_3 (如图1中所示)。可以认为与氧化钛相似,这些金属氧化物可以吸附表面羟基基团,其原因在于在该表面上存在金属元素和氧。

- 30 如图2B中所示,通过将光催化剂的颗粒14混入金属氧化物层16中而形成光催化涂层。更进一步地说,当将氧化硅或氧化锡混入如下所说的光催化剂中时,可以使表面高度亲水化。

光催化涂层的厚度

当该基体是由透明材料,如玻璃、透镜或面镜制成时,优选地该光催化

涂层的厚度不超过 0.2 微米, 在这种厚度下, 由于光的干涉而导致的光催化涂层的着色可以避免。此外, 光催化涂层越薄, 该基体可以越透明。另外, 通过增加厚度, 可以增加该光催化涂层的耐磨性。

该光催化涂层的表面还可以被一层耐磨或耐腐保护层或其它容易亲水化的功能薄膜覆盖。

通过烧结无定型氧化钛形成光催化层

当基体是由耐热材料, 如金属、陶瓷和玻璃制成的时, 优选的形成具有与水的接触角小至 0 度的超级亲水性的耐磨光催化涂层的方法, 是首先在基体表面上形成无定型氧化钛涂层, 而后将该基体烧结, 从而通过相转变将无定型氧化钛转变成结晶氧化钛(即锐钛矿或金红石)。可以通过下列一种方法形成无定型氧化钛。

(1)有机钛化合物的水解和脱水聚合

采用钛的烷基化物, 如四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丙氧基钛、四丁氧基钛和四甲氧基钛, 向其中加入一种水解抑制剂, 如盐酸和乙胺, 将该混合物用醇, 如乙醇和丙醇稀释, 在部分或完全水解不同的时, 将该混合物通过喷涂、流动涂覆、旋转涂覆、浸涂、辊涂或其它合适的涂覆方法涂覆到基体表面上, 然后在室温至 200 °C 温度下干燥。干燥以后, 钛烷氧化物的水解将完全, 从而形成氢氧化钛, 而后氢氧化钛进行脱水聚合, 由此在基体表面上形成无定型氧化钛层。

除了钛烷氧化物以外, 还可以采用钛的其它有机化合物, 例如钛的螯合物和钛的乙酸盐。

(2)由无机钛化合物形成无定型氧化钛

将钛的无机化合物, 如 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的酸性水溶液通过喷涂、流动涂覆、旋转涂覆、浸涂或辊涂涂覆到基体表面上。然后将该基体在 100 - 200 °C 温度下干燥, 从而使钛的无机化合物水解并脱水聚合, 在基体表面上形成无定型氧化钛层。此外, 也可以通过化学汽相沉积 TiCl_4 而在基体表面上形成无定型氧化

(3)通过溅射法形成无定型氧化钛

通过在氧化气氛下用金属钛靶进行电子束轰击在基体表面上沉积无定型氧化钛。

(4)烧结温度

无定型氧化钛的烧结可以在至少超过锐钛矿结晶温度的温度下进行。在

400 - 500 °C 或更高的温度下进行烧结以后, 可以将无定型氧化钛转化成锐钛矿类型的氧化钛。通过在 600 - 700 °C 或更高的温度下烧结, 可以将无定型氧化钛转化成金红石型氧化钛。

(5)形成防扩散层

- 5 当基体是由含有碱性骨架改性离子, 如钠的玻璃或釉面砖制成的时, 优选地在基体和无定型氧化钛层之间在烧结以前形成氧化硅中间层。这种结构可以防止碱性骨架改性离子在无定型氧化钛烧结过程中由基体扩散到光催化涂层中。结果可以使超级亲水化作用达到与水的接触角小到 0 度的程度。

10 掺入氧化硅的氧化钛的光催化层

- 另一种优选的形成具有与水的接触角等于 0 度的超级亲水性的耐磨光催化涂层的方法, 是在基体表面上形成由氧化钛和氧化硅的混合物组成的光催化涂层。氧化硅与氧化钛和氧化硅的总量之比为 5 - 90 % (摩尔), 优选的为 10 - 70 % (摩尔), 更优选的为 10 - 50 % (摩尔)。可以通过下列一种方法形成由混入氧化硅的氧化钛组成的光催化涂层。

(1)将含有锐钛矿型或金红石型氧化钛颗粒和氧化硅颗粒的悬浮液涂覆到基体表面上, 然后在低于基体软化点的温度下烧结。

- (2)将无定型氧化硅的母体(如四烷氧基硅烷如四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷和四甲氧基硅烷; 通过将四烷基硅烷水解而形成的硅烷醇; 或平均分子量低于 3000 的聚硅氧烷)和结晶氧化钛明胶的混合物涂覆到基体表面上, 并且进行水解(当需要形成硅烷醇时), 然后在高于约 100 °C 的温度下加热使硅烷醇脱水聚合, 由此形成其中氧化钛颗粒与无定型氧化硅结合的光催化涂层。在这种情况下, 如果硅烷醇的脱水聚合反应是在超过约 200 °C 的温度下进行, 则硅烷醇的聚合反应将会使光催化涂层的耐碱性得到增强。

- (3)将二氧化硅的颗粒分散在无定型氧化钛母体(如钛的有机化合物, 如钛的烷氧化物、螯合物或乙酸盐; 或钛无机化合物, 如 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 的溶液中, 将由此获得的悬浮液涂覆到基体表面上, 然后将钛的化合物在室温至 200 °C 的温度下水解并脱水聚合, 由此形成无定型氧化钛的薄膜, 其中分散了氧化硅的颗粒。然后将该薄膜在高于氧化钛结晶温度但低于基体软化温度的温度下加热, 从而将无定型氧化钛通过相转变转化成结晶氧化钛。

- (4)向无定型氧化钛母体(如钛的有机化合物,如钛的烷氧化物、螯合物或乙酸盐;或钛无机化合物,如 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)的溶液中加入无定型氧化硅的母体(如四烷氧基硅烷,如四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷和四甲氧基硅烷;其水解物,即硅烷醇;或平均分子量低于 3000 的聚硅氧烷)并将该混合物涂覆到基体表面。然后将这些母体水解并脱水聚合,由此形成由无定型氧化钛和无定型氧化硅的混合物形成的薄膜。然后将该薄膜在高于氧化钛结晶温度但低于基体软化温度的温度下加热,从而将无定型氧化钛通过相转变转化成结晶氧化钛。

掺入氧化锡的氧化钛的光催化层

- 10 另一种优选的形成具有与水的接触角等于 0 度的超级亲水性的耐磨光催化涂层的方法,是在基体表面上形成由氧化钛和氧化锡的混合物组成的光催化涂层。氧化硅与氧化钛和氧化硅的总量之比为 1 - 95 % (摩尔),优选的为 1 - 50 % (摩尔)。可以通过下列一种方法形成由混入氧化硅的氧化钛组成的光催化涂层。

- 15 (1)将含有锐钛矿型或金红石型氧化钛颗粒和氧化锡颗粒的悬浮液涂覆到基体表面上,然后在低于基体软化点的温度下烧结。

- (2)将二氧化锡的颗粒分散在无定型氧化钛母体(如钛的有机化合物,如钛的烷氧化物、螯合物或乙酸盐;或钛无机化合物,如 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)的溶液中,将由此获得的悬浮液涂覆到基体表面上,然后将钛的化合物在
20 室温至 200 °C 的温度下水解并脱水聚合,由此形成无定型氧化钛的薄膜,其中分散了氧化锡的颗粒。然后将该薄膜在高于氧化钛结晶温度但低于基体软化温度的温度下加热,从而将无定型氧化钛通过相转变转化成结晶氧化钛。

含有光催化剂的硅氧烷涂料

- 25 另一种优选的形成具有与水的接触角等于 0 度的超级亲水性的耐磨光催化涂层的方法是采用一种涂层组合物,在该组合物中,光催化剂颗粒分散在未固化或部分固化的硅氧烷(有机硅氧烷)或其母体的成膜成分中。

- 将该涂层组合物涂覆到基体表面上并且使成膜成分固化。在光催化剂光激发以后,与硅氧烷分子中硅原子相连的有机基团在光催化剂的光催化作用下被羟基基团取代,如下文参照实施例 13 和 14 所说,由此而使光催化涂层的表面超级亲水化。

这种方法具有几个优点。由于含有光催化剂的硅氧烷涂料可以在室温下

或在较低温度下固化,这种方法可以用于由非耐热材料,如塑料制得的基体。含有光催化剂的涂层组合物可以通过刷涂、喷涂、辊涂或其它涂覆方法涂覆到表面需要进行超级亲水化处理的任何一种现有基体上。通过光催化剂的超级亲水化作用甚至可以采用太阳光作为光源来实现。

- 5 此外,当在可塑性变形的基体如钢板上形成涂覆薄膜时,可以在涂层薄膜固化以后以及在光激发之前按照需要进行塑化操作。在光激发之前,有机基团与硅氧烷分子的硅原子连接从而使该涂层薄膜具有合适的柔韧性。因此,多板可以很容易变形,但不会损坏该涂层薄膜。在塑性变形以后,可以对光催化剂进行光激发,此后,与硅氧烷分子上硅原子连接的有机基团在光催化剂的光催化作用下被羟基取代,从而使该涂层薄膜的表面超级亲水化。

含有光催化剂的硅氧烷涂料由于它是由硅氧烷键组成的,因而具有足够高的耐光催化剂光催化作用的性能。

- 15 由含有光催化剂的硅氧烷涂料组成的光催化涂层的另一个优点在于一旦该表面被超级亲水化,即使将该涂层保持在黑暗中,其超级亲水性也可以保持较长的时间,并且即使通过室内照明灯,如荧光灯的光线也可以恢复超级亲水性。

- 适用于本发明的成膜成分的例子包括甲基三氯硅烷、甲基三溴硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三叔丁氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三溴硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙基三叔丁氧基硅烷、正丙基三氯硅烷、正丙基三溴硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丙基三异丙氧基硅烷、正丙基三叔丁氧基硅烷、正己基三氯硅烷、正己基三溴硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、正己基三异丙氧基硅烷、正己基三叔丁氧基硅烷、正癸基三氯硅烷、正癸基三溴硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷、正癸基三异丙氧基硅烷、正癸基三叔丁氧基硅烷、正十八基三氯硅烷、正十八基三溴硅烷、正十八基三甲氧基硅烷、正十八基三乙氧基硅烷、正十八基三异丙氧基硅烷、正十八基三叔丁氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三溴硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三异丙氧基硅烷、苯基三叔丁氧基硅烷、四氯硅烷、四溴硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、二甲氧基二乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二溴硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基

- 二乙氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二溴硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基甲基二氯硅烷、苯基甲基二溴硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、三氯氢硅烷、三溴氢硅烷、三甲氧基氢硅烷、三乙氧基氢硅烷、三异丙氧基氢硅烷、三叔丁氧基氢硅烷、
- 5 乙烯基三氯硅烷、乙烯基三溴硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、三氯丙基三氯硅烷、三氯丙基三溴硅烷、三氯丙基三甲氧基硅烷、三氯丙基三乙氧基硅烷、三氯丙基三异丙氧基硅烷、三氯丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三异丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基异丙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三叔丁
- 10 氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三叔丁氧基硅烷、 β -(3,4-乙氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-乙氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷，其部分水解物及其混合物。
- 15
- 20

为了确保硅氧烷涂层具有令人满意的硬度和光滑性，该涂层优选地含有 10 % (摩尔) 以上三维交联硅氧烷。此外，为了产生具有合适柔韧性从而确保令人满意的硬度和光滑性的涂层薄膜，该涂层优选地含有低于 60 % (摩尔) 的二维交联硅氧烷。另外，为了提高与硅氧烷分子中硅原子相连的有机基团在光激发下被羟基基团取代的速度，可以使用其中与硅氧烷分子中硅原子相连的有机基团为正丙基或苯基的硅氧烷。可以采用由硅氮烷组成的有机聚硅氮烷来代替具有硅氧烷键的硅氧烷。

30 加入抗菌增强剂

该光催化涂层中可以掺入金属如银、铜和锌。

通过向含有光催化剂颗粒的悬浮液中加入这种金属的可溶盐，可以用

银、铜和锌掺杂光催化剂，可以将所获得的溶液用来形成光催化涂层。另外，在形成光催化涂层以后，也可以在其上涂覆这种金属的可溶盐并用光线进行照射以通过光还原而沉积金属。

- 用银、铜或锌掺杂的光催化涂层能够杀死粘连到该表面上的细菌。此外，这种光催化涂层可以抑制细菌如霉菌、藻类和青苔的生长。结果，建筑物、机器、装置、家用品、制品等等可以长时间保持干净。

加入光活性增强剂

- 该光催化涂层还可以掺入铂族金属如 Pt、Pd、Rh、Ru、Os 和 Ir。这些金属同样可以通过光还原沉积或通过可溶盐的加入而掺入到光催化剂中。

掺入铂族金属的光催化剂增强了光催化氧化还原活性，从而加快了粘连到该表面上的污染物的分解。

光激发和紫外光照射

- 用于透明部件如玻璃、透镜和面镜的抗雾目的，优选地该光催化涂层由具有高带隙能量并且仅仅由紫外光光激发的类似氧化钛的光催化剂形成。在这种情况下，光催化涂层不会吸收可见光，因此玻璃、透镜或面镜不会由于补偿色成分而着色。锐钛矿型氧化钛可以由波长小于 387 纳米的 UV 光光激发，而金红石型氧化钛可以由波长小于 413 纳米的 UV 光激发，氧化锡由波长小于 344 纳米的 UV 光激发，氧化锌由波长小于 387 纳米的 UV 光激发。

- 作为 UV 光源，可以采用荧光灯、白炽灯、金属卤化物灯、汞灯或其它室内照明灯。当抗雾玻璃、透镜或面镜向 UV 光暴露时，其表面将由于光催化剂的光激发而被超级亲水化。在类似车辆后视镜的将光催化涂层向太阳光暴露的情况下，该光催化剂通过包含在太阳光中的 UV 光而自发地光激发。

- 也可以进行光激发，直到该表面与水的接触角变成小于约 10 度，优选地小于约 5 度，特别是等于约 0 度。一般说来，通过在 0.001mW/cm^2 UV 强度下进行光激发，该光催化涂层将会在几天以内超级亲水化，致使与水的接触角变成约 0 度。由于包含在撞击地球表面的太阳光中的 UV 光的强度大约为 $0.1\text{--}1\text{mW/cm}^2$ ，当向太阳光暴露时，该表面可以在短时间内超级亲水化。

当该基体的表面通过雨水而自清洗或防止污染物粘连时，光催化涂层可

以由能够通过 UV 光或可见光光激发的光催化剂形成。被光催化涂层覆盖的制品可以放置在室外并且受到太阳光的照射以及淋雨。

当该光催化涂层由含有氧化钛的硅氧烷制成时,优选地在这样一种强度下光激发该光催化剂,从而确保有足够的与硅氧烷分子中硅原子连接的表面有机基团被羟基基团取代。最方便的方法是采用太阳光。

一旦该表面被高度亲水化,即使在晚上,该亲水性也可以得以保持。再次向太阳光暴露时,就可以恢复并保持该亲水性。

优选地该光催化涂层在将用本发明的光催化涂层涂覆的基体提供给用户使用之前被超级亲水化。

10 实施例

下列实施例从各个方面来说明本发明的工业实用性。

实施例 1

抗雾面镜 - 带有中间氧化硅层的抗雾光催化涂层

将 6 份重量四乙氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Wako JunYaku Osaka)、6 份重量纯水和 2 份重量 36 % 盐酸作为水解抑制剂加入到 86 份重量作为溶剂的乙醇中,搅拌该混合物以获得氧化硅涂覆溶液。由于在混合时溶液放出了热量,因此要将该溶液冷却约 1 小时。然后通过流动涂覆法将该溶液涂覆到大小为 10 厘米的正方形钠钙硅玻璃板表面上并且在 80 °C 的温度下干燥。在干燥进行时,四乙氧基硅烷水解形成硅烷醇 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 然后进行脱水聚合,从而在该玻璃板表面上形成无定型氧化硅薄膜。

然后通过将 0.1 份重量作为水解抑制剂的 36 % 的盐酸加入到 1 份重量的四乙氧钛 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Merck) 和 9 份重量乙醇的混合物中,将该溶液通过流动涂覆法在干燥空气中涂覆到上述玻璃板表面上。涂覆量根据氧化钛计算为 45 微克/平方厘米。由于四乙氧钛的水解速度是如此的高,以致于在涂覆过程中四乙氧钛就发生了部分水解,从而开始形成氢氧化钛 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 。

然后将该玻璃板在约 150 °C 的温度下保持 1 - 10 分钟,从而使四乙氧钛的水解完全,并且使形成的氢氧化钛脱水聚合,由此形成无定型氧化钛。以这种方式,可以获得在无定型氧化硅涂层之外具有无定型氧化钛涂层的玻璃板。

将这种样品在 500 °C 的温度下烧结或煅烧,从而将无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛。可以认为由于在无定型氧化钛涂层下方存在无定型氧化硅涂层,存在于玻璃板中的碱性骨架改性离子,如钠离子在烧结过程中被

阻止从玻璃基体扩散到氧化钛涂层中。

然后通过在该玻璃板背面真空蒸发沉积而形成铝的反射层，从而制备面镜，由此获得 # 1 样品。

在将 # 1 样品在黑暗中保持几天以后，采用 20W 兰 - 光 - 黑(BLB)荧光灯(Sankyo Electric, FL20BLB)、以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV 光强度(具有能量超过锐钛矿型氧化钛的带隙能量的 UV 光的强度，即波长小于 387 纳米的 UV 光的强度)用 UV 光在样品表面上照射约 1 小时，由此获得 # 2 样品。

为了进行对比，在既没有氧化硅也没有氧化钛涂层的玻璃板背面通过真空蒸发沉积形成铝反射层，将该产品在黑暗中放置几天，由此获得 # 3 样品。

通过接触角测定仪(Kyowa Kaimen Kagaku K.K.of Asaka, Saitama,型号 CA - X150)测定 # 2 和 # 3 样品与水的接触角。这种接触角测定仪在小角度一侧的分辨率为 1 度。在将水滴从微型注射器滴入到各个样品表面上 30 秒钟之后测定接触角。在 # 2 样品上接触角测定仪的读数(表示该表面与水的接触角)为 0 度，从而表明该表面具有超级亲水性。与其相反 # 3 样品与水的接触角为 30 - 40 度。

然后测定 # 2 和 # 3 样品的抗雾能力以及观察粘附的水滴如何在该表面上扩散。通过将 300 毫升温度为约 80°C 的热水装入 500 毫升烧杯中然后在烧杯上放置每种样品达 10 秒钟，面镜的正面朝下，并且立刻观察是否在样品的表面上存在雾以及观察测试仪的表面如何反射，来对抗能力进行评价。

对于 # 3 样品，面镜的表面由于蒸汽而成雾，因此观察者面部的图像不能很好地反射。但是，对于 # 2 样品，根本看不到雾并且测试仪的面可以清楚地反射。

通过将来自细管的几滴水滴到以 45° 角斜放在的镜面上，将该镜旋转到垂直位置，而后观察水滴如何粘附以及观察者的正面如何反射，可以对粘附水滴扩散的情况进行评价。

对于 # 3 样品，阻碍眼睛的分散的水滴粘附到镜子表面上。结果反射图象由于粘附的水滴而造成的光折射而模糊，结果很难清楚地观察反射图象。与其相反对于 # 2 样品，粘附到镜表面上的水滴在表面上扩散，形成均匀的水膜，而不会形成单个的水滴。因此，虽然由于水膜的存在而使反射图象有些模糊，但是可以十分清楚地识别测试仪正面的反射图。

实施例 2

抗雾面镜 - 由混入氧化硅的氧化钛组成的光催化涂层

在面镜(由 Nihon 平板玻璃公司制造, MFL3)表面上与实施例 1 相同的方式形成无定型氧化硅薄膜。

- 5 然后通过混合 0.69 克四乙氧基硅烷(Wako JunYaku)、1.07 克锐钛矿氧化钛溶胶(Nissan Chemical Ind.,TA-15,平均粒径为 0.01 微米)、29.88 克乙醇和 0.36 克纯水而制备涂覆溶液。然后通过喷涂法将该涂覆溶液涂覆到面镜表面上。将该面镜在约 150 °C 的温度下保持约 20 分钟,从而使四乙氧基硅烷水解并脱水聚合,由此在面镜表面上形成一种涂层,在该涂层中,在锐钛矿型氧化钛的颗粒周围连接着无定型氧化硅。氧化钛与氧化硅的重量比
- 10 为 1。

在将该面镜在黑暗中保持几天以后,用 BLB 荧光灯以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV 强度进行 UV 光照射,从而获得 # 1 样品。采用与实施例 1 所用的相同的接触角测定仪测定面镜表面与水的接触角,接触角测定仪的读数为 0 度。

- 15 然后以与实施例 1 相同的方式,对 # 1 样品以及没有光催化涂层的“MFL3”面镜测定抗雾能力以及粘连的水滴的扩散方式。在抗雾性能试验中,对于 # 1 样品来说,根本看不到有雾并且测试仪的正面清楚地反射出来,“MFL3”面镜则相反,在其面镜表面上可以看到有雾,所以测试仪的正面的图象不能清楚地反射出来。在检查粘连的水滴扩散的方式时,
- 20 对于“MFL3”面镜来说,在表面上扩散的水滴造成光折射,从而破坏了反射图像,因而很难清楚地观察到反射图。# 1 样品与其相反,粘连到面镜表面上的水滴在该表面上扩散,形成均匀水膜,尽管由于水膜的存在会使反射图像发生轻度变形,可以充分清楚地看到测试仪正面的反射图像。

实施例 3

25 抗雾眼镜透镜

首先,以与实施例 1 相同的方式在可以从市场上买到的眼镜透镜两个表面上形成无定形氧化硅的薄膜。

- 然后,将类似实施例 2 的涂覆溶液喷涂在透镜的两个表面上并将透镜保持在约 150 °C 温度下达 20 分钟,从而使四乙氧基硅烷水解并脱水聚合,由此在透镜两个表面上形成涂层,在该涂层中,在锐钛矿型氧化钛的颗粒周围连接着无定型氧化硅。
- 30

在将该透镜在黑暗中保持几天以后,用 BLB 荧光灯以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV

强度进行约 1 小时 UV 光照射。采用与实施例 1 所用的相同的接触角测定仪测定透镜表面与水的接触角，接触角测定仪的读数为 0 度。将这种透镜安装在眼镜的右侧的框架中，而在左侧框架中装上普通透镜，以进行比较。

5 几小时以后，测试者带上眼镜并沐浴约 5 分钟。左侧的普通透镜由于水蒸汽而有雾，因而失去了视觉，但在右侧涂覆经过 UV 照射的光催化涂层的透镜上则完全看不到有雾形成。

当将测试者有意识地推向淋浴器时，在左侧普通透镜上就会粘连阻碍性的水滴，从而打断了视线。但是，粘连到右侧透镜上的水滴会很快扩散成水膜，从而可以有足够的视觉。

10

实施例 4

抗雾玻璃 - 7 纳米厚氧化钛涂层

在尺寸为 10 厘米的钠钙硅玻璃板方块的表面上涂覆含有钛的整合物的溶液，钛整合物水解并脱水聚合，由此在玻璃表面上形成无定型氧化钛。然后将该板在 500 °C 下烧结形成锐钛矿型氧化钛晶体的表面层。该表面层的厚度为 7 纳米。

15

将由此得到的样品的表面用 BLB 荧光灯以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV 强度进行约 1 小时 UV 光照射，采用接触角测定仪(由 ERMA 制造，型号 G - I - 1000，在小角度一侧的分辨率为 3 度)测定样品表面与水的接触角，接触角测定仪的读数低于 3 度。

20

然后在用 20W 白炽灯(东芝，FL20SW)以 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ UV 强度进行 UV 光照射的同时，测定接触角随时间的变化。将结果描绘在图 3 的图中。由该图可以看出样品的表面保持高度亲水，即使只用由白炽灯发出的弱 UV 光。

该实施例说明光催化氧化钛涂层的表面即使其厚度极小达到 7 纳米也可以保持高度亲水。这一点对于保持基体，如窗玻璃的透明性是非常重要的。

25

实施例 5

抗雾玻璃 - 20 纳米厚氧化钛涂层

以与实施例 4 相同的方法在钠钙硅玻璃板表面上形成锐钛矿型氧化钛晶体表面层。该表面层的厚度为 20 纳米。

30

与实施例 4 相似，将由此得到的样品的表面首先用 BLB 荧光灯以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV 强度进行约 1 小时 UV 光照射，然后在用白炽灯以

0.01mW/cm²UV 强度进行 UV 光照射的同时,测定接触角随时间的变化。将结果描绘在图 4 的图中。由该图可以看出样品的表面保持高度亲水,即使只用由白炽灯发出的弱 UV 光。

实施例 6

5 抗雾玻璃 - 烧结温度对无定型氧化钛的影响

以与实施例 4 相同的方式首先在尺寸为 10 厘米的钠钙硅玻璃板方块表面上形成无定型氧化硅薄膜,然后再在其上涂覆无定型氧化钛薄膜,从而获得多个样品。

10 将这些玻璃分别在 450℃、475℃、500℃和 525℃温度下烧结。在用粉末 X - 射线衍射法进行检查时,在于 475℃、500℃和 525℃下烧结的样品中可以发现有锐钛矿结晶氧化钛存在,因此在这些样品中可以证实无定型氧化钛转变成了锐钛矿型结晶氧化钛。但是,在于 450℃下烧结的样品中,没有检测到锐钛矿型氧化钛。

15 将由此得到的样品的表面首先用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm² 的 UV 强度进行约 3 小时 UV 光照射,然后在用白炽灯以 0.02mW/cm²UV 强度进行 UV 光照射的同时,用接触角测定仪(CA - X150)测定接触角随时间的变化。其结果示于表 1 中。

表 1

烧结温度(℃)	接 触 角 (度)			
	在 BLB 刚照射后	3 天后	9 天后	14 天后
450	10	13	15	23
475	0	0	0	0
500	0	0	0	0
525	0	0	0	0

20 由表 1 可以看出,在与 475℃、500℃和 525℃温度下烧结的并且证实有锐钛矿晶体形成的样品中,主要一直用白炽灯进行 UV 光照射,其接触角就会保持在 0 度,并且玻璃板表面保持超级亲水。与其相反,在 450℃下烧结的样品上的无定型氧化钛涂层没有光催化活性,因此其接触角随着时间而增加。

25 当向在 475℃、500℃和 525℃下烧结的样品上吹气时,在样品表面上不会形成雾。

实施例 7

抗雾玻璃 - 碱性骨架改性剂离子扩散的影响

制备与实施例 1 相似的氧化钛涂覆溶液并通过流动涂覆法在尺寸为 10 厘米钠钙硅玻璃板方块表面上涂覆。与实施例 1 相似，涂覆量以氧化钛计
5 为 45 微克/平方厘米。

类似地，将该玻璃板在约 150 °C 下保持 1 - 10 分钟，从而在玻璃板表面上形成无定型氧化钛，将该样品在 500 °C 下烧结，从而将无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛。

在将样品在黑暗中保持几天以后，对样品表面用 BLB 荧光灯以
10 0.5mW/cm² 的 UV 强度进行约 1 小时 UV 光照射，然后用接触角测定仪(CA - X150)测定接触角，其接触角为 3 度。

可以认为在该样品中接触角没有降低到 0 度的原因在于与实施例 1 不同，该实施例的样品在玻璃基体与氧化钛层之间没有氧化硅中间层，碱性骨架改性剂离子，例如钠离子在与 500 °C 下的烧结期间会从玻璃基体中扩
15 散到氧化钛涂层中，从而阻碍了氧化钛的光催化活性。

因此可以认为，为了达到使与水的接触角为 0 度的超级亲水性，优选地应像实施例 1 那样形成氧化硅中间层。

实施例 8

抗雾玻璃 - 通过溅射法形成无定型氧化钛

20 在尺寸为 10 厘米钠钙硅玻璃板方块表面上溅射沉积金属钛膜，然后将其在 500 °C 温度下烧结。在用粉末 X 射线衍射法检测时，发现在玻璃板表面上形成锐钛矿型氧化钛。很显然，金属钛通过烧结而氧化成锐钛矿。

在烧结之后，用 BLB 白炽灯以 0.5mW/cm² UV 强度对样品表面进行 UV 光照射，并用接触角测定仪(CA - X150)测定与水的接触角，以监测接触
25 角随时间的变化，其结果示于图 5 中。由图中可以明显看出，与水的接触角保持在 3 度以下。该实验表明，即使通过溅射法形成光催化涂层，玻璃板的表面在 UV 照射时也可以保持高度亲水。

实施例 9

抗雾玻璃 - 800 勒克斯 UV 强度

30 以与实施例相同的方式，在尺寸 10 厘米的钠钙硅玻璃板方块表面上形成无定型氧化硅薄膜。

然后在玻璃板表面上喷射涂覆实施例 2 的涂覆溶液，将该玻璃板在

150℃温度下保持约20分钟,从而在玻璃板表面上形成一种涂层,在该涂层中锐钛矿型氧化钛的颗粒与无定型氧化硅粘结剂相连。氧化钛与氧化硅的重量比为1。

5 在黑暗中保持几天以后,用BLB白炽灯以 0.5mW/cm^2 UV强度对样品表面进行UV光照射。在UV光照射以后,用接触角测定仪(CA-X150)测定玻璃板表面与水的接触角,结果发现其接触角为0度。

然后,用BLB白炽灯以 0.004mW/cm^2 (800勒克斯)UV强度对样品表面进行UV光照射。在样品处于UV照射的同时,该表面的接触角保持在2度以下。4天以后,向样品吹气时,不会形成雾。

10 以这种方式,可以证实利用在室内照明(例如通过白炽灯而实现)情况下可以获得的弱UV光,可以使玻璃板表面保持高度亲水并且防止玻璃板表面形成雾。

实施例 10

抗雾玻璃-氧化硅-氧化钛混合比的影响

15 以不同的比例混合四乙氧基硅烷(Wako JunYaku)、锐钛矿型氧化钛溶胶(Nissan Chemical Ind.,TA-15)、乙醇和纯水,以制备四种具有不同的四乙氧基硅烷-氧化钛溶胶混合比的涂覆溶液。四乙氧基硅烷与氧化钛溶胶的比例选择成再将四乙氧基硅烷转变成无定型氧化钛之后,氧化硅相对于氧化硅与氧化钛之和的比例分别为10%摩尔、30%摩尔、70%摩尔。

20 然后在尺寸为10厘米的钠钙硅玻璃板表面上喷射涂覆溶液。将该玻璃板在150℃温度下保持约20分钟,从而使四乙氧基硅烷水解并脱水聚合,由此在玻璃板表面上形成一种涂层,在该涂层中锐钛矿型氧化钛的颗粒与无定型氧化硅粘结剂相连。

25 在黑暗中保持一周以后,用BLB白炽灯以 0.3mW/cm^2 UV强度对样品表面进行约1小时UV光照射。在UV光照射以后,用接触角测定仪(CA-X150)测定玻璃板表面与水的接触角,结果发现全部样品的接触角为0度。

然后,用BLB白炽灯以 0.004mW/cm^2 UV强度对分别含有30%摩尔和50%摩尔氧化硅的样品表面进行3天的UV光照射。在样品处于UV照射的同时,该表面的接触角保持在3度以下。

30

实施例 11

抗雾玻璃-金红石型光催化涂层

通过将0.1份重量36%盐酸作为水解抑制剂加入到由1份重量四乙氧基

钛 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Merck) 和 9 份重量乙醇组成的混合物中而制备氧化钛涂覆溶液。然后通过干燥空气中进行流动涂覆而将该溶液涂覆到尺寸为 10 厘米的多块石英玻璃板方块表面上。涂覆的量以氧化钛计为 45 微克/平方厘米。

将该玻璃板在 150 °C 温度下保持约 1 - 10 分钟，从而使四乙氧基钛水解并脱水聚合，由此在每一块玻璃板的表面上形成无定型氧化钛涂层。

将这些样品分别在 650 °C 和 800 °C 温度下烧结，从而使无定型氧化钛结晶。在用粉末 X 射线衍射法检测时可以发现在 650 °C 下烧结的样品的晶体为锐钛矿型，而在 800 °C 下烧结的样品的晶体为金红石型。

在将由此获得的样品在黑暗中保持 1 周以后，用 BLB 白炽灯以 0.3 mW/cm² UV 强度对样品表面进行 UV 光照射。在 UV 照射以后测定接触角。所有样品表面与水的接触角为 0 度。

由上述内容可以认为不仅在光催化剂为锐钛矿型氧化钛而且在光催化剂为金红石型氧化钛时，表面均可以保持高度亲水。

为此，光催化超级亲水现象似乎与光催化氧化还原反应不一样。

15

实施例 12

抗雾玻璃 - 透光试验

与实施例 1 相似，首先在尺寸为 10 厘米的钠钙硅玻璃板方块表面上形成无定型氧化硅薄膜，然后在其上形成无定型氧化钛薄膜。将该玻璃板在 500 °C 下烧结，从而将无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛。将由此获得的样品在黑暗中保持几天，将样品放在带有 BLB 荧光灯的干燥器(温度为 24 °C、湿度为 45 - 50 %)中，以 0.5 mW/cm² UV 强度对样品表面进行 1 天 UV 光照射，从而获得 # 1 样品。# 1 样品与水的接触角为 0 度。

然后将 # 1 样品从干燥器中取出，并立刻放在温度保持在 60 °C 下的暖浴上，15 秒以后测定其透光性。用测得的透光性除以原始透光性，从而计算出由于蒸汽冷凝而形成的雾所造成的透光性的变化。

与实施例 7 相似，将玻璃板表面用锐钛矿型氧化钛涂覆，由此获得 # 2 样品。将 # 2 样品放在该干燥器中并以 0.5 mW/cm² UV 强度进行 UV 光照射直到与水的接触角等于 3 度。

将 # 2 样品放在黑暗中。在不同的时间下将 # 2 样品从黑暗中取出，并且每次测定与水的接触角。此外，将 # 2 样品首先每次放在干燥器(温度为 24 °C、湿度为 45 - 50 %)中，直到取温度平衡然后以与 # 1 样品相同的方式，将 # 2 样品立刻放在温度保持在 60 °C 下的暖浴上，15 秒以后测定其

透光性，从而获得由于蒸汽冷凝而形成的雾所造成的透光性的变化。

为了进行对比，分别针对从市场上买到的平板玻璃、丙烯酸树脂板、聚氯乙烯(PCV)板和聚碳酸酯(PC)板测定与水的接触角。此外，将这些材料每一块均放入相同条件的干燥器中以使温度平衡，然后立刻放在温度保持在 5 60 ℃下的暖浴上，15 秒钟以后，测定其透光性，由此计算出由于蒸汽冷凝而形成的雾所造成的透光性变化。

其结果示于表 2 中。

表 2

样品	与水的接触角(度)	透光性的变化(%)
# 1	0	100
# 2(3 小时后)	5.0	100
# 2(6 小时后)	7.7	100
# 2(8 小时后)	8.2	100
# 2(24 小时后)	17.8	89.8
# 2(48 小时后)	21.0	88.5
# 2(72 小时后)	27.9	87.0
平板玻璃	40.6	45.5
丙烯酸树脂板	64.5	60.6
PVC 板	75.3	44.7
PC 板	86.0	49.0

10 由上表可以看出，如果与水的接触角不超过 10 度，也可以获得极高的抗雾能力。

实施例 13

含有光催化剂的硅氧烷涂层

该实施例与下列发现有关，即某些高分子量化合物并且含有光催化剂的 15 涂层在受到 UV 光照射时可以变成高度亲水化。

可以采用尺寸为 10 厘米的方块铝板作为基体。首先将每一块基体涂覆硅氧烷层以使表面光滑。为此，可以将涂层组合物“Glaska”(由日本合成橡胶公司销售)的第一种成分“A”(氧化硅溶胶)和第二种成分“B”(三甲氧基甲基硅烷)彼此混合，使得氧化硅与三甲氧基甲基硅烷的重量比为 20 3。将所得到的涂覆混合物涂覆到铝基体上并在 150 ℃下固化，结果获得

多块铝基体(# 1样品), 每一块均涂覆厚度为3微米的硅氧烷基础涂层。

然后用含有光催化剂的高分子涂层组合物涂覆。为了防止该涂层组合物中的成膜成分由于光催化剂的光氧化作用而发生降解, 可以选择硅氧烷作为成膜成分。

- 5 更进一步地说, 将锐钛矿型氧化钛溶胶(Nissan Chemical Ind,TA-15)和上述“Glaska”的第一种成分“A”(氧化硅溶胶)混合。在用乙醇稀释以后, 向其中加入上述“Glaska”的第二种成分“B”, 从而制备含有氧化钛的涂层组合物。该涂层组合物由3份重量氧化硅, 1份重量三甲氧基甲基硅烷和4份重量氧化钛组成。

- 10 将涂层组合物涂覆到# 1样品表面上并在150℃温度下固化, 从而获得具有上涂层的# 2样品, 在该上涂层中, 锐钛矿型氧化钛颗粒分散在整个硅氧烷涂覆膜中。

- 然后, 用BLB白炽灯以 0.5mW/cm^2 UV强度对# 2样品表面进行5天UV光照射, 由此获得# 3样品。当采用接触角测定仪(由ERMA制造)测定该样品表面与水的接触角时, 出乎人们意外的是接触角测定仪的读数低于3度。

在进行UV照射之前测得的# 2样品的接触角为70度。# 1样品的接触角为90度。然后将# 1样品在与# 2样品相同的条件下进行5天UV光照射并测定其接触角, 接触角测定结果为85度。

- 20 由上面内容可以发现, 尽管硅氧烷本身基本上是疏水的, 但是当它含有光催化剂并且通过紫外光照射而使该光催化剂光激发时可以变成高度亲水的。

实施例 14

拉曼光谱分析

- 25 采用汞灯, 以 22.8mW/cm^2 UV强度对实施例13的# 2样品进行2小时UV光照射从而获得# 4样品。对进行UV照射之前的# 2样品和进行UV照射之后的# 4样品进行拉曼光谱分析。为了进行对比, 在相同的条件下对# 1样品进行UV光照射并且在进行UV照射之前和之后对样品进行接
- 30 曼光谱分析。拉曼光谱示于图6中。在图6中, UV照射之前和之后的# 1样品的拉曼光谱由于它们是相同的故用一根曲线# 1表示。

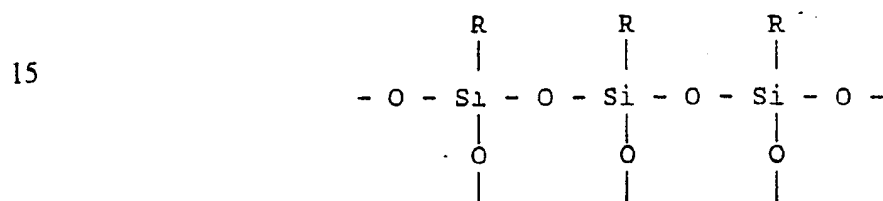
参见图6, 在# 2样品的拉曼光谱中, 在对应于 sp^3 杂化轨道C-H键对称延伸的波数 2910cm^{-1} 处可以看到有一个主峰,而在表示 sp^3 杂化轨道C

- H键反相对称延伸的波数 2970cm^{-1} 处可以看到有一个突出的峰。由此可以推断在 # 2 样品中存在 C - H 键。

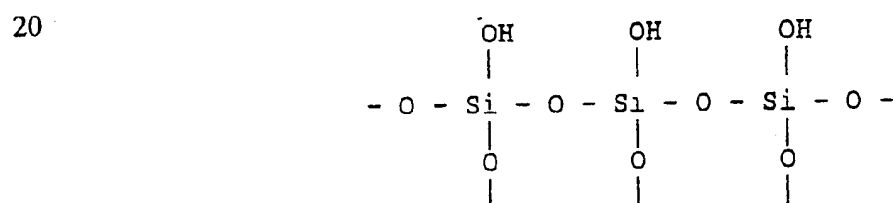
在 # 4 样品的拉曼光谱中，在波数 2910cm^{-1} 和 2970cm^{-1} 波数处没有看见峰值。可以看到在波数 3200cm^{-1} 处突出的并且对应于 O - H 键对称延伸的广谱吸收。因此可以推断在 # 4 样品中没有 C - H 键，而存在 O - H 键。

与其相反，在 # 1 样品的拉曼光谱中，在 UV 照射前后的所有时间内均可以看到在对应于 sp^3 杂化轨道 C - H 键对称延伸的波数 2910cm^{-1} 处有一个主峰而在表示 sp^3 杂化轨道 C - H 键反相对称延伸的波数 2970cm^{-1} 处有一个突出的峰。因此，可以证实存在 # 1 样品中存在 C - H 键。

由上面所说，可以认为当含有光催化剂的硅氧烷受到紫外光照射时，与用下面的通式(1)表示的硅氧烷分子上硅原子相连的有机基团在光催化剂的作用下被羟基取代，从而在表面上形成硅氧烷衍生物，如通式(2)表示。



式中 R 代表烷基或芳基。



实施例 15

抗雾塑料板 - 含有光催化剂的硅氧烷抗雾涂层

首先，用硅氧烷层涂覆塑料基体的表面以防止该基体由于光催化剂而发生降解。

为此，以与实施例 13 相同的方式通过将上述日本合成橡胶公司的“Glaska”的第一和第二成分“A”和“B”混合而制备涂覆溶液，氧化硅与三甲氧基甲基硅烷的重量比为 3。将该涂覆溶液涂覆到尺寸为 10 厘米的丙烯酸树脂板方块表面上并在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化，由此获得多块丙烯酸

树脂板(# 1 样品), 每一块板经涂覆厚度为 5 微米的硅氧烷基础涂层。

- 然后将锐钛矿型氧化钛溶胶(Nissan Chemical Ind,TA-15)和上述“Glaska”的第一种成分“A”混合并在用乙醇稀释以后, 将其中加入“Glaska”的第二种成分“B”, 由此制得四种具有不同成分的涂覆溶液。
- 5 这些涂覆溶液的组成为氧化钛相对于氧化钛与氧化硅与三甲氧基甲基硅烷之和的重量比分别为 5 %、10 %、50 % 和 80 %。

然后, 将这些涂覆溶液分别涂覆到已经用硅氧烷涂覆过的丙烯酸树脂板表面上并且在 100 °C 下固化, 从而获得 # 2 至 # 5 样品, 每块样品均带有外涂层, 其中锐钛矿型氧化钛颗粒分散在整个硅氧烷涂层膜中。

- 10 用 BLB 白炽灯以 0.5 mW/cm^2 UV 强度对 # 1 至 # 5 样品进行最长 200 小时 UV 光照射并且在不同的时间下, 用接触角测定仪(由 ERMA 制造)测定这些样品的表面与水的接触角以观察接触角随时间的变化。其结果示于图 7 中。

- 15 由图 7 可以看出, 在没有含有氧化钛的涂层的 # 1 样品中, UV 照射没有使与水的接触角发生明显变化。

与其相反, 在带有含有氧化钛外涂层的 # 2 至 # 5 样品中, 可以看出在 U 照射时, 其表面被亲水化, 其与水的接触角变成 10 度以下。

- 尤其是, 可以看出在氧化钛含量高于 10 % 重量的 # 3 至 # 5 样品中, 其与水的接触角低于 2 度。另外, 在氧化钛含量分别为 50 % 的 80 % # 4
- 20 和 # 5 样品中, 在短时间进行 UV 照射时其与水的接触角低于 3 度。

当对 # 4 样品吹气时, 没有形成雾。在将 # 4 样品在黑暗中放置 2 周以后, 用接触角测定仪(CA - X150)测定与水的接触角并且发现低于 3 度。

实施例 16

笔划伤试验

- 25 进行笔划伤试验以确定含有氧化钛的外涂层的耐磨性。

以与实施例 15 相同的方式, 首先在多块尺寸为 10 厘米的丙烯酸树脂板方块上涂覆厚度为 5 微米的硅氧烷基础涂层, 然后用含有不同氧化钛含量的外涂层进行涂覆。外涂层中氧化钛的含量分别为 50 % 重量、60 % 重量和 90 % 重量。

- 30 根据日本工业标准(JIS)的 H8602 法, 用各种铅笔芯划样品的表面以发现能够将外涂层撕开的最硬的铅笔芯。对仅涂覆基础涂层的样品也进行类似的试验。试验结果示于图 8 中。

氧化钛含量为 90 % 重量的外涂层可以被硬度为 5B 的铅笔芯撕开, 而氧化钛含量为 60 % 重量的外涂层能够经受硬度 H 的铅笔芯并且表现出适宜的耐磨性。很显然, 外涂层的耐磨性随氧化钛含量的降低而增加。

实施例 17

5

涂层厚度的影响

以与实施例 13 相同的方式, 首先在尺寸为 10 厘米的铝板方块上涂覆厚度为 5 微米的基础硅氧烷涂层, 然后用不同的厚度的含有锐钛矿的外涂层涂覆, 从而获得多种样品。# 1 样品外涂层的厚度为 0.003 微米, # 2 样品外涂层的厚度为 0.1 微米, # 3 样品外涂层的厚度为 0.2 微米, # 4 样品外涂层的厚度为 0.6 微米, # 5 样品外涂层的厚度为 2.5 微米。

用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm^2 UV 强度对各个样品表面进行 UV 光照射时, 用接触角测定仪(由 ERMA 制造)测定样品表面与水的接触角随时间的变化。其结果示于图 9 中。

由图 9 可以看出, 不管涂层的厚度是多少, 在 UV 照射 50 小时以内, 各个样品表面均可以被高度亲水化, 与水的接触角定为 3 度以下。尤其是可以看出即使厚度低于 0.2 微米的含有氧化钛的外涂层, 也可以获得足够的光催化活性以使外涂层表面高度亲水化。在这方面, 人们已经知道在涂层厚度超过 0.2 微米时, 由于光的干涉会使透明层发生着色。这个实施例说明通过将外涂层的厚度限定在 0.2 微米或更小, 可以使外涂层表面高度亲水化, 同时防止由于光的干涉而发生着色。

然后测试 # 1 和 # 5 样品光分解甲基硫醇的能力。将样品分别放置在由可以透过紫外光的石英玻璃制成的体积为 11 升的干燥器中并且向其中通入含有甲基硫醇的氮气, 以使甲基硫醇的浓度为 3ppm。将 4WBLB 荧光灯以离各个样品 8 厘米的距离放置在干燥器中, 从而以 0.3mW/cm^2 的 UV 强度照射样品。30 分钟以后, 从干燥器中抽取气体样品。通过气体色谱测定甲基硫醇的浓度并且计算甲基硫醇的除去率。其结果示于图 10 中。

图 10 表示该光催化涂层光分解甲基硫醇的能力随着涂层厚度的增加而增加。与上文针对图 9 所说的光催化超级亲水现象不受涂层厚度的影响的发现相反, 光催化光分解能力明显受到厚度的影响。因此, 光催化超级亲水化过程似乎不一定与在光催化领域中已知的光催化氧化还原过程相同。

实施例 18

含有氧化钛的硅氧烷高级亲水光催化涂层

以与实施例 13 相同的方式,首先在尺寸为 10 厘米的铝板方块上涂覆厚度为 5 微米的硅氧烷基础涂层。

然后将锐钛矿型氧化钛溶胶(Nissan Chemical Ind,TA-15)和上述“Glaska”的第二种成分“B”(三甲氧基甲基硅烷)混合并用乙醇稀释该混合物,由此制得含有氧化钛的涂覆溶液。三甲氧基甲基硅烷与氧化钛的重量比为 1。

然后,将这些涂覆组合物涂覆到铝板表面上并且在 150 °C 下固化,从而形成外涂层,其中锐钛矿型氧化钛颗粒分散在整个硅氧烷涂层膜中。该涂层的厚度为 0.1 微米。

10 用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm²UV 强度对该样品进行 1 天 UV 光照射并且用接触角测定仪(CA - X150)测定这些样品的表面与水的接触角,接触角的读数为 0 度。

将样品在黑暗中保持 3 周并且每周测定与水的接触角。接触角的测定结果示于表 3 中。

15 表 3

刚照射后	1 周后	2 周后	3 周后
0 度	2 度	1 度	3 度

由表 3 可以看出,在表面被超级亲水化以后,即使在没有光激发的情况下,也可以将超级亲水性保持足够长的时间。

实施例 19

20 抗菌增加剂 - 加入银的光催化剂

以与实施例 1 相同的方式,依次在尺寸为 10 厘米的钠钙硅玻璃板方块表面上形成无定型氧化硅薄膜和无定型氧化钛薄膜,然后将玻璃板在 500 °C 下烧结,从而将无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛,由此获得 # 1 样品。

25 然后将含有 1 % 重量的乳酸银的水溶液涂覆到 # 1 样品的表面上并且利用离样品 20 厘米的 20WBLB 荧光灯的样品进行 1 分钟 UV 光照射,由此获得 # 2 样品。在紫外照射以后,乳酸银光还原形成银沉积并且在氧化钛的光催化作用下使样品表面亲水化。# 1 样品也在相同的条件下进行 UV 照射。

30 当采用接触角测定仪(由 ERMA 制造)测定 # 1 和 # 2 样品与水的接触角

时, 两个样品的接触角均低于 3 度. 在向样品吹气时, 不会形成雾. 为了进行对比, 对钠钙硅玻璃基体也进行测试并且发现其与水的接触角为 50 度并且在吹气时很容易形成雾.

- 然后, 对 # 1 和 # 2 样品以及钠钙硅玻璃板进行抗菌能力测试. 将通过
- 5 摇晃培养大肠杆菌(大肠杆菌 W3110 菌株)一夜而制得的液体培养物离心冲洗并用灭菌蒸馏水稀释 1000 倍, 从而制得含有细菌的液体. 将 0.15 毫升含有细菌的液体(相当于 1 万 - 5 万 CFU)滴在三块玻璃载片上, 然后与事先已经用 70 % 乙醇消毒过的 # 1 和 # 2 样品以及钠钙硅玻璃板紧密接触. 将这些样品和板从玻璃载片正面将这些样品和板在 3500 劳克斯强度下用
- 10 白炽灯照射 30 分钟. 而后用消毒纱布擦去每个样品上的含有细菌的液体并且在 10 毫升生理盐水中回收, 将由此回收的液体涂覆接种在营养琼脂板上, 在 37 °C 下培养 1 天. 而后计算在培养物上形成的大肠杆菌的克隆数从而计算出大肠杆菌的存活率. 其结果是在 # 1 样品和钠钙硅玻璃板上, 大肠杆菌的存活率超过 70 %, 而在 # 2 样品上的存活率低于 10 %.
- 15 该实验说明当光催化剂中掺入银时, 基体的表面不仅可以高度亲水而且具有抗菌功能.

实施例 20

抗菌增强剂 - 加入铜的光催化剂

- 以与实施例 1 相同的方式, 分别在尺寸为 10 厘米的钠钙硅玻璃板方块
- 20 表面上形成无定型氧化硅薄膜, 由此获得多块 # 1 样品.

- 然后类似于实施例 1, 在 # 1 样品表面上形成无定型氧化钛薄膜, 将其在 500 °C 下烧结, 从而将无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛, 由此获得 # 1 样品. 然后将含有 1 % 重量的乙酸铜的乙醇溶液喷射涂覆到该样品的表面上, 干燥以后并且利用离样品 20 厘米的 20WBLB 荧光灯的样品进行 1
- 25 分钟 UV 光照射, 从而使乙酸铜光还原沉积, 由此获得 # 2 样品, 其中氧化钛晶体被铜掺杂. 用眼睛观察时, # 2 样品呈现出适当的透光性.

- 将钠钙硅玻璃板和 # 2 样品和 # 1 样品(没有氧化钛涂层)在制备以后立刻测定其抗雾能力以及与水的接触角. 抗雾试验是通过在样品上吹气从而在样品表面上产生雾并用显微镜检查是否存在水份冷凝物颗粒而进行的
- 30 用接触角测定仪(由 ERMA 制造)测定接触角. 其结果示于表 4 中.

表 4

在样品制备后立刻进行

	与水的接触角 (度)	抗雾性能
# 2 样品	10	无雾
# 1 样品	9	无雾
钠钙硅玻璃	50	起雾

此外,在用 BLB 荧光灯以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ UV 强度进行 1 个月 UV 光照射以后,以相同方式测定 # 2 和 # 1 样品与钠钙硅玻璃板的抗雾能力和接触角。其结果示于表 5 中。

5 表 5

UV 照射 1 个月以后

	与水的接触角(度)	抗雾性能
# 2 样品	3	无雾
# 1 样品	49	起雾
钠钙硅玻璃	53	起雾

以与实施例 19 相同的方式对刚制备后的 # 2 和 # 1 样品以及钠钙硅玻璃板测定抗菌能力。其结果是在钠钙硅玻璃板和 # 1 样品中,大肠杆菌的存活率超过 70 %,而在 # 2 样品中,其存活率低于 10 %。

- 10 接下来,对刚制备后的 # 2 和 # 1 样品以及钠钙硅玻璃板测定去味性能。将样品分别放置在将样品分别放置在由可以透过紫外光的石英玻璃制成的体积为 11 升的干燥器中并且向其中通入含有甲基硫醇的氮气,以使甲基硫醇的浓度为 3ppm。将 4WBLB 荧光灯以离各个样品 8 厘米的距离放置在干燥器中,从而以 $0.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV 强度照射样品。30 分钟以后,从干燥器中抽取气体样品。通过气体色谱测定甲基硫醇的浓度并且计算甲基硫醇的除去率。对于 # 1 样品和钠钙硅玻璃板来说,甲基硫醇的除去率低于 10 %。与其相反, # 2 样品的除去率超过 90 %,因此,获得了较好的去味性能。

实施例 21

- 20 抗菌增强剂 - 加入铜的光催化剂

将日本合成橡胶公司的“Glaska”的第一种成分“A”(氧化硅溶胶)和第二种成分“B”(三甲氧基甲基硅烷)混合,使氧化硅与三甲氧基甲基硅烷的重量比为 3。将该混合物涂覆到尺寸为 10 厘米的丙烯酸树脂板方块

表面上, 而后在 100 °C 下固化, 从而获得涂覆 3 微米厚的硅氧烷基础涂层的丙烯酸树脂板。

而后混合锐钛矿型氧化钛溶胶(TA - 15)与含有 3 % 重量乙酸铜的水溶液, 在加入 “Glaska” 的第一种成分 “A” 以后, 用丙醇稀释该混合物。

- 5 然后加入 “Glaska” 的第二种成分 “B”, 从而制备含有氧化钛的涂覆组合物。该涂覆组合物由 3 份重量氧化硅、1 份重量三甲氧基甲基硅烷、4 份重量氧化钛和 0.08 份重量乙酸铜(以金属铜计)组成。

- 10 将该涂覆组合物涂覆到丙烯酸树脂板表面上, 并在 100 °C 下固化, 从而形成一种外涂层。在用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm²UV 强度进行 5 天 UV 光照射, 由此获得 # 1 样品。

- 以与实施例 20 相同的方式, 对 # 1 样品和丙烯酸树脂板测定抗雾能力、与水的接触角、抗菌性能和去色功能。在丙烯酸树脂板中, 与水的接触角为 70 度, 在向上吹气时会形成雾, 而在 # 1 样品中, 与水的接触角为 3 - 9 度, 而且不会形成雾。对于抗菌能力来说, 在丙烯酸树脂板中, 大肠杆菌的存活率为 70 % 以上, 而在 # 1 样品中的存活率为 10 % 以下。关于去味性能, 丙烯酸树脂板的甲基硫醇的除去率低于 10 %, 而 # 1 样品的除去率为 90 % 以上。

实施例 22

光氧化还原活性增强剂 - 加入 Pt 的光催化剂

- 20 以与实施例 1 相同的方式, 依次在尺寸为 10 厘米的钠钙硅玻璃板方块表面上形成无定型氧化硅薄膜和无定型氧化钛薄膜, 然后将玻璃板在 500 °C 下烧结, 从而将无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛。

- 25 然后将含有 0.1 % 重量铂的氯铂酸六水合物 H₂PtCl₆ · 6H₂O 水溶液 1 毫升涂覆到样品上, 然后用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm² 的强度的 UV 光辐照此样品 1 分钟, 由此通过氯铂酸六水合物的光还原形成铂沉积物, 获得其中氧化钛晶体中掺入铂的样品。

将由此获得的样品放置一天并且利用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm²UV 光强度对样品进行 1 分钟 UV 光照射。UV 照射后的接触角为 0 度, 以与实施例 20 相同方式测定并计算的甲基硫醇的除去率为 98 %。

30

实施例 23

自清洗和抗污能力

将实施例 13 的 # 2 样品利用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm²UV 光强度进行

10 小时 UV 光照射, 由此获得 # 3 样品。当用接触角测定仪(由 ERMA 制造)测定该样品表面与水的接触角时, 接触角测定仪的读数低于 3 度。

室外加速污染试验装置如图 11A 和 11B 所示, 将其安装在位于 Chigasaki 城建筑物的顶部。参见图 11A 和 11B, 该装置包括样品安装表面 22, 它
5 由框架 20 支承并用来固定样品 24。在该框架的顶部固定有向上倾斜的顶 26。该顶由波浪形塑料板制成并且可以用来使雨水以条状沿固定在样品安装表面 22 上的样品 24 的表面流下。

将 # 3 样品、实施例 13 的 # 1 样品和实施例 13 的 # 2 样品安装在该装置的样品安装表面 22 上并从 1995 年 6 月 12 日开始向潮湿条件暴露 9 天,
10 在此期间气候及下雨量示于表 6 中。

表 6

时间	天气	雨量(mm)	日照小时
六月 12 日	多云	0 0	0
六月 13 日	大雨	53 0	0
六月 14 日	多云/下雨	20 5	0
六月 15 日	多云/晴	0.0	3 9
六月 16 日	多云	0.0	0 2
六月 17 日	晴/多云	0 0	9.6
六月 18 日	晴转多云	0 0	7 0
六月 19 日	雨转多云	1 0	0 2
六月 20 日	多云/大雨	56.0	2 4

在 6 月 14 日进行观察时, 在 # 1 样品表面上发现由条状脏物或泥浆。据估计其原因在于在前一天的大雨中, 空气中的疏水污染物, 如燃烧产物, 如炭黑和城市垃圾被雨水携带并在雨水沿着该表面流下时沉积在样品表面
15 上, 与其相反, 在 # 3 样品上没有看到脏物或泥浆。可以认为这是因为该样品表面是高度亲水的, 疏水的污染物当含有污染物的雨水流下时不能与该表面粘连并且这些污染物还会被雨水冲走。

在 # 2 样品中, 可以看到斑点状脏物或泥浆。这可能是由于在将未受 UV 照射的 # 2 样品安装到试验装置上以后, 其上的光催化涂层还没有向
20 太阳光中的 UV 光充分暴露, 结果使得该表面不均匀地亲水化。

当在 6 月 20 日进行观察时, 在没有光催化涂层的 # 1 样品表面上可以明显看到垂直条状泥浆。而在具有光催化涂层的 # 3 和 # 2 样品上没有看

到泥浆。

- 对于# 1样品来说, 其与水的接触角为 70 度, 而# 2 和# 3 样品的接触角低于 3 度。# 2 样品的接触角低于 3 度的事实证明在用太阳光中的 UV 光照射以后, 与外涂层中硅氧烷分子中硅原子相连的有机基团在光催化作用下被羟基基团取代, 从而使得外涂层高度亲水。在# 3 样品中还可以看到通过用太阳光进行照射可以使# 3 样品保持高度亲水性。

实施例 24

色差试验

- 在安装到室外加速污染试验装置上之前和一个月以后, 用色差测定仪 (Tokyo Denshoku)测定实施例 23 的# 1 样品和# 2 样品, 以测定色差。与日本工业标准(JIS)H0201 相比, 色差用 ΔE^* 指数表示。装置到加速污染试验装置上以后色差的变化示于表 7 中。

表 7

	变形区域	本底区域
1#样品	4 1	1 1
2#样品	0 8	0 5

- 由表 7 可以看出, 在没有光催化涂层的# 1 样品中, 与具有光催化涂层的# 2 样品相比, 大量泥浆由与垂直的对应于雨水流动路径的条形区域相连引起。还可以看出在# 2 和# 1 样品之间在背景区域的污染程度方面存在较大的差异。

实施例 25

对油污染物的清洗能力

- 将一定量的油酸涂覆到实施例 23 的# 1 和# 3 样品的表面上, 并将这些样品浸入容器中的水中, 样品表面保持在水平位置下。在# 1 样品中油酸保持与样品表面粘连。而在# 3 样品中, 油酸变成圆状, 形成油滴, 这些油滴随后从样品表面上释放并上升到并上升到水面。

- 以这种方式, 可以证实当基体的表面涂覆光催化外涂层时, 表面可以保持亲水, 从而在浸入水中时, 油性污染物可以很容易地从表面释放, 从而使表面清洁。

该实施例说明了被油或脂肪污染的餐具仅仅通过将其浸入水中无需采用洗涤剂就可以很容易地清洗, 其前提是其表面具有光催化涂层并且该光催化剂通过 UV 照射而光激发。

实施例 26

含水潮湿表面的干燥

将实施例 23 的 # 1 和 # 3 样品表面用水湿润并且在晴天时将这些样品放在室外以使它们自然干燥。室温约为 25 °C。当 30 分钟以后对 # 1 样品
5 进行检查时, 水滴仍然保留在表面上。与其相反, 可以发现 # 3 样品的表面完全干燥了。

可认为在具有光催化涂层的 # 3 样品中, 粘连的水滴扩散形成均匀的水膜, 为此加快了干燥。

该实施例说明被水润湿的眼镜透镜或汽车风挡玻璃可以很快地干燥。

10

实施例 27

具有高度亲水表面的砖瓦 - 涂覆经过烧结的氧化钛和氧化硅

以固体成分计算, 按 88 比 12 的摩尔比混合锐钛矿型氧化钛溶胶(Ishihara Industries of Osaka, STS-11)和二氧化硅凝胶溶胶(Nissan Chemical Ind., “Snowtex O”)并且通过喷涂法将该混合物涂覆在尺寸为 15 厘米的釉面
15 砖(Toto Ltd, AB02E01)表面上, 然后在 800 °C 下烧结 1 小时, 由此获得被由氧化钛和氧化硅组成的涂层覆盖状样品。涂层的厚度为 0.3 微米。刚刚烧结之后的雨水的接触角为 5 度。

将该样品在黑暗中保持一周, 随后测得的接触角仍然为 5 度。

当采用 BLB 荧光灯以 0.03mW/cm²UV 强度对一样品表面进行一天 UV
20 光照射时, 其与水的接触角变为 0 度。

实施例 28

涂覆经过烧结的氧化钛和氧化硅 - 在室内光线下亲水化

以固体成分计算, 按 80 比 20 的摩尔比混合锐钛矿型氧化钛溶胶(STS-11)和二氧化硅凝胶溶胶(Nissan Chemical Ind., “Snowtex 20”)并且通过喷
25 涂法将该混合物涂覆在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上, 然后在 800 °C 下烧结 1 小时, 由此获得被由氧化钛和氧化硅组成的涂层覆盖的样品。涂层的厚度为 0.3 微米。刚刚烧结之后与水的接触角为 5 度。

将该样品在黑暗中保持两周, 随后测得的接触角为 14 度。

当采用 BLB 荧光灯以 0.004mW/cm²UV 强度对一样品表面进行一天 UV
30 光照射时, 其与水的接触角变为 4 度。

因此, 可以发现该光催化涂层即使在室内照明下也可以亲水化至令人满意的程度。

实施例 29

涂覆经过烧结的氧化钛和氧化硅 - 氧化硅含量

以不同的比率混合锐钛矿型氧化钛溶胶(STS-11)和二氧化硅凝胶溶胶(Nissan Chemical Ind., "Snowtex 20"), 从而分别获得多种悬浮液, 其氧化硅相对于悬浮液中的固体成分的摩尔比率分别为 0 %、5 %、10 %、15 %、20 %、25 % 和 30 %, 并且通过喷涂法将 0.08 克每一种悬浮液涂覆在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上, 然后在 800 °C 下烧结 1 小时, 由此获得多种被由氧化钛和氧化硅组成的涂层覆盖的样品。刚刚烧结之后每一种样品与水的接触角示于图 12 中。由图 12 可以明显看出通过加入氧化硅可以降低初始接触角。

将该样品在黑暗中保持 8 天, 随后测定与水的接触角, 并作成图 13。通过比较图 12 和图 13 可以看出在含有 10 % 以上摩尔氧化硅的样品中, 由于将样品保持在黑暗中而损失的亲水性较小。

而后, 采用 BLB 荧光灯以 $0.03\text{mW/cm}^2\text{UV}$ 强度对样品表面进行二天 UV 光照射。照射后与水的接触角示于图 14 中。由该图可以看出在将氧化硅加入到氧化钛中的情况下, 经过 UV 照射, 亲水性很容易恢复。

然后将该样品在黑暗中再保持 8 天, 随后测定与水的接触角, 其结果示于图 15 中。由图可知在将氧化硅加入氧化钛中的情况下, 在 UV 照射以后由于将样品保持在黑暗中而损失的亲水性较小。

进行笔划伤试验以检测经过烧结的由氧化硅和氧化钛组成的薄膜的耐磨性。其结果示于图 16 中。由图可以看出耐磨性随着氧化硅含量的增加而增加。

实施例 30

泥浆试验

将锐钛矿型氧化钛溶胶(STS-11)和二氧化硅凝胶溶胶("Snowtex 20")的混合物(以固体成分计算, 共氧化硅的含量为 10 % 重量)以 45 毫克(以固体成分计算)量涂覆在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上, 然后在 880 °C 下烧结 1 小时, 而后, 采用 BLB 荧光灯以 $0.5\text{mW/cm}^2\text{UV}$ 强度对样品表面进行 3 小时 UV 光照射, 由此获得 # 1 样品, # 1 样品和釉面砖与水的接触角分别为 0 度和 30 度。

将 64.3 % 重量赭土、21.4 % 重量烧结 Kanto 壤土、4.8 % 重量疏水碳黑、4.8 重量 % 硅砂和 4.7 % 重量亲水碳黑的混合物以 1.05 克/升的浓度悬

浮于水中，从而制得一种料浆。

- 将 150 毫升如此制得的料浆沿着倾斜 45 度角的 # 1 样品和釉面砖 (AB02E01) 流下而后干燥 15 分钟。再将 150 毫升蒸馏水流下，再干燥 15 分钟，将上述循环重复 25 次。测定泥浆试验后色差和光泽度的变化。光泽度的测量根据日本工业标准 (JIS) Z8741 中所说的方法来进行并通过用试验前的光泽度去除试验后的光泽度而获得。其结果示于表 8 中。

表 8

	# 1 样品	釉面砖(AB02E01)
接触角(度)	0	30
色差变化	0.7	5.6
光泽度变化	93.4%	74.1%

实施例 31

与水的接触角和自洁性及抗雾能力之间的关系

- 10 以与实施例 30 相同的方式对多种样品进行泥浆试验。试验样品包括实施例 30 中的样品 # 1、具有掺入铜的氧化钛涂层的 # 2 样品、釉面砖 (AB02E01)、丙烯酸树脂板、由聚酯树脂基质制成的人造大理石板 (Toto Ltd., ML03) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 板。# 2 样品是通过在实施例 30 的 # 1 样品上喷涂 0.3 克铜浓度为 50 微摩尔/克的乙酸铜一水合物的水溶液并在干燥后而后采用 BLB 荧光灯以 0.4 mW/cm^2 UV 强度对样品进行 10 分钟 UV 光照
- 15 射由此使乙酸铜一水合物光还原沉积而制备的。该泥浆试验的结果示于表 9 中。

表 9

样品	与水的接触角(度)	色差	光泽度变化(%)
# 1 样品	0.0	0.7	93.8
# 2 样品	4.0	2.0	81.5
釉面砖	19.4	4.6	68.3
丙烯酸板	50.9	4.5	69.3
人造大理石	54.8	3.2	85.2
PTFE 板	105.1	0.9	98.2

- 此外，对各种样品进行一个月类似实施例 23 的加速污染试验。所用的
- 20 试验样品包括实施例 30 中的样品 # 1、釉面砖 (AB02E01)、丙烯酸树脂板、以与实施例 13 相似的方法涂覆硅氧烷基层的铝板和 PTFE 板。加速试验的

结果示于表 10 中，其中与实施例 24 相似，色差的变化表示样品的垂直条状区。

表 10

样品	与水的接触角(度)	色差变化
# 1 样品	0.0	0.9
釉面砖	19.4	1.5
丙烯酸板	50.9	2.3
涂覆硅氧烷的	90.0	4.2
PTFE 板	105.1	7.8

为了便于理解，将与水的接触角及色差的变化画图表示于图 17 中。在图 17 中，曲线 A 表示与水的接触角和由于加速污染试验的结果由污染物，如空气中的燃烧产物如碳黑和城市垃圾而导致的色差变化之间的关系，而曲线 B 表示与水的接触角和由于泥浆试验的结果由泥浆导致的色差变化之间的关系。

参见图 17，当基体与水的接触角增加时，由于燃烧产物和城市垃圾而产生的脏物或污点会变得更加明显，正如从曲线 A 可以很容易明白的那样。这是由于污染物如燃烧产物和城市垃圾通常是疏水的，因此，很容易粘连到疏水的表面上。

与其相反，曲线 B 表示由于泥浆而产生的脏物或污点在与水的接触角为 20 - 50 度时得到最高。这是因为无机材料，如壤土和泥土本身具有与水的接触角为 20 - 50 度的亲水性，因此它们很容易粘附到具有相似亲水性的表面上。因此可以明白通过使表面亲水化从而使得与水的接触角低于 20 度，或者通过使表面疏水化从而使得与水的接触角超过 60 度，可以防止无机材料粘连到表面上。

当与水的接触角低于 20 度时，泥浆的污染减少的原因在于当表面被高度亲水化从而使得与水的接触角低于 20 度时，表面对水的亲合性超过了对无机材料的亲合性，因此，无机材料的粘附被优选粘附到该表面上的水阻挡，并且已经粘附或将要粘附到该表面上的任何无机材料均很容易被水冲走。

由上面所说的内容可以看出，为了防止疏水和亲水物质与建筑物等等的表面相粘连，或者为了确保沉积在表面上的脏物或泥浆被雨水冲走从而使该表面自洁，可以将该表面改性从而具有低于 20 度、优选地低于 10 度、

更优选地低于 5 度的与水的接触角。

实施例 32

涂覆经过烧结的氧化钛和氧化锡-釉面砖

以表 1 中所示的各种混合比(氧化锡相对于氧化钛与氧化锡之和的重量百分比)混合锐钛矿型氧化钛溶胶(STS-11)和氧化锡溶胶(Taki Chemical K.K. of Kakogawa City, Hyogo-Prefecture, 平均晶体大小为 3.5 纳米)并且通过喷涂法将该混合物涂覆在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上, 然后在 750 或 800 °C 下烧结 1 分钟, 由此获得 # 1 - # 6 样品。烧结以后, 通过在样品上涂覆含有百分之一重量硝酸银的水溶液并且使硝酸银光还原沉积将 # 2、# 4、# 5 和 # 6 样品掺杂。此外, 通过在釉面砖上仅仅涂覆氧化锡的溶胶或氧化钛的溶胶并且通过烧结制备 # 7 - # 9 样品, 烧结以后, 用银进一步掺杂 # 7 和 # 9 样品。

将每一份样品在黑暗中保持一周, 随后采用 BLB 荧光灯以 0.3 mW/cm² UV 强度对样品表面进行 3 天 UV 光照射, 测定其与水的接触角。其结果示于表 11 中。

表 11

样品	SnO ₂ 比率(重量%)	烧结温度(°C)	Ag	接触角(度)
# 1	1	800	无	0
# 2	5	800	加入	0
# 3	15	800	无	0
# 4	15	750	加入	0
# 5	50	750	加入	0
# 6	95	800	加入	5
# 7	100	750	加入	8
# 8	0	800	无	11
# 9	0	800	加入	14

由表 11 可以明显看出, 在仅仅涂覆氧化钛的 # 8 和 # 9 样品中, 与水的接触角超过 10 度。这是因为在烧结的过程中碱性骨架改性离子, 如钠离子由该釉扩散到氧化钛涂层中, 从而抑制了锐钛矿的光催化活性。与其相反, 可以看出, 在掺入二氧化锡的 # 1 - # 6 样品中, 表面被高度亲水化。由 # 7 样品可以看出, 作为半导体光催化剂的氧化锡可以以与氧化钛相似的方式使表面亲水化。尽管其原因尚不清楚。但该实施例说明通过向氧化

钛中加入氧化锡可以克服碱性骨架改性离子的扩散的影响。

实施例 33

烧结氧化钛涂层和防扩散层 - 釉面砖

将四乙氧基硅烷(由 Colcoat 销售, “Ethyl 28”)涂覆到尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上, 然后将它在 150 °C 下保持约 20 分钟, 从而使四乙氧基硅烷水解并脱水聚合, 由此在釉面砖表面上形成无定型氧化硅涂层。

然后, 将锐钛矿型氧化钛(STS - 11)溶胶喷涂在釉面砖表面上, 然后将其在 800 °C 温度下烧结 1 小时。

10 将由此得到的样品以及实施例 32 的 # 8 样品(用于比较目的)在黑暗中保持一周, 随后采用 BLB 荧光灯以 0.3mW/cm^2 UV 强度对样品表面进行 1 天 UV 光照射, 测定其与水的接触角。

实施例 32 中的 # 8 样品与水的接触角为 12 度, 与其不同的是, 具有无定型氧化硅中间层的样品被亲水化成与水的接触角低于 3 度。由此可以认为无定型氧化硅层可以有效地防止存在于釉层中的碱性骨架改性离子扩散。

实施例 34

无定型氧化钛烧结涂层和防扩散层 - 釉面砖

20 以与实施例 1 相同的方式, 在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上依次形成无定型氧化硅薄膜和无定型氧化钛薄膜。然后将砖在 500 °C 下烧结从而使无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛。

将由此得到的样品在黑暗中保持几天, 随后采用 BLB 荧光灯以 0.5mW/cm^2 UV 强度对样品表面进行 1 天 UV 光照射。测定其与水的接触角为 0 度。与实施例 33 相似, 可以认为无定型氧化硅层可以有效地使釉面砖表面高度亲水化。

实施例 35

釉面砖 - 对油性脏物的清洗能力

30 将一定量的油酸涂覆到实施例 30 的 # 1 样品的表面上。当将样品浸入容器中水中、样品表面保持在水平位置时, 油酸变成圆形, 形成油滴, 然后它由釉面砖表面释放并上升到水的上表面。

该实施例还说明被油或脂肪污染的陶器, 如砖瓦和餐具的表面可以仅仅通过将它们浸泡在水中或用水润湿就可以将它们清洗, 只要其表面具有光

催化涂层并且该光催化剂通过 UV 照射而光激发。

实施例 36

玻璃 - 对油性脏物的清洗能力

5 以与实施例 1 相同的方式, 在尺寸为 10 厘米的钠钙硅玻璃板表面上依次形成无定型氧化硅薄膜和无定型氧化钛薄膜。然后将玻璃板在 500 °C 下烧结从而使无定型氧化钛转变成锐钛矿型氧化钛。

将一定量的油酸涂覆到玻璃板表面上, 当将玻璃板浸入容器中水中、其表面保持在水平位置时, 油酸变成圆形, 形成油滴, 然后从玻璃板表面将其释放并漂浮。

10

实施例 37

玻璃 - 自洁和抗雾能力

将实施例 36 的样品进行 1 个月类似实施例 23 的加速污染试验。一个月后, 用肉眼进行观察时, 没有看到垂直条状泥浆。

实施例 38

15

釉面砖 - 抗菌增强剂(银掺杂)

以与实施例 27 相同的方式在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上形成由氧化硅和氧化钛组成的涂层。

20 然后, 将含有 1 % 重量乳酸银的水溶液涂覆到砖表面上, 随后采用 BLB 荧光灯进行照射, 使乳酸银光还原形成银沉积, 由此获得具有掺杂银的氧化钛涂层的样品。其与水的接触角为 0 度。

当以与实施例 19 相同的方式对该砖进行抗菌功能测试时。大肠杆菌的存活率低于 10 %。

实施例 39

釉面砖 - 抗菌增强剂(铜掺杂)

25 以与实施例 27 相同的方式在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上形成由氧化硅和氧化钛组成的涂层。

然后, 将含有 1 % 重量乙酸铜一水合物的水溶液涂覆到砖表面上, 随后采用 BLB 荧光灯进行照射, 使乙酸铜一水合物光还原形成铜沉积, 由此获得具有掺杂铜的氧化钛涂层的样品。其与水的接触角低于 3 度。

30 当以与实施例 19 相同的方式对该砖进行抗菌功能测试时。大肠杆菌的存活率低于 10 %。

实施例 40

釉面砖 - 光氧化还原活性增强剂

以与实施例 27 相同的方式在尺寸为 15 厘米的釉面砖(AB02E01)表面上形成由氧化硅和氧化钛组成的涂层。

然后, 以与实施例 22 相同的方式用铂掺杂样品的表面, 其与水的接触角为 0 度。

以与实施例 20 相同的方式测定时, 其甲基硫醇的除去率为 98 %。

实施例 41

光激发波长的影响

在保持在黑暗中 10 天以后, 在表 12 所示的条件下用 Hg-Xe 灯对实施例 32 中的 # 8 样品和没有氧化钛涂层的釉面砖(AB02E01)(用于对比)进行 UV 照射, 测定与水的接触角随时间的变化。

表 12

UV 波长(nm)	UV 强度(mW/cm ²)	光子密度(光子/秒/cm ²)
313	10.6	1.66×10^{16}
365	18	3.31×10^{16}
405	6	1.22×10^{16}

测定的结果示于图 18A - 18C 中, 其中用白点画出的数据表示实施例 32 中 # 8 样品与水的接触角, 而用黑点画出的数据表示没有氧化钛涂层的釉面砖与水的接触角。

由图 18C 可以看出在用能量低于与锐钛矿型氧化钛带隙能量的波长 387nm 的 UV 光(即波长超过 387nm 的 UV 光)照射时, 不会发生亲水化。

与其相反, 由图 18A 和 18B 可以看出, 在用能量超过锐钛矿带隙能量的 UV 光照射时, 可以使表面亲水化。

由上面的内容可以证实表面的亲水化与光半导体的光激发紧密有关。

实施例 42

用含有光催化剂的硅氧烷涂覆塑料板

将类似实施例 18 的含有氧化钛的涂覆组合物涂覆到聚对苯二甲酸乙烯酯(PET)膜(Fuji Xerox, 用于 OHP 的单色 PPC 膜, JF - 001)上并在 110 °C 温度下固化, 从而获得用含有氧化钛的硅氧烷涂覆的 # 1 样品。

在另一块 PET 膜(JF - 001)上涂覆水性聚酯涂料(由 Takamatsu Resin 制造, A - 124S)并在 110 °C 温度下固化形成引发涂层。在该引发涂层上涂

覆类似实施例 18 中含有氧化钛的涂覆组合物并在 110 °C 下固化, 从而获得 # 2 样品。

在聚碳酸酯(PC)板上涂覆类似实施例 18 中含有氧化钛的涂覆组合物并在 110 °C 下固化, 从而获得 # 3 样品。

- 5 另外, 在另一块聚碳酸酯板上涂覆水性聚酯涂料(A - 124S)并在 110 °C 温度下固化形成引发涂层。在该引发涂层上涂覆类似实施例 18 中含有氧化钛的涂覆组合物并在 110 °C 下固化, 从而获得 # 4 样品。

- 将 # 1 - # 4 样品以及 PET 膜(JF - 001)和聚碳酸酯板采用 BLB 荧光灯以 0.6 mW/cm^2 UV 强度进行照射并且测定样品表面与水的接触角随时间的变化。其结果示于表 13 中。

表 13

样品	照射前	1 天后	2 天后	3 天后	10 天后
# 1	71 度	44 度	32 度	7 度	2 度
# 2	73 度	35 度	16 度	3 度	2 度
# 3	66 度	55 度	27 度	9 度	3 度
# 4	65 度	53 度	36 度	18 度	2 度
PET	70 度	72 度	74 度	73 度	60 度
PC	90 度	86 度	88 度	87 度	89 度

- 由表 13 可以明显看出, 样品表面在持续进行 UV 照射时被亲水化并且在 3 天后, 表面被超级亲水化。如上文针对实施例 14 而言, 可以认为这是由于与含有氧化钛的硅氧烷层中硅分子中硅原子相连的有机基团在由于光激发而引起的光催化作用下会被羟基基团取代。

正如人们已知的那样, 0.6 mW/cm^2 UV 光强度大致等于包含有撞击地球表面的太阳光中的 UV 光的强度。因此可以看到仅仅通过将含有氧化钛的硅氧烷涂层向太阳光暴露就可以实现超级亲水化。

实施例 43

- 20 含有光催化剂的硅氧烷的耐候试验

- 采用耐候试验机(由 Suga Testing Instruments 制造, 型号 “WEL - SUN - HC”)对 # 1 样品(用硅氧烷涂覆的铝基体)和 # 2 样品(用含有氧化钛的硅氧烷涂覆的铝基体)进行耐候试验, 同时由碳弧灯发射光并在 40 °C 下喷水 12 分钟/小时。通过光泽度保存率(试验后的光泽度占初始光泽度的百分比)来评价耐候性。其结果示于表 14 中。

表 14

样品	500 小时	1000 小时	3000 小时
# 1	91	95	90
# 2	99	100	98

由表 14 可以清楚地看出不管是否存在氧化钛, 光泽度的保存大致相同。这说明形成硅氧烷分子主链的硅氧烷键没有被氧化钛的光催化作用打断。因此, 可以认为即使与硅氧烷中的硅原子相连的有机基团被羟基取代之后, 硅氧烷的耐候性也不会受到影响。

虽然已经参照特定的实施方案对本发明进行了描述, 但是应当明白本发明并不受到其限制, 在不脱离本发明的范围的情况下还可以作出各种改进和变化。此外, 本发明可以运用于除上述以外的各种目的和领域。例如超级亲水表面可以用于防止气泡粘连到水下表面上。另外, 超级亲水表面可以用来形成和保持均匀的水膜。另外, 考虑到对生命器官和组织的杰出亲合性, 超级亲水化光催化涂层可以用于医学领域, 如接触透镜、人造器官、导管和抗凝血材料。

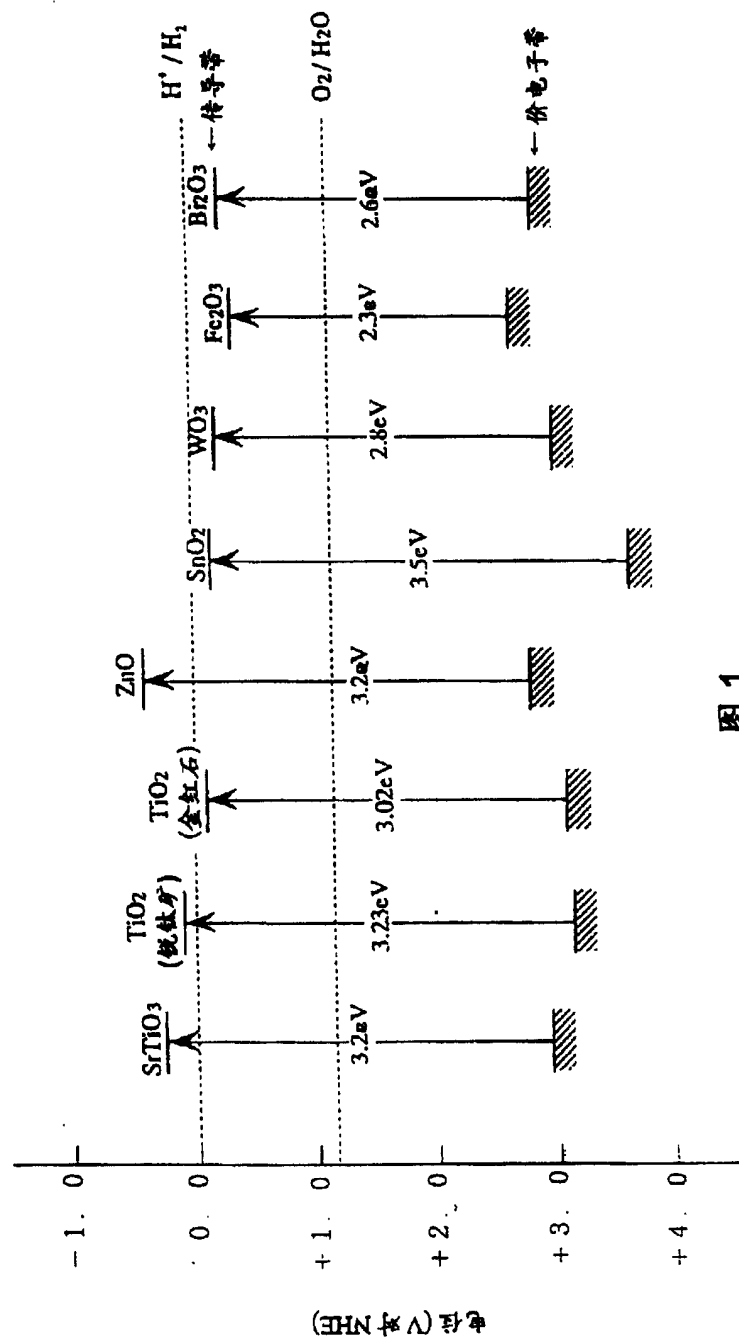
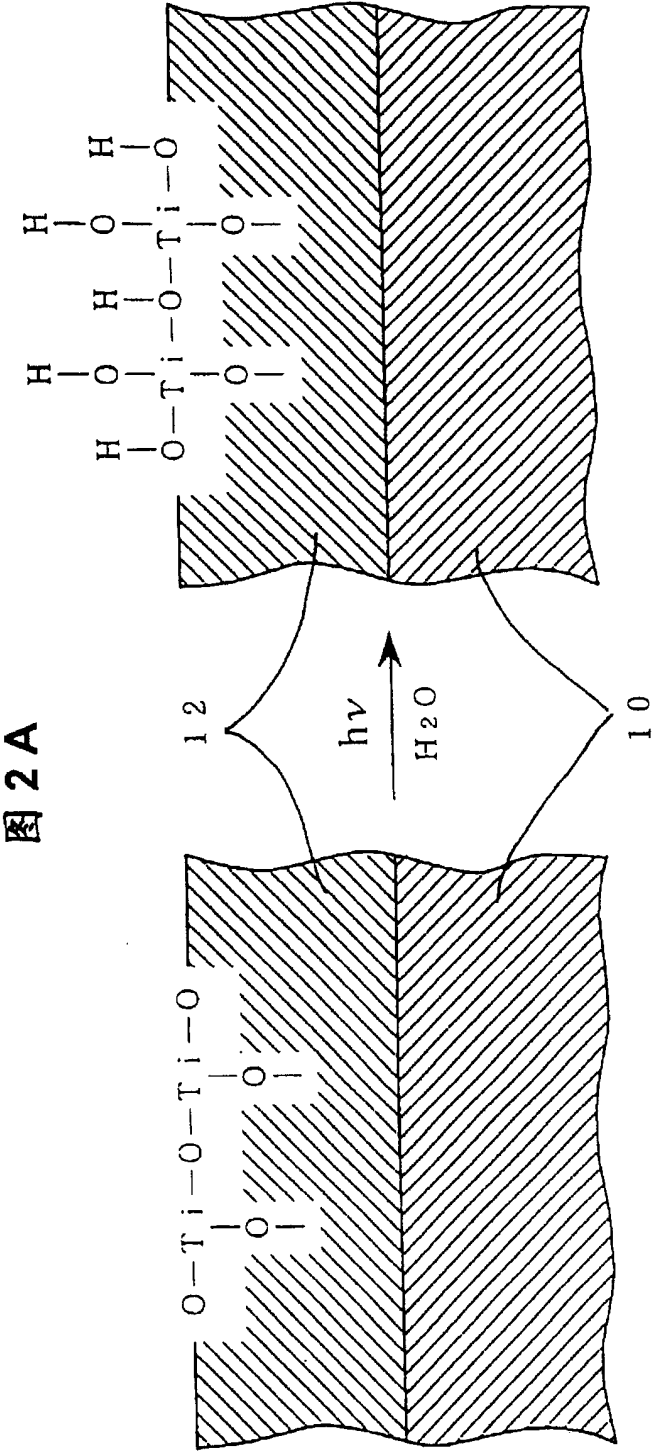


图 1



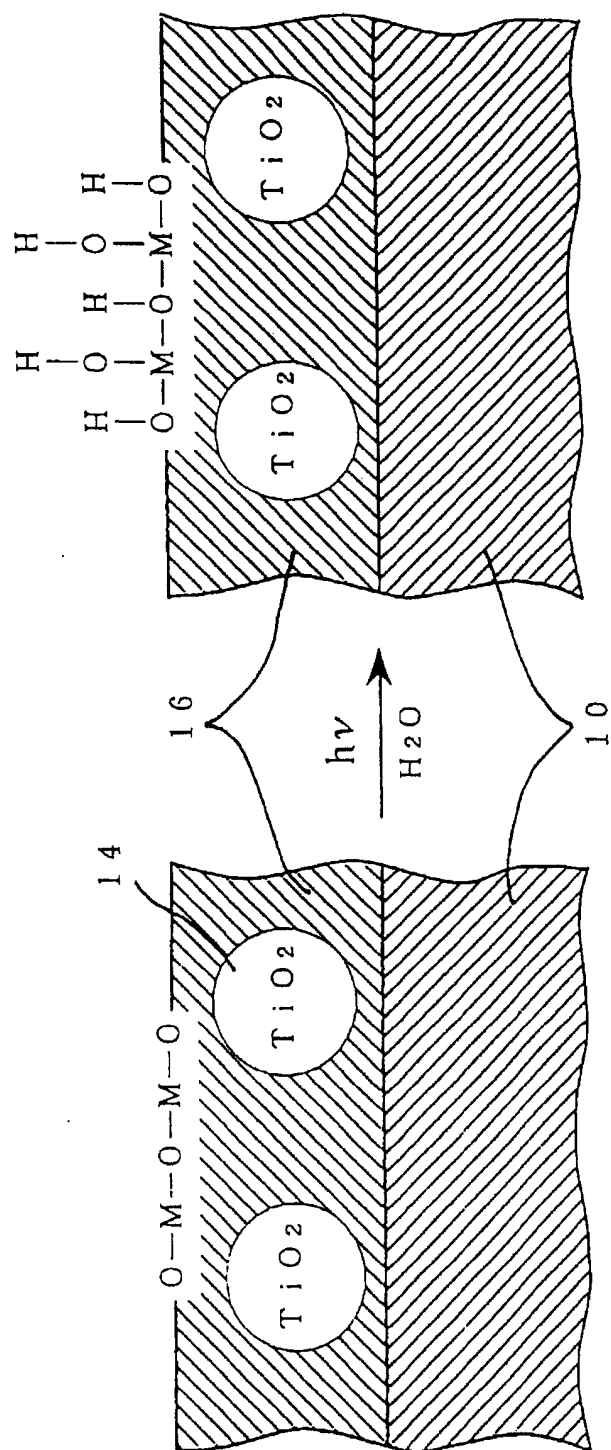


图 2B

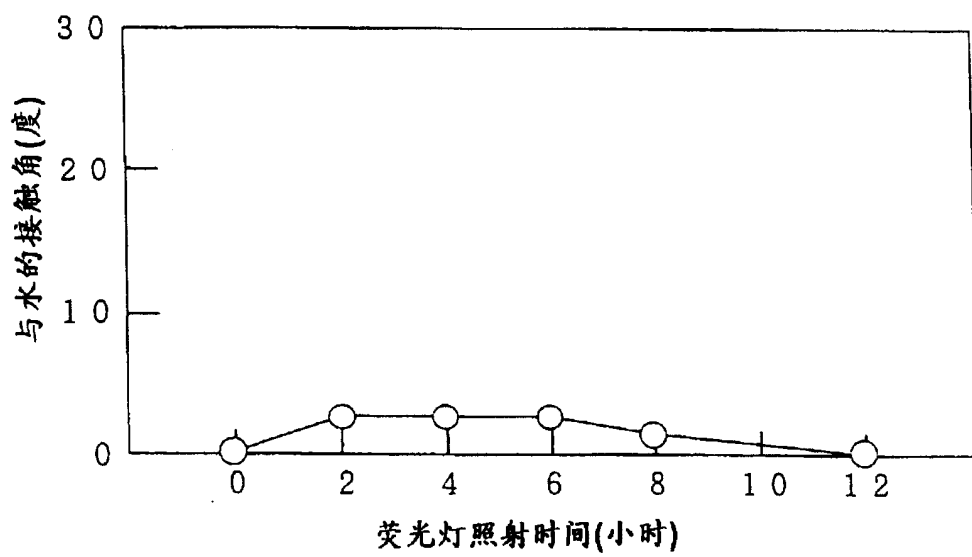


图 3

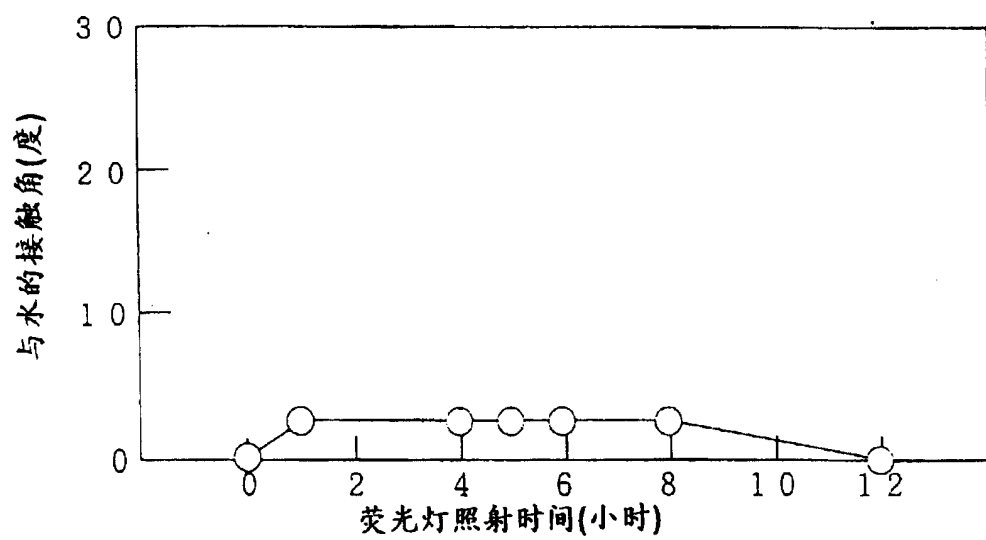


图 4

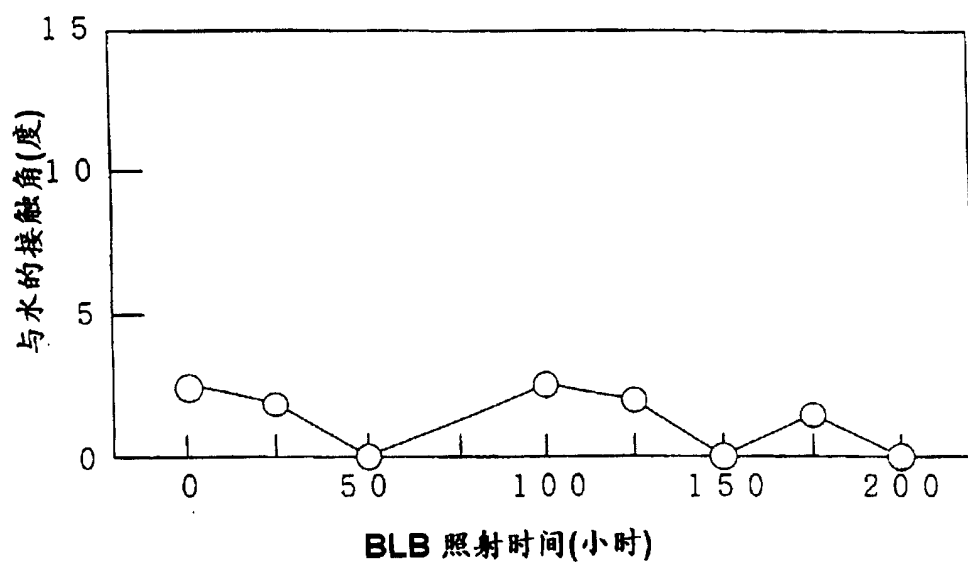


图 5

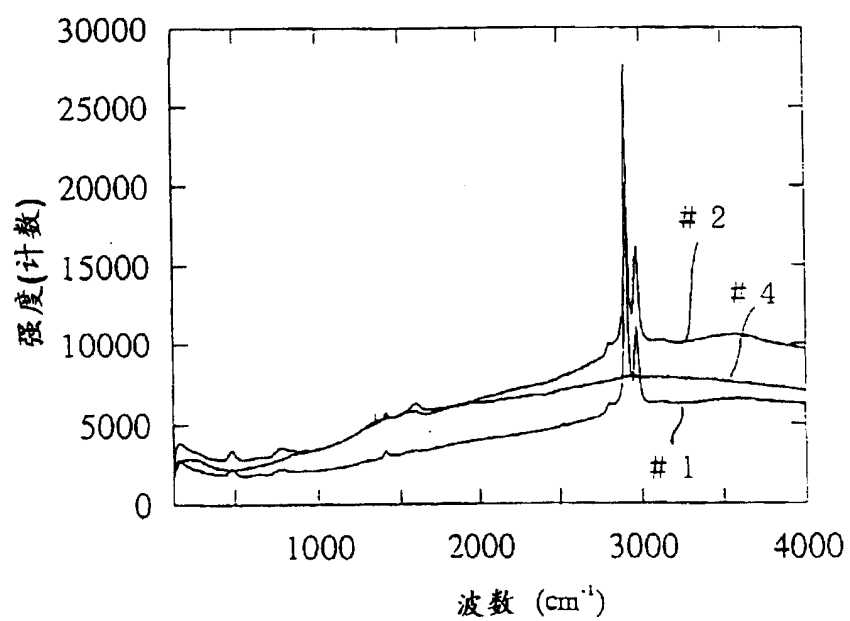


图 6

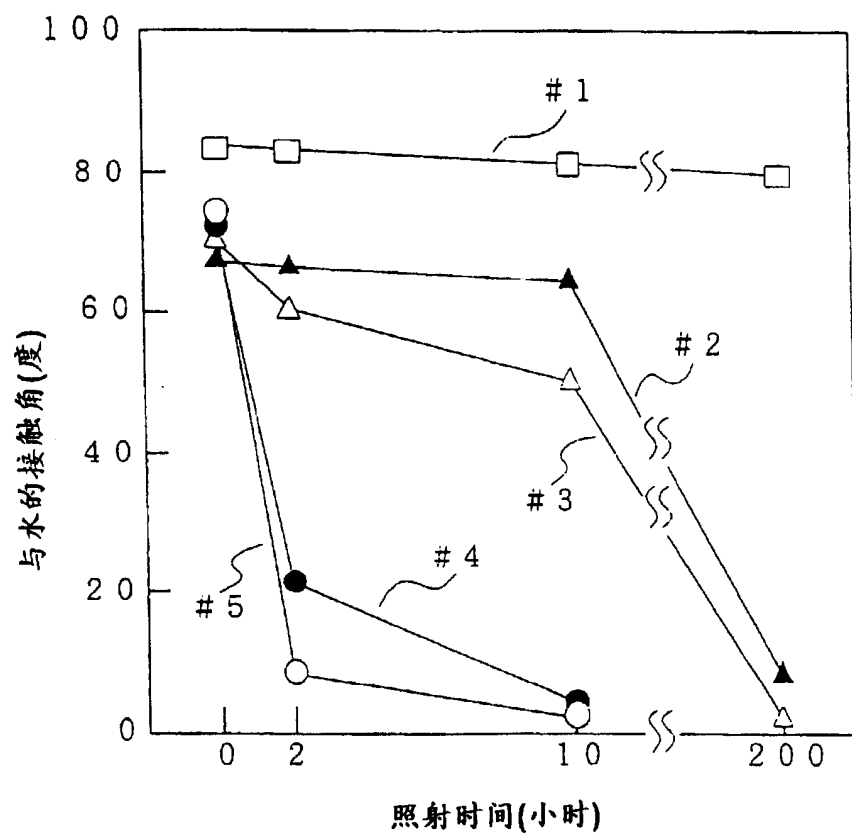


图 7

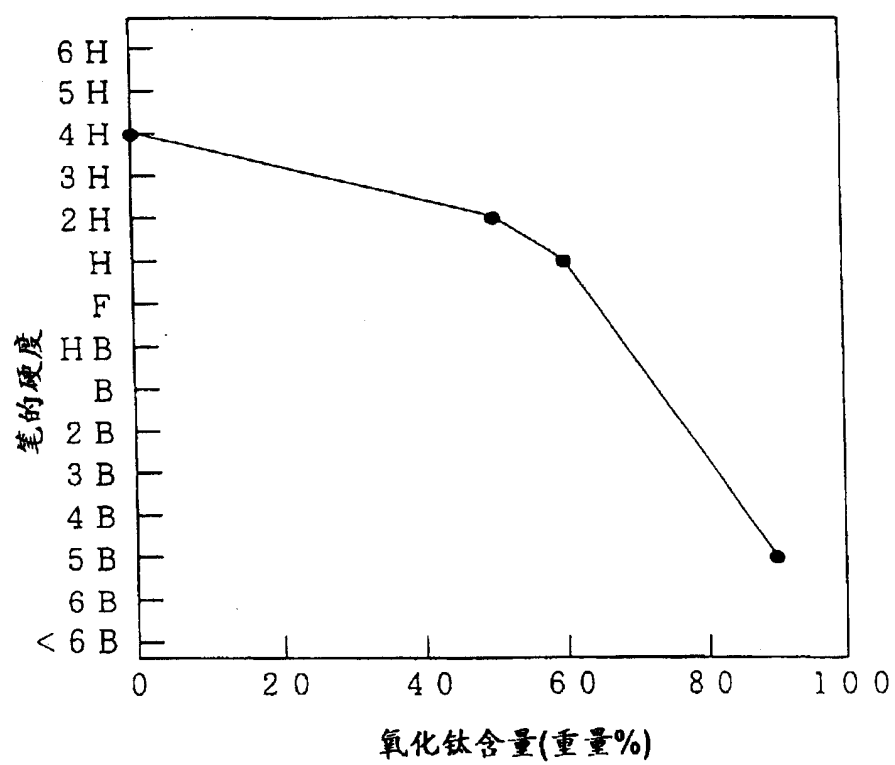


图 8

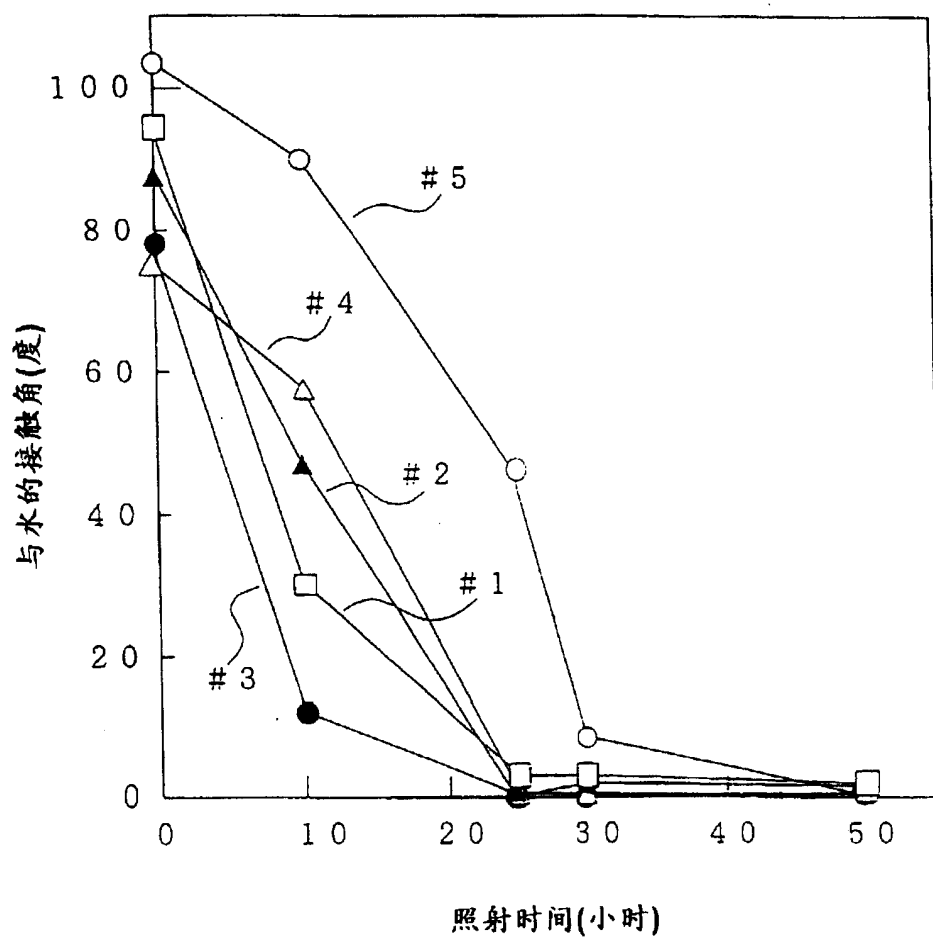


图 9

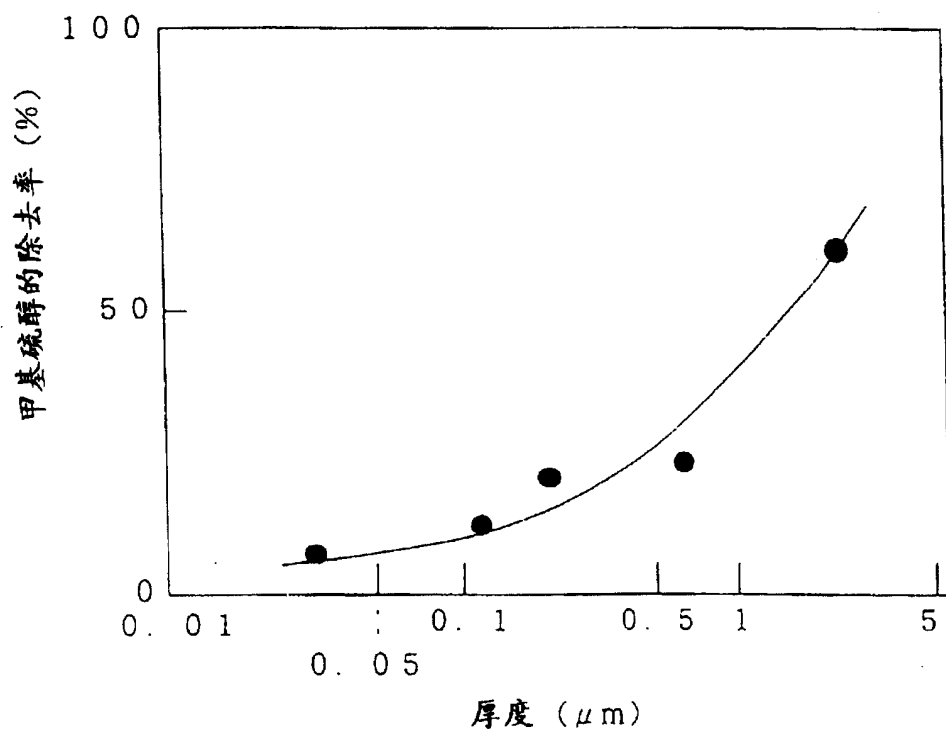


图 10

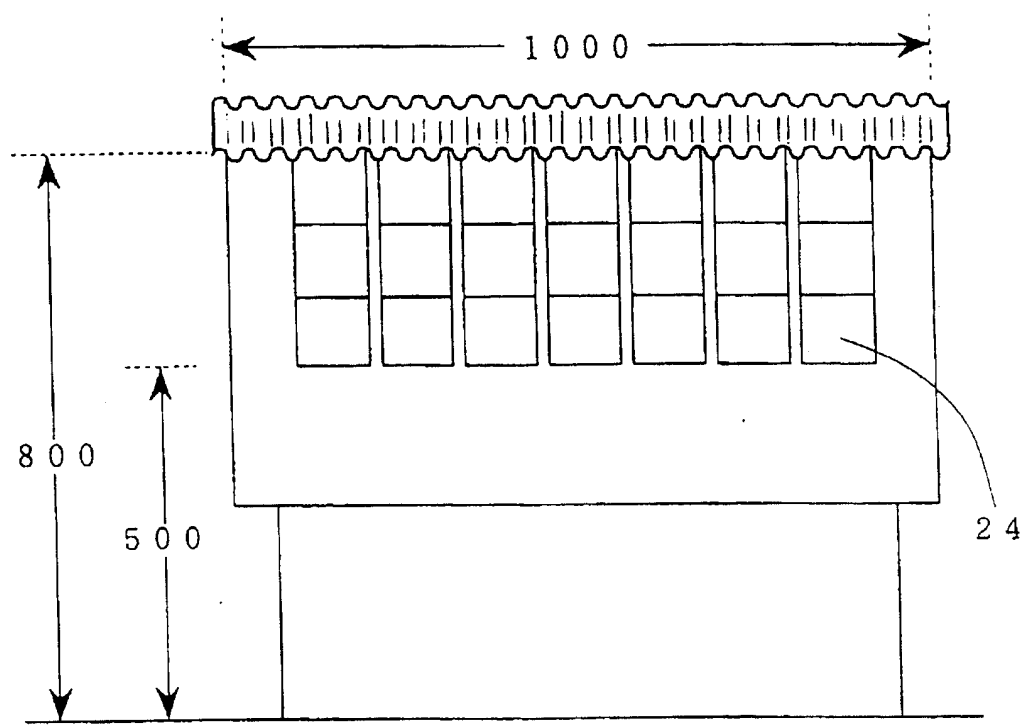


图 11 A

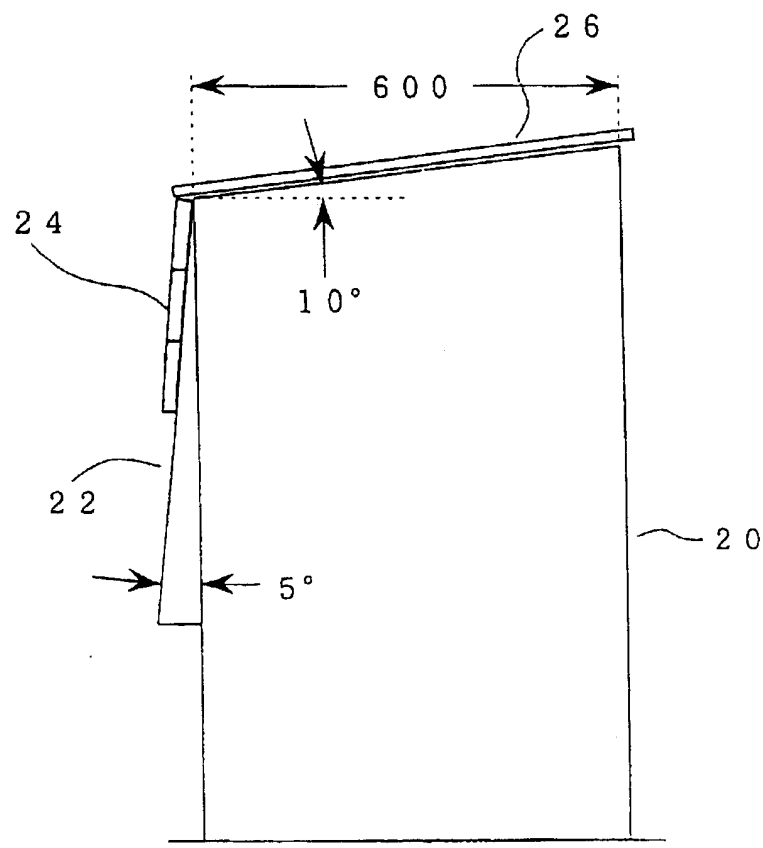


图 11 B

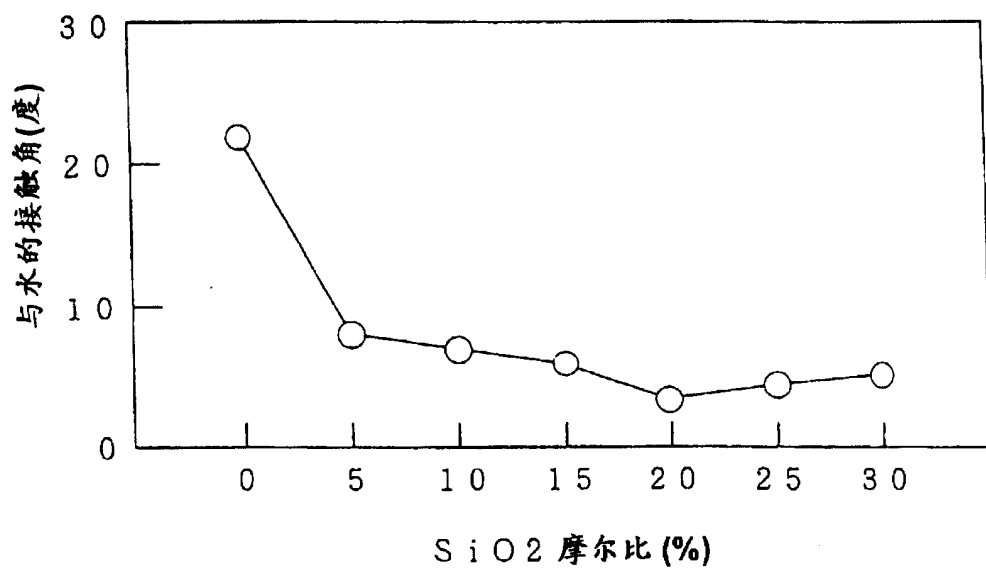


图 12

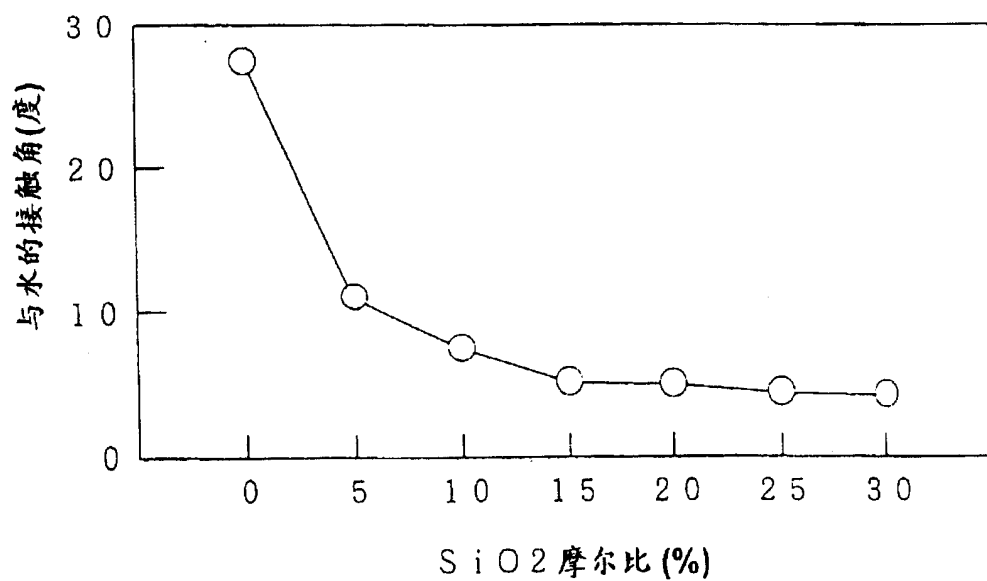


图 13

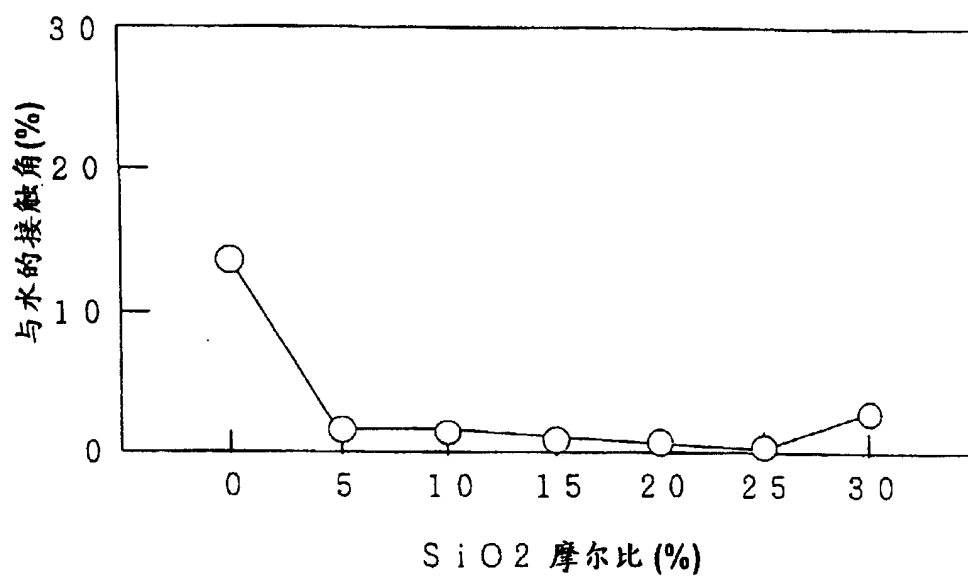


图 14

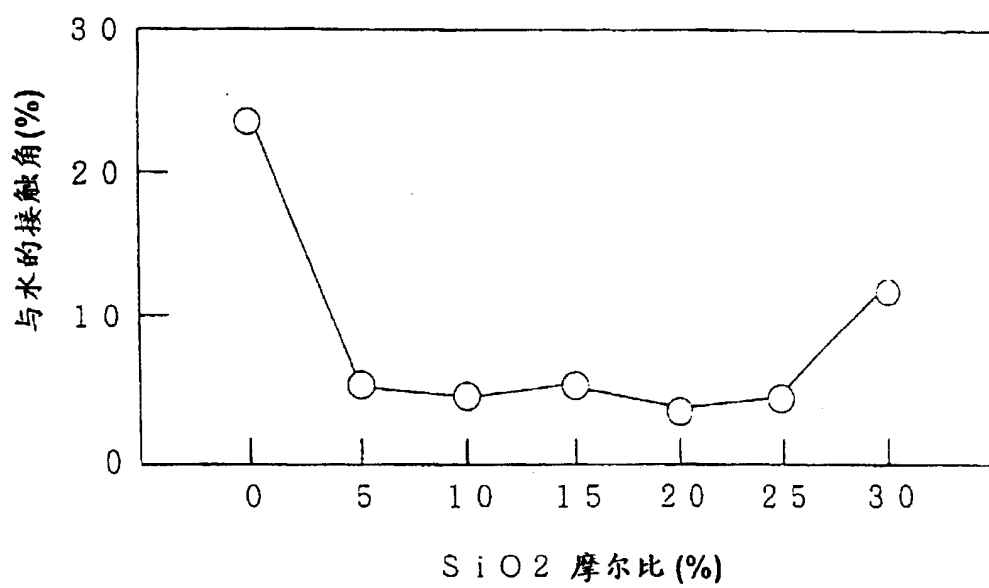


图 15

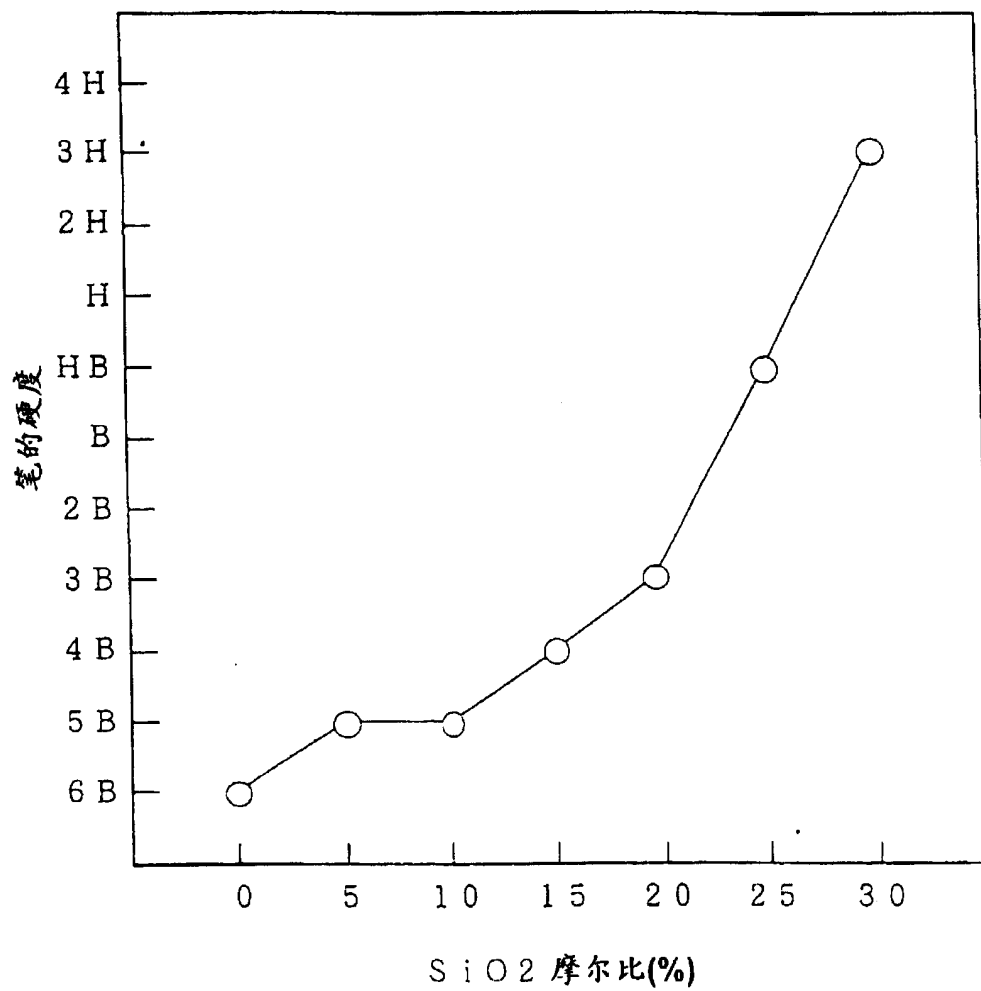


图 16

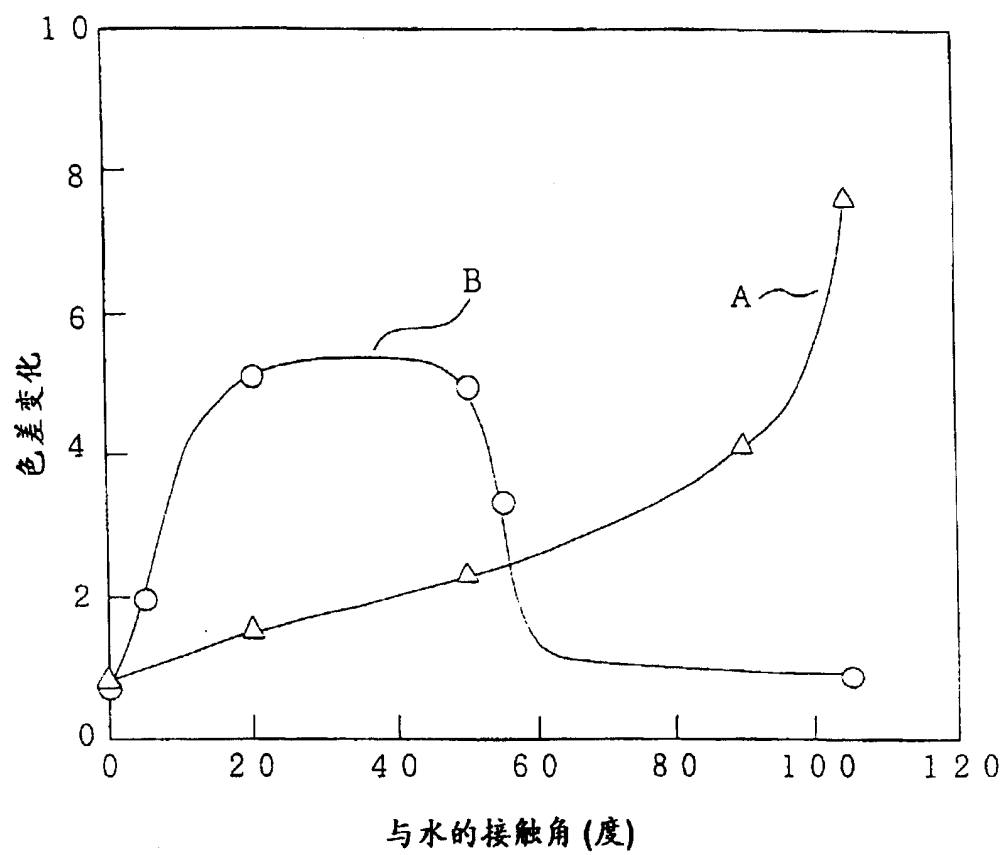


图 17

图 18 A
(3 1 3 nm)

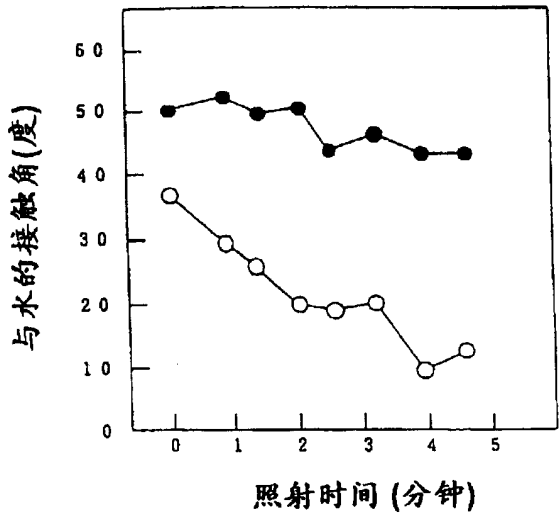


图 18 B
(3 6 5 nm)

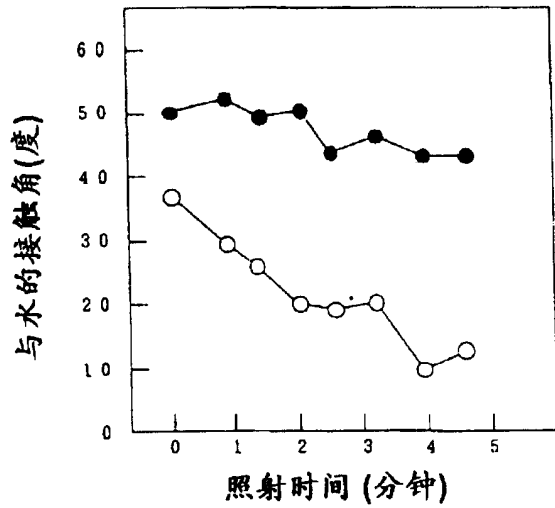


图 18 C
(4 0 5 nm)

