



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101945964 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 200880127225.6

代理人 宋莉

(22) 申请日 2008.12.19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09D 183/02 (2006.01)

11/963,380 2007.12.21 US

C08L 83/02 (2006.01)

12/167,863 2008.07.03 US

12/202,076 2008.08.29 US

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

US 6884752 B2, 2005.04.26, 说明书第3栏第15-45行, 第4栏第17-35行.

2010.08.20

CN 101005945 A, 2007.07.25, 权利要求1-101.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/087823 2008.12.19

US 4820748, 1989.04.11, 说明书实施例1-27.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/086193 EN 2009.07.09

审查员 周为

(73) 专利权人 安沃恩特有限责任公司

地址 美国佛罗里达州

(72) 发明人 詹姆斯·J·德鲁卡

加里·D·图克尔二世

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

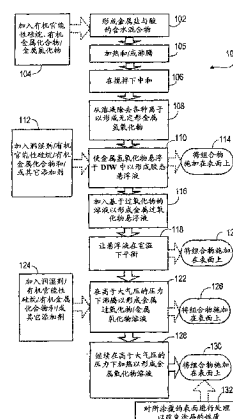
权利要求书3页 说明书27页 附图5页

(54) 发明名称

混杂漆料体系

(57) 摘要

通过形成包含有机官能性硅烷、金属氯化物和酸的含水混合物,并使该混合物沸腾而制备混杂膜形成用组合物。将碱添加至该含水混合物中,以充分中和该混合物和形成所述金属的氢氧化物。形成含所述金属氢氧化物和硅烷氧基化合物的胶态悬浮液。将基于过氧化物的溶液添加至所述悬浮液中以形成包含所述金属的过氧化物的悬浮液。使所述悬浮液在室温下平衡。使该悬浮液在高于大气压的压力下沸腾,以形成包含硅烷氧基化合物和金属过氧化物的缩合产物的混杂膜形成用组合物。由所述混杂膜形成用组合物形成的涂层可以是疏水性或亲水性的。



1. 制备组合物的方法，包括：
 - (a) 形成包括如下的含水混合物：
 - (i) 有机官能性硅烷；
 - (ii) 金属氯化物；和
 - (iii) 酸；
 - (b) 使该含水混合物沸腾；
 - (c) 将碱添加至该含水混合物中以充分中和该混合物并形成所述金属的氢氧化物；
 - (d) 形成包含所述金属氢氧化物和硅烷氧基化合物的胶态悬浮液；
 - (e) 添加基于过氧化物的溶液以形成包含所述金属的过氧化物的悬浮液；
 - (f) 使该悬浮液在室温下平衡；和
 - (g) 在高于大气压的压力下使该悬浮液沸腾以形成包含硅烷氧基化合物与金属过氧化物的缩合产物的混杂膜形成用组合物。
2. 权利要求 1 的方法，其中 (a) 和 (b) 中的含水混合物的 pH 小于 1。
3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中 (a) 中形成的含水混合物进一步包括有机官能性硅烷。
4. 权利要求 1 的方法，其中通过使所述悬浮液沸腾而形成的组合物进一步包括直径小于 10nm 的含混杂金属氧化物的结晶颗粒。
5. 权利要求 1 的方法，其中所述成膜组合物包括硅烷氧基化合物与过渡金属过氧化物的缩合产物。
6. 权利要求 1 的方法，其中所述有机官能性硅烷选自双（三乙氧基甲硅烷基）甲烷、1,1,3,3-四甲基 -1,3-二乙氧基二硅氧烷、和八氯三硅氧烷、四乙氧基硅烷、或其任意组合。
7. 权利要求 1 的方法，其中所述金属氯化物包括硅、钛、锆、锡、钒、镓、铈、碲、铅、铋、铟、铂的氯化物，或硅、钛、锆、锡、钒、镓、铈、碲、铅、铋、铟或铂的两种或更多种氯化物的任意组合。
8. 权利要求 1 的方法，进一步包括将所述混杂膜形成用组合物施加于基材上和干燥所述组合物以在所述基材上形成涂层。
9. 权利要求 8 的方法，其中所述涂层是亲水性的。
10. 权利要求 9 的方法，其中所述涂层上水的接触角小于 10°。
11. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法制备的组合物。
12. 根据权利要求 8-10 中任一项的方法制备的涂覆基材。
13. 制备制品的方法，包括：
 - (a) 提供包括如下的组合物
 - (i) 含水载体；和
 - (ii) 硅烷氧基化合物与金属过氧化物的缩合产物；其中所述组合物通过在高于大气压的压力下使 (i) 和 (ii) 沸腾而制备；
 - (b) 将该组合物施加至基材表面上；和
 - (c) 除去所述含水载体，以形成在所述基材表面上包含硅烷氧基 - 过氧基混杂金属涂层的制品，其中所述涂层是亲水性或疏水性的。
14. 权利要求 13 的方法，其中所述组合物进一步包括直径小于 10nm 的金属氧化物或混杂金属氧化物的结晶颗粒。

15. 权利要求 13 或 14 的方法,其中所述涂层的厚度小于 10nm。
16. 权利要求 13 的方法,其中所述涂层上水的接触角小于 10° 。
17. 组合物,包括:
 - (a) 含水载体 ;和
 - (b) 硅过氧化物与过渡金属过氧化物的缩合产物,或有机官能性硅烷与过渡金属过氧化物的缩合产物 ;其中所述组合物通过在高于大气压的压力下使 (a) 和 (b) 沸腾而制备。
18. 权利要求 17 的组合物,进一步包括直径小于 10nm 的含过渡金属氧化物或混杂金属氧化物的结晶颗粒。
19. 权利要求 17 或 18 的组合物,进一步包括硅氧化物和过渡金属氧化物,其中基于全部金属氧化物,硅氧化物的重量百分数为至少 50 重量%。
20. 权利要求 19 的组合物,其中基于全部金属氧化物,硅氧化物的重量百分数为至少 95 重量%或至少 99 重量%。
21. 权利要求 17 或 18 的组合物,进一步包括硅氧化物和过渡金属氧化物,其中基于全部金属氧化物,过渡金属氧化物的重量百分数为至少 95 重量%。
22. 权利要求 17 的组合物,其中所述缩合产物包括硅和钛、硅和锆、钛和锆、或其任意组合。
23. 权利要求 17 的组合物,进一步包括填料。
24. 制备组合物的方法,包括:
 - (a) 提供包括如下的第一混合物:
 - (i) 硅过氧化物或有机官能性硅烷 ;
 - (ii) 过渡金属过氧化物 ;和
 - (iii) 含水载体 ;和
 - (b) 在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾以形成包含如下的组合物:
 - (i) 所述含水载体 ;和
 - (ii) 所述硅过氧化物和所述过渡金属过氧化物的缩合产物,或所述硅过氧化物和所述有机官能性硅烷的缩合产物。
25. 权利要求 24 的方法,其中通过在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾而形成的组合物进一步包括直径小于 10nm 的含过渡金属氧化物或混杂金属氧化物的结晶颗粒。
26. 权利要求 24 或 25 的方法,其中所述第一混合物为胶态悬浮液形式。
27. 权利要求 24 的方法,进一步包括将 (a) 含过氧化物的含水溶液与 (b) 在含水载体中包含无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物的胶态悬浮液组合,以形成包含所述过渡金属过氧化物和所述硅过氧化物的胶态悬浮液。
28. 权利要求 24 的方法,进一步包括:
 - (a) 将硅氯化物、过渡金属氯化物以及酸与含水载体组合以形成第二混合物 ;
 - (b) 充分中和该第二混合物 ;
 - (c) 过滤该第二混合物以形成无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物 ;和
 - (d) 将所述无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物悬浮在含水载体中,以形成在含水载体

中包含所述无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物的胶态悬浮液。

29. 根据权利要求 24 的方法制备的组合物。

30. 制备制品的方法,包括:

(a) 提供包含如下的组合物:

(i) 含水载体;和

(ii) 硅过氧化物与过渡金属过氧化物,或硅过氧化物与有机官能性硅烷的缩合产物;

其中所述组合物通过在高于大气压的压力下使 (i) 和 (ii) 沸腾而制备;

(b) 将该组合物施加于基材表面上;和

(c) 除去所述含水载体以形成在所述基材表面上包含混杂金属氧化物涂层的制品。

31. 权利要求 30 的方法,其中根据包括以下的方法制备所述组合物:

(a) 提供包含如下的第一混合物:

(i) 硅过氧化物或有机官能性硅烷;

(ii) 过渡金属过氧化物;和

(iii) 含水载体;和

(b) 在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾以形成包含如下的组合物:

(i) 所述含水载体;和

(ii) 所述硅过氧化物与所述过渡金属过氧化物,或所述硅过氧化物与所述有机官能性硅烷的缩合产物。

32. 权利要求 30 的方法,其中根据包括以下的方法制备所述组合物:

(a) 提供包含如下的第一混合物:

(i) 硅过氧化物或有机官能性硅烷;

(ii) 过渡金属过氧化物;和

(iii) 含水载体;和

(b) 在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾以形成包含如下的组合物:

(i) 所述含水载体;和

(ii) 所述硅过氧化物与所述过渡金属过氧化物,或所述硅过氧化物与所述有机官能性硅烷的缩合产物;和

(iii) 包含过渡金属氧化物的纳米结晶颗粒。

33. 权利要求 30-32 中任一项的方法,进一步包括从所述基材移除所述涂层以形成粉末形式的纳米颗粒。

34. 根据权利要求 30-33 中任一项的方法制备的制品。

混杂漆料体系

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2008 年 8 月 29 日提交的美国申请 No. 12/202, 076 的部分延续, 所述美国申请 No. 12/202, 076 是 2008 年 7 月 3 日提交的美国申请 No. 12/167, 863 的部分延续, 该美国申请 No. 12/167, 863 是 2007 年 12 月 21 日提交的美国申请 No. 11/963, 380 的部分延续, 将所有这些申请的全部内容引入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及含水的混杂金属氧化物聚合物型漆料 (vehicle) 体系。

背景技术

[0004] 光催化活性、自清洁的含水涂料组合物及方法是本领域中已知的。包含金属过氧化物的组合物已经用于在基材上形成无色透明的粘合涂层, 所述基材包括微粒基材。具有纳米颗粒的涂料组合物已用于将所述纳米颗粒粘结在基材上。

发明内容

[0005] 在一个方面中, 组合物包括: 有机官能性硅烷与过渡金属过氧化物的缩合产物, 和含水载体。在某些实施中, 所述组合物包括纳米结晶颗粒。该纳米结晶颗粒包括过渡金属氧化物。所述纳米颗粒的至少一些的直径小于约 10nm。在一些实施方案中, 过渡金属过氧化物的过渡金属与过渡金属氧化物的过渡金属相同。所述过渡金属可选自钛、锌及其组合。

[0006] 在一些实施中, 所述组合物包括选自有机金属化合物、润湿剂、有机化合物、金属、及其组合的添加剂。在一些情况下, 该组合物包括填料。所述填料可为基本上惰性的。填料可包括例如碳纳米管。填料的重量可大于组合物中过渡金属的重量。

[0007] 在另一方面中, 用于制备组合物的方法包括: 提供第一混合物, 和在高于大气压的压力下使该第一混合物沸腾以形成组合物。所述第一混合物包括有机官能性硅烷、过渡金属过氧化物和含水载体。形成的组合物包括: 所述有机官能性硅烷与所述过渡金属过氧化物的缩合产物, 和所述含水载体。

[0008] 在一些实施中, 通过在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾而形成的组合物进一步包括纳米结晶颗粒。该纳米颗粒包括过渡金属氧化物。所述纳米颗粒的至少一些的直径小于约 10nm。在一些情况下, 所述第一混合物包括至少一种选自有机金属化合物、润湿剂、有机化合物、金属、金属盐、填料、及其组合的添加剂。所述第一混合物可为胶态悬浮液形式。所述有机官能性硅烷可为例如双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙氧基二硅氧烷、八氯三硅氧烷、四乙氧基硅烷、及其任意组合。

[0009] 在某些实施中, 所述方法进一步包括将含过氧化物的含水溶液与在含水载体中包含无定形金属氢氧化物的胶态悬浮液组合, 以形成胶态悬浮液。所述胶态悬浮液包括过渡金属过氧化物。该方法还可包括: 将过渡金属盐以及酸与含水载体组合以形成第二混合物, 充分中和所述第二混合物, 过滤所述第二混合物以形成无定形金属氢氧化物, 并将所述无

定形金属氢氧化物悬浮在含水载体中以形成胶态悬浮液。

[0010] 其它实施包括根据上述方法制备的组合物。

[0011] 在另一个方面中,用于制备制品的方法包括:提供包含有机官能性硅烷与过渡金属过氧化物的缩合产物和含水载体的组合物,将该组合物施加于基材表面,和除去含水载体以形成在基材表面上具有涂层的制品。在一些实施方案中,将所述涂层从基材移除以形成粉末形式的纳米颗粒。

[0012] 在一些实施中,所述组合物包括纳米结晶颗粒。所述纳米颗粒包括过渡金属氧化物。涂层厚度可小于约 10nm。所述涂层与基材表面共价结合。在一些实施方案中,基材是多孔的。在某些实施方案中,基材是颗粒。

[0013] 在一个方面中,组合物包括:硅过氧化物与过渡金属过氧化物的缩合产物,和含水载体。在另一方面中,制备组合物包括提供第一混合物,和在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾以形成组合物。所述第一混合物包括硅过氧化物、过渡金属过氧化物和含水载体。形成的组合物包括:所述硅过氧化物与所述过渡金属过氧化物的缩合产物,和所述含水载体。在另一方面中,制备制品包括:提供包含硅过氧化物与过渡金属过氧化物的缩合产物和含水载体的组合物,将该组合物施加于基材表面上,和除去所述含水载体以形成在基材表面上包含混杂金属氧化物涂层的制品。

[0014] 在某些实施中,所述组合物包括直径小于约 10nm 的结晶颗粒。所述颗粒可包括混杂金属氧化物、过渡金属氧化物、或其组合。该组合物可包括硅氧化物和过渡金属氧化物。基于全部金属氧化物,硅氧化物的重量百分数可为至少约 50 重量%,至少约 95 重量%或至少约 99 重量%。基于全部金属氧化物,过渡金属氧化物的重量百分数可为至少约 95 重量%。在一些情况下,所述缩合产物包含硅、钛、锆、或其任意组合。

[0015] 在一些实施中,通过在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾而形成的组合物包括直径小于约 10nm 的结晶颗粒。所述结晶颗粒可包括混杂金属氧化物、过渡金属氧化物、或其任意组合。所述第一混合物可以是胶态悬浮液形式。在一些情况下,将包含过氧化物的含水溶液与在含水载体中包含无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物的胶态悬浮液组合,以形成包含过渡金属过氧化物和硅过氧化物的胶态悬浮液。在一些实施方案中,将硅氯化物、过渡金属氯化物以及酸与含水载体组合以形成混合物。可将所述混合物中和并过滤,以形成无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物。可将该无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物悬浮于含水载体中,以形成包含无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物的胶态悬浮液。

[0016] 在一些实施中,制备所述组合物包括提供包含硅过氧化物、过渡金属过氧化物和含水载体的混合物。可使所述混合物在高于大气压的压力下沸腾以形成包含所述硅过氧化物与所述过渡金属过氧化物的缩合产物和所述含水载体的组合物。在某些实施中,所述组合物包括含有过渡金属氧化物的纳米结晶颗粒。

[0017] 在一个方面中,组合物包括:有机官能性硅烷与过渡金属过氧化物的缩合产物,和含水载体。在某些实施中,该组合物包括纳米结晶颗粒。所述纳米颗粒包括过渡金属氧化物。所述纳米颗粒的至少一些的直径小于约 10nm。在一些实施方案中,过渡金属过氧化物的过渡金属与过渡金属氧化物的过渡金属相同。所述过渡金属可选自钛、锌、及其组合。

[0018] 在一些实施中,所述组合物包括选自有机金属化合物、润湿剂、有机化合物、金属、及其组合的添加剂。在一些情况下,该组合物包括填料。所述填料可为基本上惰性的。填

量%或至少约 99 重量%。基于全部金属氧化物,过渡金属氧化物的重量百分数可以是至少约 95 重量%。在一些情况中,缩合产物包括硅、钛、锆、或其任意组合。

[0027] 在一些实施中,通过在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾而形成的组合物包括直径小于约 10nm 的结晶颗粒。所述结晶颗粒可包括混杂金属氧化物、过渡金属氧化物、或其任意组合。所述第一混合物可以是胶态悬浮液形式。在一些情况中,将包含过氧化物的含水溶液与在含水载体中包含无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物的胶态悬浮液组合,以形成包含过渡金属过氧化物与硅过氧化物的胶态悬浮液。在一些实施方案中,将硅氯化物、过渡金属氯化物以及酸与含水载体组合以形成混合物。可将该混合物中和并过滤以形成无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物。可将无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物悬浮在含水载体中以形成包含无定形金属氢氧化物和硅氢氧化物的胶态悬浮液。

[0028] 在一些实施中,制备所述组合物包括提供包含硅过氧化物、过渡金属过氧化物和含水载体的混合物。可使该混合物在高于大气压的压力下沸腾以形成包含所述硅过氧化物与所述过渡金属过氧化物的缩合产物和所述含水载体的组合物。在某些实施中,所述组合物包括含过渡金属氧化物的纳米结晶颗粒。

[0029] 在一个方面中,组合物包括有机官能性硅烷与过渡金属过氧化物的缩合产物和含水载体。在某些实施中,所述组合物包括纳米结晶颗粒。所述纳米结晶颗粒包括过渡金属氧化物。所述纳米颗粒的至少一些的直径小于约 10nm。在一些实施方案中,过渡金属过氧化物的过渡金属与过渡金属氧化物的过渡金属相同。所述过渡金属可选自钛、锌、及其组合。

[0030] 在一些实施中,所述组合物包括选自有机金属化合物、润湿剂、有机化合物、金属、及其组合的添加剂。在一些情况中,所述组合物包括填料。所述填料可为基本上惰性的。所述填料可包括例如碳纳米管。填料的重量可大于组合物中过渡金属的重量。

[0031] 在另一方面中,用于制备组合物的方法包括提供第一混合物,和在高于大气压的压力下使该第一混合物沸腾以形成组合物。所述第一混合物包括有机官能性硅烷、过渡金属过氧化物和含水载体。形成的组合物包括所述有机官能性硅烷与所述过渡金属过氧化物的缩合产物和所述含水载体。

[0032] 在一些实施中,通过在高于大气压的压力下使所述第一混合物沸腾而形成的组合物进一步包括纳米结晶颗粒。所述纳米颗粒包括过渡金属氧化物。所述纳米颗粒的至少一些的直径小于约 10nm。在一些情况下,所述第一混合物包括至少一种选自有机金属化合物、润湿剂、有机化合物、金属、金属盐、填料、及其组合的添加剂。所述第一混合物可以是胶态悬浮液形式。

[0033] 在某些实施中,所述方法进一步包括将含过氧化物的含水溶液与在含水载体中包含无定形金属氢氧化物的胶态悬浮液组合以形成胶态悬浮液。该胶态悬浮液包括过渡金属过氧化物。该方法还可包括将过渡金属盐以及酸与含水载体组合以形成第二混合物,充分中和该第二混合物,过滤该第二混合物以形成无定形金属氢氧化物,和将该无定形金属氢氧化物悬浮在含水载体中以形成胶态悬浮液。

[0034] 在另一方面中,用于制备制品的方法包括提供包含有机官能性硅烷与过渡金属过氧化物的缩合产物和含水载体的组合物,将该组合物施加在基材表面上,和除去所述含水载体以形成在基材表面具有涂层的制品。在一些实施方案中,将涂层从基材移除以形成粉末形式的纳米颗粒。

[0035] 在一些实施中,所述组合物包括纳米结晶颗粒。所述纳米颗粒包括过渡金属氧化物。涂层的厚度可小于 10nm。涂层可以是亲水或疏水的。在亲水涂层上水的接触角可小于约 20°, 小于约 10°, 或小于约 5°。所述涂层与基材表面共价结合。在一些实施方案中,基材是多孔的。在某些实施方案中,基材是颗粒。

[0036] 各实施可包括根据上述方法制备的组合物和制品,以及以上特征的任意组合。

[0037] 其它特征将由说明书、附图和权利要求书而明晰。

附图说明

[0038] 图 1 是形成含水的聚合物分子混杂纳米晶体的程序的流程图。

[0039] 图 2 描述了金属醇盐的水解反应。

[0040] 图 3 描述了过氧基金属羟基硅烷形成交联低聚物的缩合反应。

[0041] 图 4 描述了基材上的第一涂层和第二涂层。

[0042] 图 5 描述了颗粒上的第一涂层和第二涂层。

[0043] 图 6 描述了溶液中硅过氧化物的模型。

[0044] 图 7 描述了溶液中亚中孔 (sub-mesoporous) 金属过氧化物相互作用的模型。

[0045] 图 8 为显示由混杂金属氧化物涂层提供的着色修正 (stain remediation) 的图。

[0046] 各附图中相同的附图标记表示相同的要素。

具体实施方式

[0047] 聚合物分子混杂纳米晶体的溶液或含水分散体可在将选择的反应物和添加剂组合的一系列步骤后在一定反应条件下制备。可将包含聚合物分子混杂纳米晶体的溶液或含水分散体的组合物施加于大的或微小的表面 (如微粒粉末) 上以形成具有金属氧化物、金属和其它任选组分的保护性和 / 或功能性涂层。所述涂层可包括由具有纳米混杂晶体的漆料体系形成的纳米膜和复合材料膜,其中,该漆料体系还可用于分散纳米颗粒的无机漆料体系。除涂层外,该组合物还可用于制备纳米粉末和纳米复合材料粉末,以及蒸发的纳米颗粒。

[0048] 如这里使用的,“基材”通常指任意尺寸的固体物品。例如,基材可以是窗 (window)、微片 (microchip) 或多个颗粒如纳米颗粒或微米尺寸颗粒。在一些情况下,为了改变基材的本体性质,将这里描述的组合物与基材混合而不是将所述组合物施加至所述基材的表面,或者除了将本文中所描述的组合物施加于所述基材的表面之外还将所述组合物与基材混合。将组合物与基材混合包括将所述组合物分散在基材中使得组合物基本上均匀地分布于整个基材中。例如,如果基材为水泥,则可将组合物或组合物的组分混入干水泥中,或混入制成的 (湿) 水泥中。作为另一个例子,可将组合物混入将形成玻璃的、在冷却之前的熔融材料中使得组合物的组分分散于玻璃中。

[0049] 聚合物分子混杂纳米晶体 (PMHNC) 组合物可包括添加剂如过渡金属盐、有机官能性硅烷、有机金属化合物、润湿剂 (包括非反应性硅烷)、其它反应性和 / 或非反应性 (或基本惰性) 的有机和 / 或无机化合物、及其任意组合。这些含水组合物包括至少约 90%, 至少约 95% 或至少约 98% 的水。在 PMHNC 组合物的整个制备中,选择性地控制该含水反应混合物的温度、压力和 pH。

[0050] 可对这里描述的含水无机 PMHNC 的组分进行选择以形成具有催化、光催化、抗微生物、抗病毒、抗真菌、耐腐蚀、防污、半导体、导电、绝缘、电磁、透明、光学、发光、阻燃、压电和其它所选性质的涂层。由本文中所述组合物形成的涂层可有助于空气 / 水治理、生物医学应用、热固性 - 热塑性增强、颜料分散、储氢、染料敏化太阳能电池和超级电容器薄膜, 用于电学应用、表面研究、光学、提高折射率的涂层、电 - 光学、声 - 光学、激光光学等。

[0051] 参照图 1, 程序 100 描述了含水 PMHNC 组合物的制备。首先, 制备无定形金属氢氧化物。在步骤 102 中, 形成一种或多种金属盐 (包括例如金属 M^1) 的酸性含水混合物。所述金属盐可以是过渡金属氯化物或一种或多种金属例如硅、钛、钒、镓、锗、锡、碲、铅、铋、铱和铂的卤化物盐。在一些实施方案中, 金属盐为金属四氯化物。

[0052] 所述混合物的 pH 小于约 1。用于酸化所述混合物的酸可以是强酸, 如盐酸、氢氟酸、硝酸和硫酸、或其任意组合。可使用的其它酸包括但不限于醋酸、精氨酸、壬二酸、山萘酸、苯磺酸、硼酸、丁酸、癸酸、蓖麻油酸、铬酸、二十二烷酸、十二烷基苯磺酸、氢氟酸、filuosilicaten、甲酸、富马酸、谷氨酰胺、甘氨酸、氢氰酸、羟基脯氨酸、羟基硬脂酸、间苯二甲酸、月桂酸、亚油酸、赖氨酸、丙二酸、间苯二甲酸、甲硫氨酸、肉豆蔻酸、油酸、邻苯二甲酸、正磷酸、草酸、棕榈酸、对苯二甲酸、对甲苯磺酸、苯丙氨酸、磷酸、含磷酸、邻苯二甲酸、庚二酸、多磷酸、丙酸、蓖麻油酸、甲酸钠、硬脂酸、琥珀酸、磺胺酸、氨基磺酸、酒石酸、对苯二甲酸、甲苯磺酸和其它氨基酸、羧酸、酰氯、盐酸、二羧酸、脂肪酸、卤化物酸、有机酸、有机二酸、聚羧酸、及其任意组合。

[0053] 步骤 104 包括将一种或多种另外的金属盐 (包括例如金属 M^2 , 其可以是过渡金属)、有机金属化合物 (包括例如 M^3 , 其可以是过渡金属)、有机官能性硅烷、或其组合任选添加至步骤 102 中形成的混合物内。 M^1 、 M^2 和 M^3 中的任一个或多个可相同或不同。

[0054] 选择金属盐, 以赋予 PMHNC 组合物期望的性质。例如, 可添加锌盐如 $ZnCl_2$, 以赋予耐腐蚀性。在一些情况下, 选择金属以在图 1 所示方法中在给定 pH 下获得期望的溶解性。可选地, 可调节所述方法中组合物的 pH, 以实现所选金属盐期望的溶解性。

[0055] 在一些实施方案中, 第二金属盐为金属氯化物。所述金属氯化物可以是四氯化物盐如 $SiCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 VCl_4 、 $GaCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $TeCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $ReCl_4$ 、 $IrCl_4$ 、 $PtCl_4$, 或者其它氯化物盐如 Na_2PtCl_6 、 CCl_3CO_2Na 、 Na_2PdCl_4 、 $NaAuCl_4$ 、 $NaAlCl_4$ 、 $ClNaO_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $POCl_3$ 、 PCl_5 、 PCl_3 、 KCl 、 $MgKCl_3$ 、 $LiCl \cdot KCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $Co(ClO_4)_2$ 、 $NiCl_2$ 、 Cl_2Cu 、 $ZnCl_2$ 、 $GaCl_3$ 、 $SrCl_2$ 、 YCl_3 、 $MoCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $RuCl_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $PdCl_2$ 、 $AsCl_3$ 、 $AgClO_4$ 、 $CdCl_2$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbCl_3$ 、 $BaCl_2$ 、 $CsCl$ 、 $LaCl_3$ 、 $CeCl_3$ 、 $PrCl_3$ 、 $SmCl_3$ 、 $GdCl_3$ 、 $TbCl_3$ 、 $HoCl_3$ 、 $ErCl_3$ 、 $TmCl_3$ 、 $YbCl_3$ 、 $LuCl_3$ 、 WCl_6 、 $ReCl_5$ 、 $ReCl_3$ 、 $OsCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $PtCl_2$ 、 $AuCl$ 、 $AuCl_3$ 、 Hg_2Cl_2 、 $HgCl_2$ 、 $HgClO_4$ 、 $Hg(ClO_4)_2$ 、 $TlCl_3$ 、 $PbCl_2$ 、 $BiCl_3$ 、 $GeCl_3$ 、 $HfCl_2O$ 、 Al_2Cl_6 、 $BiOCl$ 、 $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $CoCl_2$ 、 $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $EuCl_2$ 、 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NH_4AuCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $HAuCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $KAuCl_4$ 、 $NaAuCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $InCl_3$ 、 $(NH_4)_3IrCl_6$ 、 K_2IrCl_6 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NdCl_3$ 、 $(NH_4)_2OsCl_6$ 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 、 $[Pd(NH_3)]_4Cl_2 \cdot H_2O$ 、 $(NH_4)_2PtCl_6$ 、 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 、 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 、 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot xH_2O$ 、 $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ 、 K_2PtCl_4 、 $KClO_4$ 、 K_2ReCl_6 、 $(NH_4)_3RhCl_6$ 、 $[RhCl(CO)((C_6H_5)_3P)_2]$ 、 $[RhCl(C_6H_5)_3P)_3]$ 、 $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 、 K_3RhCl_6 、 $RbCl$ 、 $RbClO_4$ 、 $(NH_4)_2RuCl_6$ 、 $[RuCl_2((C_6H_5)_3P)_3]$ 、 $\{Ru(NH_3)_6\}Cl_2$ 、 K_2RuCl_6 、 $ScCl_3 \cdot xH_2O$ 、 $AgCl$ 、 $NaCl$ 、 $TlCl$ 、 $SnCl_2$ 及其另外的水加合物。

[0056] 在一些情况下, 使用 PMHNC 组合物以化学结合其它有机金属化合物 (如在单体型

/ 低聚型 / 聚合物型网络或基质中), 从而提供容许包含有机金属化合物的无机漆料体系。通过添加所选的有机金属化合物以赋予或增强例如机械强度、导电性、耐腐蚀性、防污特性等性质而增强膜或涂层的期望性质。

[0057] 可对在任选步骤 104 中添加的有机金属化合物进行选择使得一种或多种有机取代基在步骤 102 的酸性混合物中进行水解裂解 (hydrolytic cleavage), 如图 2 中所示。在任选步骤 104 中添加的有机金属化合物可包括例如金属醇盐如甲醇盐、乙醇盐、甲氧基乙醇盐、丁醇盐、异丙醇盐、戊醇盐等, 以及金属例如锌、钨、钛、钽、锡、铈、镁、锂、镧、铟、钪、镓、铁、铜、硼、铋、锑、钼、锆、铌、钍、铀、钒、锡、银、铂、钯、钐、镱、镍、钹、锰、镁、锂、镧、铟、钪、钬、镱、钇、铁、钕、铈、铜、钴、铬、铉、铊、铝、钡、铍、镉、钙、铷、砷、锗、金、镭、铈、钾、铯、铊、铷、钕、钐、硒、硅、锶、碲、铩、铥、钆、钅和钇的戊二酮盐、丙酸盐、乙酸盐、氢氧化物、水合物、硬脂酸盐、草酸盐、硫酸盐、碳酸盐和 / 或乙酰丙酮盐等。

[0058] 步骤 104 中添加的有机官能性硅烷促进有机聚合物和无机基材之间的粘附,以及起到粘结剂体系的交联剂和硬化剂的作用。通过在组合物制备期间在步骤 104 中添加有机官能性硅烷以形成过氧金属羟基硅烷 (PMHS) 单体来提高基材上形成的膜或涂层的粘结强度和硬度 (或耐磨性), 其中, 所述单体聚合以形成无机聚合物型 PMHC 组合物。如这里使用的, “PMHS 单体” 通常指包含与金属硅烷醇物质共价结合以形成例如硅酸盐基质 ($-\text{Si}(\text{OH})_y-\text{O}-\text{M}^1(\text{OOH})_x-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_y-$) 的结构金属过氧化物物质的单体。如这里使用的, “有机官能性硅烷” 通常指具有一个或多个能水解的取代基的含硅化合物。有机官能性硅烷典型地为双功能分子, 在一些情况下描述为具有能水解的烷氧基 R 的 $\text{Y}-\text{Si}(\text{OR})_3$ 。如图 2 中所示, 在水的存在下, 烷氧基 R 水解以形成反应性硅烷醇 ($\text{Si}-\text{OH}$) 基, 并且脱掉醇 ($\text{R}-\text{OH}$)。烷氧基的选择会影响水解反应的速率和程度。

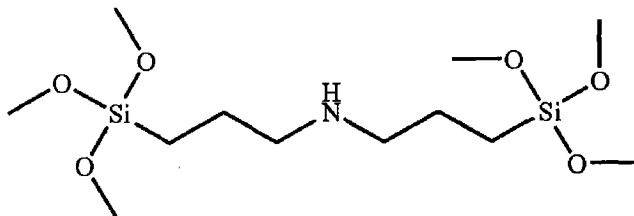
[0059] 硅烷醇基的反应和 Y 的性质决定所述硅烷如何在组合物中起作用。Y 可以是有机或无机的、疏水的或亲水的、离子型、阳离子型、两性离子型或非离子型的。在一些情况下, Y 是卤化的(例如氯化或氟化的)。Y 可在基材如颗粒(如颜料)、胶体(如胶乳)等的涂层中用作表面改性剂。

[0060] 如果 Y 是非反应性基团,如烷基,则有机官能性硅烷通常称为非反应性硅烷。如果 Y 是反应性有机基团,如烷氧基,则有机官能性硅烷通常称为反应性硅烷。在一些情况下,Y 是与聚合物的反应性基团结合的反应性有机基团,和所述有机官能性硅烷在聚合反应中作为共聚单体。

[0061] 适用于导致形成无机聚合物型漆料体系的 PMHNC 组合物的有机官能性硅烷包括但不限于烷氧基硅烷如四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷, 双足 (dipodal) 硅烷如双 (三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺、双 (三乙氧基甲硅烷基) 甲烷、硅倍半氧烷、硅氧烷、二硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、二甲硅烷基甲撑、二甲硅烷基乙撑、甲硅烷基苯撑、金属硅烷醇盐、硅氮烷、其中 X 为 $-Cl$ 、 $C \equiv N$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 的 $(RO)_3SiCH_2CH_2CH_2X$ 、混杂乙酸盐 - 烯烃、环氧化物、或其任意组合。其它适宜的硅烷可具有特定官能团, 包括取代基如烯丙基、炔基、苯基、羟基、苯氧基和乙酰氧基、环状三聚体、四聚体和五聚体、卤素、酮、叠氮化物和异氰酸酯。一些有机官能性硅烷如氨基 - 官能性硅烷是自催化的, 而其它有机官能性硅烷需要少量酸以引发水解。有机官能性硅烷可基于例如期望的反应动力学的性质选择。例如, 已知甲氧基硅烷比乙氧基硅烷更快地水解。

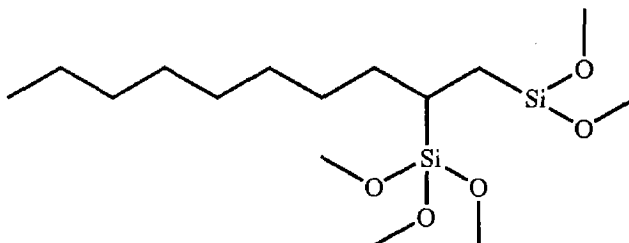
[0062] 以下所示的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺是具有非极性烷基链段的有机官能性硅烷(胺双功能双足硅烷)。在步骤110中,双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺与极性金属氢氧化物胶态悬浮液的缩合产生了具有非极性链段的成膜用分子混杂无机漆料体系,其能够改进添加剂如颜料在含水组合物中的分散。

[0063]



[0064] 以下所示的 1,2- 双（三甲氧基甲硅烷基）癸烷是具有非极性链段的反应性有机官能性硅烷的另一个例子。在步骤 110 中,1,2- 双（三甲氧基甲硅烷基）癸烷与极性金属氢氧化物胶态悬浮液的缩合也产生具有非极性链段的成膜用分子混杂无机漆料体系,其能够改进添加剂如颜料在含水组合物中的分散。

[0065]



[0066] 在一些实施中,采用在多种树脂和溶剂中赋予分散性的非反应性有机官能性硅烷,以为 PMHNC 组合物提供空间稳定和润湿性质。具有化学结合的乙二醇官能团的极性、非离子型水溶性润湿剂(中性 pH)是特别合适的。这些乙二醇官能性硅烷容许在宽的 pH 范围内使表面能满足基材表面的要求。由于这些乙二醇官能性硅烷为亲水但非反应性的,因而它们的加入促进了组合物的均匀施加以及颗粒例如纳米颗粒复合材料在含水组合物中的基本上均匀的分散。可使大部分无机填料和颜料的亲水性表面疏水,以与疏水性有机树脂更相容。在 PMHNC 复合材料烷基硅烷与填料颗粒表面结合时发生的疏水化容许改进填料颗粒在树脂中的分散,以及改进组合物的机械强度。可将乙二醇官能性硅烷和/或其它非反应性有机官能性硅烷在沸腾和/或高于大气压的压力下,与有机官能性硅烷一起添加至 PMHNC 组合物中,以改进颗粒分散性和增强组合物的机械性能。

[0067] 当基材在表面上具有化学活性位点如羟基或氧化物基团时,有机官能性硅烷是有效的粘合促进剂。可配制 PMHNC 漆料体系以进一步增强对具有化学活性位点的基材(包括颗粒基材)的粘附,该基材包括但不限于玻璃、金属和金属合金。

[0068] 金属基材可包括铝、铍、砷、铍、铋、镉、钙、钪、铬、钴、铜、镓、铟、铊、镎、钽、锗、金、钛、铱、铈、铁、钬、锂、镭、镁、锰、钼、钕、镍、铌、钡、铂、镤、铯、铪、钇、钐、硒、硅、钽、碲、铀、钒、钨、锡、钫、钆、镧、钪和锌。

[0069] 金属合金基材可包括金属的任意组合,包括铈-铝、钇-铝、铍-铜、钙-镁、钙-铝、钙-硅、铬-硅、钐-钴、铈-铝、钛-镍、铝的合金(包括锂、铜、硅、镁、钇、锰等的一种或多种)、铋的合金(包括铅、锡、镉等的一种或多种)、钴的合金(包括铬、钨、碳等的

一种或多种)、铜的合金(包括铍、银、锌、锡、铝、镍、金、银、铁、锌、锡、锰、铅等的一种或多种)、金的合金(包括铜、银等的一种或多种)、包括 gallinstan 的镓的合金、铟的合金(包括铋、锡等的一种或多种)、铁的合金(如钢、碳钢、不锈钢、外科不锈钢和 / 或包括碳、铬、镍、钼、硅、钨、锰、钴、镍、钴、铁硼合金、铁铬合金、铁锰合金、铁钼合金、铁镍合金、磷铁合金、铁钛合金、铁钒合金、硅铁合金、铁钨合金等的一种或多种)、包含铅、铜、锡和(任选的)铈的合金、包含镁、铝和(任选的)锌的合金、汞-汞齐合金、镍的合金(包含铜、锌、铬、钼、铁、镍、锰、硅、镁、硅、青铜、铜等的一种或多种)、钛形状记忆合金、银的合金(包括铜、金等的一种或多种)、锡的合金(包含铜、铈、铅等的一种或多种)、锆的合金如吉尔卡洛伊锆锡合金(zircaloy)以及铀或贫铀与其它金属如钛或钼的合金。

[0070] 聚合物型基材可包括热塑性材料如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、缩醛或聚甲醛(POM, **DELRI[®]**)、丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈(ASA)、纤维素聚合物、环状烯烃共聚物(COC)、丙烯酸类、(聚)丙烯酸类、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乳酸(PLA)、丁基橡胶或聚异丁烯(聚丁烯)、乙烯共聚物(聚乙烯丙烯酸(EAA)、聚乙烯丙烯酸甲酯(EMAC)、聚乙烯丙烯酸乙酯(EEA)、聚乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、聚乙烯丙烯酸丁酯(EBAC)、聚乙烯醋酸乙烯酯(EVA 或 EVAC)、聚乙烯乙醇(EVAL 或 EVOH)、聚乙烯丙烯三元共聚物(EPM)、聚乙烯(PE, 官能化 PE、高密度 PE(HDPE)、低密度 PE(LDPE)、线型低密度 PE(LLDPE)、中密度 PE(MDPE)、含氟聚合物如聚四氟乙烯(PTFE)或聚偏氟乙烯(PVDF)、离聚物、液晶聚合物(LCP)、酮、聚芳基醚酮或聚醚醚酮(PEEK)、聚酮、聚氨酯(PUR)、聚醚砜(PES)、聚乙烯、聚酰胺(PA、PAII、P12、PA4,6、PA6、PA6,6、PA6-10、半芳香族 PA)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚碳酸酯、热塑性聚酯或对苯二甲酸酯(PET、PBT、PETG)、聚亚乙基类(PEN、PTT)、热塑性弹性体(TPE、TPE-E、TPE-S)、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、聚醚嵌段酰胺(PEBA)、共聚酯弹性体(COPE)、热塑性烯烃(TPE-O)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)、热塑性聚氨酯(TPE-U)、热塑性硬质橡胶(TPV)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚酰亚胺、聚烯烃、聚苯醚(PPO)、聚苯硫醚(PPS)、聚丙烯(PP)、聚砜、聚邻苯二甲酰胺(芳族聚酰胺)、聚偏氯乙烯(PVDC)、苯乙烯或聚苯乙烯、发泡聚苯乙烯(EPS)、通用晶体(GPPS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、苯乙烯丙烯腈共聚物(SAN、ASA、AES)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯马来酸酐(SMA)、乙烯基或聚氯乙烯(PVC)、聚砜(PSU)、聚丙交酯(PLA)和乙烯-醋酸乙烯酯。

[0071] 另外的基材包括热固性树脂如邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、环氧树脂、含氟聚合物、呋喃、三聚氰胺、酚醛树脂、聚丁二烯、聚酯、醇酸树脂、乙烯基酯、聚酰亚胺、聚脲、聚异氰酸酯、聚氨酯、硅树脂、热固性弹性体(异戊二烯)、间苯二酚、硫化纤维和特种树脂如热固性树脂、环氧树脂(EP)、三聚氰胺甲醛树脂(MF)、苯酚/酚甲醛树脂(P/PF)、脲甲醛树脂(UF)、不饱和聚酯(UPR)和可(UV)固化的(甲基)丙烯酸酯。

[0072] 另外的一些基材包括织物、建筑材料如混凝土、陶瓷、颜料(有机的和无机的)、填料、纤维材料、电子器件、碳、石墨、无机材料、有机材料、木材、纸张、废品、皮革、毛发,和特别地,基材和表面例如外科手术用钢、不锈钢、未处理的钢、医疗器械、玻璃纤维、水泥和光学纤维。

[0073] 在步骤 106 中的中和前,在步骤 104 中有机官能性硅烷的添加容许硅烷氧基以分子水平引入至漆料体系中,从而形成硅烷氧基-过氧基混杂(混合的金属氧化物)膜形成

物。“硅烷氧基”在本文中用于指包含 $-\text{Si}-\text{R}-$ 的任何化合物,其中 R 为可包括杂原子如氧、氮、硫等的脂族或芳族基团。在一些情况下,在步骤 106 中的中和前,在步骤 105 中将在步骤 102 和 104 中形成的酸性溶胶加热或使其沸腾(如回流)。混合物的 pH 小于 1,或基本小于 1。该额外的加热步骤增加了混合物中组分(如有机金属、金属氯化物、硅烷)的溶解度,产生了具有更小颗粒的更加均匀的溶液,从而促进了更加有效且均匀的中和。所得的混杂硅烷氧基-过氧基混杂金属氧化物膜形成物和 PMHNC 展现出期望的性质,如提高的光催化效果、增强的疏水特性、更强的耐腐蚀能力等。

[0074] 在图 1 的步骤 106 中,将强碱如 NH_4OH 或 NaOH 添加至混合物中以形成金属氢氧化物胶态悬浮液。该碱充分中和了含水混合物。碱的缓慢添加和混合物的搅拌容许混合物的组分在中和过程期间和之后保持悬浮。中和后, pH 可为至少 7 或至少 8。可舍弃上清液。

[0075] 在步骤 108 中,洗涤无定形金属氢氧化物(例如通过各种形式的倾析或过滤),以从混合物中除去离子,如氯和其它离子。洗涤可包括向混合物中添加蒸馏水或去离子水(DIW),搅拌该混合物,将混合物静置,和倾析。重复洗涤,直至上清液中基本检测不到离子。氯离子的检测可例如通过使用硝酸银测量上清液中氯离子的水平或者通过采用氯离子探针实现。在一些实施中,可重复洗涤,直至不期望离子在上清液中的浓度小于约 50 份/百万份(ppm)。在一些情况中,可使所述混合物离心脱水。充分除去离子后,可通过过滤或其它适宜的方式收集无定形金属氢氧化物。最终的上清液为略微碱性至中等碱性(例如具有约 8-10 的 pH)。

[0076] 在步骤 110 中,将无定形金属氢氧化物分散在水中以形成胶态悬浮液。所述水可以是去离子水或蒸馏水。该无定形金属氢氧化物胶态悬浮液可为略微碱性至中等碱性(例如具有约 8-10 的 pH)。在步骤 110 中或在一个或多个后续步骤中,添加的水以形成期望密度的组合物所需要的量添加。组合物的密度可根据其上待施加该溶液的表面或基材调节。例如对于多孔或吸收性表面或基材如混凝土,混合物的密度可相对高,和对于无孔或非吸收性表面或基材如玻璃,混合物的密度可相对低。所施加的膜的厚度随混合物密度而升高。

[0077] 在任选的步骤 112 中,可将一种或多种有机官能性硅烷、有机金属、润湿剂和/或其它反应性或惰性组分添加至含水的金属氢氧化物胶态悬浮液中。适宜的有机官能性硅烷和有机金属在上文中作为步骤 104 中任选的添加进行了描述。

[0078] 在任选的步骤 112 中,可添加一种或多种润湿剂,以改进组合物在一些基材上的疏水性或润湿性,使得可向基材施加更薄的组合物膜。更薄的膜有利地减少了黄色外观,减少了波纹图案和缩短了固化时间。适宜的润湿剂包括但不限于聚氧化乙烯硅烷、异丙醇、极性(亲水性)非离子型的乙二醇官能性硅烷、由 1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)癸烷与如上所述的极性金属氢氧化物的缩合产生的非极性(疏水)PMHNC 组合物等。

[0079] 添加至混合物中的润湿剂的量可根据组合物中的其它添加剂、其上待施加所述组合物的基材或表面的类型、等等进行调节。在一些实施方案中,用于高吸水性基材或表面如混凝土的组合物不需要添加润湿剂。在其它实施方案中,可将多达 0.03 体积%的润湿剂添加至用于低表面张力或高疏水性基材或表面的组合物中,所述基材或表面例如为玻璃、经抛光的金属或一些硅晶片。

[0080] 可在任选的步骤 112 中添加以赋予组合物所选的物理和化学特性的其它组分包括反应性和/或惰性(基本上非反应性)的有机和/或无机化合物。在任选的步骤 112 中

添加的无机化合物可包括例如金属氧化物如锆、锌、钇、钨、钛、碲、钽、锡、银、硅、铈、钕、镨、铌、镍、钆、钼、铁、锰、镁、镱、锂、镧、铟、钦、钪、锆、镓、钼、铈、铪、铜、钴、铬、铯、铷、硼、铝、铋、锑、钨、铍、镉、钙、钡等的氧化物,和钛酸盐如锆、钽、钡等的钛酸盐。

[0081] 在任选的步骤 112 中添加的有机化合物可包括单体如甲基丙烯酸甲酯、季戊四醇、TMP、TME、二酸、羧酸、烯烃、二烯、乙炔、苯乙烯、丙烯酸、环单体(如环状醚、内酯、内酰胺、环状胺、环状硫化物、环状碳酸酯、环状酸酐、环状亚氨基醚、氨基酸 N-羧酸酐、环状酰亚胺、含磷的环状化合物、含硅的化合物、环状烯烃)、及其任意组合。与有机金属化合物一样,添加剂可与 PMHS 物质(单体、低聚物等)结合以形成分散于组合物中的低聚物。设计为表现出部分非反应性、非极性官能性和部分反应性硅烷和有机金属官能性的复合 PMHNC 纳米粉末可引入到疏水单体中。作为例子,在步骤 124 中添加的反应性硅烷如 1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)癸烷的缩合可向 PMHS 物质提供提高的非极性官能性。增加添加至 PMHS 物质中的 1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)癸烷的量将最终耗尽金属过氧化物,从而优化整个 PMHNC 的疏水性。PMHNC 纳米复合材料可如本文所述脱水,并引入到非极性单体中。

[0082] 在任选步骤 112 中添加的其它基本上惰性或非反应性的添加剂包括例如填料、颜料、金属、碳纳米管(单壁和/或多壁)、纳米石墨薄层(platelet)、二氧化硅气凝胶、碳气凝胶、玻璃片、量子点(quantum dot)、纳米颗粒等。纳米颗粒可包括例如以下物质的纳米颗粒:铝、氮化铝、氧化铝、锑、氧化锑、氧化锑锡、钛酸钡、铍、氧化铍、碳化硼、氮化硼、碳酸钙、氯化钙、氧化钙、磷酸钙、钴、氧化钴、铜、镉、氧化镉、铟、氧化铟、铈、氧化铈、钼、氧化钼、钽、氧化钽、金、氧化钪、钦、钨、氧化钨、铌、铁钴合金、铁、铁镍合金、铁氧化物、镧、氧化镧、氧化铅、锰锂氧化物、锂、钛酸锂、钒酸锂、镱、镁、氧化镁、钼、氧化钼、钆、氧化钆、镍、氧化镍、镍钛合金、铌、氧化铌、钼、钨、氧化钨、铈、氧化铈、镱、氧化镱、铈、氧化铈、钼、氧化钼、钽、氧化钽、锡、氧化锡、碳化钛、钛、氮化钛、氧化钛、碳化钨、钨、氧化钨、氧化钼、铈、氧化铈稳定的氧化锆、钇、氧化钇、氧化钇、氧化钇、及其任意组合。

[0083] 尺寸为纳米~微米的其它颗粒如多晶、单晶或聚能(shaped charge)微粒和/或纳米颗粒可在任选的步骤 112 中添加,或将其用 PMHNC 组合物包覆。这些颗粒包括硒化锑、碲化锑、硒化铋、碲化铋、碳化硼、碳化硅、碳化钨、锑化镓、砷化镓、锑化镓、砷化镓、磷化镓、碲化镓(II)、碲化镓(III)、碲化锆、锑化钨、砷化钨、磷化钨、砷磷化钨、硒化钨、硫化钨、碲化钨、砷化硅、磷化硅、砷化锡、硒化锡、碲化锡、碲化锌等。

[0084] 在一些实施中,如步骤 114 所示,将在步骤 110 中形成的无定形金属氢氧化物胶态悬浮液组合物直接施加于表面上以在表面上形成涂层。在其它实施中,将步骤 110 中形成的无定形金属氢氧化物胶态悬浮液组合物脱水(例如,喷雾干燥),并作为粉末收集,该粉末将以纳米粉末或纳米复合材料粉末的形式使用。

[0085] 在步骤 116 中,将基于过氧化物的溶液添加至无定形金属氢氧化物胶态悬浮液中,使复合材料的 pH 降至约 1 或更低。所述基于过氧化物的溶液可包括例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、氢过氧化叔丁基、3-氯过氧苯甲酸过氧化物、过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化甲乙酮、[二氧双(1-甲基亚丙基)]双氢过氧化物、(1-甲基亚丙基)双氢过氧化物、过乙酸、及其组合。冷却所述混合物,并使之反应一段时间,以形成经稳定的无定形(非晶)金属过氧化物胶态悬浮液。所述经稳定的无定形金属过氧化物胶态悬浮液可包括金属

过氧化物,如 $M(OOH)_x$ 、 $M(OOH)_yOM$ 、 $M(OOH)_yOM$ 、 $M(OOH)_yOSi$ 等,其中 M 可以是 M^1 、 M^2 或 M^3 的任意组合,和这些与其它物质的各种缩合产物,这取决于组合物中的组分,其中 x 和 y 由 M 的氧化态和其它取代基的数量决定。

[0086] 在一些实施中,在密闭反应容器中通过将容器内压力降至低于大气压来实现冷却。可调节容器内压力以实现期望的温度。在一些情况下,通过体系压力下降与体系任选的外部热冷却一起来冷却所述混合物。混合物的配方可决定使体系的温度降低期望的量或降至期望的阈值所需要的真空度。

[0087] 在冷却期间可搅拌所述组合物。选择搅拌水平以实现离子离解,使得形成无定形金属过氧化物胶态悬浮液而没有颗粒的附聚。例如,取决于混合物的体积,搅拌水平可以为约 500–约 10,000 转/分钟 (rpm)。在一些实施中,搅拌水平为约 2500–约 7000rpm。如果添加润湿剂,例如在步骤 112 中添加润湿剂,则可降低或消除对振荡或搅拌的需求。润湿剂的存在可降低涂层或膜的厚度,并增强成膜特性。

[0088] 当步骤 116 中的反应基本完成时,如步骤 118 中所示,使所得无定形金属过氧化物胶态悬浮液在室温和压力下平衡。包括无定形金属氢氧化物 $M^1(OH)_4$ 和金属过氧化物 $M^1(OOH)_4$ 以及其它物质如 $M^1(Si-OH)$ 和这些与其它物质的一些缩合产物的悬浮液是稳定的,并可在室温下存储用于后续使用,干燥以形成粉末,蒸发以形成蒸气或如步骤 120 中所示施加于表面上。

[0089] 在步骤 120 中形成的涂层可随后根据需要进行处理,以改变涂层的化学性质或功能性。例如,在步骤 120 中形成的涂层可随后进行处理以增强或赋予涂层催化、光催化、抗微生物、抗病毒、抗真菌、耐腐蚀、防污、半导体、导电、绝缘、电磁、透明、光学、发光、阻燃、压电性质等。处理可包括例如将添加剂(如纳米颗粒)引入到 PMHNC 组合物中,施加另外的 PMHNC 复合材料涂层,采用化学气相沉积 (CVD) 或原子层沉积 (ALD) 沉积另外的层,采用软平版印刷术技术等。

[0090] 在步骤 122 中,将无定形金属过氧化物胶态悬浮液在高于大气压的压力下加热至沸腾的一段适宜时间。加热期间可搅拌所述组合物。加热所述悬浮液的温度可取决于几个因素,包括混合物中存在的组分、反应容器内的压力、以及与生产相关的限制。在一个例子中,可将具有约 2 升体积的无定形金属过氧化物胶态悬浮液在 10–100 磅/平方英寸 (psi) 的压力下加热至约 45°C – 约 250°C 约 1.5–2 小时。对于更大体积的混合物,例如,如在生产中使用的更大体积的混合物,压力可适宜地更高,例如最高达约 2500psi。在加热和施压步骤期间,可监测混合物的性质(如温度、pH 等),以保证正形成基本均匀的溶液。

[0091] 在步骤 122 中形成的无定形金属过氧化物/金属氧化物组合物可具有约 7 的 pH。溶液的光透射率为约 92%–98%;从而,其对人眼表现为透明的。而且,取决于组合物的预期用途,溶液的密度(即溶液中分散的固体物的量)可为约 0.125%–约 2.0%或更高。

[0092] 在步骤 122 中加热悬浮液之前或期间,可根据需要在任选步骤 124 中添加例如以上对任选的步骤 112 所描述的有机官能性硅烷、有机金属化合物、润湿剂和/或反应性或惰性添加剂(包括纳米颗粒、复合 PMHNC 粉末和蒸气等)。如在任选步骤 104、112 和/或 124 中呈现的有机官能性硅烷、有机金属化合物、润湿剂和/或反应性或惰性添加剂可进行水解和随后与组合物中存在的金属氢氧化物缩合,以形成共价结合的结构体,包括例如 $M(OOH)_xOM$ 和 $M(OOH)_xOM$ (其中, M 可以是 M^1 、 M^2 、 M^3 或其任意组合)以及 $M(Si-OH)$ 以及 M^1 、 M^2

和 M^3 的氧化物,同时基本耗尽与基于过氧化物的溶液反应前存在的金属氢氧化物。在一些情况下,类似的共价结合的结构体包括与金属 M^1 、 M^2 和 / 或 M^3 一起的,或代替金属 M^1 、 M^2 和 / 或 M^3 的反应性添加剂。这些共价结合的结构体起到用于产生无孔涂层的无机粘结剂的作用。特别地,当加热该组合物时,金属过氧化物与硅烷反应,以改进粘结剂的交联、硬度和耐磨性。

[0093] 可通过含硅烷的 PMHNC 漆料体系使不能与单独的硅烷共价结合的基材(或填料)(如聚烯烃和聚酯)或仅展现出与单独的硅烷的弱相互作用的基材(或填料)(如 $CaSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、无机颜料、炭黑、碳酸钙和石墨)结合。例如,在步骤 122 中的 PMHNC 混杂漆料体系具有可用于与能够发生水解和缩合的添加剂反应的暴露的未反应的过氧基团。在步骤 124 中添加甲基丙烯酰氧基硅烷(如 N-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷)产生了具有双功能性的过氧化物金属甲基丙烯酸酯复合漆料体系如 $M(OOH)_2(OR)_2$ (其中, R 为甲基丙烯酰氧基硅烷,其水解并然后缩合至 PMHS 单体上),从而形成分散于水中的胶态低聚物。由于混杂胶态低聚物分散在高百分数如接近 98% 的水中,从而低聚物上的游离过氧基团保持空间稳定。

[0094] 当将复合漆料体系施加于表面上并且水蒸发时,过氧基团起到用于促进聚合的催化剂的作用。在 PMHS 低聚物形成的情况下,过氧化物为 PMHS 的主要无机取代基。因此,在如图 3 中所示的通过水解和缩合的最终聚合中也涉及过氧化物。在聚合期间,甲基丙烯酰基官能团的双键的一个键断开,并与另一甲基丙烯酸甲酯分子的中间碳原子连接,以开始成链,重复直至形成最终的混杂聚合物。这种类型的涂层使展现出与硅烷的弱相互作用的基材上的结合位点增强,并且因此相对于单独的硅烷处理使拉伸和挠曲性质改善最高达 50%。类似地,PMHNC 漆料体系可以令人惊讶地高的重量比结合并稳定地分散与硅烷具有弱(或基本没有)相互作用的其它添加剂,如碳纳米管、炭黑、石墨、碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、无机颜料等。

[0095] 当已在任选步骤 112 和 / 或步骤 124 中添加有机官能性硅烷时,硅烷醇基团与金属过氧化物在含水溶液中发生缩合反应以形成 PMHS 单体,其中硅直接或间接(以一个或多个嵌入原子,如氧)与金属过氧化物中的金属原子结合。

[0096] 对于有机金属化合物,如含锌的那些,例如在钛过氧化物混合物中的 $Ti(OOH)_4 + Zn(OOH)_4$ 的反应形成复合材料,如 $Ti-O-Zn-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Zn-O$ 基质,并且在 PMHNC 组合物中形成锐钛矿氧化钛晶体。在一些情况下,取决于有机金属化合物和有机官能性硅烷的性质,硅烷增强了有机金属化合物在 PMHS 组合物中的分散,从而提供分散体如复合纳米颗粒分散体的提高的空间稳定。

[0097] 在一些实施中,使金属醇盐以及有机官能性硅烷部分水解以形成进行缩聚以形成胶体态低聚物的反应性单体。在图 1 的步骤 104 中加入一种或多种有机官能性硅烷产生了硅烷氧基-过氧基杂化膜形成物。图 3 中描述了该硅烷氧基-过氧基杂化膜形成物的水解和缩合,其中 M^1 、 M^2 和 M^3 为过渡金属,和 R 为脂族或芳族基团。在一些实施方案中, R 包括杂原子如氧、氮、硫等。图 3 中所示的聚合和交联产生了混杂三维基质,并且在成膜以形成硅烷氧基-过氧基混杂膜期间,干燥促进了额外的交联。

[0098] 如步骤 126 中所示,可将步骤 122 的组合物施加于表面上以在表面上形成保护层或使表面密封。在成膜期间,PMHS 单体中的反应性硅烷醇基与基材表面上的羟基进行缩

合反应,从而直接或间接(以一个或多个嵌入原子,如氧)与基材表面上的原子结合。在一些情况下,引入组合物中的有机金属化合物中的金属原子直接或间接地与 PMHS 单体结合,并进一步地直接或间接地与基材表面结合,以增强涂层对基材的粘附。因此,这里所述的组合物包括无规的单体型/低聚型网络,该网络相互结合和与基材结合以形成通过金属与基材之间(直接的或者使用一个或多个嵌入原子的间接的)共价键、硅与基材之间(直接的或者使用一个或多个嵌入原子的间接的)共价键、和金属与硅之间(直接的或者使用一个或多个嵌入原子的间接的)共价键粘附于基材上的无机聚合物型涂层、层或膜。

[0099] 在步骤 122 中形成的无机漆料体系可包括配制用于多种应用的 PMHNC,所述应用包括用于包括金属、木材、塑料、玻璃、织物等基材的密封剂。在步骤 126 中施加的涂层可单独用作密封剂,以使基材免受环境影响,或在一些情况下,使基材免受施加于密封剂顶上的第二涂层的化学性质的影响。在步骤 126 中施加的涂层可在以后进行处理(例如,采用电磁辐射、热、压力等),以改变涂层的化学和/或物理性质。

[0100] 步骤 128 描述了步骤 122 中形成的组合物在压力下的持续沸腾。该在高于大气压的压力下的持续加热导致金属过氧化物分解并促进了金属氧化物颗粒的晶体生长以及如图 3 中所示的另外的低聚物形成和交联。从而,溶液中金属氧化物与金属过氧化物之比升高。取决于存在的金属氧化物,和组合物中的其它组分,步骤 128 中形成的组合物的某些期望性质相对于步骤 122 中形成的组合物的相同性质得到改善。

[0101] 步骤 122 和 128 中在高于大气压的压力下沸腾使得由步骤 116 中形成的悬浮液和步骤 122 中形成的金属过氧化物/金属氧化物组合物形成金属氧化物晶体所需的时间量相对于在大气压下所需的时间量有效减少。此外,所得 PMHNC 组合物与通过在大气压下沸腾形成的 PMHNC 组合物相比具有更加密集的粒度分布且表现为更加透明的涂层。

[0102] 步骤 128 中反应容器内的温度和压力可根据溶液的量 and 溶液中的组分调节。在一个例子中,可将 1-5 升无定形钛过氧化物/钛氧化物组合物在 10-100psi 压力下加热至约 45°C-约 250°C 约 3 小时,直至过氧化物基本耗尽和金属氧化物纳米晶体成为主要的金属物质。可将该透明金属氧化物组合物通过例如涂覆、喷涂、干燥、ALD、软平版印刷术(包括微触印刷(μ CP)、复制成型(REM)、微转印成型(μ TM)、毛细管微成型(MIMIC)、溶剂辅助微成型(SAMIM)、自组装单层(SAM))或其它方法施加于任意适宜的表面上。

[0103] 对于约 1.2-1.5 重量%金属氧化物的密度,步骤 128 中形成的组合物可具有约 87-93%的透光率,使得溶液对人眼表现为透明的。在一些实施中,取决于组合物的期望用途,金属氧化物溶液的密度(即分散于溶液中的固体的量)可为 0.5-约 2.0 重量%的任意值。所述组合物为直径小于约 10nm 或小于约 5nm(例如,直径约 0.3nm-约 7nm,或直径约 2nm-约 5nm)的经稳定的金属氧化物纳米颗粒的均匀分散体,具有由步骤 104、112 和/或 124 中添加的硅烷、有机金属化合物和其它组分决定的增强的成膜和/或表面处理能力。

[0104] 在图 1 中描述的方法期间,还可在步骤 112 和/或步骤 124 中添加一种或多种有机官能性硅烷。在一些实施中,在步骤 112 中将第一有机官能性硅烷与含水无定形金属氢氧化物混合。在使所得金属过氧化物胶态悬浮液稳定后,在使无定形金属过氧化物混合物在提高的压力下沸腾之前或期间,在步骤 124 中添加第二有机官能性硅烷。所述第二有机官能性硅烷可与所述第一有机官能性硅烷相同或不同。

[0105] 图 1 中所示组合物的 ζ 电位提供了这些组合物稳定性的指标。相同电荷符号(正

或负)的具有高 ζ 电位的颗粒相互排斥。通常,认为高 ζ 电位为 $\leq -30\text{mV}$ 或 $\geq +30\text{mV}$ 。对于足够小和密度足够低以保持悬浮的颗粒和分子,高 ζ 电位意味着稳定性,即溶液或分散体不会趋于聚集。本文所述组合物的平均 ζ 电位为约 -25mV 至约 -50mV ,例如为约 -30mV 或约 -40mV 。

[0106] 可将步骤 122 和 128 中形成的组合物如上所述施加至任何适宜的表面上,并使之在环境条件下或在热量的存在下干燥以在表面上形成涂层,如步骤 126 和 130 中所示。涂层可例如为纳米级的单层厚度。在一些实施中,涂层厚度为约 $2\text{-}10\text{nm}$,约 $3\text{-}8\text{nm}$ 或约 $4\text{-}6\text{nm}$ 。在其它应用中,涂层可具有约 $10\text{nm}\text{-}1\mu\text{m}$ 的厚度。例如,涂层可具有约 $10\text{nm}\text{-}$ 约 800nm ,约 $100\text{nm}\text{-}$ 约 600nm ,或约 $200\text{nm}\text{-}$ 约 500nm 的厚度。这些涂层为连续、共价结合、交联的固化聚合物膜,其不具有附聚的、不连续颗粒的可视存在。在一些实施中,对步骤 122 和 128 中形成的组合物的粘度进行调节以形成例如微米级或更厚的较厚层或涂层。重复施加一种或多种组合物可导致这样的涂层,其具有期望厚度以及期望数量的具有相同或不同功能性的层。

[0107] 组合物可在步骤 126 和 / 或步骤 130 中蒸发以容许气相沉积如 ALD、CVD 等以形成期望厚度的涂层或薄膜。使用 ALD 相继沉积相同或不同 PMHNC 配方的前体或对膜进行处理容许膜生长的原子层控制,从而导致与基材化学结合的共形(conformal)无缺陷单层,其在一些情况下的厚度为约 $1\text{nm}\text{-}$ 约 500nm 。ALD 适用于在图案化或非图案化的多孔或无孔基材上形成多种薄膜,包括导体、绝缘体等。可选择涂层的组成和厚度以实现例如介电常数、导电性、折射率、透明性、反应性等性质的适宜值。特别地,使用本文所述的组合物可实现基本没有碳(有机)污染物或二氧化硅污染物的纯净的高介电常数涂层。步骤 128 中制备的组合物中的小粒度使这些组合物特别适于气相沉积工艺。

[0108] 在一些实施中,可使用在水中分散的 $0.005\%\text{-}10\%$ 经稳定的固体物的 PMHNC 组合物形成直径小于约 100nm 的纳米复合材料粉末颗粒。这些纳米粉末或纳米复合材料粉末可添加(例如,在步骤 112 和 / 或 124 中添加)至 PMHNC 组合物或其它分散体中,以改进例如热固性塑料、热塑性挤出物、有机颜料分散体等的机械、物理和 / 或化学性质。可使 PMHNC 复合材料粉末结合至不易于分散在 PMHNC 漆料体系中的颗粒基材上,或结合至不易于分散在例如热固性或热塑性体系中的颗粒上。

[0109] 在一些实施中,如图 4 中所示,向基材施加超过一个涂层。可将第一组合物施加至基材 400 上,并使之干燥以在基材上形成第一涂层 402。然后可将第二组合物施加至第一涂层 402 上,并使之干燥以形成粘附于第一涂层 402 上的第二涂层 404。第二组合物可与第一组合物相同或不同。第一涂层 402 的厚度可与第二涂层 404 的厚度近似相同或不同。

[0110] 类似地,如图 5 中所示,可将第一组合物施加于颗粒 500 或多个颗粒上,并使之干燥以在颗粒上形成第一涂层 502。所述颗粒可以是例如微粒。然后可将第二组合物施加于第一涂层 502 上,并使之干燥以形成粘附于第一涂层 502 上的第二涂层 504。第二组合物可与第一组合物相同或不同。第一涂层 502 的厚度可与第二涂层 504 的厚度近似相同或不同。

[0111] 在一些实施方案中,进一步处理所涂覆的基材以改变涂层性质。图 1 中的步骤 132 描述了对所涂覆的基材进行处理以改变基材性质。在一些实施中,除步骤 132 中形成的所涂覆的基材的处理外,或与步骤 132 中形成的所涂覆的基材的处理无关的是,步骤 114、120 和 / 或 126 中形成的涂层可在涂层形成之后进行处理。

[0112] 步骤 104、112 和 / 或 124 中添加的有机金属赋予 PMHNC 组合物特定的、期望的性质。以下描述一些非限制性实例。

[0113] 2,4-戊二酮锆可用于含第 4 族金属的金属氧化物的高介电常数层的形成(例如通过 ALD),所述金属氧化物包括锆氧化物。由在 PMHNC 组合物中引入 2,4-戊二酮锆得到的锆氧化物赋予 PMHNC 涂层以硬度和耐刮擦性。

[0114] 2,4-戊二酮锌水合物和甲氧基氧化锌在引入到 TiO_2 PMHNC 组合物中时形成相对于 Ti 膜的光催化性质具有改进的光催化性质的 Ti/Zn 复合膜。这些化合物可用于透明、导电 $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ 膜的形成,和用于锆钛酸铅膜的溶胶-凝胶生产、复合材料中氧化铝粉末的溶胶-凝胶涂层、和透明整块聚(四亚甲基氧化物)复合陶瓷材料(ceramer)的制备。这些化合物还可用于同时聚合和酯化的催化剂,以及用作高折射率、耐磨且耐腐蚀涂层中的组分。所得锌氧化物为难熔材料。

[0115] 可将 2,4-戊二酮铋添加至 PMHNC 漆料体系中,以促进包含与其它氧化物组分混合的铋氧化物的纳米复合材料薄膜的制备。在一些情况下,铋氧化物赋予由含铋的组合物形成的涂层以类似超导体的性质。

[0116] 可将乙醇钨(V)和/或乙醇钨(VI)添加至 PMHNC 组合物中,以形成可用于电子和发光应用中的钨纳米颗粒和复合材料。钨纳米颗粒和复合材料可有助于实现与包含在微电子领域中使用的硅和其它金属的组合物类似的热膨胀系数。含钨的纳米材料墨水和糊料可用于制备改进的 DRAM 芯片、其它硅器件和液晶显示产品。

[0117] 可将乙醇钛引入 PMHNC 组合物中,以增强光催化性质,和用作替代 SiO_2 的高 k 介电栅(gate)材料。当在图 1 中所示方法的步骤 112 中添加时,乙醇钛提高了在成膜期间进入晶格中的 TiO_2 的浓度。

[0118] 在多种涂料组合物如油漆中,二氧化钛在耐久性方面起到综合作用。 TiO_2 是光催化剂,其吸收紫外光从而保护涂层组合物中在暴露于紫外光下时分解的其它组分。期望的涂料组合物增强了粘结剂保护和降低光催化活性。具有钛的 PMHNC 组合物能够改进颜料分散体负载,所述颜料特别地为有机颜料,如在水性分散体中的酞菁蓝。与具有胺官能团的表现出共振结构的其它有机颜料(如花、喹吖啶酮等)类似,酞菁铜是非极性的。通过使昂贵的有机颜料分散体稳定,可实现较低负载,并且以明显更低的成本改进色度(色彩的丰度和强度)。

[0119] 可将乙醇钽(V)添加至在含第 4 族金属的金属氧化物的作为栅材料的高 k 介电层的 ALD 形成中使用的 PMHNC 组合物中,所述金属氧化物包括钽氧化物。

[0120] 甲醇锡(II)可用于含纳米颗粒锡的 PMHNC 组合物的制备。所得涂层中的锡氧化物提供阻燃和催化性质,并且还可用于离子交换体系和导电粉末和膜中。

[0121] 在图 1 中所示方法的步骤 112 和 / 或 124 中添加的 2,4-戊二酮银(I)提供防腐性质,并增强采用 PMHNC 漆料体系形成的涂层的光催化特性。采用 2,4-戊二酮银(I)组分形成的膜是透明的,和在一些情况下是导电的。类似地,根据需要,还可引入金、铂和钯有机物,以提供导电性,例如在薄膜电极、催化剂载体等的情况中。可将 2,4-戊二酮铂引入到用于用在例如染料敏化太阳能电池中的透明电极的组合物中。还可添加 2,4-戊二酮铂以与双硅烷形成 Ti/Si 复合材料作为用于催化转化器的中孔纳米涂层。

[0122] 2,4-戊二酮钐可用于 PMHNC 组合物中以形成含钐氧化物的薄膜。钐氧化物促进了

乙醇的脱水和脱氢。引入到微孔玻璃过滤器上的具有钶氧化物的纳米层 PMHNC 涂层在乙醇穿过该过滤器时提供增大的反应表面积。

[0123] 2,4-戊二酮锆可引入到 PMHNC 组合物中,以形成用于如下电子器件的钛酸盐纳米膜复合材料,所述器件具有用作存储装置如 DRAM(动态随机存取存储器)中的存储单元或高频应用中的无源组件的金属-绝缘体-金属或金属-绝缘体-半导体的层顺序。

[0124] 2,4-戊二酮镍(II)可添加至 PMHNC 组合物中,以提供例如腐蚀抑制和催化活性的性质。所得膜可起到用于炔基铝共轭加成至烯酮、格氏试剂偶联以形成联芳化合物、格氏加成至甲硅烷基烯醇醚以形成烯烃、和二烷基锌与烷基碘的偶联的催化剂。所得膜还可在非配位溶剂中提供热致变色效应,并起到聚苯硫醚的 UV 稳定剂的作用。

[0125] 将 2,4-戊二酮钼(III)加入到 PMHNC 组合物中在 PMHNC 薄膜中形成了铁电体钛酸盐。当添加至 PMHNC 组合物时,乙醇钼(V)在所得膜中产生了钼氧化物,其可应用于电化学装置和显示器中。

[0126] 基于锰的有序的多孔八面体分子筛(OMS)的结构受 MnO_6 八面体的聚集类型(例如共角、共边或共面)支配。锰采用多个氧化态的能力以及 MnO_6 八面体以不同排列进行聚集的能力容许形成多种 OMS 结构。向 PMHNC 组合物中添加 2,4-戊二酮锰(II)可促使锰氧化物和 MnO_6 八面体结合到在环境条件下与基材结合的薄膜中。在一些情况下,可使用含锰氧化物的 PMHNC 膜作为锂离子电池的离子嵌入主体。

[0127] 向 PMHNC 组合物中添加 2,4-戊二酮镁导致具有催化性质的膜。具有镁氧化物的 PMHNC 膜可用作烯烃聚合和/或聚酯稠化反应的催化剂。

[0128] 在图 1 中所示方法的步骤 104、112 和/或 124 中引入乙醇镁导致形成了具有 TiO_2 的复合材料,从而产生可用于耐高温薄膜坩锅内衬和气体透过性无机膜的尖晶石。

[0129] 向 PMHNC 组合物中添加甲醇镁导致形成了含镁氧化物(氧化镁)的膜。氧化镁具有高的热膨胀系数,这使得该氧化物特别适于用作具有可比较的热膨胀系数的无机膜的载体的多孔结构。氧化镁是具有高的热膨胀系数的基本上纯相的难熔陶瓷,并且因此赋予 PMHNC 涂层独特的特性。具有镁氧化物的 PMHNC 涂层可用于例如磁芯线圈中和包括氟金云母生产的其它应用,以及其中期望镁氧化物的介电常数和由其得到的溶胶-凝胶的光学性质的应用中。在一些情况下,可将具有镁氧化物的 PMHNC 涂层用于使纸脱酸。

[0130] 在图 1 所示方法中 2,4-戊二酮锂的添加产生了纳米锂复合材料膜和粉末。所得小粒度和窄粒度分布对于用作锂离子电池的电极是有利的,容许电池在高的充电和放电速率下保持其充电容量。

[0131] 当图 1 中所示方法包括 2,4-戊二酮镧时,所得 PMHNC 膜包括镧氧化物,并适于作为高 k 介电栅材料。这些膜可以是用于铁电体与溶胶-凝胶得到的超导体的中间体。

[0132] 在所选的钪化合物的存在下,甲氧基乙醇镧形成了 PMHNC 膜中的 $LaYO_3$ 。 $LaYO_3$ 可用作尾气催化剂或者与其它组分一起用于形成抗氧化涂层。

[0133] 向 PMHNC 组合物中添加异丙醇镧得到了低泄漏介电膜。作为介电层的含镧氧化的涂层具有相对高的介电常数,相对高的导带偏移和高的结晶温度。

[0134] 在图 1 中所示方法中的 2,4-戊二酮铟和/或甲氧基乙醇铟的添加导致可用于场效应晶体管的透明导电膜的形成。

[0135] 包含 2,4-戊二酮铋和/或乙醇铋的 PMHNC 组合物导致具有含铋氧化物的高 k 介

电层的难熔涂层和膜。

[0136] 当添加至 PMHNC 组合物时,2,4-戊二酮镓(III)和乙醇镓(III)导致包含镓氧化物纳米晶体的膜。具有镓氧化物纳米晶体的膜可用于光电装置和气体传感与催化应用。PMHNC 漆料体系中的乙醇镓(III)与醇碲的共水解产生了可用于可热模式擦除的光学存储器的膜。

[0137] 采用三水合 2,4-戊二酮钆制造的 PMHNC 组合物产生了适于通过向放射性污染位点提供中子吸收材料来控制 and 容纳放射性污染物的膜。

[0138] 当在图 1 中所示方法中添加时,2,4-戊二酮铁(III)和乙醇铁(III)起到铁酸盐的溶胶-凝胶形成的中间体的作用。具有所得铁氧化物的涂层产生了催化涂层和具有磁性性质的涂层。乙醇铁(III)与其它组分反应,形成铁氧化物和其它产物。例如,乙醇铁(III)与铂反应,形成 FePt 纳米颗粒。在一些情况下,包含铁氧化物的膜可用作锂离子电池中的嵌入主体。

[0139] 在一些实施方案中,向 PMHNC 组合物中添加 2,4-戊二酮铕产生了具有荧光性质的涂层。

[0140] 铟氧化物向由通过添加 2,4-戊二酮铟制备的漆料体系生产的膜提供粉红着色。

[0141] 具有由 2,4-戊二酮镉得到的镉氧化物的 PMHNC 组合物适合于 ALD。

[0142] 向 PMHNC 组合物中添加 2,4-戊二酮铜(II)和乙醇铜(II)产生了可用于电化学和超导应用中的膜。

[0143] 当引入到 PMHNC 组合物时,2,4-戊二酮钴(III)在促进成膜的聚合反应范围内起到催化剂的作用。该有机金属化合物还具有在感光照相材料的制备中的应用。

[0144] 在成膜期间,将由向 PMHNC 组合物中添加 2,4-戊二酮铬(III)形成的纳米颗粒引入到结晶基质中。在一些情况下,具有铬氧化物的膜表现出催化性质。

[0145] 可将 2,4-戊二酮铯用于 PMHNC 组合物的制备中以产生可用于场致发射显示器的膜。所得具有铯氧化物的膜可用作在形成用于电子装置的电极中的导电层。

[0146] 当添加至 PMHNC 组合物时,2,4-戊二酮铈产生具有铈氧化物的涂层。具有铈氧化物的涂层吸收 UV 辐射,并且还可用作高 k 介电栅材料。

[0147] 乙醇硼可用于形成用于纳米膜和纳米粉末的硼氧化物纳米复合材料。具有硼的 PMHNC 组合物可用作微电子学中硼改性 SiO₂ 的 CVD 前体。

[0148] 可将叔戊醇铋(III)添加至 PMHNC 组合物中,以产生具有铋氧化物的薄膜。具有铋氧化物的膜通过 X 射线遮光度和无线电频率遮光度表征。具有铋氧化物的膜还可用于可变电阻的制造和用于挤出的微粒塑料的包覆。

[0149] 2,4-戊二酮铝(III)可用于通过 ALD 形成高 k 电介质。

[0150] 在一些实施方案中,具有由 2,4-戊二酮钡得到的钡氧化物的 PMHNC 薄膜可用作溶胶-凝胶得到的超导体的中间体。

[0151] 在一些情况下,向 PMHNC 组合物中添加 2,4-戊二酮铍产生了高导热性的陶瓷涂层。

[0152] 具有由添加 2,4-戊二酮镉得到的镉氧化物的 PMHNC 膜对红外辐射透明,并表现出发光和导电性质。

[0153] 向 PMHNC 组合物中添加 2,4-戊二酮钙促进了玻璃微粒为薄膜所包覆,以实现期望

的熔融效果。

[0154] 通过添加 2,4-戊二酮铈(III)将铈氧化物引入 PMHNC 涂层中产生了具有催化和/或光致还原性质的膜。

[0155] 用于添加至 PMHNC 组合物中的其它合适的有机金属化合物包括但不限于乙醇锂、戊二酮钒 (III)、2,4-戊二酮锡 (II)、2,4-戊二酮钼、2,4-戊二酮钛、乙醇锑 (III) 和甲氧基丙醇钼 (II)。

[0156] 除图 1 中所示方法中形成的金属氧化物外，还可在步骤 104、112 和 / 或 124 中添加多种金属氧化物、硫化物、磷化物、砷化物等以提高 PMHNC 组合物的所选性质。适宜作为氧化物、硫化物、磷化物、砷化物等包含的金属包括例如钛、锆、锌、镉、镓、钙、铟、钡、钾、铁、钽、钨、钐、铋、镍、铜、硅、钼、钒、铈、钇、钕、碲、钼、锡、银、铪、镱、铌、钹、锰、镁、leutium、锂、镧、钬、铊、铯、镱、钫、钍、钷、钆、铀、镅、镎、钚、镅、镆、钴、铬、铈、硼、铝、镨、铅、钨、铍、铪等、或其任意组合。

[0157] 上述化合物可在图 1 的步骤中添加至 PMHNC 组合物中,或在图 1 所示方法期间形成。以下描述由 PMHNC 组合物形成的纳米粉末和涂层中各种氧化物和其它化合物的优点、性质和用途。当结合于 PMHNC 涂层或纳米粉末中时,这些化合物的宏观性质表现出它们在分子水平上展现出的特性。

[0158] 铅氧化物和钇稳定的铅氧化物为硬的白色无定形粉末,可用于颜料、难熔材料和陶瓷中。锌氧化物也可用于难熔材料中,并展现出低于氧化铝、氧化镁和氧化锆的热膨胀。这些氧化物为 PMHNC 涂层提供耐磨性和耐腐蚀性。

[0159] 在 PMHNC 膜中, 钇氧化物可用作催化剂、着色剂、助熔剂 (焊剂, flux) 和染料, 并具有阻燃性质。

[0160] 可将钨氧化物添加至 PMHNC 组合物中作为颜料、遮光剂和 / 或催化剂。其在光学涂层、焊条焊剂、陶瓷面漆、塑料、弹性体、涂层织物、印刷墨水、屋面颗粒材料 (roofing granule)、玻璃和釉料中是期望的。

[0161] 在 PMHNC 膜中, 钛氧化物、二氧化钛和五氧化钽提供可用于涂层的在近紫外至红外区具有高指数、低吸收的材料。可使用致密层或多层。钛氧化物 / 二氧化钛和五氧化钽可与二氧化硅一起使用以形成硬的耐刮擦的粘附涂层。具有钛氧化物 / 二氧化钛的膜还可用作膜电容器中的电介质和作为要求低泄漏电压特性的 LSI 电路中的栅绝缘体。五氧化钽还表现出铁电性质。钽氧化物可用于 PMHNC 组合物中作为遮光剂和颜料, 和在包括陶瓷、电容器和导电涂层的应用中是有利的。

[0162] 当添加至 PMHNC 组合物时, 二氧化硅粉末可提供抗反射和 / 或干涉性质。在一些情况下, 二氧化硅粉末与 ZnS 和其它材料一起使用以形成反射涂层。具有 SiO₂ 的膜可用于其中膜厚决定多种绝缘和介电性质的电子应用如薄膜电容器、混合电路和半导体组件中。引入到 PMHNC 膜中的 SiO₂ 增加了耐腐蚀性和耐磨性, 并可在多种应用中用作填料。还可将二氧化硅、合成二氧化硅、硅酸盐粉末、硅砂、石英砂和粉末、无定形二氧化硅和二氧化硅气凝胶添加至 PMHNC 组合物 (如包含 ZrSiO₄/TiO₂ 的组合物) 中, 以形成高 k 膜和增强耐热性和耐热冲击性。这些膜还可用于电子陶瓷中。

[0163] 可将钪氧化物添加至 PMHNC 组合物中, 以提供黄色着色或增强磁性质。

[0164] 在PMHNC组合中,镍氧化物起到腐蚀抑制剂和/或氧给体的作用,并且可与钼化合物反应,形成钼酸镍。包含镍氧化物的膜可用于热敏电阻、可变电阻、金属陶瓷、电阻加热

元件、陶瓷釉料、珐琅和颜料中。

[0165] 当添加至 PMHNC 组合物时, 铌氧化物增强了与在陶瓷电容器、釉料和有色玻璃中的使用相关的性质。

[0166] 向 PMHNC 组合物添加云母铁矿 (micaceous iron oxide) 产生了具有持久耐腐蚀性质的、反射紫外光的涂层。具有云母铁矿的 PMHNC 纳米粉末可分散于油漆、底漆或其它涂料组合物中, 以增加提高的耐腐蚀性和耐候性。层状 (云母状) 颗粒的水平成层和重叠强化了涂层组合物, 并起到腐蚀性成分和紫外光穿透的阻隔体的作用。

[0167] 在一些实施中, 将锰氧化物粉末 (MnO_2) 添加至 PMHNC 组合物中作为着色剂或脱色剂。MnO 为 PMHNC 涂层提供铁磁性和催化性质。

[0168] 磁铁矿 / 黑色铁氧化物粉末为天然铁氧化物磁体。当添加至 PMHNC 组合物中时, 所得涂层可用作难熔材料、吸收性涂层、催化涂层和催化剂载体。具有铁氧化物的 PMHNC 纳米粉末可用于陶瓷、肥料、气体洗涤应用等中。

[0169] 当添加至 PMHNC 组合物中时, 镜铁矿 (Fe_2O_3) 可有助于对包括锈蚀和氧化的腐蚀的耐受性, 从而容许组合物流过计量阀而不污染或堵塞。此外, Fe_2O_3 将为 PMHNC 薄膜增加非吸湿性质, 并可用于制钢中, 或作为用于橡胶、粘合剂、塑料、混凝土和铁的着色剂和 / 或涂层。

[0170] 具有镧氧化物粉末和 / 或钕氧化物粉末的 PMHNC 组合物表现出期望的光学性质。应用包括 X 射线影像增强屏、磷光体、介电陶瓷、导电陶瓷和钛酸钡电容器。

[0171] 氧化铟锡粉末是在显示装置、光伏装置和热反射镜中具有多种应用的透明导电材料。具有氧化铟锡的 PMHNC 组合物可用于平板显示应用、玻璃生产技术、电致发光显示应用、等离子体显示面板应用、电致变色显示应用、场致发射显示应用和透明涂层中。具有铟氧化物的 PMHNC 组合物使溅射靶和导电墨水、集成电路中的电阻元件增强。

[0172] 在 PMHNC 组合物中, 铅氧化物粉末增加了难熔材料和栅氧化物期望的性质。

[0173] 在一些实施方案中, 向 PMHNC 组合物中添加锆氧化物产生了用于光学玻璃的涂层。

[0174] 镓氧化物粉末可用于 PMHNC 涂层中作为化学中间体或作为用于半导体电子元件的涂层或组合物的增强剂, 所述半导体电子元件例如为压电谐振器和换能器。

[0175] 钆氧化物粉末可用作多种荧光化合物的原料、原子反应中的吸收材料、磁泡材料、屏幕敏感性增强材料, 以及可用于化学、玻璃和电子工业的众多其它应用中。在 PMHNC 涂层和纳米粉末中引入钆氧化物粉末时类似优点是显而易见的。

[0176] 向 PMHNC 组合物中添加铜氧化物粉末为 PMHNC 膜和纳米粉末提供了红色颜料, 并赋予防污性质。

[0177] 具有二氧化铬粉末的 PMHNC 可用作砖块、颜料和灰泥的添加剂, 以提高这些材料的寿命。

[0178] 当存在于 PMHNC 涂层和纳米粉末中时, 硼氧化物粉末起到阻燃剂和腐蚀抑制剂的作用。硼氧化物粉末在不同硼化合物的生产中起到酸催化剂或化学中间体的作用。

[0179] 勃姆石氧化铝粉末 ($\text{AlO}(\text{OH})$) 和氧化铝粉末 (Al_2O_3) 用于难熔材料、研磨剂、水泥、矿渣调节剂、陶瓷、铝化学品、阻燃剂、填料、焊剂、吸收剂、粘合剂、涂层和清洁剂沸石中。向 PMHNC 组合物中添加勃姆石氧化铝粉末赋予 PMHNC 涂层和纳米粉末在纳米尺度上的期望性

质以用于类似用途。

[0180] 类似地,铋氧化物粉末用于光学玻璃、助熔剂、可变电阻配方、陶瓷电容器配方中,和用作白色陶瓷(骨瓷等)中铅氧化物的替代品。向 PMHNC 组合物中添加铋氧化物粉末赋予 PMHNC 涂层和纳米颗粒在纳米尺度上的期望性质以用于类似用途。

[0181] 当添加至 PMHNC 组合物时,氧化铟锡由于抗静电性质、红外吸收、透明性和导电性而增加了对于在光学和电子特别是显示面板的使用中有利的性质。

[0182] 铟氧化物粉末赋予 PMHNC 组合物阻燃性质。

[0183] 由包含熔合铝氧化物粉末的 PMHNC 组合物形成的涂层表现出提高的耐磨性。这些组合物还可用作难熔涂层。

[0184] 其它可用于 PMHNC 组合物中的氧化物包括但不限于钨氧化物、铍氧化物、镉氧化物、钙氧化物、钒氧化物、钐氧化物、钆氧化物、钼氧化物、锆氧化物、铁氢氧化物、锂氧化物、钛氧化物、锑氧化物、铈氧化物和铝氧化物。

[0185] 可将各种钛酸盐添加至 PMHNC 组合物中,以赋予由该组合物形成的涂层和纳米粉末期望的性质。例如,结晶的钛酸锶是可引入到用于 SiO_2 替代用介电栅材料的 PMHNC 膜中的高介电常数材料。具有锆钛酸铅的 PMHNC 组合物可在用于扩音器和麦克风两者的换能器领域中使用。当添加至 PMHNC 组合物中时,钛酸钡增强了用于铁电陶瓷、单晶、存储装置和电介质放大器的涂层。

[0186] 以下非限制性实例描述了 PMHNC 组合物制备的各个阶段。

[0187] 在其它实施方案中,含硅的混杂金属氧化物还可采用一种或多种额外的金属盐形成。例如,当在步骤 102、或步骤 102 和步骤 104 中添加硅卤化物与一种或多种额外的金属盐时,所得漆料体系包括 M^1 、 M^2 中的任一种或者其任意组合、以及硅的混杂金属氧化物。示例性的混杂金属氧化物包括 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 、 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 、 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z]$ 、 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 、 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 和 $[\text{TiO}_y : \text{ZrO}_z : \text{SiO}_x]$ 。如这里使用的,混杂金属氧化物按降序以重量%比率表达,其中 100 重量%表示待施加至基材的组合物中金属氧化物的总重量。因此,包含 19 重量%锆氧化物、1 重量%钛氧化物和 80 重量%硅氧化物的漆料体系表示为 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 混合物,和包含 98 重量%钛氧化物和 2 重量%硅氧化物的体系表示为 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 混合物。 SiO_x 、 TiO_y 和 ZrO_z 在这里称作“金属氧化物”,并可表示金属与氧的各种摩尔比。在一些实施方案中,氧化物可以是二氧化物。

[0188] 这些漆料体系的特性容许在室温下在多种基材上施加混杂金属氧化物涂层以在基材上形成无机、聚合物薄膜。取决于漆料体系的组成,混杂金属氧化物涂层可以是亲水或疏水的而无需在成膜后进一步处理。即,一旦涂层是干燥的,则为了实现期望的疏水/亲水特性,不需要额外的处理如用 UV 光进行辐照。如这里使用的,“亲水”表面具有小于约 20° , 小于约 10° 或小于约 5° 的与水的接触角。如这里使用的,“疏水”表面具有至少约 90° 的与水的接触角。

[0189] 在一个实例中,具有大于 50 重量%钛氧化物的含水混杂金属氧化物组合物(这里表示为 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 、 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x : \text{MO}_z]$ 、 $[\text{TiO}_y : \text{MO}_z : \text{SiO}_x]$ 等)形成将吸收水和排斥非极性溶剂如甲苯的亲水性涂层。对于包含大于 50 重量%硅氧化物的含水混杂金属氧化物组合物(这里表示为 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 、 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y : \text{MO}_z]$ 、 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y : \text{MO}_z]$ 等),漆料体系形成排斥亲水性极性溶剂如水的疏水性涂层。

[0190] 疏水性涂层赋予基材耐腐蚀性、斥水性和使得水滴在涂层表面上形成水珠而非容许涂层吸收水。从而,疏水性涂层可形成金属基材的耐腐蚀涂层,而亲水性涂层容许水与基材接触并为电化学腐蚀做贡献。

[0191] 由硅-钛混杂金属氧化物漆料体系形成的疏水性涂层可包括例如大于 50 重量%的硅氧化物和小于 50 重量%的钛氧化物。实例包括约 80 : 20、约 95 : 5、约 98 : 2、约 99 : 1 和约 99.99 : 0.01 的 SiO_x : TiO_y 。由含硅、钛和锆的混杂金属氧化物漆料体系形成的疏水性涂层可包括大于 50 重量%的硅氧化物,并且钛氧化物和锆氧化物之和小于 50 重量%。作为实例,对于非光催化涂层, $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 之比可以为约 80 : 19 : 1。在一些情况下,不存在钛,从而导致 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z]$ 漆料体系。

[0192] 由钛-硅混杂金属氧化物漆料体系形成的亲水性涂层可包括例如大于 50 重量%的钛氧化物和小于 50 重量%的硅氧化物。实例包括约 80 : 20、约 95 : 5、约 98 : 2、约 99 : 1 和约 99.99 : 0.01 的 TiO_y : SiO_x 。由含钛、硅和锆的混杂金属氧化物漆料体系形成的亲水性涂层可包括大于 50 重量%的钛氧化物,并且锆氧化物与硅氧化物之和小于 50 重量%。在一些情况下,不存在硅,从而导致 $[\text{TiO}_y : \text{ZrO}_z]$ 漆料体系。

[0193] 漆料体系的最佳固体物含量以及成膜性质、粘结性质和稳定性质通过细致研究以上参照图 1 描述的因素而实现,所述因素例如氯和铵离子浓度、过氧化物添加量、各阶段的 pH、加热期间的增压、以及加热和冷却温度。所得漆料体系起到在溶液中进行稳定的混杂金属氧化物纳米颗粒的粘结剂和膜形成物的作用。所述纳米颗粒有利地地形成具有极小的粒度和表现出高的 ζ 电位。

[0194] 特别地,铵离子浓度与所述工艺期间形成的混合物的 pH 有关。清除至小于约 2ppm 或小于约 1ppm 的氯离子与有效铵离子浓度一起促进了稳定漆料体系的形成。添加的过氧化物与除去氯离子后的胶态悬浮液的固体物的重量比可以是约 $30 \pm 20\%$,例如约 28-33%。pH 值在整个过程中变化,由图 1 的步骤 102 中的低于 1 变化为在步骤 108 中的氯离子除去之前的上升至 9 或上升至 11.5,和在步骤 116 中的过氧化物添加后降至 4 或更低。在步骤 118 中,混合物是略微酸性的,pH 为约 5-7。由步骤 128 得到的漆料体系为几乎中性,为约 7.0-约 7.5,或约 7.0-约 10,这取决于步骤 106 中中和的 pH。以下针对其中钛氧化物的重量比例超过硅氧化物和其它金属氧化物的重量比例之和的 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x : \text{MO}_z]$ 漆料体系详细描述图 1。 MO_z (如 ZrO_z) 可存在或不存在。为了简单起见,不考虑在此示例性阐述中存在 MO_z 。 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 漆料体系的测得指标如 pH、放出的热量等与基于通过类似处理步骤的生成反应的 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 漆料体系的所述指标不同。

[0195] 在步骤 102 中形成四氯化钛和四氯化硅的酸性含水混合物。取决于溶液中存在的钛和硅的摩尔比,该混合物的 pH 由低于 1 开始,稳定地增至约 7.5 至约 11.5 的中性 pH。在步骤 106 中采用氢氧化铵中和期间,钛和硅的氢氧化物由胶态悬浮液中浮出,并且通过温和和搅拌易于分散回悬浮液中。在整个中和过程中,薄片稀疏地出现。中和反应中释放的热量随反应的进行稳定地释放。中和后,金属氢氧化物混合物为具有海玻璃(seaglass)淡绿色泽的乳白色。

[0196] 一旦中和,该混合物在约 24 小时或更短(如约 12 小时或更短,约 8 小时或更短,或约 4 小时或更短)内稳定。悬浮的颗粒形成被认为是通过范德华力保持在一起的轻质蓬松附聚体。絮凝颗粒迅速沉降,形成松散粘附的块体。在此工艺的该点处,可将胶态悬浮液

包装在容器中并运输。颗粒可在运输期间沉降,和可采用温和搅拌使之再悬浮。

[0197] 如上所述,接着实施步骤 108-116。在步骤 108 中的最后的过滤/倾析后,可将多种离子交换树脂中的一种或多种添加至悬浮液中,以促进氯离子的除去。氯离子被铵离子(例如包括来自离子交换树脂的一些)有效地替换,提高了 pH 和在步骤 110 中制备了用于在步骤 116 中添加过氧化物的胶态悬浮液。将该悬浮液在添加过氧化物前冷却至低于约 10°C 的温度。在过氧化物添加期间,采用冷却以控制和稳定金属氢氧化物与过氧化物形成金属过氧化物的放热反应的速率。加入基于胶态固体物为约 30±20 重量%例如约 25-35 重量%或约 30-33 重量%的过氧化物导致混合物 pH 降至约 2 或更低。接着可实施步骤 118-128,以形成空间稳定的 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 漆料体系。

[0198] 可将空间稳定的 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 漆料体系施加于基材上,并使之在环境条件下干燥。在干燥期间发生水解和缩合反应,导致在基材上形成混杂金属氧化物涂层或膜。缩合反应包括例如过氧化物与表面羟基结合并且通式消除水、一个过氧化物与另一过氧化物的结合等。混杂金属氧化物涂层是聚合物型的、亲水的,和取决于光催化物质如锐钛矿二氧化钛的存在,其可以是光催化性的。

[0199] 以下针对 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y : \text{MO}_z]$ 漆料体系详细描述图 1,在所述漆料体系中硅氧化物(SiO_x)的重量百分数大于待施加至基材上的组合物中 TiO_y 的重量百分数。 MO_z (如 ZrO_2)可存在或不存在。为了简单起见,在此实例中不考虑存在 MO_z 。

[0200] 在步骤 102 中形成四氯化钛和四氯化硅的酸性含水混合物。混合物的 pH 小于约 1。中和所需的碱的量和滴定曲线的形状取决于硅氧化物与钛氧化物的重量比(即 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$)。与导致亲水性涂层的 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 漆料体系相比,导致疏水性涂层的 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 漆料体系在中和时需要更少(如少约 1/3)的碱和导致更高的 pH。在步骤 106 中采用氢氧化铵中和期间,钛和硅的氢氧化物从胶态悬浮液中浮出,并且通过温和搅拌容易分散回悬浮液中。在整个中和过程中,薄片稀疏地出现。中和期间热量非线性地释放,并且与 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 漆料体系观察到的相比,当 pH 接近 7 时释放更多的热量。添加碱直至混合物的 pH 为约 7.0-8.0(例如约 7.5 或约 7.65)或为约 7.0-11.5。硅氢氧化物在更高 pH 下更可溶。因此,对于具有较高硅百分数的体系,较高 pH 是期望的。中和后,其中硅的摩尔比例高于钛的摩尔比例的金属氢氧化物悬浮液是不透明的且为具有半透明的水绿色(aqua green)色泽的白色,表明比其中钛的摩尔比例高于硅的摩尔比例的淡绿色金属氢氧化物混合物小的胶体平均粒度分布。

[0201] 在室温下静置约 12 小时后,混合物的 pH 为约 7.0-8.5(例如约 7.6 或约 8.2),或为约 7.0-11.5,并且从容纳所述混合物的容器底至容器顶可变化。在充分搅拌以形成均匀悬浮液后可获得单一 pH 值。所述悬浮颗粒形成被认为通过范德华力保持在一起的轻质蓬松附聚物。絮凝的颗粒迅速沉降,形成松散粘附的块体。该颗粒可通过温和搅拌再悬浮。

[0202] 在过滤或倾析期间实现有效的氯离子除去,然后在步骤 108 中进行重新构成(reconstitution)或再悬浮。过滤例如采用 Nutsche 过滤器的过滤可容许定量分离和在固相、液相或气相中引入添加剂如硅烷、有机金属、单体、纳米颗粒等以与该凝胶状粘土反应,而倾析有利地为快速的。由于疏水性粘土吸收较少的水并由此可更加迅速地过滤,因此与在亲水性金属氢氧化物粘土的过滤中相比,在疏水性金属氢氧化物粘土的过滤中倾析的优点可不太明显。

[0203] 由于无定形氢氧化物粘土通过相继的重新构成而变得愈加致密,可需要更多的搅拌以充分除去氯离子。混合物中存在的铵离子具有强的对氯离子的亲合力,并且促进了从金属氯化物中除去氯以容许形成金属氢氧化物。如果悬浮的颗粒尺寸未充分降低,例如通过润湿和搅拌未充分降低,则氯离子可能未充分除去。在一些情况下,作为引入到悬浮液中的一种方式,在重新构成期间添加含水的铵离子以及本文中所述的一种或多种添加剂、填料等(例如添加至重新构成水中)。来自离子交换树脂的铵离子也可进入悬浮液中。

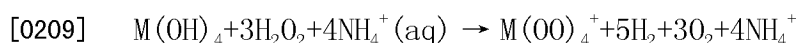
[0204] 初次过滤后,大部分无定形金属氢氧化物保持在由过滤器(如多层过滤器)得到的粘土中。粘土是具有浅绿色光泽的半透明玻璃状乳白色凝胶,和包含氯离子和铵离子的滤液是透明的。过滤器可以是例如 0.75 微米 (GF/F) 或 1 微米或 20 微米 Whatman GF/B 级玻璃微纤维过滤器 (Whatman plc, UK)。硅氢氧化物保持在凝胶状粘土中。

[0205] 第三次过滤或倾析后,氯离子浓度为约 100-200ppm,和 pH 为约 8.0-8.5,约 8.0-11.5 或大于 11.5。可视觉检查凝胶状粘土和滤液,以评估氯离子的除去。透明的滤液表明了存在着不期望高的量的氯离子,而浑浊表明氯离子被适宜地清除。

[0206] 在可作为最后的过滤或倾析的第四次过滤或倾析后,重新构成后的氯离子浓度降至约 10-约 100ppm,或约 10-约 20ppm,和溶液的 pH 为约 8.5-约 9.5(例如约 8.8),或约 8.5-约 11.5。在一些情况下,可能需要一次或多次额外的过滤或倾析,以将氯离子浓度降至可接受的水平。可基于由最后过滤得到的重新构成的粘土固体物,将多种离子交换树脂中的一种或多种用约 30-40 分钟至 2.5 小时的时间以增量添加,以实现约 2ppm 或更低的氯离子浓度,和约 7.0-约 8.0,或约 7.0-约 11.5 的 pH。由于除去了氯离子,因此与亲水性漆料体系相反,抑制了铵离子进入胶态悬浮液中。来自离子交换树脂的磺酸可进入悬浮液中并且降低 pH。例如氯离子浓度等的因素可用于确定需要多少离子交换树脂和需要多久以基本实现氯离子的完全除去。如果由于不充分过滤和/或来自污染源的分子干扰,在过滤和离子交换过程后仍然存在氯离子,则不可实现为实现稳定漆料体系所需要的空间稳定。当将氯离子浓度降至约 2ppm 或更小,更优选约 1ppm 或更小,和悬浮液的 pH 为约 8.3-约 9.3(例如约 8.8-约 9.2)或约 8.3-约 11.5 时,可实现期望的化学和物理属性,如疏水性、成膜性、粘结剂性能、柔韧性、稳定性和耐久性。

[0207] 当在将过氧化物添加至金属氢氧化物重新构成的胶态悬浮液之前获得期望的 pH 时,氯离子的除去必须充分。在将胶态混合物冷却至低于 10℃时,添加所述过氧化物。将基于胶态固体物为约 30±20%(例如约 25-35 重量%或约 30-33 重量%)的过氧化物添加至冷却的胶态粘土悬浮液中,导致混合物的 pH 降至约 4 或更低,或约 2 或更低。该金属氢氧化物与过氧化物在降低的温度下反应,从而有效控制该放热反应的速率。如果悬浮液未充分冷却,则颗粒可从溶液中析出。在一些情况下,发生过氧化物均裂。过量的过氧化物可导致膜过黄的外观。任何不稳定性均会增强从溶液中沉淀和沉降出来的倾向。不充足的过氧化物在粘土中的金属(如硅、钛、锆)上留下未反应的羟基,并保持再分散在胶态悬浮液中,导致成膜和粘结能力下降,从而促成不稳定性。不稳定性还可由引起胶态悬浮液沉淀的不利的组成变化所导致。

[0208] 金属氢氧化物与过氧化物的反应可如下所示:



[0210] 图 6 描述了在该反应中形成并在溶液中稳定的硅过氧化物的模型,其中铵离子靠

近所述过氧化物基团。与含水溶液中的水键合的氢被认为稳定了硅过氧化物与铵离子的排列。在添加过氧化物并冷却（例如约 24 小时）后，使 pH 为约 5- 约 6（例如约 5.6）的混合物达到室温。pH 升高并稳定在约 6.5 和约 7.5 之间（例如在约 7.0 和约 7.3 之间），或在约 6.5 和约 11.5 之间。可将该混合物通过 GF/B(1 微米过滤器) 过滤至烧瓶中。在已过滤约 50-80% 的混合物后，在过滤器顶上形成含硅的中孔纳米凝胶状膜。当过氧基团通过铵离子稳定在金属上时，滤液中发生副反应，其可通过从滤液放出气泡（如氢气和氧气）证实。

[0211] 中孔凝胶状膜容许亚纳米至纳米的颗粒通过凝胶，并且在约 7.3- 约 7.6，或约 7.3- 约 11.5 的 pH 下形成亚纳米和纳米颗粒的稳定悬浮液。这些纳米颗粒是空间稳定的，并且可被认为是一种在几乎中性的含水相溶液中的离子盐。这些离子通过氢键合相互作用进一步稳定。所述金属过氧化物特征在于高的 ζ 电位。作为滤液中副反应形成的硅质纳米凝胶状膜表现出容许金属过氧化物的纳米颗粒在水相中稳定的中空属性（孔尺寸约 2nm- 约 50nm，或约 2nm- 约 300nm）。当将这些经稳定的纳米颗粒施加于基材上时，水解和缩合反应导致聚合物膜形成。可将该凝胶即混杂金属氧化物的纳米复合材料进行重新构成和再过滤，以产生漆料体系的大部分，或用于多种其它应用如异相催化剂载体中。

[0212] 透明金属过氧化物溶液（透光率最高达约 99.9%）中的纳米颗粒的金属过氧化物聚集体表现出具有约 10nm 或更少至约 15nm 的附聚体尺寸分布。该溶液的固体物含量为约 0.1% -1%。图 7（未按比例）描述了溶液中的金属过氧化物聚集体，和被认为存在的亚中孔相互作用。铵稳定的金属过氧化物 700 被认为是约十分之几纳米。这些稳定的金属过氧化物团聚形成纳米级颗粒。所述颗粒可聚集在带 702 中，所述带 702 在可与溶液中其它颗粒带相互作用。所述带可以为约数十纳米长。当将该溶液施加于基材上时，水解和缩合反应导致与基材表面结合的玻璃状聚合物膜。这些膜具有从小于 1nm 至约 5nm 的厚度，或在一些情况下约 1nm- 约 10nm 的厚度，表明金属过氧化物附聚体是松散结合的。

[0213] 可对在步骤 102 或 104 中添加的金属盐进行选择，以对形成漆料体系的工艺进行增强，使所得漆料体系增强，或两者。例如， $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 漆料体系可包括约 80 重量% SiO_x 、约 15 重量% ZrO_z 和约 5 重量% TiO_y 。在步骤 102 期间， ZrCl_4 与浓 HCl 反应，形成 ZrOCl_4 。相对于 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 配方中 SiO_x 的溶解度，该放热反应提高了 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 配方中 SiO_x 的溶解度。另外，在由 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 漆料体系形成的聚合物膜中的氧化锆产生了更硬和更加抗开裂的膜。

[0214] $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 配方为可用于期望强度、粘附、化学和物理（如热）耐久性的多种应用如催化剂载体的耐刮擦的透明光学涂层。作为催化剂载体，可将漆料体系作为保护层施加于有机基材上，否则该基材会被光催化 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 组合物损坏。在一些实施方案中，在保护性 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 涂层上施加光催化涂层。 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 涂层还可增强光催化涂层的粘附强度。在一些情况下，将 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 配方分散于 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 配方中，以实现期望的金属氧化物分布。在其它情况下，在光催化 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 上施加保护性 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 涂层。

[0215] 在一些实施方案中，可重新构成具有 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 或 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 组成的含硅的纳米凝胶状膜，以形成固体物含量为整个体系的约 0.1-0.25 重量% 或约 0.1-1 重量% 的漆料体系。该漆料体系可喷雾干燥作为异相中孔二氧化硅颜料。认为分散的纳米颗粒的表面积为数百平方米/克。所施加的组合物形成 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ “玻璃”的耐久薄

膜。利用泡沫刷,过滤后具有约 0.25% 固体物含量的组合物的 25 微米湿膜的施加产生了约 $63 \pm 6\text{nm}$ 的膜厚。类似地,利用泡沫刷,过滤后具有约 0.1% 固体物含量的组合物的 25 微米湿膜的施加产生了约 25nm 的膜厚。

[0216] $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 漆料体系可用于形成用于半导体芯片中的高 k 电介质。在一些实施方案中,调配 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 的重量比以获得期望的介电常数,同时实现工业目标为约 4-6nm、或者对于未来进展而言甚至为 1nm 或更小的膜厚。可使漆料体系的百分比组成适合于通过添加所选量的硅(二氧化硅的介电常数 = 2-3.8)、锆(氧化锆的介电常数 = 12.5)、钛(氧化钛的介电常数 = 110) 或其任意组合来获得高 k 电介质。因此,本文所述的混杂金属氧化物可容易地提供具有可调节地高于纯二氧化硅的介电常数的适当薄的膜。而且,这些层可通过简单(如喷雾或刷涂)施加纯粹无机、含水的膜形成物而形成,和成膜可通过在环境温度下干燥而发生,从而消除了对有机金属化合物和挥发性有害气体污染性溶剂的需求。此外,避免了与炭烟灰(carbon soot) 和充电栅泄漏有关的问题。

[0217] 本文所述漆料体系的高水含量(至少约 98 重量%)和低固体物含量(低于约 2%,或者为约 0.1% -1%)使其适于涂覆透明基材。采用有效百分比的锐钛矿氧化钛,可使得 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 体系更加具有光催化性。这些体系可结合于透明基材如玻璃上和表面上具有羟基的其它基材上。由于硅氧化物具有低于钛氧化物的折射率,因此更高百分比的硅氧化物容许光在膜中保持更久,从而导致涂层的改进光催化效果。由此, $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 体系可形成用于多种受益于高表面积 of 催化反应的催化剂载体基质。在一些实施方案中,将 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 配方施加于弹性体型、热固性、或热塑性基材上,并用光催化涂层覆盖,以保护有机聚合物型基材不进行光催化降解。

[0218] 对于待施加于金属基材上的耐腐蚀膜, $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 组合物可包括重量比约 9 : 1- 约 9.99 : 0.01 的 $\text{SiO}_x : \text{TiO}_y$ 。在一些情况下,漆料体系包括 100 重量%的 SiO_x 。混杂 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 配方还适用于耐腐蚀涂层,并可保护具有硬的、基本不可渗透的、耐刮擦膜的基材。在涂层与金属之间的界面处抑制了通过外部暴露导致的自由基降解。这些无机、聚合物型涂层可保护多种金属基材不受阳极和阴极电化学传输,从而抑制腐蚀所需的电化学电流,其中所述腐蚀包括电化腐蚀、浓差电池腐蚀、氧浓差电池腐蚀、丝状腐蚀、金属离子浓差电池腐蚀、主动 / 被动腐蚀电池、粒间腐蚀、片状剥落腐蚀和金属汞腐蚀。

[0219] 本文所述的漆料体系中的小颗粒产生可用于在纳米至中孔和宏观膜构造水平下密封暴露表面、从而覆盖基材上基本上所有的暴露区域的柔性薄玻璃涂层。在一些情况下,在后续施加薄膜时,可通过水解和缩合反应使有机单体聚合以形成聚合物。引入例如氨基甲酸酯或聚酯官能团以及硅烷可提供柔韧性。可向表面施加超过一个具有相同或不同组成和厚度的涂层以实现期望的结果。

[0220] 在一些实施方案中,可将低百分率的光催化锐钛矿颗粒基本封闭在由 $[\text{SiO}_x : \text{TiO}_y]$ 漆料体系形成的基质或无机玻璃膜中。这些漆料体系包括例如至少约 90 重量%或至少约 99.9 重量%的 SiO_x 。在一个实施方案中,具有约 98 重量% SiO_x 和约 2 重量% TiO_y 的漆料体系产生厚度约 1nm- 约 5nm 的玻璃膜。在这些疏水性实施方案中,低的锐钛矿颗粒水平可有效地起到 UV 吸收剂的作用,而不会劣化涂层。

[0221] 在一些实施方案中, $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 漆料体系包括加入双足硅烷,例如但不限于双(三甲氧基甲硅烷基)甲烷或双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷等硅烷。硅烷对主要为

SiO_x 的漆料体系的亲合力大于对主要为 TiO_y 的漆料体系的亲合力。因此,将双(三甲氧基甲硅烷基)甲烷或(三乙氧基甲硅烷基)乙烷引入 $[\text{SiO}_x : \text{ZrO}_z : \text{TiO}_y]$ 漆料体系中产生了硬度、粘附性和耐刮擦性优于由具有相同添加剂的 $[\text{TiO}_y : \text{SiO}_x]$ 漆料体系形成的涂层的涂层。

[0222] **实施例 1.** 将 SiCl_4 引入到包含酸和另一金属氯化物的基于钛的溶液的含水混合物中。将金属有机物通过图 1 中所示工艺引入该漆料体系中,所述方法包括用基于铵的溶液中和所述酸性混合物,此后该溶液具有水-玻璃或液态二氧化硅的外观。在过滤、重新构成金属氢氧化物和添加基于过氧化物的溶液后,将双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷添加至无定形金属过氧化物溶液中。双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷为具有与基材形成六个键的能力的双足硅烷。一旦这些键形成,耐水解性估计为具有与基材仅形成三个键的能力的常规偶联剂的耐水解性的约 100,000 倍,或为能够与基材形成 4 个键的硅烷(如四乙氧基硅烷)的约 75,000 倍。

[0223] 使所述溶液在高于大气压的压力下沸腾。在压力下持续沸腾以提高纳米晶体金属氧化物的比例导致当与未处理的钢基材结合时认为提供腐蚀抑制的粘性透明光催化膜。认为所得 PMHNC 涂层为硅、锐钛矿和锌氧化物的混杂晶体,其被认为包括例如 $\text{Si-O-Ti-O-Ti-O-Ti-O-Zn-O}$ 的线型物质。

[0224] **实施例 2.** 采用如本文中在图 1 中的方法中所述的那样制造的组合物 A 涂覆无孔瓷砖,其中混杂金属氧化物中 $\text{Si} : \text{Ti} : \text{Zr} : \text{Sn}$ 氧化物的相对百分率为 0.63 : 90.68 : 3.31 : 4.48。

[0225] 采用组合物 A 涂覆两片瓷砖,并使采用竞争产品涂覆的两片瓷砖在环境温度下固化 24 小时。将 5 滴去离子水:亚甲基蓝溶液(水:亚甲基蓝之比为 1000 : 1)用 3mL 吸液管沉积在一片具有组合物 A 涂层的瓷砖上,和一片具有竞争产品涂层的瓷砖上。液滴铺展为直径 2cm 的圆。不具有亚甲基蓝的瓷砖(一片具有由组合物 A 形成的涂层的瓷砖,和一片具有由竞争产品形成的涂层的瓷砖)保持在黑暗中(黑暗对照瓷砖)。

[0226] 将具有亚甲基蓝液滴的瓷砖在白天暴露于南佛罗里达阳光中。夜里,将所述瓷砖放置在距 UV 灯(发射 365nm 光的 F15T8BL 15W T818" BLACK LIGHT LITE F15W/BL, General Electric 生产)33cm 处。采用 X-Rite918 Tristimulus Reflection Colorimeter $0^\circ / 45^\circ$ 以 8 小时间隔读取 4 片瓷砖中每一片上亚甲基蓝斑点的颜色读数。记录在黑暗对照瓷砖和暴露于光的瓷砖上的亚甲基蓝斑点的 Delta E。当对两片曝光处理瓷砖上的着色剂进行修正时,着色区域的全部颜色变得更浅,从而更接近于黑暗对照瓷砖的颜色。

[0227] 图 8 显示了采用组合物 A 和竞争产品涂覆的黑暗对照(没有着色剂)和曝光瓷砖的着色修正%。与采用竞争产品涂覆的曝光瓷砖(图示 802)相比,采用组合物 A 涂覆的曝光瓷砖(图示 800)表现出令人惊讶的显著增加的光催化效果。黑暗对照物不可辨别(图示 806)。曝光约 100 小时后,与采用竞争产品涂覆的瓷砖相比,采用组合物 A 涂覆的瓷砖以高出 48% 的有效光催化效果对亚甲基蓝进行修正。

[0228] 已经描述了本发明的许多实施方案。然而,应理解在不脱离本发明的精神和范围下可进行各种改进。因此,其它实施方案在所附权利要求的范围内。

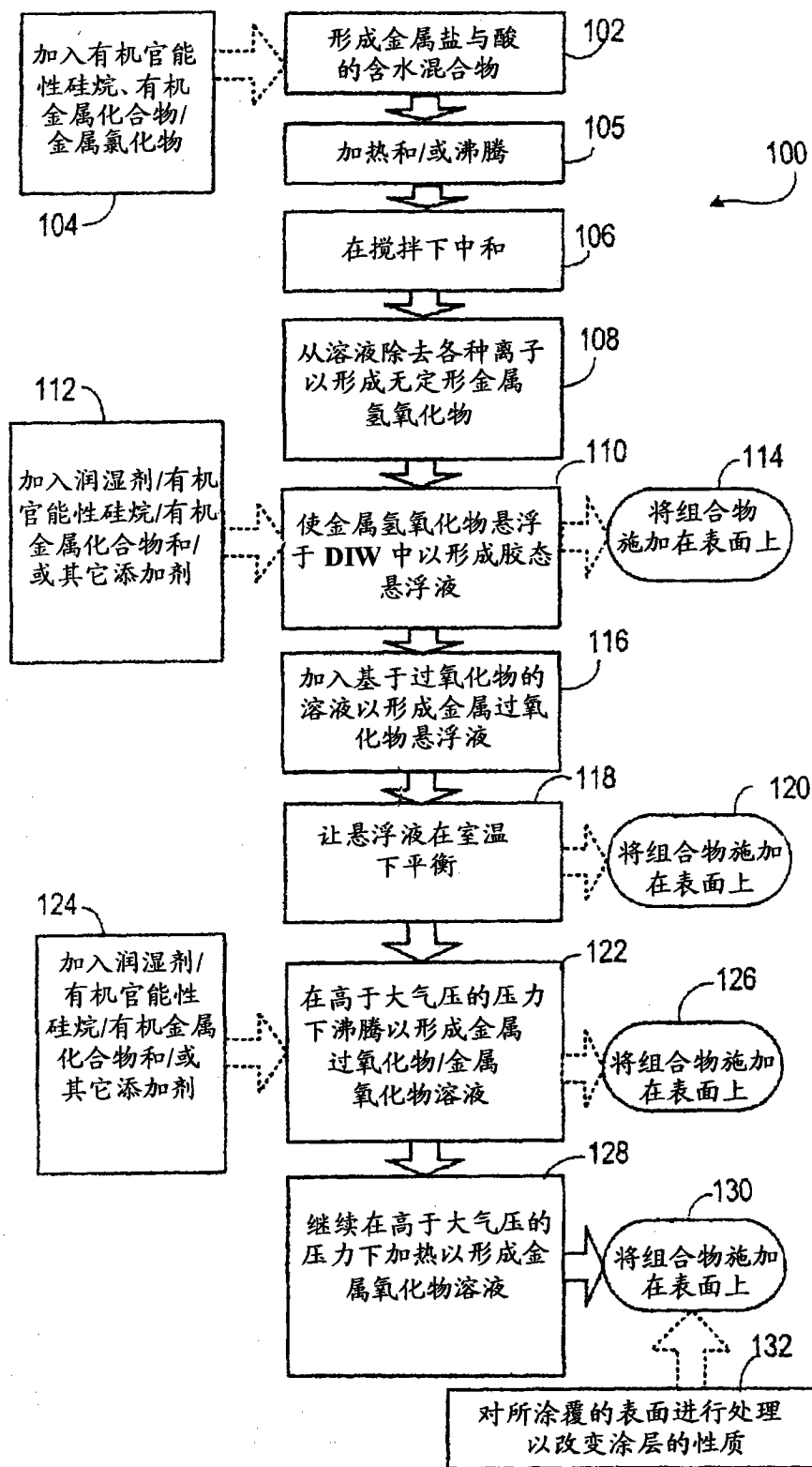


图 1

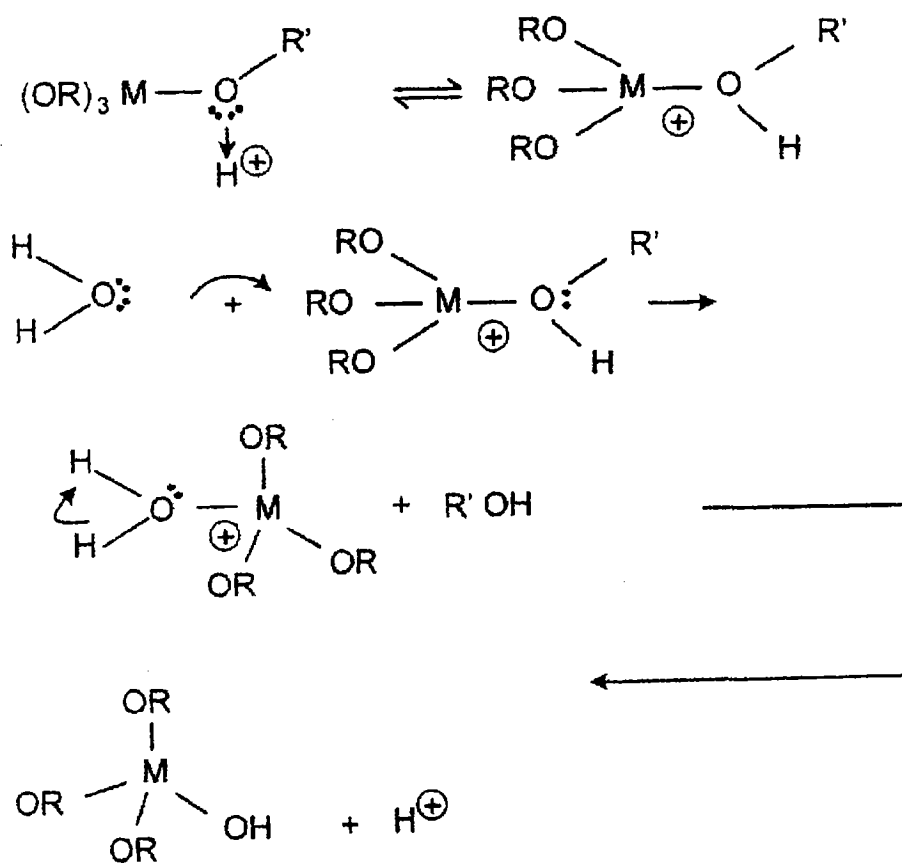


图 2(现有技术)

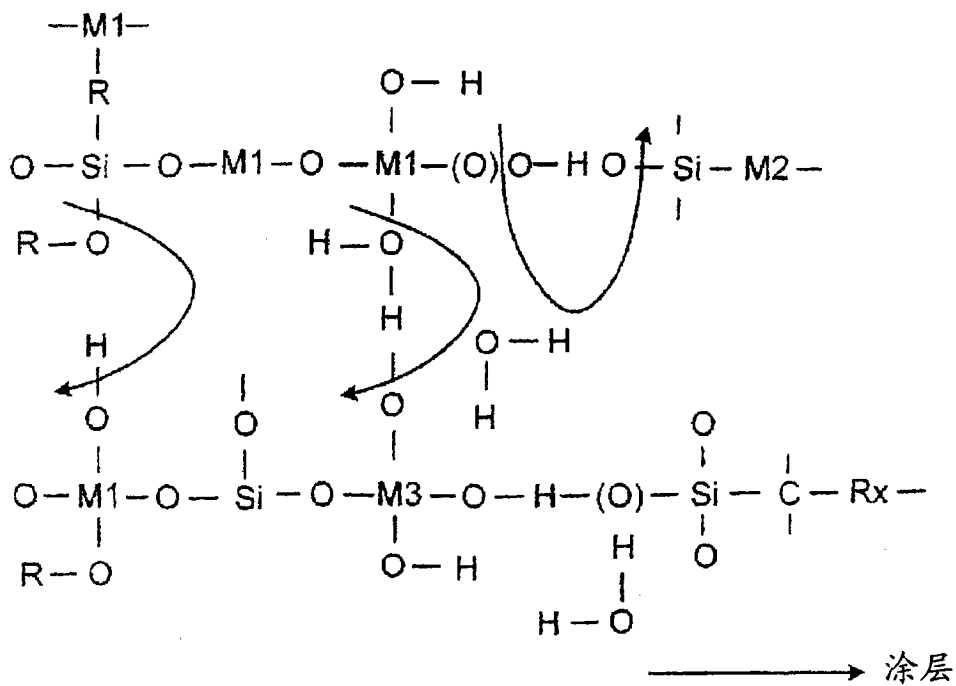


图 3

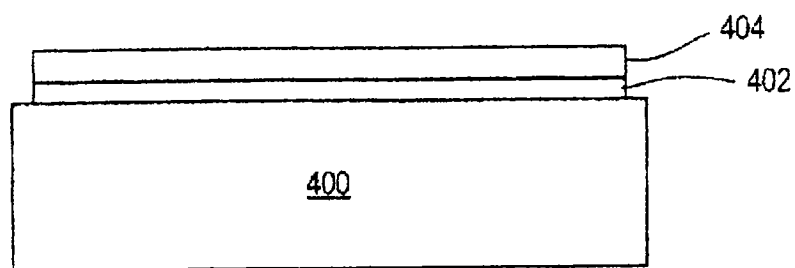


图 4

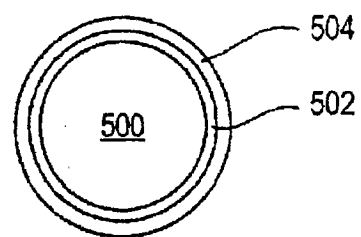


图 5

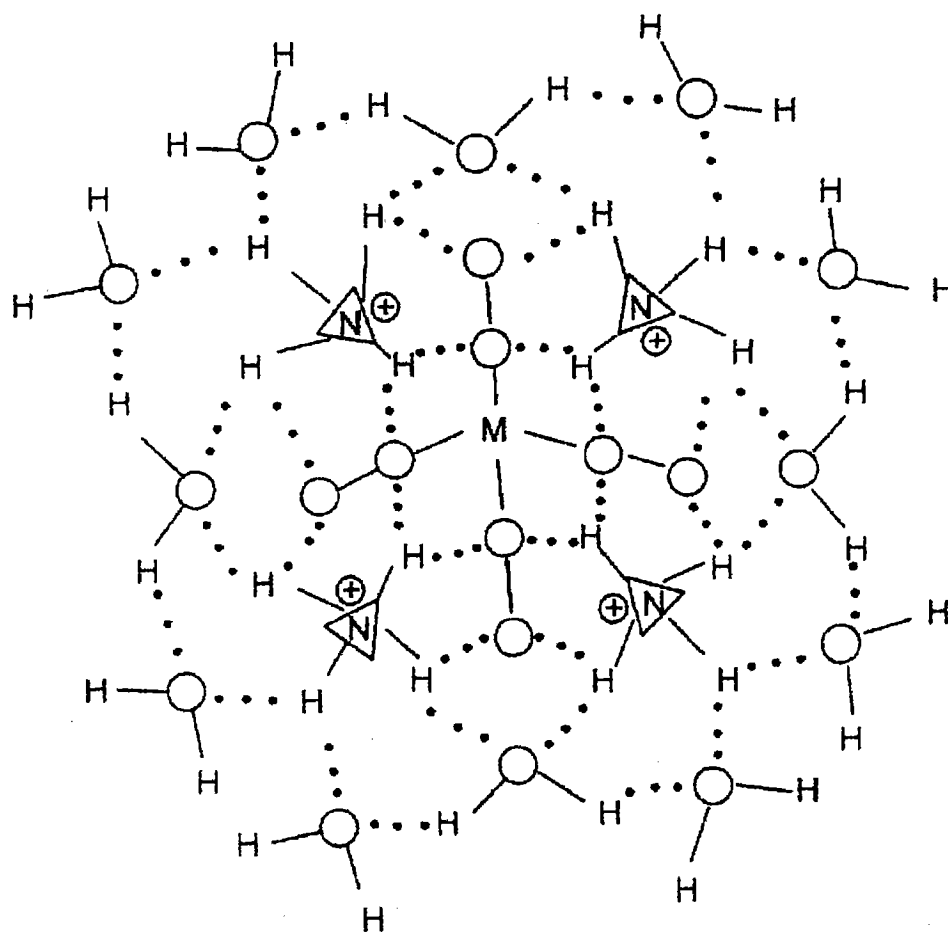
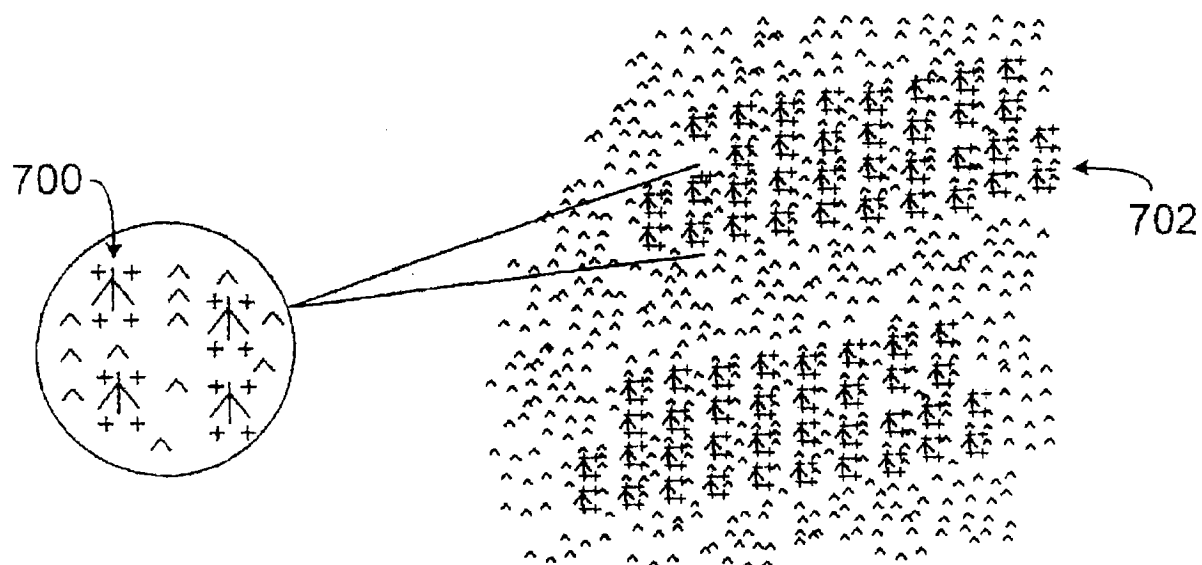


图 6



$\text{—} \text{—} \text{—} = \text{Si}(\text{OO})_4^- \text{ 或 } \text{Zr}(\text{OO})_4^- \text{ 或 } \text{Ti}(\text{OO})_4^-$

$+$ $= \text{NH}_4^+$

$\wedge = \text{H}_2\text{O}$

图 7

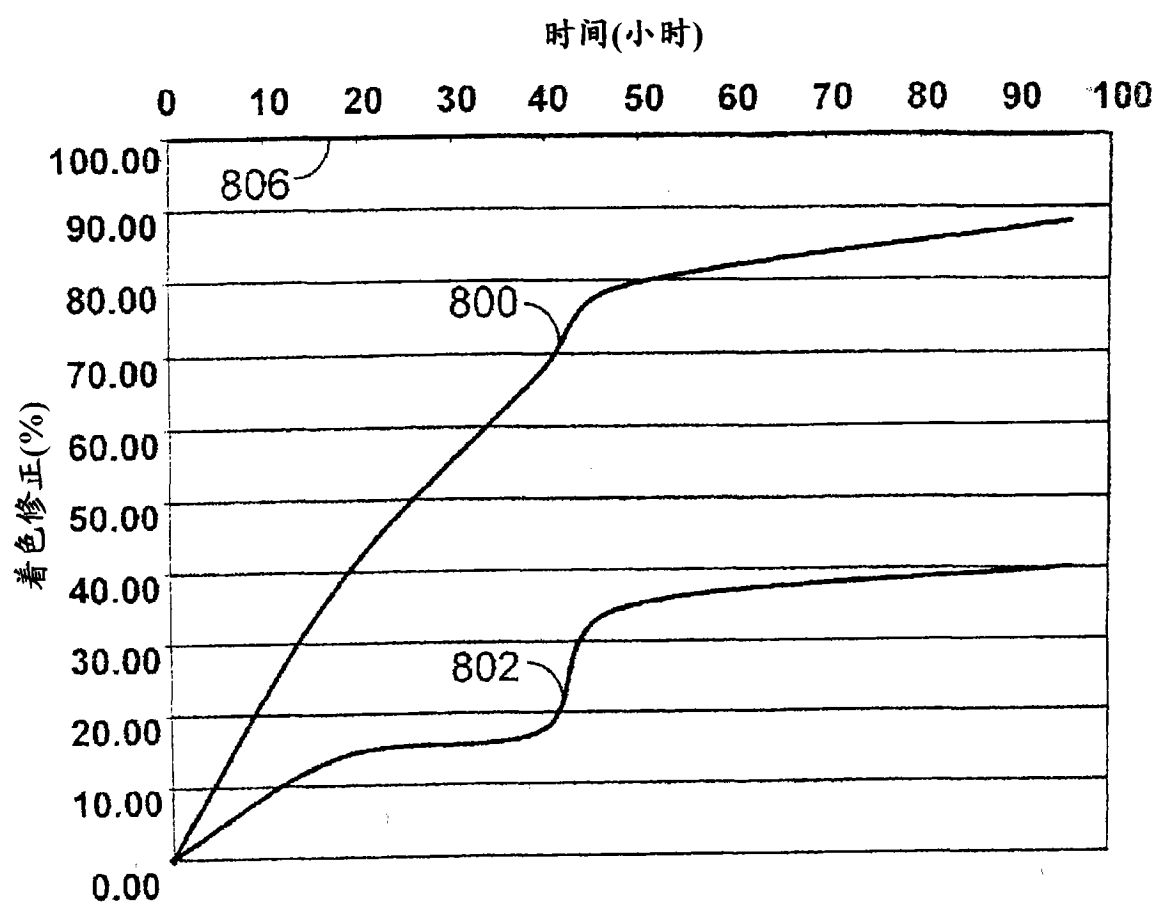


图 8