



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203406 B

(45)授权公告日 2019.03.12

(21)申请号 201380011950.8

(72)发明人 M·哈姆勒 S·L·奥斯特伽德

(22)申请日 2013.03.15

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104203406 A

11247

代理人 肖威 刘金辉

(43)申请公布日 2014.12.10

(51)Int.Cl.

B01J 35/00(2006.01)

(30)优先权数据

B01J 21/06(2006.01)

PA201270126 2012.03.20 DK

B01J 37/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 1/00(2006.01)

2014.09.01

C09D 7/65(2018.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/SE2013/050283 2013.03.15

CN 1610537 A, 2005.04.27,

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 时彦卫

W02013/141789 EN 2013.09.26

(73)专利权人 瓦林格光催化股份有限公司

权利要求书3页 说明书11页 附图4页

地址 瑞典维肯

(54)发明名称

包含二氧化钛和抗光致变灰添加剂的光催化组合物

(57)摘要

本发明涉及一种光催化组合物，其包含分散在连续相中的光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂，其中所述至少一种抗光致变灰添加剂用于限制所述二氧化钛颗粒的光致变灰，同时保持所述二氧化钛颗粒的光催化活性，且其中所述组合物的光致变灰指数(ΔL)小于6。

1. 一种光催化组合物, 其包含:
 - 分散在连续相中的光催化二氧化钛颗粒, 和
 - 至少一种用于降低光致变灰, 同时基本上保持所述组合物的光催化活性的抗光致变灰添加剂;其中所述组合物的光致变灰指数(ΔL)小于6,
其中所述至少一种抗光致变灰添加剂以1-35重量%的范围存在。
2. 根据权利要求1的光催化组合物, 其中所述组合物的光致变灰指数(ΔL)小于5。
3. 根据权利要求1的光催化组合物, 其中所述组合物的光致变灰指数(ΔL)小于4。
4. 根据权利要求1的光催化组合物, 其中所述组合物的光致变灰指数(ΔL)小于3。
5. 根据权利要求1的光催化组合物, 其中所述组合物的光致变灰指数(ΔL)小于2。
6. 根据权利要求1的光催化组合物, 其中所述组合物的光催化活性保持在至少90%的水平。
7. 根据权利要求1的光催化组合物, 其中所述组合物的光催化活性得以保持。
8. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述至少一种抗光致变灰添加剂以1-15重量%的范围存在。
9. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述至少一种抗光致变灰添加剂以5-12重量%的范围存在。
10. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述至少一种抗光致变灰添加剂包括润湿剂。
11. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述至少一种抗光致变灰添加剂包括表面活性剂。
12. 根据权利要求11的光催化组合物, 其中所述表面活性剂为或包含非离子表面活性剂。
13. 根据权利要求11的光催化组合物, 其中所述表面活性剂为或包含聚硅氧烷基表面活性剂。
14. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述至少一种抗光致变灰添加剂包括聚二醇类。
15. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述至少一种抗光致变灰添加剂包括聚(乙二醇)甲醚。
16. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中二氧化钛颗粒呈锐钛矿形式。
17. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述二氧化钛颗粒具有5-250nm的尺寸。
18. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述二氧化钛颗粒具有5-100nm的尺寸。
19. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述二氧化钛颗粒具有5-50nm的尺寸。
20. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述组合物的光子效率超过0.025%。
21. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物, 其中所述组合物的光子效率超过

0.05%。

22. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物的光子效率超过0.1%。

23. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述连续相为溶剂。

24. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述连续相为水。

25. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述二氧化钛颗粒具有0.3-40重量%的浓度。

26. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述二氧化钛颗粒具有1.0-30重量%的浓度。

27. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物具有高于9的pH值。

28. 根据权利要求27的光催化组合物,其中所述pH值通过胺稳定。

29. 根据权利要求27的光催化组合物,其中所述pH值通过三亚乙基胺稳定。

30. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物具有低于4的pH值。

31. 根据权利要求30的光催化组合物,其中所述pH值通过强酸稳定。

32. 根据权利要求30的光催化组合物,其中所述pH值通过HCl稳定。

33. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,进一步包含分散剂。

34. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,进一步包含丙二醇。

35. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,进一步包含粘合剂。

36. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,进一步包含聚硅氧烷或钛基物质。

37. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物为光催化油墨。

38. 根据权利要求1的光催化组合物,进一步包含湿润剂。

39. 根据权利要求38的光催化组合物,其中所述湿润剂包括氨基化合物。

40. 根据权利要求38的光催化组合物,其中所述湿润剂包括三乙醇胺。

41. 根据权利要求38的光催化组合物,其中所述湿润剂包括具有二醇基的化合物。

42. 根据权利要求38的光催化组合物,其中所述湿润剂包括二醇类。

43. 根据权利要求38的光催化组合物,其中所述湿润剂包括聚(乙二醇)甲醚。

44. 根据权利要求38-43中任一项的光催化组合物,其中所述湿润剂以1-35重量%的范围存在。

45. 根据权利要求38-43中任一项的光催化组合物,其中所述湿润剂以5-35重量%的范围存在。

46. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物的变色指数(ΔE)小于6。

47. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物的变色指数(ΔE)小于4。

48. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物的变色指数(ΔE)小于2。

49. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物的黄变指数(ΔB)小于6。

50. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物的黄变指数(ΔB)小

于4。

51. 根据权利要求1-7中任一项的光催化组合物,其中所述组合物的黃变指数(ΔB)小于2。

52. 一种光催化涂层,其由根据前述权利要求中任一项的组合物形成。

53. 一种建筑面板,其包含由根据权利要求1-51中任一项的光催化组合物形成的光催化涂层。

54. 一种将根据权利要求1-51中任一项的光催化组合物施加至基材上的方法,其包括:

-将所述组合物施加至基材上以形成涂层,和

-干燥和/或固化所述涂层。

55. 根据权利要求54的方法,其中所述组合物通过数字印刷施加。

56. 一种具有表面的建筑面板,其中所述表面包含光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂,且其中所述表面的光致变灰指数(ΔL)小于6。

57. 一种具有表面的建筑面板,其中所述表面包含光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂,且其中所述表面的光致变灰指数(ΔL)小于5。

58. 一种具有表面的建筑面板,其中所述表面包含光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂,且其中所述表面的光致变灰指数(ΔL)小于4。

59. 一种具有表面的建筑面板,其中所述表面包含光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂,且其中所述表面的光致变灰指数(ΔL)小于3。

60. 一种具有表面的建筑面板,其中所述表面包含光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂,且其中所述表面的光致变灰指数(ΔL)小于2。

包含二氧化钛和抗光致变灰添加剂的光催化组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及能制备颜色牢度稳定且具有光催化活性的产品的光催化组合物的制剂。本发明还涉及一种该光催化组合物的涂料、施加该光催化组合物的方法和具有光催化性能的建筑面板。

[0002] 背景

[0003] 光催化材料如TiO₂用于许多应用中以获得自清洁和空气清洁性能。光催化材料的最大障碍是大规模工业生产的放大。喷墨印刷技术是一种使用水基悬浮液或溶剂基悬浮液来施加功能材料的经济方式。喷墨印刷是一种非接触沉积方法，其可用于在几乎任何基材上获得具有直接图案化的大范围覆盖。使用喷墨印刷由于喷雾气溶胶和控制涂覆而具有简单、低成本、较少的材料浪费、较少的环境问题的优点。

[0004] 此外，一直缺乏具有随时间流逝而保持的长效性能的材料和涂层。在例如建筑材料中使用光催化活性TiO₂的一个缺点是颜色牢度不足和在光暴露时颜色发生变化。在纸和层压板工业中，TiO₂是通常采用的颜料，但由于暴露于光照时光催化TiO₂光致变灰(photogrey)，必须使用不具有或降低的光催化活性的特级TiO₂。光致变灰是装饰和纸工业中所用的颜料TiO₂的重要品质性能，光致变灰由于可影响产品如漆、聚合物和化妆品的颜色而在实际中极为重要。

[0005] 光致变灰体现为在光暴露时，TiO₂的颜色由白色变化至深紫色。据认为光致变灰是由于TiO₂在不存在氧下在光辐照期间还原(可能由Ti⁴⁺还原至Ti³⁺)所导致的。

[0006] 光致变灰过程可通过研究TiO₂的光催化性能而解释，如图1所示。当用波长短于带隙的光辐照TiO₂时，吸收的光子可产生电子/空穴配对。电子通常在导带中传导至表面，在此处发生还原。在大多数情况下，氧被电子还原。在低氧环境中，例如在蜜胺-甲醛树脂基体中，电子不能被氧捕获并传输至Ti中心且产生Ti³⁺中心。Ti³⁺中心是紫色/蓝色的，并使产品呈蓝色调。该机理被称为光致变灰。在例如层压板中，蜜胺-甲醛树脂的高聚合度和密度使得来自周围环境的氧和水分扩散极为缓慢，灰色Ti³⁺离子至白色Ti⁴⁺离子的氧化变慢。然而，Ti⁴⁺至Ti³⁺的光还原很快，由此使得层压板和面板变灰。层压板和面板的另一重要方面是在固化期间释放出甲醛。甲醛已知为强还原剂，且基体中的甲醛可降低总氧分压并促进光致变灰。当将层压板和面板在黑暗中储存时，光催化还原步骤被抑制，在数天至数周内，该缓慢的氧化步骤使得面板变回至初始颜色。

[0007] 光致变灰过程是可逆的，且已知氧使光致变灰过程逆转，但深紫色至初始颜色的变化比逆反应要慢得多。

[0008] 在纸、装饰纸、层压地板、层压面板、箔和膜工业中，由于纤维素和蜜胺-甲醛树脂的存在促进了TiO₂的光致变灰，因此光致变灰是一个重要的实际问题。已显示甲醛能促进光致变灰。例如，在层压地板的蜜胺-甲醛树脂基体中，由于氧分压极低，由光暴露所产生的深紫色Ti³⁺离子较为稳定。体系中Ti³⁺浓度的提高会导致产品变灰。因此，对用于纸和层压板的TiO₂等级进行表面改性，从而能消除变灰。对用于层压板的TiO₂等级进行表面涂覆以抑制光催化循环，由此抑制产品的光致变灰。

[0009] 已开发了各种方法和技术以克服TiO₂着色产品的光致变灰。所有这些技术的共同之处在于通过抑制光催化过程而消除光致变灰，由此使得TiO₂的光催化性能失活。

[0010] 发明简述

[0011] 本发明实施方案的一个目的是提供一种对上文所描述的技术和现有技术的改进。

[0012] 至少本发明的某些实施方案的另一目的是获得一种具有降低的光致变灰和保持的光催化活性的组合物。

[0013] 至少本发明的某些实施方案的另一目的是获得一种光催化和颜色稳定的组合物。

[0014] 至少本发明的某些实施方案的另一目的是配制一种就光暴露时的颜色变化和老化而言稳定的光催化组合物。

[0015] 至少本发明的某些实施方案的另一目的是提供一种光催化组合物，其可通过数字印刷施加。

[0016] 由说明书变得显而易见的至少一些这些和其他目的以及优点通过本发明第一方面的光催化组合物实现。所述光催化组合物包含分散在连续相中的光催化二氧化钛颗粒，和至少一种抗光致变灰添加剂。在优选实施方案中，所述组合物的光致变灰指数小于6，例如小于5，优选小于4，例如小于3，例如小于2。

[0017] 在实施方案中，所述至少一种抗光致变灰添加剂适于降低光致变灰，同时基本上保持所述组合物的光催化活性。在一个实施方案中，光催化活性保持为至少90%的水平。

[0018] 此处，组合物也称为悬浮液或分散体，这是因为其是一种颗粒分散在具有不同组成或状态的连续相中的体系。

[0019] 所述光催化组合物可用作光催化涂料流体或光催化油墨。

[0020] 本发明实施方案的一个优点是可降低光致变灰，但同时基本上保持所述组合物的光催化活性，由此也提供了一种由所述具有降低的光致变灰但基本上保持光催化性能的组合物形成的光催化涂层。

[0021] 已发现可在TiO₂配制剂中添加某些添加剂，由此抑制光致变灰，同时基本上保持光催化活性。适于降低光致变灰的添加剂可为(但不限于)具有极性和非极性部分的表面活性剂。而油墨配制剂中通常所用的具有甘油和例如PEG-200基团的添加剂会促进光致变灰。

[0022] 在实施方案中，适于降低光致变灰的添加剂(即抗光致变灰添加剂)可适于临时涂覆所述组合物的光催化二氧化钛颗粒。抗光致变灰添加剂优选不与所述光催化二氧化钛颗粒化学键接。可在抗光致变灰添加剂和光催化二氧化钛颗粒之间发生空间稳定化，和/或抗光致变灰添加剂可静电涂覆光催化二氧化钛颗粒。由此可获得临时的偶联。

[0023] 在实施方案中，抗光致变灰添加剂可起作用，从而使得当光催化二氧化钛颗粒处于基体如树脂基体或漆基体中且由此为低氧环境时，所述颗粒保持被涂覆的状态，且降低光致变灰。然而，位于基材表面上的光催化二氧化钛颗粒受到外部影响，如磨损、所用水的施加等，这可破坏临时偶联。由于临时偶联被破坏，光催化活性得以活化。由此可将光催化活性控制在需要光催化活性的基材区域(即基材表面)。基材的表面代表高氧环境。因此，可降低整个基材中的光致变灰，同时可保持表面处的光催化活性。

[0024] 此外，光催化二氧化钛颗粒的抗光致变灰添加剂临时涂层可促进光催化颗粒在组合物表面处的取向，从而使得当施加至基材时，光催化颗粒的主要部分处于所述组合物的表面。抗光致变灰添加剂的化学结构可使得二氧化钛颗粒朝组合物表面取向。

[0025] 所述光催化组合物可通过将添加剂添加至TiO₂分散体中而配制,这有助于形成无裂纹干燥的TiO₂混合物的可用膜。

[0026] 所述光催化组合物可通过将合适的添加剂混入光催化分散体中而制备。所述光催化组合物可通过形成膜或涂层而施加至基材上。所述光催化组合物可在所述膜之中和/或之上无裂纹(例如大龟裂)地干燥和/或固化。

[0027] 所述光催化组合物可通过喷墨技术施加,因此其为光催化油墨。已知技术聚焦于喷墨油墨和颜料的稳定化方面,例如通过向悬浮液中的颗粒添加聚合物。原先聚焦在颜料和/或颗粒的稳定化方面以形成不沉降的稳定油墨。在本发明的实施方案中,焦点是获得在将油墨和/或涂料流体施加在基材上之后也稳定的涂料,从而获得就光催化活性和色牢度而言的长效性能。这通过以受控方式添加不同添加剂以获得在光暴露时颜色稳定和颜色牢固的涂层而实现。喷墨技术通常用于施加颜料悬浮液,最近也使用水基颜料,这是因为其是环境安全的材料。施加颜料以获得装饰性涂层。令人惊讶地,本发明的实施方案显示可配制长效光催化油墨,其不具有装饰性,相反其是透明涂层且具有稳定的颜色和光催化性能。

[0028] 所述至少一种抗光致变灰添加剂可以以高于0.1重量%的浓度存在。与当用作例如润湿剂时相比,通过添加过量添加剂,所述添加剂降低了光致变灰,同时基本上保持光催化活性。所述抗光致变灰添加剂可以以足以临时涂覆二氧化钛颗粒的量存在。

[0029] 所述至少一种添加剂可以以1-35重量%,优选1-15重量%,更优选5-12重量%的范围存在。

[0030] 所述至少一种添加剂可包括润湿剂。

[0031] 所述至少一种添加剂可包括表面活性剂。

[0032] 所述表面活性剂可为或包含非离子表面活性剂。

[0033] 所述表面活性剂可为或包含聚硅氧烷基表面活性剂。

[0034] 所述至少一种添加剂可包含低聚物或聚合物。

[0035] 所述至少一种添加剂可包括聚二醇类,优选聚(乙二醇)甲醚。聚二醇类也可起湿润剂的作用。聚二醇类可以以1-35重量%,优选5-35重量%的范围存在。

[0036] 所述二氧化钛颗粒可呈锐钛矿形式。

[0037] 所述二氧化钛颗粒可具有5-250nm,优选5-100nm,更优选5-50nm,最优选5-30nm的初级尺寸。所述二氧化钛颗粒可具有<300nm,<200nm,<100nm,例如<80nm的附聚尺寸,优选<60nm,例如<40nm的附聚尺寸,甚至更优选<30nm,例如<20nm的附聚尺寸。

[0038] 所述组合物的光子效率可超过0.025%,优选超过0.05%,更优选超过0.1%。

[0039] 所述连续相可为溶剂,优选为水。

[0040] 所述二氧化钛颗粒可具有0.3-40重量%,优选1.0-30重量%的浓度。

[0041] 所述组合物可具有高于9的pH值。所述组合物的pH值可通过胺如三亚乙基胺(triethylenamine)稳定。

[0042] 所述组合物可具有低于4的pH值。所述组合物的pH值可通过强酸如HCl稳定。

[0043] 所述光催化组合物可进一步包含分散剂,优选丙二醇。

[0044] 所述光催化组合物可进一步包含粘合剂,优选聚硅氧烷或钛基物质。

[0045] 所述光催化组合物可为或形成光催化油墨。所述光催化组合物可通过数字印刷,优选通过喷墨打印机印刷。

- [0046] 所述光催化组合物可进一步包含湿润剂。
- [0047] 所述湿润剂可包括胺基化合物,如三乙醇胺。
- [0048] 所述湿润剂可包括具有二醇基的化合物。
- [0049] 所述湿润剂可包括二醇类,优选聚(乙二醇)甲醚。
- [0050] 所述湿润剂可以以1-35重量%,优选5-35重量%的范围存在。
- [0051] 所述组合物的变色指数(ΔE)可小于6,例如小于5,优选小于4,例如小于3,例如小于2。
- [0052] 所述组合物的黄变指数(ΔB)小于6,例如小于5,优选小于4,例如小于3,例如小于2。
- [0053] 根据本发明的第二方面,提供了由本发明第一方面的组合物形成的光催化涂层。本发明的第二方面可引入先前所讨论的本发明第一方面的一些或全部优点,由此先前讨论也适用于该涂层。
- [0054] 所述涂层可提供在基材上,例如建筑面板如地板或墙板。所述涂层可施加在基材的表面或表面层上。所述表面层可为漆层。所述表面层可包括含甲醛的粘合剂,例如蜜胺-甲醛树脂。所述表面层可为蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸。所述表面层可为包含木纤维和粘合剂,优选蜜胺-甲醛的木粉层。
- [0055] 根据本发明的第三方面,提供了一种将本发明第一方面的组合物施加至基材上的方法。所述方法可包括将所述组合物施加至基材上以形成涂层,干燥和/或固化所述涂层。
- [0056] 所述组合物可通过数字印刷,优选通过喷墨打印机施加。
- [0057] 根据本发明的第四方面,提供了一种建筑面板。所述建筑面板可具有包含光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂的表面,其中所述表面的光致变灰指数(ΔL)可小于6,例如小于5,优选小于4,例如小于3,例如小于2。所述建筑面板的表面优选涂覆有上文所述类型的光催化组合物。所述建筑面板可具有表面或表面层,和包含光催化二氧化钛颗粒和至少一种抗光致变灰添加剂的涂层。所述表面层可为漆层。所述表面层可包含含甲醛的粘合剂,例如蜜胺-甲醛树脂。所述表面层可为蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸。
- [0058] 根据本发明的第五方面,提供了一种光催化油墨组合物。所述光催化油墨组合物可包含光催化二氧化钛颗粒和湿润剂。所述湿润剂可为二醇类,优选聚(乙二醇)甲醚。所述光催化二氧化钛颗粒可具有5-250nm,优选5-100nm,更优选5-50nm,最优选5-30nm的初级尺寸。所述二氧化钛颗粒可具有<300nm,<200nm,<100nm,例如<80nm的附聚尺寸,优选<60nm,例如<40nm的附聚尺寸,甚至更优选<30nm,例如<20nm的附聚尺寸。
- [0059] 根据本发明的第六方面,提供了一种在基材上提供光催化涂层的方法。所述方法可包括借助数字印刷将包含光催化二氧化钛颗粒和湿润剂的光催化组合物施加至基材上,干燥和/或固化所述组合物以形成光催化涂层。所述印刷优选通过喷墨印刷设备进行。所述湿润剂可为二醇类,优选为聚(乙二醇)甲醚。所述光催化二氧化钛颗粒可具有5-250nm,优选5-100nm,更优选5-50nm,最优选5-30nm的初级尺寸。所述二氧化钛颗粒可具有<300nm,<200nm,<100nm,例如<80nm的附聚尺寸,优选<60nm,例如<40nm的附聚尺寸,甚至更优选<30nm,例如<20nm的附聚尺寸。所述基材可为建筑面板,例如地板。所述建筑面板可包含表面层,在其上通过数字印刷施加所述光催化组合物。所述表面层可为漆层。所述表面层可为树脂浸渍的纸,优选蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸。所述表面层可为包含木纤维和粘合剂,优选蜜

胺-甲醛的木粉层。

[0060] 特别地,本发明的实施方案涉及一种方法,其能制备不具有光致变灰,但具有基本上保持的光催化活性的光催化产品。已发现可降低或消除光致变灰,但同时基本上保持光催化活性产品。已发现可通过控制涂料配方、基材的涂覆程序和通过控制涂覆基材的处理而制备非光致变灰的产品。

附图简介

[0061] 借助实施例并参照所附的示意图更详细地阐述本发明,所述示意图显示了本发明的实施方案。

[0062] 图1显示了二氧化钛的光催化过程。

[0063] 图2a显示了呈聚醚改性的聚硅氧烷形式的非离子表面活性剂的实例。

[0064] 图2b显示了呈聚(乙二醇)单甲醚形式的非离子表面活性剂的实例。

[0065] 图2c显示了呈聚氧乙烯脱水山梨糖醇形式的非离子表面活性剂的实例。

[0066] 图3显示了组合物或涂料流体在基材上的润湿过程。

[0067] 图4显示了具有由所述光催化组合物形成的涂层的基材。

[0068] 图5a显示了暴露于UVA光中的实施例1A的试样。

[0069] 图5b显示了暴露于UVA光中的实施例1B的试样。

[0070] 图6显示了光催化组合物的三种不同表面张力的Zisman曲线。

[0071] 图7显示了四种不同制剂的表面润湿。

详细描述

[0073] 现在更详细地描述某些实施方案的光催化组合物。所述光催化组合物包含处于分散体中的光催化TiO₂颗粒。所述光催化TiO₂优选呈锐钛矿相。所述光催化分散体可分散在溶剂,优选水中。分散体中的光催化TiO₂颗粒浓度优选为0.3-40重量%,更优选为1.0-30重量%。

[0074] 在一个实施方案中,所述光催化颗粒可掺杂有非金属和/或金属。所述TiO₂颗粒可掺杂有诸如但不限于如下列表的非金属和/或元素:C、N、F、S、Mo、V、W、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Fe、Co、La、Eu、WO₂、PdO或其组合。

[0075] 所述光催化TiO₂颗粒可为纳米尺寸的TiO₂颗粒。所述TiO₂可具有5-250nm,优选5-100nm,更优选5-50nm,最优选5-30nm的尺寸。

[0076] 所述光催化组合物可通过pH和/或分散剂稳定。所述光催化组合物可优选(但不限于)通过胺,例如三亚乙基胺而稳定在pH>9。所述光催化组合物也可优选(但不限于)通过强酸如HCl而稳定在pH<4。所述光催化分散体可进一步通过分散剂稳定,从而使颗粒保持在悬浮液中并防止再次附聚。所述分散体可通过(但不限于)丙二醇稳定。在一个实施方案中,将粘合剂添加至所述光催化组合物中,从而使得TiO₂颗粒能粘结在所述组合物所施加的表面上并改善粘结性。这些粘合剂优选为不可光催化降解的,其优选(但不限于)为硅烷、硅氧烷、聚硅氧烷、SiO₂、表面改性的SiO₂、无定形TiO₂、醇盐、Ti醇盐、Si醇盐、可UV固化的粘合剂和可热固化的粘合剂。

[0077] 在优选实施方案中,所述光催化组合物为纳米尺寸TiO₂在水中的稳定分散体,其中在悬浮液中,所述TiO₂颗粒中的尺寸小于50nm的所述光催化颗粒的浓度为至多40重

量%。

[0078] 可向所述光催化组合物中添加添加剂以例如改善涂覆和成膜性能，并改善光暴露时的色牢度。可向所述光催化组合物中添加添加剂以改善该光催化组合物的涂覆和/或施加性能。也可向所述光催化组合物中添加添加剂以改善喷雾能力。该类添加剂的实例为湿润剂。此外，可向所述光催化组合物中添加润湿剂以改善所述光催化组合物在基材上的润湿。该类润湿剂的实例可为(但不限于)聚醚改性的硅氧烷硅酮表面活性剂，如聚醚改性的硅氧烷。

[0079] 在优选实施方案中，对所述光催化组合物进行调节，从而能降低光致变灰。可向所述光催化组合物中添加一种或多种添加剂以降低所述光催化颗粒在光暴露时的光致变灰。

[0080] 在一个实施方案中，令人惊讶地发现通过添加过量(与约0.1重量%的公认推荐量相比)的添加剂如润湿剂，可配制出可施加至基材如纸、贴面原纸、装饰纸、箔或膜而不经历光致变灰或具有至少降低的光致变灰的光催化组合物。所述添加剂由此构成抗光致变灰添加剂。所述抗光致变灰添加剂可选自聚硅氧烷表面活性剂，如图2a所示的聚醚改性的硅氧烷。通过添加过量的添加剂，所述添加剂提供了抗光致变灰性能。

[0081] 所述抗光致变灰添加剂可为非离子表面活性剂。

[0082] 所述抗光致变灰添加剂可为聚硅氧烷表面活性剂，优选为非离子聚硅氧烷表面活性剂。更优选地，所述抗光致变灰添加剂可为聚醚改性的硅氧烷。更优选地，所述抗光致变灰添加剂可为聚醚改性的聚硅氧烷。更优选地，所述抗光致变灰添加剂可为聚醚改性的聚甲基硅氧烷。或者，所述抗光致变灰添加剂可为聚二甲基硅氧烷共聚物。

[0083] 在另一实施方案中，所述抗光致变灰添加剂可为聚二醇类，优选为图2b所示的聚(乙二醇)甲醚。

[0084] 在另一实施方案中，所述抗光致变灰添加剂可为图2c所示的聚氧乙烯脱水山梨糖醇，优选聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇。优选地，所述抗光致变灰添加剂可为聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇单油酸酯。

[0085] 在另一实施方案中，所述抗光致变灰添加剂可为聚乙烯醇(PVA)和/或聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和/或聚(乙二醇)甲醚，优选与润湿剂组合。

[0086] 所述抗光致变灰添加剂以与添加剂的常规量相比为过量的量添加，从而获得其抗光致变灰性能。在优选实施方案中，所述抗光致变灰添加剂可以占所述组合物的1-35重量%，优选占所述组合物的5-35重量%，例如占所述组合物的1-15重量%的范围添加。更优选地，所述抗光致变灰添加剂可以占所述组合物的5-12重量%的范围添加。

[0087] 对起抗光致变灰添加剂的润湿剂而言，所述润湿剂可以以5倍或10倍或100倍于获得润湿效果所需量的量添加。

[0088] 可向所述光催化组合物中添加消泡剂以抑制起泡。

[0089] 在一个实施方案中，将所述光催化组合物配制成光催化涂料流体以对例如纸、装饰纸、贴面原纸、箔或膜进行喷涂、浮动涂覆、借助辊涂施加或打印机辊施加而浸渍。

[0090] 在一个实施方案中，将所述光催化组合物制剂成通过例如喷墨打印机施加的光催化油墨。所述光催化油墨可为颜色和/或老化稳定的。所述光催化油墨可包含颜料或者可为无色的。

[0091] 所述流体的密度、表面张力和粘度是与喷墨施加和液滴在基材上铺展最相关的性

能。油墨的可印刷性范围可基于Ohnesorge倒数评估：

$$[0092] Z = (\alpha \cdot \rho \cdot \gamma)^{1/2} / \eta$$

[0093] 其中 α 为喷嘴直径, ρ 为油墨直径, γ 为油墨的表面张力,且 η 为油墨的粘度。

[0094] 在一个实施方案中,所述光催化油墨的Ohnesorge数为 $1 \leq Z \leq 30$,更优选为 $1 \leq Z \leq 20$ 。

[0095] 在另一实施方案中,用作光催化油墨的光催化组合物具有低于25cP的粘度。

[0096] 由所述光催化组合物形成的光催化涂层或光催化油墨的受控干燥有助于获得无裂纹的良好最终涂层和/或膜。必须对干燥进行控制以避免在喷墨打印机的打印头和/或喷嘴端中干燥,并使导致具有裂纹的不均匀沉积的污点沉积效应降至最低。通常添加添加剂如湿润剂或干燥剂以避免在喷嘴或印刷喷嘴中干燥。通常所用的湿润剂为甘油;然而,当将所述光催化组合物或油墨施加至具有光致变灰倾向的基材上时,甘油显示出促进光致变灰。在优选实施方案中,向所述光催化组合物和/或光催化油墨中添加湿润剂以控制所述混合物在喷嘴中和在表面上的干燥。在优选实施方案中,对湿润剂进行选择以防止或至少部分降低光致变灰。

[0097] 在一个实施方案中,所述湿润剂选自三乙醇胺。

[0098] 在一个实施方案中,所述湿润剂选自3-甲基-1,5-戊二醇。

[0099] 在一个实施方案中,润湿剂选自二醇类,如三甘醇和/或丙二醇和/或二甘醇和/或乙二醇和/或聚(乙二醇)甲醚。

[0100] 在本发明的一个实施方案中,所述湿润剂以1-35重量%,优选5-35重量%的范围添加。

[0101] 在一个实施方案中,选择具有抗光致变灰性能且起湿润剂作用的添加剂。该类添加剂的一个实例为聚(乙二醇)甲醚,其同时是湿润剂和抗光致变灰添加剂。添加剂如聚(乙二醇)甲醚可以以1-35重量%,优选5-35重量%的范围添加。

[0102] 所述光催化组合物可施加在基材上或者施加在基材基体内。为了能获得对光和/或老化颜色稳定的光催化涂层或膜,已发现有用的是制备不开裂(例如大龟裂)的膜或涂层。

[0103] “大龟裂”意指在漆膜的干燥阶段产生裂纹,与形成裂纹相反,其可由于膜的暴露和老化发生。

[0104] 在优选实施方案中,对成膜过程进行控制以获得不开裂的涂层或膜。在涂覆或施加过程中,成膜时间($t_{开放}$)可比发生干燥或固化前的时间短。因此,在湿膜或涂层开始干燥之前,所施加的光催化组合物有足够的时间来形成湿膜或涂层。

[0105] “ $t_{开放}$ ”是涂料流体从液滴撞击在基材上至基材充分润湿时的基材充分润湿时间。 $t_{开放} = t_{最终} - t_0$,如图3所示。

[0106] 在优选实施方案中, $t_{开放}$ 小于15秒,优选小于10秒,更优选小于5秒。

[0107] 在一个实施方案中,大龟裂可通过成膜辅助物质而避免。所述成膜辅助物质和光催化组合物必须相对于彼此各自调节。在优选实施方案中,所述成膜物质选自上文所述的抗光致变灰添加剂。

[0108] 此外,可配制待涂覆或施加至基材上的光催化组合物,从而能润湿表面且由此能成膜。优选地,所述光催化组合物可具有能润湿表面的表面张力。更优选地,所述表面张力

等于或小于产生良好润湿和形成湿涂层或膜所需的基材临界表面张力。

[0109] 已发现在表面能和表面张力相当且具有低表面张力的液体润湿具有高表面能的固体时,发生完美的润湿。

[0110] 在优选实施方案中,所述形成涂料或油墨的光催化组合物具有小于50mN/m,优选小于40mN/m,更优选小于30mN/m,更优选小于或等于25mN/m的表面张力。

[0111] 在一个实施方案中,所述形成涂料或油墨的光催化组合物的表面张力可通过添加选自上文所述的抗光致变灰添加剂的添加剂而实现。在另一实施方案中,所述形成涂料或油墨的光催化组合物的表面张力可通过向该形成涂料或油墨的光催化组合物中添加选自所述抗光致变灰添加剂的添加剂并添加润湿剂而实现。

[0112] 在一个实施方案中,所述形成涂料或油墨的光催化组合物可用于浸渍贴面原纸和/或装饰纸和/或纤维素纸。表面张力可小于或等于24mN/m以完美润湿基材。

[0113] 在优选实施方案中,最小体积的形成涂料或油墨的光催化组合物足以确保充分润湿表面,由此形成均匀覆盖待涂覆基材和/或待浸渍于所述基体中的湿膜。

[0114] 在一个实施方案中,所述光催化组合物通过喷涂施加。所述光催化组合物可通过喷嘴喷涂,从而产生足以获得均匀涂层的小液滴尺寸。所述光催化组合物的施加液滴优选小于500μm,更优选小于250μm,甚至更优选小于100μm,优选小于或等于50μm。

[0115] 在优选实施方案中,所述光催化组合物的细化液滴的施加通过使用空气混合喷嘴实现。在另一实施方案中,所述光催化组合物的细化液滴的施加通过使用超声喷嘴实现。在另一实施方案中,所述光催化组合物的细化液滴的施加通过使用旋转雾化喷嘴实现。在另一实施方案中,所述光催化组合物的细化液滴的施加通过使用喷墨打印机实现。

[0116] 在一个实施方案中,使用喷墨打印机来将所述光催化组合物施加至基材上或施加至所述基材基体中。

[0117] 在优选实施方案中,将从喷嘴中喷出的液滴以确保有效覆盖基材的阵列方式印刷和/或喷涂。此外,在一个实施方案中,该覆盖以阵列中的液滴间距离(两个相邻液滴间的距离)小于液滴的润湿能力的方式实现。因此,对液滴间的距离和液滴在基材上的铺展进行优化以通过液滴重合而获得湿膜。此外,对印刷或喷涂液滴的直径进行选择以使得液滴间的距离、液滴在基材上的铺展以及各液滴的直径得以优化,从而获得完整的湿膜。

[0118] 在一个优选实施方案中,液滴间的距离可小于5mm,更优选小于1mm,甚至更优选小于0.1mm,且可小于0.05mm,小于0.01mm,甚至小于0.001mm。

[0119] 在优选实施方案中,对所述光催化组合物的流变性能进行选择以获得均匀的湿膜,其中液滴在基材上容易地铺展以形成完整的层,且所述湿膜或层非常均匀地干燥。

[0120] 在优选实施方案中,液滴的直径为1-200μm,优选为1-100μm,更优选为1-50μm。

[0121] 在优选实施方案中,所述液体的体积为1nL至1mL。

[0122] 由所述光催化组合物形成的光催化涂层和/或光催化油墨的干燥的控制有助于获得无裂纹的良好最终涂层和/或膜。必须对干燥进行控制以避免在打印头和/或喷嘴端中干燥,并使导致具有裂纹的不均匀沉积的污点沉积效应降至最低。湿膜的干燥取决于膜厚、干燥温度和干燥方案、湿度和膜添加剂如流平剂、成膜剂和湿润剂。

[0123] 先前的光催化膜在置于室温至例如140°C下会产生裂纹,由此限制了其可用性。由于开裂限制了厚度、光学性能、机械完整性,因此能控制膜和/或涂层干燥期间的开裂是有

用的。此外,如本发明所示,开裂也可促进具有光致变灰倾向的基材(例如但不限于蜜胺浸渍的纸和纤维素纸)上的光致变灰。

[0124] 膜形成的干燥阶段期间的开裂通常可能涉及大龟裂。成膜过程中产生的膜张力通常是导致乳液漆膜和涂层中发生大龟裂的原因。膜张力或多或少是自发产生的,且可具有不同的强度。光催化涂层或膜的开裂会对其在可行的商业应用中的潜在使用产生严重后果。

[0125] 在优选实施方案中,未开裂光催化膜和/或涂层的形成可通过使所述膜和/或涂层低于临界膜厚度而实现。膜厚度与干燥条件和所述光催化组合物的配方有关。在优选实施方案中,膜厚小于100μm,甚至小于50μm,更优选小于10μm,更优选小于1μm。

[0126] 在一个实施方案中,将由所述光催化组合物形成的光催化膜和/或涂层在受控的温度程序下干燥。在优选实施方案中,所述受控的温度可为经调节以适应膜厚和光催化组合物配方的程序。

[0127] 在一个实施方案中,将所述光催化膜和/或涂层施加至蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸上。所述蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸优选为干燥的或半干的,例如具有2-10%相对湿度的干燥状态。

[0128] 在一个实施方案中,通过喷涂施加将由所述光催化组合物形成的光催化膜和/或涂层施加至蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸上。

[0129] 在一个实施方案中,通过喷墨印刷将由所述光催化组合物形成的光催化膜和/或涂层施加至蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸上。

[0130] 在一个实施方案中,通过辊涂将由所述光催化组合物形成的光催化膜和/或涂层施加至蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸上。

[0131] 在另一实施方案中,所施加的膜或涂层具有小于10μm的厚度,且最高干燥温度为20-160°C。

[0132] 在另一实施方案中,所施加的膜或涂层可具有小于10μm的厚度且干燥温度低于140°C。

[0133] 所述光催化组合物可用作光催化油墨或光催化流体。当施加至基材上时,所述光催化组合物形成涂层或膜。基材上的光催化涂层或膜可为连续的或不连续的。

[0134] 图4显示了基材1,如建筑面板,其具有芯2和被由上文所述的光催化组合物形成的光催化涂层4涂覆的表面层3。芯2可为木纤维基芯材,如HDF。所述芯可包含热塑性材料。表面层3可为漆层。表面层3可包含含甲醛的粘合剂,如蜜胺-甲醛树脂。表面层3可为蜜胺-甲醛树脂浸渍的纸。所述表面层可包含热塑性材料。表面层3可为包含木纤维和树脂,优选蜜胺-甲醛的木粉层。

[0135] 可将所述涂料可施加至表面层上,或者施加至表面层中,例如施加至表面层的树脂基体中。

[0136] 所述抗光致变灰添加剂降低了处于基材1的表面层3的漆层或树脂基体中的光催化二氧化钛颗粒的光致变灰。尽管作为两个单独的层显示,所述光催化组合物可进入下方的基材1的表面层3中。然而,尽管所述抗光致变灰添加剂降低了处于表面层3中的颗粒的光致变灰,但处于表面层3的最外层表面上的光催化二氧化钛颗粒仍保持光催化活性。

[0137] 作为一个替代方案,可将所述组合物施加至表面层中,然后置于芯材上。作为另一

个替代方案,所述组合物可在形成表面层时添加。在该实施方案中,所述光催化涂层整合至表面层中。作为一个实例,可将所述光催化组合物添加至包含木纤维和粘合剂的混合物中。

[0138] 还设想的是可将所述光催化涂层施加至基材表面上,即无中间层。

[0139] 实施例1

[0140] 在符合磨损等级AC6(EN 13329)的贴面原纸上施加光催化组合物以形成10μm的涂层。图5a中的试样A显示了具有由水基TiO₂组合物形成的涂层的贴面原纸,所述组合物包含0.5体积%的聚醚改性的聚硅氧烷。图5b中的试样B显示了具有由水基TiO₂组合物形成的涂层的贴面原纸,所述组合物包含16.6体积%的聚醚改性的聚硅氧烷。将这两个试样在环境条件下固化并用1mW/cm²UVA光辐照。

[0141] 图5a显示了UV辐照后的试样A。图5b显示了UV辐照后的试样B。试样A发生了光致变灰。试样A也显示出大龟裂。试样B未显示出光致变灰且未显示出大龟裂。

[0142] 实施例2

[0143] 颜色和接触角(ISO)作为UVA暴露时间的函数测量,为了进行参比,具有10体积%聚醚改性的聚硅氧烷的纳米流体的厚膜(A)和具有12体积%聚醚改性的聚硅氧烷的纳米流体的薄膜(B)。用NCS Colour Scan记录空白白色参比试样和试样在UVA辐照前后的颜色。用NCS Navigator再次将NCS码计算成RGB和Lab值(www.ncscolour.com)。RGB值(RGB)用于视觉给出颜色/颜色变化,Lab(L*a*b)值用于计算灰变和黄变指数。

[0144] 光致变灰指数 $\Delta L^* = L^*(\text{初始}) - L^*(\text{Xmin})$

[0145] 黄变指数 $\Delta b^* = \text{abs}(b^*(\text{参比}) - b^*(\text{试样}))$

[0146]

时间	0小时			16.5小时			39小时			60小时		
	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL
参比	52.4	0	0	60.4	0	0	64.4	2	0	62.6	2	0
A	11.8	6	0	55.9	8	1	49.5	9	2	42.2	9	2

[0147]

B	11.9	2	0	68.7	2	0	63.6	2	1	51.7	2	1
---	------	---	---	------	---	---	------	---	---	------	---	---

[0148] 实施例3

[0149] 颜色和接触角(ISO)作为UVA暴露时间的函数测量,为了进行参比,具有0.5体积%聚醚改性的聚硅氧烷薄膜(A)和具有12体积%聚醚改性的聚硅氧烷的纳米流体的薄膜(B),和具有6体积%聚醚改性的聚硅氧烷的用Pt改性的TiO₂颗粒薄膜(C)。

[0150]

时间	0小时			16.5小时			39小时			60小时		
	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL
参比	62.0	0	2	67.0	0	2	69.7	2	0	67.3	2	0
A	57.1	2	0	53.2	3	6	54.1	3	6	47.7	3	6
B	18.2	2	0	65.7	2	0	47.4	2	0	40.0	2	0
C	22.5	2	0	17.1	2	1	14.4	2	1	19.0	2	1

[0151] 实施例4

[0152] 图6显示了光催化组合物的三种不同表面张力的Zisman曲线—其显示了符合磨损等级AC6 (EN 13329) 的贴面原纸的临界表面张力为24mN/m。通过确定其上待施加所述组合物的基材的临界表面张力,可选择合适的抗光致变灰添加剂和/或润湿剂以获得完美润湿。

[0153] 实施例5—t_{开放}

[0154] 图7显示了对四种不同制剂的表面的润湿—t_{开放}—如上文参照图3所述的那样:

[0155] A) 去离子水

[0156] B) 水基纳米尺寸的TiO₂流体

[0157] C) 具有10重量%聚醚改性的聚硅氧烷的水基纳米尺寸的TiO₂流体

[0158] D) 具有10重量%聚乙二醇单甲醚和润湿剂的水基纳米尺寸的TiO₂流体。

[0159] 实施例6:光催化活性

[0160] 用25重量%纳米尺寸的光催化锐钛矿TiO₂组合物浸渍符合磨损等级AC6 (EN 13329) 的贴面原纸,所述组合物包含10体积%聚醚改性的聚硅氧烷作为抗光致变灰添加剂。通过喷涂将所述组合物施加至蜜胺-甲醛树脂涂覆的贴面原纸上,每m²施加总计3g的组合物。将所述经蜜胺浸渍和TiO₂涂覆的贴面原纸与装饰层、芯和背衬纸压在一起,从而形成层压结构。将所述试样在UV光中预活化3天,随后测量光催化活性。在氙测试中96小时之后,测量光致变灰。

[0161] 光催化活性根据ISO 22197-2 (乙醛移除) 测量,使用具有1ppm乙醛作为污染物,气体流速为1L/分钟,试样尺寸为45cm²且UVA光源为1mW/cm²。

[0162] 光催化活性作为污染物(x ppm)的移除和光子效率测量。所用的UV (A) 照射强度为1mW/cm²,照射试样面积为45cm²,总功率为45mW。如果采用350nm的平均照射波长,这可换算成 $1.32 \times 10^{-7} \text{ mol h}v/\text{s}$ 。所述气流包含1ppm乙醛,因此在24分钟内流经试样的乙醛为 10^{-6} mol 。在相同时间内,用 $1.32 \times 10^{-7} \text{ mol h}v/\text{s} \times 60\text{s}/\text{分钟} \times 24\text{分钟} = 190 \times 10^{-6} \text{ mol h}v$ 对试样进行照射。如果观察到1ppm乙醛的总氧化(损失),则光子效率 ζ 为 $\zeta = 10^{-6} \text{ mol乙醛} / 190 \times 10^{-6} \text{ mol h}v = 0.0053 = 0.53\%$ 。因此,对测得的x ppm乙醛降解量而言,光子效率可使用下式计算: $\zeta_x = x (\text{ppm}) * 0.53 (\%/\text{ppm})$ 。

[0163] 下表中列出了结果,并且一起列出了不含光催化TiO₂的层压板参比试样的结果。

[0164]

	参比	光催化
Δ L	-1.01	0.12
ζ _x	0.00% (0.0ppm)	0.25% (0.48ppm)

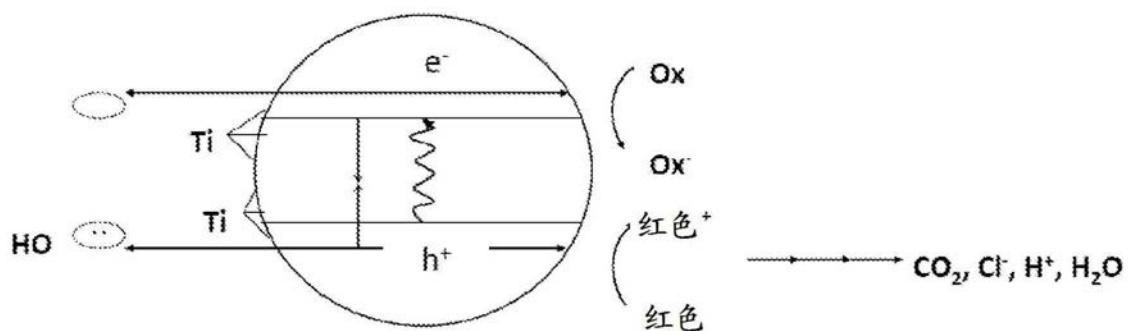


图1

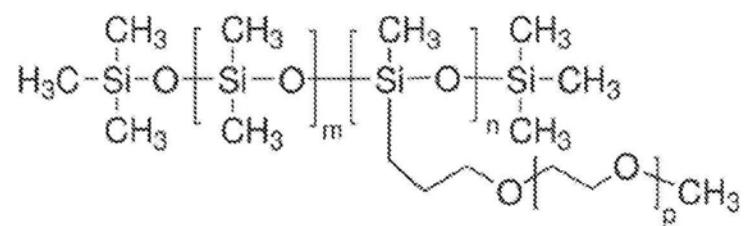


图 2a

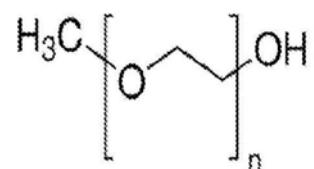


图2b

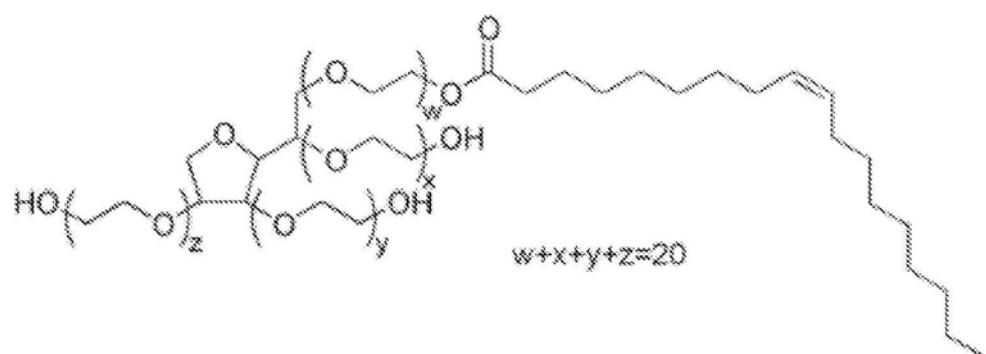


图2c

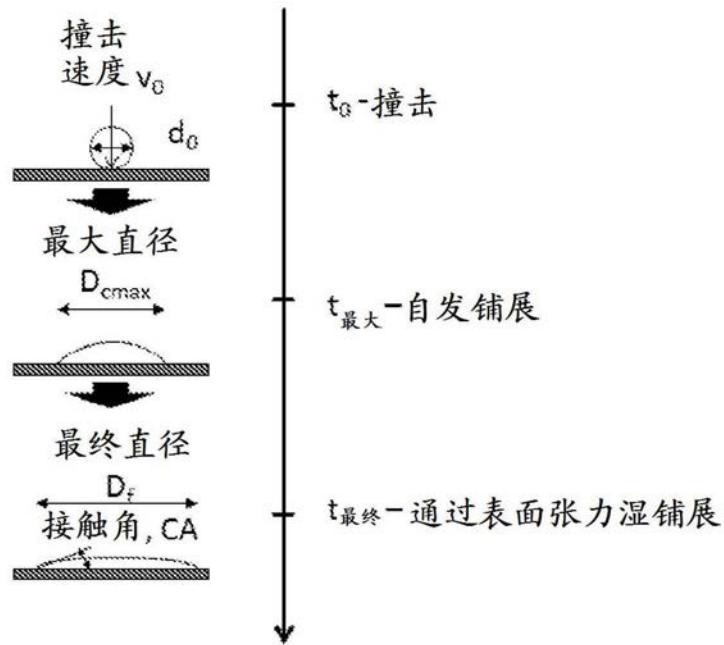


图3

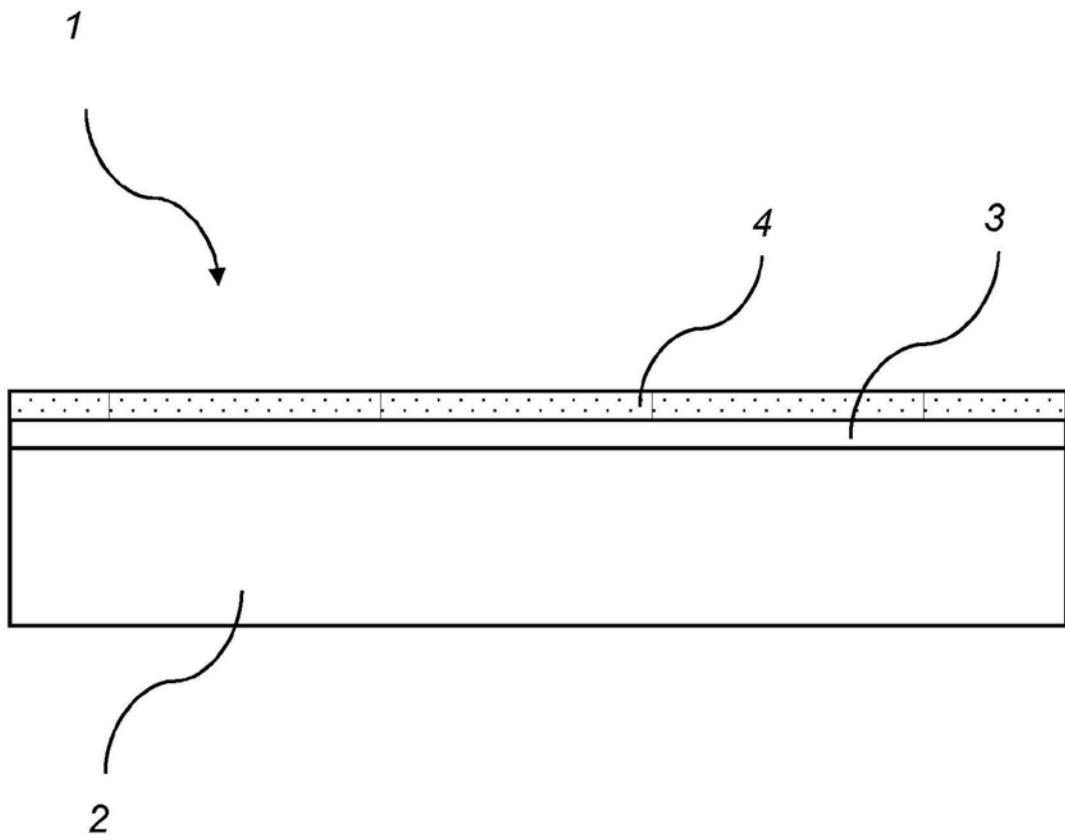


图4

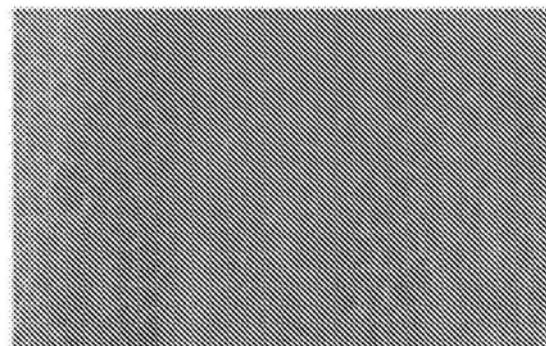


图5a

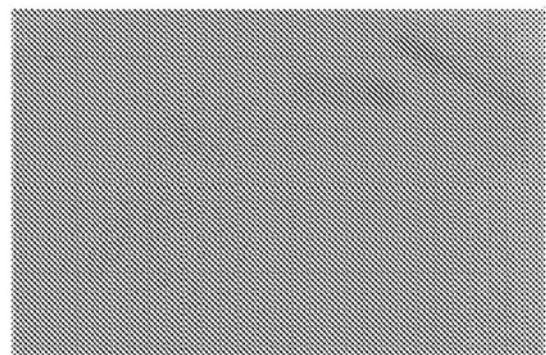


图5b

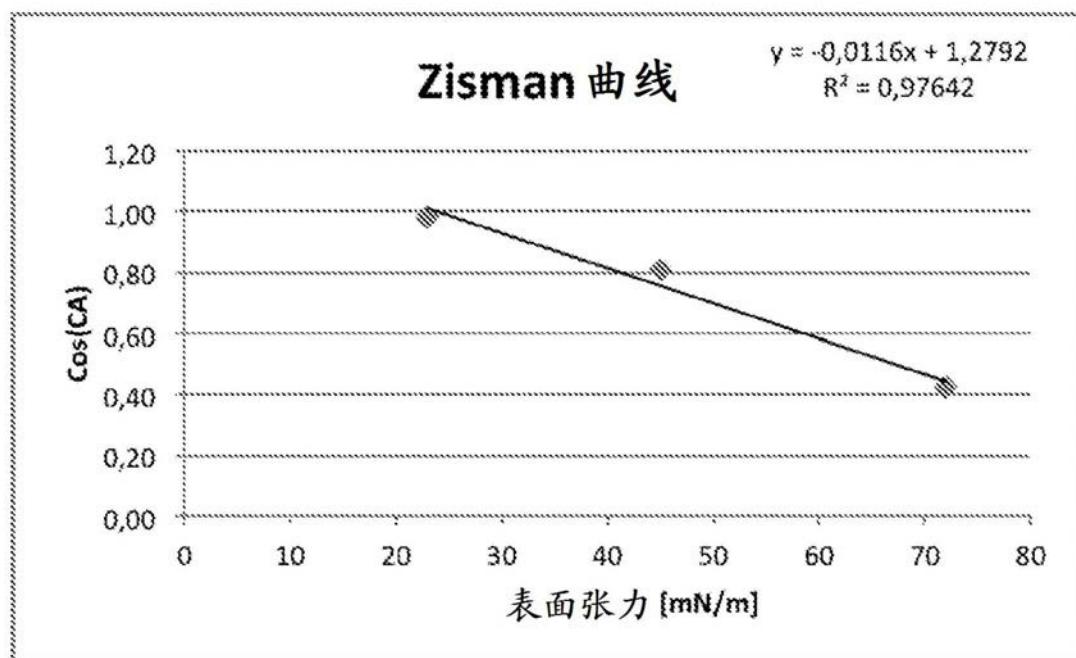


图6

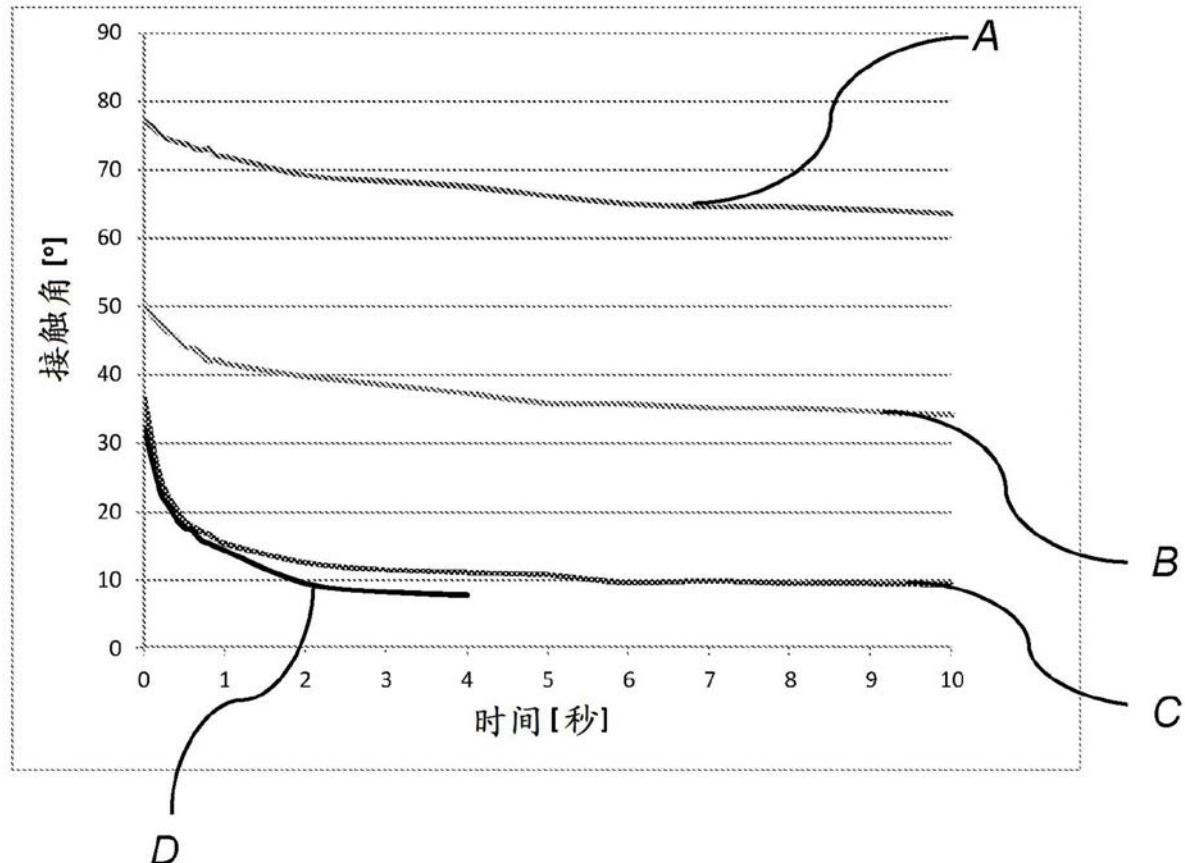


图7