

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580019200.0

[51] Int. Cl.

C08J 7/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C04B 20/00 (2006.01)
C04B 26/00 (2006.01)
C04B 41/48 (2006.01)
C04B 41/49 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 23 日

[11] 公开号 CN 1968996A

[22] 申请日 2005.4.15

[21] 申请号 200580019200.0

[30] 优先权

[32] 2004.4.15 [33] DE [31] 102004018338.4

[86] 国际申请 PCT/EP2005/004033 2005.4.15

[87] 国际公布 WO2005/100459 德 2005.10.27

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.11

[71] 申请人 申德欧股份公司

地址 德国斯图林根

[72] 发明人 彼得·格罗夏尔

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
代理人 衷诚宣

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

涂料

[57] 摘要

本发明涉及由粘合剂、包含具有 100 μ m 或更小尺寸和/或表面粗糙度的颗粒的至少一种填料、及光催化活性剂组成的涂料。根据本发明, 粘合剂至少部分由光催化作用分解, 从而形成具有微结构的自洁表面。

1. 一种涂料,由粘合剂和包含具有 $10\mu\text{m}$ 或更小,较佳地 $1\mu\text{m}$ 或更小,特别地为 $0.1\mu\text{m}$ 或更小的尺寸和/或表面粗糙度的颗粒的至少一种填料、以及光催化活性剂组成,其特征在于,所述粘合剂至少部分地由光催化作用分解以创建具有微结构的自洁表面,较佳地使得所述光催化分解等价于或低于依据 DIN EN ISO 4628-6 的粉化级别 1,所述创建较佳地以这样的方式进行:在依据 EN ISO 2810 (Klima Da, Probenkörper vertikal und dem Äquator zugewandt [取样为垂直和定向在赤道方向])设定的外部风化的条件下,由所述涂料形成的外部涂层的层厚度以每年 $0.1\mu\text{m}$ 或更多、较佳地 $1\mu\text{m}$ 或更多光催化地减少。

2. 根据权利要求 1 所述的涂料,其特征在于,所述粘合剂至少部分可光催化地降解,且所述催化活性剂至少包括一种光催化活性金属氧化物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂料,其特征在于,所述粘合剂表现为聚合物水分散体、能够在水中再分散的聚合物分散体、疏水性树脂和/或初级树脂产物或通常所说的纳米复合物。

4. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料,其特征在于,所述粘合剂包含硅酮或硅酸盐。

5. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料,其特征在于,所述催化活性剂表现为钛、锌、铁、锰、钼和/或钨的氧化物,相对于催化活性剂的总量在 60 重量百分数或更高的水平,较佳地在 80 重量百分数或更高的水平,特别地在 90 重量百分数或更高的水平。

6. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料,其特征在于,所述催化活性剂表现为至少一种添加剂,特别是从以氧化物和/或卤化物形式出现的 C、N、S 和/或从包括 Pt、Rh、Mn、Cr、Ru、Ni、Pd、Fe、Co、Ir、Cu、Mo、Zr、Re、Ag 和 Au 的组中选择的离子,相对于催化活性剂的总重量较佳地在 40 重量百分数或更低的水平,尤其较佳地在 20 重量百分数或更低的水平,特别是在 10 重量百分数或更低的水平,并且超过 1 重量百分数、较佳地超过 2.5 重量百分数,特别是在 5 重量百分数或更高的水平。

7. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料,其特征在于,所述光催化活性剂

包括二氧化钛，特别地是具有 C、N 和/或 S 的无定形、部分晶形或锐钛矿形式的 TiO_2 。

8. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料，其特征在于，所述填料表现为具有 $10\mu\text{m}$ 或更小，特别地为 $1\mu\text{m}$ 或更小的尺寸和/或表面粗糙度的颗粒，尤其较佳的是高分散二氧化硅形式的纳米填料。

9. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料，其特征在于，所述高分散二氧化硅形式的纳米填料是硅胶，且较佳地是由降水利用溶胶凝胶法生成的硅胶。

10. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料，其特征在于，至少一种填料表现为具有平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 或更小，特别地为 $1\mu\text{m}$ 或更小，特别较佳地为 $0.1\mu\text{m}$ 或更小的单峰的粒径分布。

11. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料，其特征在于，使用过量的填料来配制所述涂料。

12. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料，其特征在于，所述涂料表现为颜料和/或市场上提供的添加剂，特别地为促凝剂和/或缓凝剂。

13. 根据上述权利要求中的任何一个所述的涂料，其特征在于，具有：

10 到 30 重量百分数，特别地为 ca. 20 重量百分数的可光催化降解的粘合剂；2 到 30 重量百分数，特别地为 5 到 15 重量百分数，特别较佳地为 ca. 10 重量百分数的、具有平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 或更小，特别地为 $0.1\mu\text{m}$ 或更小的如纳米二氧化硅这样的填料；2 到 15 重量百分数，特别地为 3 到 8 重量百分数，特别较佳地为 ca. 5 重量百分数的如 TiO_2 这样的光催化活性颜料，在必要时为具有 C、N 和/或 S 的 TiO_2 ；可选地，以及 0.01 到 0.1 重量百分数，特别地 0.05 重量百分数的颜料分散剂；0.1 到 1 重量百分数，特别地为 ca. 0.3 重量百分数的增稠剂；5 到 30 重量百分数，特别地为 10 到 20 重量百分数的另一种填料，如精细石英填料；10 到 20 重量百分数，特别地为 15 重量百分数的颜料；2 到 8 重量百分数，特别地为 ca. 6 重量百分数的疏水剂；小于等于 4 重量百分数的溶剂；小于等于 0.8 重量百分数的防腐剂和/或小于等于 35 重量百分数的水。

14. 上述权利要求中的任何一个所述的涂料对于外表涂层的应用，所述外表特别地为建筑物的外表面和/或其他部分。

涂 料

本发明涉及由粘合剂和包含具有小于 $10\mu\text{m}$ 的尺寸和/或低于 $10\mu\text{m}$ 或更小[sic]的表面粗糙度的颗粒的填料组成的涂料、以及这种涂料对于建筑物的外表和其他部位的涂层应用。

为了视觉或建筑物理学相关的原因将上面提及的这种涂料使用来涂覆外表和其他建筑表面。但是，清洁具有这样的涂料的表面通常很困难并且成本高的事实已证实是一个难题。鉴于此，人们已做出长期的努力来寻求对涂有这样的涂料的区域的表面创建自洁设计的方法。

相关联于自洁表面的实现，基于矿物颜料的、在表面会受到持续的分解的涂料很久以前就为人所知。由于也称为“粉化(chalking)”的这一过程，表面持续地重建，且附着于其上的污垢在分解涂层的过程中被去除。但这些表面具有这样的缺点：在某些情况下暴露区域不规则及完全的分解会造成不完整的表面，且粉化不仅导致涂层的快速分解，并因此缩短了重建间隔，而且，在接触涂层表面时，接触它的材料（如，衣物）会被涂层的分解产物污染。

除了基于矿物颜料的自洁涂料之外，具有硅树脂颜料形式的自洁涂料也已为人所知。硅树脂颜料形成几乎不会被降水浸湿的疏水表面。污垢颗粒由流走的水从表面上被冲走。但是已证明使用这样的涂料存在这样的问题：实现自洁性所要求的疏水性直到风化已发生几个月之后才会完全形成，正是那时间雨水完全冲走了包含在涂料中的水溶性成分。

涂层完成的最初几个月内除了会导致增加的污染的可能性。这样的污染趋势伴随着长时间的干旱期将会尤其明显，在长时间的干旱期之后，大量的污垢颗粒和污染物出现在大气中并由降水吸收。污垢颗粒堆积在有可能被浸湿的表面上，从而使被污垢颗粒堆积的外表及其他被污染的表面造成外观损害。

在WO 00/39049中，描述了使用上述类型的涂料的自洁表面的创建。该专利公开中所述的涂料包含表现为至少双模态粒径分布的填料，即一方面使用至少具有 $5\mu\text{m}$ 粒径的颗粒并在另一方面使用具有最大 $3\mu\text{m}$ 粒径的颗粒。使用这样的涂料具有这样的结果：受污染的雨水会逃离物体的表面，以及堆积在表面上的灰尘颗粒顺着水滴被带走。此外，上述专利公开中所述的涂料的使用由于雨水逃离会产生持久干燥的外表，这是通过使用特殊的填料实现的。这允许防止因潮湿带来的损害，特别是在外表的迎风侧。此外，所获得的干燥外表剥夺了微生物的基本生存条件中的重要元素，即水，从而允许由使用现有的涂料所获得的外表面以自然的方式（即，不添加抗微生物剂）免于真菌、藻类、地

衣等的侵扰而受到保护。在 EP 0 772 514 B1 中描述了一种与 WO 00/39049 所述的涂料相似的涂料。使用该专利公开中所述的涂料,通过使产生具有间隔 5 至 200 μm 的隆起的表面结构,使用疏水聚合物或持久疏水化的材料,同时确保隆起不能被水或含水洗涤剂分离,可以获得自洁表面。该表面的微结构可以产生自洁性是因为由特殊的微结构所产生的通常所说的超疏水性。该属性如人们所知被称为“荷叶效应 (Lotus effect)”。

根据上述专利的公开,可通过对表面的后处理、如冲压、蚀刻、研磨或覆盖带灰尘的表面来获得所需的表面结构,并需要在所有情况下确保这样获得的隆起不会被水或含水洗涤剂去除。上述专利公开中所述的自洁表面结构可以在光滑表面上以及通过使用特殊的喷涂来获得。

在 WO 00/06633 中,描述了用于塑料制品的基于无机粘合剂和填料的涂料。现有专利公开中阐述的涂料可以附加地包含用于通过有机污垢的分解和超疏水性进行自洁的光催化活性剂,同时在现有材料的制造中所使用的粘合剂对光催化活性剂的光催化效应是稳定的。

在 EP 0 916 411 A1 中,描述了具有第一涂层和包含光催化活性剂的第二涂层的涂层制品。在所述公开中所述的两个层的组合产生甚至不因光催化作用而降解的光催化自洁表面。

然而,在使用 EP 0 772 514 B1 和 WO 00/39049 所公开的涂料,如对光滑表面进行所述喷涂时,却发现初始观察到的出众的自洁性不能持久地保持,即使如 EP 0 772 514 B1 所强调的那样小心地确保了微结构不会被水或含水洗涤剂分离时也是如此。

鉴于现有技术中的这些问题,以上述公开提供的涂料所存在的问题为根据,本发明的涂料的自洁性在涂料不时地暴露在雨、运动的水或例如风这样的机械负荷下时仍能持久保持。

根据本发明,通过对现有涂料的进一步发展来解决上述问题,其基本特征在于,粘合剂至少部分是可催化降解的,且所述涂料包含至少一种催化活性剂。

为了防止发生在基于矿物颜料的现有涂料中的不需要的粉化,有利地选择涂料的组成,使得粘合剂的光催化分解等价于或低于依据 DIN EN ISO 4628-6 的粉化级别 1。当将根据本发明的涂料用作外部涂层时,在暴露于依照 EN ISO 2810 (Klima Da, Probenkörper vertikal und dem Äquator zugewandt ausgerichtet [取样为垂直和定向在赤道方向]) 设定的风化条件下,通过制作因粘合剂的光催化分解每年以 0.1 μm 或更多、较佳地以 1 μm 或更多来减少厚度的涂料涂层,可以确保持久实现在本发明框架内的所需的自洁性。

本发明基于下述理解,在现有的涂料中观察到的自洁性损失基本上是因为这样的事实:除了如 EP 0 773 514 B1 中所述,由于表面颗粒在与水和/或洗涤剂接触的情况下

分离而产生的对表面结构的损害，还会观察到由机械负荷造成的表面结构的改变。这些例如由空气中携带的颗粒造成的负荷会造成外表面微结构的损坏，而这样的损坏带来了自洁性的损失。

根据本发明的涂料的使用会伴随着损坏表面的自动再生，自动再生通过由于填料颗粒之间的粘合剂层的催化分解而持续生成新的微结构这样的方式进行。基于具有小于100 μm 范围内的尺寸和/或表面粗糙度的填料颗粒的使用，这些新产生的表面结构也表现为所需的超疏水性，从而允许形成保持持久自洁性的表面。在此，这样理解，如果涂料表现为具有所需表面结构或粒径的颗粒，为了维持所需特性，则可利用表面层分离，而这恰恰是根据 EP 0 772 514 B1 所必须明确避免的。

在使用根据本发明的涂料期间粘合剂因催化作用发生分解，但并不会导致上面所述的由于矿物颜料而发生的问题，因为可以通过使用适合的催化反应剂来控制粘合剂的催化分解速度，使得不发生会引起可见污垢的分解产物的积累，这是因为下面的事实：分解产物被足量冲走、和/或在催化分解的过程中产生挥发性物质，而首先所述挥发性物质不会堆积在自洁表面上。可根据选择的粒径和/或表面粗糙度，以这样的方式来设置为了实现所需的再生表面而要求的速度，使得粘合剂的催化分解并不会造成缩短重建间隔。

总体上，使用根据本发明的涂料可以实现足够的抗风化性，而不管表面的自动再生如何。根据理解，涂料，如油漆的抗风化性是它能够抵抗破坏涂层的气候，如光、紫外线辐射、温度、氧、潮湿和/或水的外部影响的属性。对现有的涂料，抗风化性是通过对被认为是造成光催化作用的涂层成分，如二氧化钛颜料进行为了减少光催化活性的表面处理来实现的。以此方式，可根据现有的涂层获得对涂料具有极佳保护效果的高度稳定的颜料。由这些现有材料余留的光催化活性引起的层厚度减小得很慢，以至于需要多年的外部风化来减少层厚度仅达可观察到的几个 μm 。

根据本发明的涂料不同于这些现有材料，在本发明的涂料中添加具有高度光催化活性剂来产生所需的粘合剂分解，而以通过选择粘合剂和光催化活性剂这样的方式设置的分解速度大于具有经表面处理的光催化活性剂的现有材料的分解速度，但要保持足够慢以致能避免不需要的粉化。

关于分解速度所需的可调整性和/或分解产物的属性，已证明特别有利的是具有至少部分地可光催化降解的粘合剂并具有包括至少一种光催化活性金属氧化物的催化活性剂。

光催化降解的粘合剂可以表现为聚合物水分散体、可在水中再分散的聚合物分散体、疏水性树脂和/或初级树脂产物。

光催化活性剂可以光催化活性金属氧化物的形式出现。考虑到所需的分解性能，光

催化活性剂可以表现为钛、锌、铁、锰、钼和/或钨的氧化物，相对于催化活性剂的总量较佳地在至少 60 重量百分数的水平，尤其较佳地在至少 80 重量百分数的水平，特别是在至少 90 重量百分数的水平。如果催化活性剂表现为至少一种添加剂，具体来说是从以其氧化物和/或卤化物形式出现的 C、N、S 和/或包括 Pt、Rh、Mn、Cr、Ru、Ni、Pd、Fe、Co、Ir、Cu、Mo、Zr、Re、Ag 和 Au 的组中选择的离子，相对于催化活性剂的总重量较佳地在 40 重量百分数或更低的水平，尤其较佳地在 20 重量百分数或更低的水平，特别在 10 重量百分数或更低的水平，并超过 1 重量百分数、较佳地超过 2.5 重量百分数、特别在 5 重量百分数或更高的水平，则能够实现对催化属性和所生成的分解产物的进一步调整。这允许激发催化属性，即使对例如在太阳光谱的可见范围中的波长亦如此，即使在建筑物背向太阳的北面也能确保涂层的功能。适合用于有机材料的分解的光催化剂在 DE 197 57 496 A1 中描述。通过将该专利公开中有关光催化剂的结构和组成的公开内容明确包括到本说明书中，将其包括在此。

在结合光催化活性金属氧化物使用可光催化降解的粘合剂时，已证明特别有利的是获得具有荷叶效应属性的自更新的表面，而自洁由附加地发生的有机污垢的光催化分解支持。

关于特别有利的自洁性的实现，已证明有利的是最好催化活性剂表现为硫化锌、氧化锌或二氧化钛，较佳地部分为晶形或锐钛矿形式。

使用根据本发明的涂料，如果填料包含具有 10 μ m 或更小，特别是 1 μ m 或更小的尺寸和/或表面粗糙度的颗粒，且特别较佳地包含高分散二氧化硅形式的纳米填料，则可以实现特别有利的自洁性，这是因为以此方式可以获得出众的疏水性。涂料有利地包含低于 60 重量百分数，较佳地低于 40 重量百分数，且特别较佳地低于 30 重量百分数的具有所需颗粒尺寸或表面粗糙度的填料。

关于所需自洁性的实现，已进一步证明如果使用超量的粘合剂配制涂料是有利的。因此，根据本发明的形成的涂料层包括次关键或关键配方，其特征在于，所包含的填料至少部分地包括纳米颗粒，如高分散二氧化硅。本领域的技术人员应理解，关键或次关键配方是指这样的配方，即在配方中可能存在的颜料、填料和可能的间隙分别由粘合剂完全包围。使涂料的表面或使用各涂料获得的膜表面成形为干燥和变硬的、封闭的粘合剂和填料/颜料层状态。这样形成的涂层表面还未表现出自洁性。通过添加光催化活性金属氧化物，如 DE 197 57 496 中所述的利用可见光的高度多孔的光催化剂，或也可使用最简单形式的硫化锌、氧化锌或二氧化钛，较佳地部分为晶形或锐钛矿形式的硫化锌、氧化锌或二氧化钛，通过阳光或紫外光的作用催化地促使有机成分分解并引起粘合剂膜被分解，分解开始于外部表面的外层。粘合剂这样的降解暴露出较佳地使用的纳米填料，纳米填料形成具有疏水性的微表面结构。有利地，也可以使用聚合物分散体和纳米颗粒

的组合，如高分散硅胶及通常所说的纳米复合物。在纳米复合物的情况下，纳米颗粒已积聚在聚合物分散体颗粒的表面上。

不仅是粘合剂的光催化分解，可能在表面上的任何有机污垢颗粒的光催化分解也会产生与现有技术相比明显更有效且更持久的自洁功能。在该过程中，表面由于持续地发生的粘合剂分解而持续地更新，且可靠地避免了因微结构的损失造成的自洁性减少。

然而，光催化引起的分解与上述粉化表面相比大幅减少，从而可以避免粉化表面具有的缺点。

与 WO 00/39049 中提出的涂料相反，根据本发明的涂料可以表现为具有平均粒径为 10μm 或更小，特别地为 1μm 或更小，且特别较佳地为 0.1μm 或更小的单峰的粒径分布的填料。

根据本发明特别较佳的实施例，本发明的涂料表现为 10 到 30 重量百分数，特别地为 ca. 20 重量百分数的可光催化降解的粘合剂；2 到 30 重量百分数，特别地为 5 到 15 重量百分数，及特别较佳地为 ca. 10 重量百分数的，具有平均粒径 1μm 或更小，特别地为 0.1μm 或更小的填料，如纳米二氧化硅；2 到 15 重量百分数，特别地为 3 到 8 重量百分数，特别较佳地 ca. 5 重量百分数的光催化活性颜料，如 TiO₂，如果需要则带有 C、N 和/或 S；以及可选地 0.01 到 0.1 重量百分数，特别地为 0.05 重量百分数的颜料分散剂；0.1 到 1 重量百分数，特别地为 ca. 0.3 重量百分数的增稠剂；5 到 3 重量百分数，特别地为 10 到 20 重量百分数的另一种填料，如精细石英填料；10 到 20 重量百分数，特别地为 15 重量百分数的颜料；2 到 8 重量百分数，特别地为 ca. 6 重量百分数的疏水剂；小于等于 4 重量百分数的溶剂；小于等于 0.8 重量百分数的防腐剂和/或小于等于 35 重量百分数的水。根据本发明的涂料的较佳示例配方在下面示出。

	重量百分数
水	26.6
颜料分散剂	0.05
增稠剂	0.3
粘合剂	20
石英填料，精细	15
纳米二氧化硅	10
颜料 TiO ₂	15
光催化匹配	5
疏水剂	6
溶剂	2
防腐剂	0.05

100.00

综上所述，可以说利用荷叶效应的自洁表面的所有应用的缺点都由本发明通过组合产生荷叶效应的纳米技术和光催化来克服。具有微/纳米结构的表面的荷叶效应使水的接触面积变得极小而水和表面之间的能量交互降到1%以下。根据本发明通过向创建涂层结构的涂料添加纳米颗粒，如基于二氧化硅的纳米凝胶，这样的涂层的耐久性得到提高，所述颗粒在表面的持续风化过程中一次又一次地使有效表面结构得到更新。对该过程，本发明特别地使用光催化，并利用这样的认识：由于添加了纳米填料使得不计其数的有效纳米表面层被出现在一种厚度仅 ca. 150 μm 的涂料层中，因此下一个表面层随着外部表面层的风化而自动地发挥作用。在该过程中，根据本发明的纳米填料周围的粘合剂被分解，使（新的）纳米结构成为表面。