

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09D 5/00

C09G 1/04 C09D 1/00

C09D 7/12 C11D 3/12

C11D 3/14



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01811199.8

[43] 公开日 2003 年 8 月 27 日

[11] 公开号 CN 1439041A

[22] 申请日 2001.6.14 [21] 申请号 01811199.8  
 [30] 优先权  
     [32] 2000.6.14 [33] WO [31] PCT/US00/16349  
     [32] 2001.1.30 [33] US [31] 60/265,059  
     [32] 2001.4.6 [33] US [31] 09/828,014  
 [86] 国际申请 PCT/US01/19058 2001.6.14  
 [87] 国际公布 WO01/96511 英 2001.12.20  
 [85] 进入国家阶段日期 2002.12.16  
 [71] 申请人 宝洁公司  
     地址 美国俄亥俄州  
 [72] 发明人 R·H·罗尔保 M·R·麦唐纳  
     J·D·卡特 E·P·戈赛林克  
     C·K·戈斯 G·T·乔丹四世  
     H·F·奥康诺尔 H·A·利德勒  
     M·F·埃弗斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 代理人 张元忠 郭广迅

权利要求书 9 页 说明书 66 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于改性硬表面的涂料组合物

[57] 摘要

公开了用于涂料, 涂料组合物, 方法和制品的物质, 其包含纳米颗粒体系, 或使用其对形形色色的无生命硬表面进行表面改性。在一些实施方案中, 纳米颗粒在适合的载体介质中的分散用于形成能为改性硬表面提供多用途效果的涂料组合物、方法和制品。这些表面改性可以产生持久的或半永久性的多用途效果, 相对于未用这种纳米颗粒体系改性的硬表面来说, 其包括至少一种下列提高的表面性质: 润湿和形成薄层性、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、光滑、抗混浊、表面摩擦改性、活性物释放、和透明度。在一些实施方案中, 通过包括但不限于, 辐射加热其上带有涂料的硬表面周围的空气来活性固化在硬表面上的涂料组合物可用于增加硬表面涂层的耐久性。

1. 一种硬表面涂料组合物，所述硬表面涂料组合物的特征在于它用于在表面上提供亲水性的涂层，所述硬表面涂料组合物包含：
- a) 含有许多非光敏纳米颗粒的表面改性剂，所述纳米颗粒以有效的量存在以在表面上提供残余的亲水涂层；
- 5 b) 载体，至少其中一些含水，而至少某些所述含水载体是纯化的；和
- c) 低于10wt%的其它成分，其中所述涂料组合物是非触变性的。
2. 权利要求1的硬表面涂料组合物，当其处于静止状态时为液体。
- 10 3. 权利要求2的硬表面涂料组合物，其中有效量的非光敏纳米颗粒小于或等于所述组合物的1wt%。
4. 权利要求1的硬表面涂料组合物，含有小于或等于5%，优选小于或等于1wt%的所述其它成分。
5. 权利要求1的硬表面涂料组合物，其基本上不含聚合物。
- 15 6. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所述非光敏纳米颗粒选自氧化物、硅酸盐、碳酸盐、氢氧化物和其混合物。
7. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所述非光敏纳米颗粒选自：
- a) 无机金属氧化物、天然粘土、人造粘土和其混合物；
- b) 人造粘土，选自高岭土、蒙脱土/绿土、伊利石、所述人造粘土族的变体和同晶取代物，及其混合物；
- 20 c) 人造粘土，选自层状水合硅酸盐、含水层状硅酸铝、氟硅酸盐，云母-蒙脱土，水滑石，硅酸镁锂及氟硅酸锂镁和其混合物。
8. 根据权利要求7的涂料组合物，其中所述人造粘土是具有如下化学式的硅酸镁锂：
- 25 
$$[\text{Mg}_w\text{Li}_x\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{OH}_{4-y}\text{F}_y]^{z-},$$
- 其中 $w=3-6$ ， $x=0-3$ ， $y=0-4$ ， $z=12-2w-x$ ，并且总负晶格电荷被反离子平衡。
9. 根据权利要求8的涂料组合物，其中所述硅酸镁锂选自硅酸镁锂的氟取代变体和其混合物。
- 30 10. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所述硬表面选自玻璃纤维、塑料、金属、玻璃、餐具、陶瓷、木材、石头、混凝土、沥青、矿物、油漆和其混合物。

11. 根据权利要求1的涂料组合物, 其中所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂和其混合物。

12. 根据权利要求11的涂料组合物, 其中所述非离子表面活性剂选自  $C_{9/11}EO_8$  环己基乙缩醛烷基封端的非离子、 $C_{11}EO_7$  正丁基乙缩醛、 $C_{9/11}EO_8$ -2-乙基己基乙缩醛、 $C_{11}EO_8$  吡喃基、醇烷氧化物和其混合物。

13. 根据权利要求1的涂料组合物, 其中所述非光敏纳米颗粒的粒度分布为1纳米 - 低于400纳米, 或者1纳米 - 100纳米, 或者2纳米 - 50纳米。

14. 根据权利要求1涂料组合物, 其中所述其它成分包括辅助的物质, 后者选自光敏无机金属氧化物, 有机溶剂, 表面活性剂, 聚合物, 助洗剂, 漂白剂, 漂白剂活化剂, 漂白催化剂, 未活化的酶, 酶稳定系统, 螯合剂, 光学增亮剂, 去污聚合物, 润湿剂, 染料传递剂, 分散剂, 抑泡剂, 染料, 香料, 着色剂, 填料盐, 水溶助长剂, 光敏化剂, 荧光增白剂, 调理剂, 可水解的助表面活性剂, 防腐剂, 抗氧化剂, 抗收缩剂, 杀菌剂, 杀真菌剂, 颜色微粒, silvercare, 防锈剂和/或防蚀剂, 碱源, 增溶剂, 载体, 加工助剂, 颜料和pH控制剂。

15. 根据权利要求1的涂料组合物, 其中: 所述非光敏纳米颗粒包括含量小于或等于0.2%的氟硅酸锂镁钠; 所述其它成分包括至少一种润湿剂。

16. 根据权利要求15的涂料组合物, 其中所述润湿剂包含一种低泡表面活性剂。

17. 根据权利要求1的涂料组合物, 其中有效量的光敏无机金属氧化物与所述有效量的非光敏纳米颗粒结合使用。

18. 一种硬表面涂料组合物, 所述硬表面涂料组合物特征在于它包含:

a) 许多非光敏纳米颗粒, 其含量能有效改性表面的特征, 所述量低于组合物的5wt%;

b) 载体, 至少其中一些含水, 而至少某些所述含水载体是纯化的;

c) 任选一种表面活性剂; 和

d) 任选一种或多种辅助成分;

其中所述涂料组合物能够改性硬表面以提供至少一种下面的多用

途效果，包括与没有用所述硬表面涂料组合物处理的表面相比所提高的性质：增加的干燥速率，更清洁的外观，增强的光泽，光滑性，而减轻磨损破坏和透明度。

5 19. 权利要求18的硬表面涂料组合物，其中所述涂料组合物也能够改性硬表面以提供抗污点和抗混浊效果。

20. 一种在硬表面上形成基本上透明的涂层的方法，所述方法包括：

固定具有硬表面的刚性制品；

10 所述方法的特征在于它还包括向硬表面施用一种组合物，所述组合物包含：

a) 含有许多非光敏纳米颗粒的表面改性剂，所述纳米颗粒以有效的量存在以在表面上提供涂层，所述量小于或等于25微克纳米颗粒/平方厘米表面；

b) 载体，至少其中一些含水，而至少某些所述含水载体是纯化的；

15 c) 任选一种表面活性剂；和

d) 任选一种或多种辅助成分，

不对其进行漂洗或搅拌即允许所述组合物干燥，以便在所述硬表面上形成基本上透明的亲水性涂层。

20 21. 权利要求20的方法，其中有效量的非光敏纳米颗粒为低于所述组合物的5wt%。

22. 根据权利要求20的方法，其中所述纳米颗粒在所述硬表面上形成一层以上的层，至少一层所述一层以上的所述硬表面涂层是可剥离的。

25 23. 根据权利要求20的方法，其中在干燥后，亲水性的所述硬表面涂层能耐受一次以上的漂洗。

24. 一种改性硬表面以便为所述硬表面提供多种改性性质的方法，所述方法包括：

固定具有硬表面的刚性制品；

30 所述方法的特征在于它进一步包括向硬表面施用一种用于涂敷硬表面的多效果提供材料，所述材料包含：

(a) 有效量的非光敏纳米颗粒；

(b) 适合的载体介质；

c) 任选一种表面活性剂；和

d) 任选一种或多种辅助成分；

5 在不漂洗或搅拌所述材料的情况下允许所述材料在所述硬表面上固化，以在其上形成硬表面涂层，这一涂层在所述硬表面上形成了为所述硬表面提供两种或多种改性性质的残余亲水外表面。

25. 根据权利要求1的方法，其中所述两种或多种改性性质选自下面、与没有用所述材料处理的表面相比所提高的性质：润湿和形成薄层性、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、光滑度、  
10 抗混浊性质、表面摩擦改性、活性物释放、减轻磨损破坏和透明度。

26. 一种改性表面以提高表面在湿润后的干燥能力的方法，所述方法包括：

15 固定具有表面的制品，其中当所述表面是未处理的时，在所述表面已经湿润并开始干燥十分钟后，所述表面将有第一数量的水残留在其上；

向所述表面施用一种组合物，所述组合物包含：

a) 一种含有许多非光敏纳米颗粒的表面改性剂，所述纳米颗粒以有效的量存在以提高表面在所述组合物施用于其上以后的干燥能力；

b) 适合的载体介质；

20 c) 任选一种表面活性剂；和

d) 任选一种或多种辅助成分，

在不对其进行漂洗或搅拌的情况下允许所述组合物干燥，其中在所述组合物在所述表面上干燥之后，所述表面被润湿，在所述表面已经湿润并开始干燥十分钟之后有第二数量的水残留其上，其中残留在  
25 所述处理过的表面上的所述第二数量的水低于残留在所述未经处理的表面上的第一数量的水。

27. 根据权利要求26的方法，其中处理过的表面比未经处理的表面对水的接触角更低。

28. 一种为具有硬表面的制品提供提高的将沉积于硬表面上的污垢随后从所述表面上除去的能力的方法，所述方法包括：

(a) 固定具有表面的制品；

(b) 洗涤所述制品的表面；

(c) 任选漂洗所述制品的表面;

(d) 用涂料组合物涂敷所述制品的表面, 所述涂料组合物包含许多非光敏纳米颗粒, 所述纳米颗粒以有效的量存在以在所述表面上提供涂层, 其中施用于所述表面上的所述纳米颗粒的量低于所述组合物的  
5 5wt%, 不论所述组合物是以稀释还是未稀释的形式被施用于所述表面上; 和

(e) 在不对其进行漂洗或搅拌的情况下允许所述涂料组合物干燥, 以便所述涂料组合物中的纳米颗粒沉积到所述制品的表面上, 而至少某些所述纳米颗粒残留在所述表面上。

10 29. 权利要求28的方法, 其中所述沉积在所述表面上的纳米颗粒形成能耐受一次以上漂洗的耐久涂层。

30. 权利要求28的方法, 其中所述涂层形成至少一个纳米颗粒层。

31. 权利要求28的方法, 其中所述涂层形成多个纳米颗粒层。

32. 权利要求31的方法, 其中至少一个所述多层是可剥离的。

15 33. 权利要求30的方法, 其中所述至少一层是亲水的。

34. 权利要求33的方法, 其中所述亲水性能为所述层提供耐受被憎水型污垢污染的能力。

35. 权利要求28的方法, 其还包括步骤(f) 将表面暴露于用水进行的周期性漂洗中。

20 36. 权利要求28的方法, 其中在进行所述方法之后, 与没有用所述涂料组合物涂敷的类似表面相比, 所述表面具有更清洁的外观。

37. 一种增加制品表面光滑度的方法, 所述方法包括:

固定具有表面的制品, 所述表面上具有至少一处不平整;

25 用涂料组合物涂敷带有所述至少一处不平整的所述基材的至少一部分表面, 所述涂料包括许多非光敏纳米颗粒;

在不对其进行漂洗或搅拌的情况下允许所述涂料组合物干燥, 以便所述涂料组合物中的至少部分所述纳米颗粒填充所述至少一处表面不平整缺陷以增加所述基材表面的光滑度。

38. 权利要求37的方法, 其中所述表面在进行所述方法之前具有初始的光泽, 在进行所述方法之后具有最终的光泽, 所述最终的光泽比  
30 所述初始的光泽更亮。

39. 权利要求37的方法, 其中在进行该方法之后, 与用所述涂料组

合物涂敷它之前的所述表面相比，制品的所述表面能更大程度地反射彩色光。

40. 权利要求37的方法，其中在进行所述方法之前，所述表面具有初始的与第二种物质的摩擦系数，在进行所述方法之后，具有与第二种物质的第二摩擦系数，并且所述第二摩擦系数比所述第一摩擦系数更低。

41. 根据权利要求40的方法，其中所述制品是可移动类型，并且所述第二种物质是空气或水。

42. 根据权利要求40的方法，其中所述制品也可是静止类型的，并且所述第二种物质相对于所述制品移动。

43. 根据权利要求37的方法，其中制品的表面存在缺陷，所述方法修复所述表面中的至少某些所述缺陷。

44. 一种在硬表面上形成透明的防护涂层的方法，所述方法包括：  
固定具有硬表面的刚性基材；  
用硬表面涂料组合物涂敷所述基材表面，所述硬表面涂料包含许多非光敏纳米颗粒，其中所述非光敏纳米颗粒包括氟硅酸锂镁钠；和  
在对其不进行漂洗或搅拌的情况下允许所述涂料组合物干燥，以便所述涂料组合物中的至少某些所述纳米颗粒在所述硬表面上形成透明的防护涂层。

45. 根据权利要求44的方法，其中所述透明的防护涂层保护所述硬表面免于磨损破坏。

46. 一种清洗制品表面和向所述表面施用涂料的方法，所述方法包括：

- (a) 固定具有要清洗的表面的制品；
- (b) 洗涤所述制品的表面；
- (c) 漂洗所述制品的表面；
- (d) 用包含许多非光敏纳米颗粒的涂料组合物涂敷所述制品的表面；和
- (e) 在不对其进行漂洗或搅拌的情况下允许所述涂料组合物干燥，以便所述涂料组合物中的所述纳米颗粒沉积到所述制品的表面上。

47. 根据权利要求20或46的方法，其中所述非光敏纳米颗粒是在所

述表面上形成基本上完整的涂层的类型。

48. 根据权利要求20, 46或47中任一项的方法, 其中所述非光敏纳米颗粒包括氟硅酸锂镁钠, 优选其含量为小于或等于0.2%, 并且所述组合物还包含至少一种润湿剂。

5 49. 根据权利要求20, 46, 47或48的方法, 其中所述润湿剂与水的接触角小于或等于 $20^{\circ}$ 。

50. 根据权利要求20, 46, 47, 48或49中任一项的方法, 其中润湿剂包括低泡沫表面活性剂。

10 51. 根据权利要求46的方法, 其中漂洗制品表面的步骤(c)包括用至少一些纯水漂洗所述表面。

52. 根据权利要求46的方法, 其中在步骤(d)中施用的涂料组合物还包含水。

53. 根据权利要求46的方法, 其中沉积到所述制品表面上的纳米颗粒形成残余的亲水性表面。

15 54. 根据权利要求46的方法, 其中在所述涂料组合物干燥之后, 至少一些所述纳米颗粒在所述表面与水接触之后会残留在所述表面上。

55. 一种改性硬表面以增加所述硬表面对随后的物质施用的接受能力的方法, 所述方法包括:

固定具有表面的基材;

20 所述方法的特征在于它包括在所述基材的表面上沉积含有许多非光敏纳米颗粒的表面改性剂, 所述纳米颗粒具有表面, 其中相对于在其上没有所述纳米颗粒的所述基材来说, 所述其上带有所述纳米颗粒的表面对于某些其它的物质具有增加的接受能力; 和

25 将一种或多种官能化的表面分子沉积到至少一些所述纳米颗粒的表面上。

56. 根据权利要求55的方法, 其中所述官能化的表面分子显示出以下性质: 亲水性、憎水性和其混合性质。

57. 根据权利要求55的方法, 其中所述官能化的表面分子选自:

30 a) 单体物质、聚合物、共聚物及其混合物; 其中所述单体物质或聚合物的至少一个片段或基团含有能用来锚定或增加对纳米颗粒表面吸附作用的官能团, 并且其中当吸附在纳米颗粒上时, 至少一个片段或基团能用来为所述聚合物提供亲水性或者憎水性特征;



b) 乙氧基化低聚胺, 乙氧基化和季化低聚胺, 乙氧基化、季化和硫酸化低聚胺, 乙氧基化和硫酸化低聚胺, 已经转化为磺基甜菜碱或甜菜碱的乙氧基化低聚胺和其混合物;

5 c) 带有不饱和单体的多羧酸酯共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚马来酸酯、聚富马酸酯、共聚物和其混合物; d) 由 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{+2}$ 及其混合物组成的多价无机盐; 和其中适当的阴离子用来平衡所述纳米颗粒的电荷; 和

e) 至少两种不同的上述官能化的表面分子。

10 58. 一种带有亲水性表面的复合结构, 其包含:  
具有硬表面的刚性基材; 和

附着于所述基材表面的硬表面涂层, 所述硬表面涂层包括许多非光敏纳米颗粒, 其量小于或等于 $25\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表面, 所述硬表面涂层提供带有亲水性表面的复合结构。

15 59. 权利要求58的复合结构, 其中所述基材比厚度为0.1毫米的合成树脂薄膜更有刚性。

60. 权利要求58或59的复合结构, 其中所述基材的表面是外表面。

61. 根据任何权利要求58-60任何一项的复合结构, 其中所述许多非光敏纳米颗粒以至少一层的形式排列。

20 62. 根据权利要求58-61任何一项的复合结构, 其中至少一些所述非光敏纳米颗粒在所述表面和水接触之后残留在所述表面上。

63. 一种制品, 其包含包括喷雾分配器, 浸泡容器, 软管喷雾分配器连接物, 织物或多孔制品的涂敷器; 所述制品还包含:

25 a) 根据权利要求1的涂料组合物, 其中所述涂料组合物被装在所述涂敷器中;

b) 任选去离子水源;

c) 任选自来水源; 和

d) 任选一套与所述喷雾分配器有关的说明书, 包括如何从所述喷雾分配器中将所述涂料组合物分配到硬表面上以改性硬表面的说明书。

30 64. 根据权利要求63的制品, 其中所述喷雾分配器选自: 稀释喷雾分配器; 触发喷雾器, 和其它的手动喷雾分配器, 和非手动喷雾分配器, 其中所述非手动喷雾分配器选自: 动力喷雾器; 空气吸气喷雾器;

液体吸气喷雾器；气泵喷雾器；静电喷涂机；和雾化喷雾器。

65. 带有使用说明书的权利要求63的制品，其中所述使用说明书指引消费者在不进行漂洗或搅拌涂料组合物的情况下让所述涂料组合物干燥。

- 5        66. 根据权利要求46的方法，其中所述制品是一种交通工具，所述方法在洗涤交通工具的工厂中进行。

宅窗户、建筑物外表面、淋浴元件和餐具上特别明显，其中增加量的聚合物会导致无法接受的残留问题。在包含粘土的成膜聚合物涂层情况下，纳米颗粒是制剂流变剂，本身不能给予所公开的效果。该方法的一个例子公开于美国专利5,429,999中，标题为"Organoclay  
5 Compositions Containing Two Or More Cations And One Or More Organic Anions"，其中有机土胶凝剂在非水体系中的制剂和用途用于非水流体体系，例如用于油漆、墨水、和涂料中以提供提高的流变性质。其它相关专利包括：美国专利05,785,749，标题为"Method For Producing Rheological Additives And Coating Compositions  
10 Incorporating Same"；美国专利05780376，标题为"Organoclay Compositions"；美国专利05,739,087，标题为"Organoclay Products Containing A Branched Chain Alkyl Quaternary Ammonium Ion"；美国专利05,728,764，标题为"Formulations Including Improved Organoclay Compositions"；和美国专利06,036,765，标题为  
15 "Organoclay Compositions And Method Of Preparation"。

解决这一问题的另一种方法公开于美国专利4,597,886中，标题为"Dishwashing Compositions"，其中为减少在清洗过的物体上形成污斑和薄膜，在含酶餐具洗涤组合物中引入了有效量的层状粘土(例如人造锂蒙脱石)。美国专利4,591,448，标题为"Dishwashing  
20 Compositions"，公开了将层状粘土用于具有降低的9-11的pH的非酶餐具洗涤组合物中以提供减少在清洗过的制品上形成污斑和薄膜的效果。也参见美国专利4,591,449。欧洲专利139,330B1，标题为"Rinse Aid"公开了使用层状粘土作为漂洗助剂或漂洗组分用于机洗餐具过程水漂洗步骤中以提供抗污点效果。在上述餐具护理专利中，层状粘土  
25 被引入到机洗餐具洗涤剂或漂洗助剂中以单一用途用于防止在特定的洗涤周期内形成污点和薄膜。与本发明不同，这些专利没有公开实质上为预防而对纳米颗粒涂层系统的要求。此外，它们没有公开在各种用途之间不进行附加处理而具有的多用途效果(例如，抗污点、抗混浊，去污和修复表面小缺陷)。

30 使用纳米颗粒的光敏金属氧化物方法，例如氧化锌( $ZnO_2$ )和二氧化钛( $TiO_2$ )，具有严重的限制和难以克服的有害的表面效应。使用 $TiO_2$ 对硬表面进行官能化的潜力(1)被限制在暴露于露天量紫外线的表面

## 用于改性硬表面的涂料组合物

## 相关申请的交叉参考

- 5 本申请要求2000年6月14日提交的PCT申请序号US00/16349, 2001年1月30日提交的美国临时专利申请60/265, 059, 和2001年4月6日提交的美国专利申请09/828, 014的优先权。

## 发明领域

- 10 本发明涉及含有纳米颗粒体系的涂料, 组合物, 方法和制品或使用其对形形色色的硬表面进行表面改性的应用。

- 使用非光敏纳米颗粒可以制成对于改性的硬表面产生多种使用效果的涂料, 组合物, 方法和制品。这些表面改性可以产生耐久的、持久的或半永久性的多用途效果, 相对于未用这种纳米颗粒体系改性的硬表面来说, 其包括至少一种下列提高的表面性质: 润湿和形成薄层、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、光滑、抗混浊、表面摩擦改性、活性物释放和透明度(例如, 在玻璃等情况下)。

## 20 发明背景

- 已有许多问题涉及到开发能提供具有合意性质的涂层并能将如下缺点减到最少的硬表面涂料, 例如单一用途保护限制、不充分的覆盖率、粗糙和/或使用期间涂料剥落, 或相反, 一旦施用就不能去掉(当希望较暂时的涂层时)、对可能被改性的表面有限制、光敏损害和表面降解, 以及在用TiO<sub>2</sub>的情况下, 需要对涂料进行光敏化。

- 当前, 解决涂料问题的方法是借助于表面活性剂、成膜聚合物涂料、包含粘土的成膜聚合物涂料和光敏无机金属氧化物涂料。但是, 成膜聚合物(例如烷氧基化的硅氧烷, 聚(N-乙烯基-2-吡咯烷酮), 聚(N-乙烯基咪唑), 聚环氧乙烷和聚交酯的二嵌段共聚物)的亲水性很差, 以致于其润湿/形成薄层的效果是暂时的, 在1-2次漂洗, 暴露于自然力(例如, 雨等)或环境(例如淋浴的水)时, 污斑/残渣印会再显示出来。增加聚合物的量不能解决这一问题。这一现象在汽车表面、住

上和(2)需要专门的表面安全预防措施以防止光敏化的损害。另外， $\text{TiO}_2$ 难以用于所述表面并且常常需要对表面进行专业处理。

在 $\text{TiO}_2$ 薄膜的情况下，日本专利11181339 A2，标题为"Hydrophilic Coating Composition"的方法公开了一种可室温固化的涂料组合物，其包含一种含粒径为1-100纳米的光催化二氧化钛颗粒和粒径为1-100纳米的氧化锡颗粒，且pH为8-12或0-5的含水流体；和在基材上形成并用波长为200-400纳米的紫外线照射时能显示亲水性的涂膜，并且所述光催化二氧化钛是光激活的。其它公开用于上述二氧化钛涂料组合物的方法和制品的相关专利包括日本专利11172239A2，标题为"Hydrophilic Member, Method For Hydrophilization/Hydrophilicity Retention Of Surface Of Member, And Hydrophilic Coating Composition"; 日本专利10297436 A2，标题为"Manufacture Of Mirror For Vehicle With Improved Rainy Weather Visibility"; 日本专利10046759 A2，标题为"Roof Material Having Ice-Snow Sticking Preventive Performance"; 日本专利09056549 A2，标题为"Anti-Fogging Mirror"; 日本专利00128672 A2，标题为"Ceramic Ware And Its Production"; 日本专利00096800 A2，标题为"Antifouling Building Material And Manufacture Thereof"; 日本专利11300303 A2，标题为"Cleaning Method Of Composite Material And Self-Cleaning Composite Material Mechanism"; 日本专利10237431 A2，标题为"Member With Ultrawater-Repellent Surface"; 日本专利10212809 A2，标题为"Building Material For External Wall"; 日本专利09230107 A2，标题为"Anti-Fogging Glass Lens And Its Anti-Fogging Method"; 和日本专利09228072 A2，标题为"Outdoor Member"。在上述专利中，亲水性 $\text{TiO}_2$ 薄膜可能引起有机底涂层以及它接触到的任何橡胶或塑料的光降解和化学降解，并且需要专业装置的应用和处理。

美国专利4,164,509，标题为"Process For Preparing Finely Divided Hydrophobic Oxide Particles"公开了一种通过将烃基化学键合到氧化物颗粒的表面上而制备金属氧化物和/或硅氧化物的憎水性细散颗粒的方法。

很明显，依旧需要通过涂料组合物、使用方法和制品来提高所有硬表面，包括但不限于玻璃纤维，塑料，金属，玻璃，陶瓷，木材，石头，混凝土，柏油，矿物，和油漆表面的各种性质，所述涂料组合物、使用方法和制品能使硬表面具有一种或多种以下非常合意的改性表面性质，例如提高的表面润湿和形成薄层性，快速干燥，均匀干燥，去污，自清洁，抗污点，抗污垢沉积，更清洁的外观，增加的光泽，增加的颜色，修复表面小缺陷，提高的光滑性，抗混浊性质，表面摩擦改性，活性物释放，减轻磨损破坏和提高的透明度。还依旧需要使这些改性的表面效果比聚合物专利所用方法带来的效果更长久，或比单独使用光敏化涂料(例如TiO<sub>2</sub>)的方法更适应消费者对于半永久性应用的要求。

在一般的涂料中纳米颗粒已经用于许多目的，但是没有用于产生上述效果。在美国专利4173480，标题为"Photographic Sheet With Synthetic Hectorite Antistatic Additive As Sizing Or Backcoat"中公开了一个例子，其中聚合物膜基材上涂了一层人造锂蒙脱石粘土(具体是Laponite S™)。粘合剂是明胶、淀粉或羧甲基纤维素。在这里，主要效果是给予该表面防静电性能。在本发明中，在将纳米颗粒施用于表面上时不需要使用粘合剂。

另一个例子公开于美国专利4,868,048中，标题为"Conductive Sheet Material Having An Aqueous Conductive Composition"，其中在将其用作含有非环氧粘合剂的涂料之前要从人造锂蒙脱石中除去某些馏分(即，氟镁钠石)。在这里，主要效果是给予该表面电荷传导性。在本发明中，在将纳米颗粒施用于表面上时不需要使用粘合剂。

另一个例子公开于日本专利8053558 A2中，标题为"Anti-Fog Synthetic Resin Film For Agriculture"，其中胶体氧化铝，胶体氧化硅，阴离子表面活性剂，有机电解质和无机层状化合物形成在低温和高温下能显示持续防雾性质的薄膜。另一个例子公开于日本专利04353438 A2中，标题为"Transparent Plastic Films With Good Dew And Blocking Preventing Effects"，其公开了在可用于温室、书籍封皮、卡片夹等的薄膜一侧上的Li-Mg-Na硅酸盐层，也参见EP0732387，标题为"Antifogging agent composition and agricultural film coated therewith"。

5 另一个例子公开于美国专利4,786,558中,标题为"Composite Film And Antistatic Composite Film Comprising A Swellable Inorganic Silicate",其中通过用各种离子对其进行处理而将无机纳米颗粒改性,以提供具有抗静电效果的含有可膨胀无机硅酸盐的复合薄膜。

另一个例子公开于W099/00457A1中,标题为"Coating Agent For Reducing The Soiling Process Of Facades",其中所述发明涉及用于降低建筑物正面积垢过程的体系的制备。在这里公开了将层状硅酸盐用作胶凝剂,但是它不能独自担负起降低表面积垢效果的责任。

10 另一个方法公开在授权于Campbell等人的美国专利5,853,809中,标题为"Scratch Resistant Clearcoats Containing Surface Reactive Microparticles and Method Therefor"。该专利旨在提供在施用之后,在包括汽车车体镶板的最外层形成透明涂层的涂料组合物。为了提高抗刮力,在涂料组合物中加入了活性无机微粒。

15 另一个方法公开于美国专利6,020,419中,标题为"Transparent Coating Compositions Containing Nanoscale Particles And Having Improved Scratch Resistance",其中通过使用纳米颗粒,在涂料中可以得到特定的性质组合,例如透明度和耐磨性的组合。

20 本发明涉及能为某些重要的硬表面提供耐久的,持久的或半永久性的多用途效果的物质,涂料,组合物,方法,和制品,这些多用途效果包括以下所列的至少一种:相对于不用所述物质、涂料或涂料组合物处理的透明表面来说,具有提高的表面润湿和薄层形成性,快速干燥,均匀干燥,去污,自清洁,抗污点,抗污垢沉积,更清洁的外观,增加的光泽,增加的颜色,修复表面小缺陷,提高的光滑性,抗混浊性质,表面摩擦改性,活性物释放,减轻磨损破坏,和提高了的透明度(后者适用于例如玻璃等表面的情况,特别是这种表面被弄脏或与水接触之后),以及在表面是用来起反射作用的情况下(例如镜子)具有防雾性质。

### 30 发明概述

在本发明的一个实施方案中,提供了一种用于涂敷硬表面的物质。这里使用的术语"涂敷"包括完全覆盖表面或覆盖其部分的涂层,

以及可以仅仅局部覆盖表面的涂层，例如干燥之后在表面涂层中留下了缺口的涂层。后一种涂层可以包括，但是不局限于覆盖和未覆盖部分的网络(例如，不连续的表面覆盖区域)。当本发明描述的涂敷被称作施用于表面时，应该理解没有必要将涂层施用于整个表面，或将它们覆盖整个表面。例如，即使它们仅仅用于对一部分表面进行改性，涂敷也将被认为是施用于表面上。

用于涂敷硬表面的物质可以包括许多种非光敏纳米颗粒，或它可以包括硬表面涂料组合物。这种涂料组合物可以包含：(a)有效量的非光敏纳米颗粒；(b)任选的表面活性剂；(c)任选的与所述纳米颗粒表面缔合的大量的一种或多种显示出亲水、憎水及其混合性质的官能化表面分子；(d)任选的一种或多种辅助成分；和(e)任选的适合的载体介质。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种将基本上透明的涂料施用于硬表面的方法，包括：将含有有效量非光敏纳米颗粒的物质施用于硬表面；和，活性固化该物质以在硬表面上形成涂层。

在本发明的另一个实施方案中，提供了通过如下步骤使用涂料组合物的方法：(a)将所述纳米颗粒在适合的载体介质中混合以形成所述涂料组合物；(b)任选地将分散在适合的载体介质中的所述纳米颗粒与辅助成分混合以形成所述涂料组合物；(c)任选地将分散在适合的载体介质中的所述纳米颗粒与表面活性剂混合以形成所述涂料组合物；(d)任选地将分散在适合的载体介质中的所述纳米颗粒与辅助成分和表面活性剂混合以形成所述涂料组合物；(e)将所述涂料组合物施用于硬表面上；(f)使所述涂料组合物干燥，或干燥所述涂料组合物；和(g)需要的话，任选重复(a) - (f)的任何步骤。

干燥步骤可以包括在环境条件下的空气干燥，或可以包括通过利用能加速干燥过程的任何已知的技术活性干燥涂料组合物。已经发现，加热干燥硬表面涂料组合物可以大大地增加硬表面涂层的耐久性。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种含有涂敷器，例如喷雾分配器，浸泡容器，软管喷雾分配器连接物，织物或多孔制品，例如海绵的制品；其还包含(a)涂料组合物，其中所述涂料组合物呈选自液体、液态浓缩物、凝胶、粉末、片剂、颗粒及其混合物的外形；(b)



任选的水或去离子水源；和(c)任选的一套与所述喷雾分配器有关的说明书，包括教导如何从所述喷雾分配器中将所述涂料组合物分配到所述硬表面上的说明书。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种涂有涂料组合物的处理过的硬表面。用本发明的有益试剂物质处理过的基材在湿润和薄层形成性、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污点、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、提高的光滑性、抗混浊性质、表面摩擦改性、活性物释放、减轻磨损破坏和提高的透明度方面比不用这种有益试剂物质处理的基材显示出更大的提高。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种涂有可剥离涂料组合物的处理过的硬表面。在已经剥离掉至少一个有效的纳米颗粒层之后，比起不用这种有益试剂物质处理的基材来，用本发明的有益试剂物质处理过的基材在去污、自清洁、抗污点、抗污垢沉积、更清洁的外观方面显示出更大的提高。

许多其它的实施方案也是可以的。本发明所述实施方案的这些要素也可以以其它方式组合，或与其它的要素组合形成更进一步的实施方案。

本发明中所有的百分比，比例和部分均以纯产品的重量计，除非另有陈述。本发明中所有的引用文献均在此引入作为参考。

#### 附图简述

虽然说明书结尾处的权利要求特别指出和明确要求专利保护的被认为是形成了本发明的主题，但人们相信最好还是联系附图从下列描述中对本发明进行更好的理解，其中：

图1是硬表面的示意性侧视图，其带有在其上形成涂层的几层纳米颗粒和处于一部分纳米颗粒涂层上的污垢。

图2是类似于图1的示意性侧视图，仅仅显示除去顶层纳米颗粒如何可以除去涂层上沉积的污垢。

图3是类似于图1和2的示意性侧视图，显示出除去过程的进一步的步骤。

图4是表示出用于汽车工业的透明涂料施用方法的一个实施方案

的步骤流程图。

图5是能为表面提供有效亲水改性的纳米颗粒涂层的非限制性实施例的原子力显微镜照片，其中在左边的影像代表处理过的样品的局部解剖图，在右边的影像代表处理过的样品的相。

- 5 图6是能为表面提供极不有效亲水改性的纳米颗粒涂层的非限制性实施例的原子力显微镜照相，其中在左边的影像代表处理过的样品的局部解剖图，在右边的影像代表处理过样品的相。

发明详述

## 10 硬表面

玻璃纤维表面包括树脂，聚合物，加强布和纤维。由玻璃纤维制成的硬表面包括但是不局限于浴缸、船、摩托车、汽车车身、独木舟、飞机、模型飞机、jet滑雪板、雕刻以及传统的工业塑件和制模的制品。

- 15 有七种基本类型的硬表面塑料，其包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚氯乙烯(PVC)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚合物及其混合物。这些类型的塑料也可以与其它物质，包括但不限于纳米颗粒结合以制备各种复合物。在可以由塑料制造的制品的数量和类型上，制造商是不受任何限制的。碳和石墨纤维是用作塑性复合材料增强剂的高强度材料。塑料制
- 20 品的例子包括瓶子、大口瓶、壶、袋、盖子、管、家具、容器、帽子、杯子、托盘、飞机机身和翅膀、航天飞船构件和运动设备。

铁和有色金属表面均可用于本发明。这些包括铝、黄铜、青铜、铬、铜、锡、锌、铁、不锈钢和钢。金属表面的例子包括(例如建筑物、门、窗框、汽车、船、构件等，种类太多以致于不能全提到)。

- 25 有三种基本类型的玻璃片、板和浮体。通过在制造和加工期间加入化学品或其它成分可以将这些基本玻璃类型转换为能满足现代人对于舒适、可靠、安全、和建筑学需要的类型。

- 有许多可利用的独特的餐具表面类型。餐具可以包括玻璃器具、陶瓷制品、塑料器具、木制品和金属制品。餐具的例子包括玛瑙器皿、
- 30 黑色磁器、素瓷、骨炭瓷、花椰菜制品、乳酪色陶器、白釉蓝彩陶器、陶器、烧制器皿、瓷器、铁矿石、塞孔盘、碧玉、虹彩陶瓷器、锡釉陶器、斑纹陶器、伯利安瓷、pate-surpate、珍珠制品、磁器、红土

陶、盐釉、施釉陶器、雪人瓷器、软瓷器、斑纹釉艺术陶器、太姆华斯猪图、粗陶瓷、龟甲制品和传输制品。器皿也可以由任何以上的物质制造。

5 陶瓷表面包括琉璃瓦、彩色镶嵌瓷瓦和方砖。瓷砖的应用包括厨房工作台面、墙、地板、天花板和器械。

其它类型的表面，例如污水槽、浴缸、和卫生间可以用磁器、陶瓷、或其它物质制造。

有许多类型的可利用的木表面。包括木质表面的某些类型木材的例子选自桉木、槐木、山杨、山毛榉、桦树、bocote、bubinga、灰胡桃、雪松、樱桃、毒黄檀、canarywood、柏木、乌木，山核桃树，冬青树，西阿拉黄檀木，美国梧桐，皂角树，桃花心木，枫木，橡树，osage, parawood, 红木，美洲山核桃树，柿树，杨树，紫心木，红心木，玫瑰木，西班牙香椿，三球悬铃木，柚木，郁金香木，胡桃木，wenge, 斑木，zircote。由木材制成的制品可以包括家具，棒球拍，10 椅子，凳子，家具，把手，马达-交通工具元件，桶和板条箱，运动和体育物品，铁路轨枕，饰面薄板，地板，处理过的板材，例如用于甲板、板壁、板条箱和内部装修的板材。

有三种基本类型的可利用的石头表面-火成岩，变形岩，和沉积岩。某些这种表面包括花岗岩，大理石，板岩，沙岩，蛇纹岩，片岩，20 片麻岩，石英岩，沙岩，石灰石和毛石。石头常常用于建筑房屋，道路，墙，壁炉和纪念碑。也有许多类型的可利用的混凝土表面。这种表面包括无筋混凝土，钢筋混凝土，现浇混凝土，预制混凝土，后张混凝土，和预应力混凝土。混凝土表面的例子包括建筑单元，桥单元，墙，街道，路缘和排水槽。沥青分为四种类型-热混沥青，冷混沥青，25 glassphalt和橡胶化沥青。沥青被用于路面、墙、屋顶和运动跑道上。有大量的可利用的矿物表面。矿物包括金属矿石及其它可以矿化的天然物质。矿物表面的例子可以包括珠宝、家具、建筑单元和其它。最后，涂敷和上油漆的表面也是可以通过本发明进行改性以取得希望效果的硬表面的例子。

30 在某些方面，本发明中描述的硬表面优选为刚性的(非柔性)。不被认为是刚性表面的例子将包括薄膜。在某些方面，本发明中描述的表面比厚度为0.1毫米的合成树脂薄膜更具刚性。

在某些方面，希望将涂料组合物施用于暴露的表面。这里使用的术语"暴露的表面"包括暴露于自然环境的外表面。在某些方面，涂料组合物被施用于与水进行周期性接触的内表面(包括但不限于上述的浴室表面)。与水进行周期性活性接触的内表面可能与水或冷凝物仅仅被动地积聚在其上的内表面不同，因为前者可能有水淋浴、漂洗或溅落在其上。

在某些方面，本发明中描述的硬表面没有必要是透明的，也就是说，表面可以是半透明的或不透明的。

## 10 纳米颗粒体系

纳米颗粒体系包含许多非光敏纳米颗粒的表面改性剂。纳米颗粒体系可能与胶体(悬浮在溶液中的微粒)不同，因为在组合物被施用于表面上之后，纳米颗粒能够形成涂层或层，而胶体通常仅仅被认为是分散在另一种介质中。

15 纳米颗粒体系可以包含用于普通硬表面改性目的以产生希望的多用途效果的物质，组合物，设备，器械，程序，方法，条件等，所述效果包括提高的湿润和薄层形成性、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污点、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、提高的光滑性、抗混浊性质、表面摩擦改性、  
20 活性物释放、减轻磨损破坏和提高的透明度。

纳米颗粒，定义为直径为约400纳米或更小的颗粒，在技术上是很重要的，因为它们的颗粒组成尺寸非常小，所以被用于制造具有新型和有益性质的构件、涂料和设备。可以经济地生产出粒径为约1纳米 - 约400纳米的纳米颗粒。在本发明中，纳米颗粒的粒度分布可以落在约  
25 1纳米或更小 - 小于约400纳米，或者从约1纳米 - 小于约100纳米，或者从约1纳米 - 小于约50纳米范围内的任何地方。例如，层状人造硅酸盐可以具有约25纳米的平均粒径，而其粒度分布通常可以在约10纳米 - 约40纳米之间变化。或者，纳米颗粒也可以包括粒径为约1纳米或更小 - 约100纳米，或者从约1纳米 - 约50纳米的晶体或无定形粒子。纳  
30 米管可以包括高达1厘米长，或者粒径为约1纳米或更小 - 约50纳米的结构。

无机纳米颗粒通常以氧化物、硅酸盐、碳酸盐和氢氧化物的形态

存在。某些层状粘土矿物和无机金属氧化物可以作为纳米颗粒的例子。适合用于本发明的层状粘土矿物包括地质学种类为蒙脱石、白陶土、伊利石、绿泥石、绿坡缕石和混合层粘土的那些。属于这些种类的具体粘土的典型实例是蒙脱石、白陶土、伊利石、绿泥石、绿坡缕石和混合层粘土。蒙脱石，例如包括蒙脱土、膨润土、叶卉石、锂蒙脱石、皂石、铈蒙脱石、蒙脱石、滑石、贝得石、铬蒙脱石和蛭石。白陶土包括高岭土，地开石，珍珠陶土，叶蛇纹石，蠕陶土，埃洛石，indellite和纤蛇纹石。伊利石包括漂云母，白云母，钠云母，金云母和乌云母。绿泥石包括绿泥间蛭石，叶绿泥石，片硅铝石，须藤石，叶绿泥石和斜绿泥石。绿坡缕石包括海泡石和polygorskyte。混合层粘土包括钠板石和vermiculitebiotite。这些层状粘土矿物的变体和同晶取代物能提供独特的应用。

本发明的层状粘土矿物可以是天然存在的或者是人造的。本发明一个实施方案的例子使用了天然或人造的锂蒙脱石，蒙脱土和膨润土。另一个实施方案使用了市售的锂蒙脱石粘土，商品锂蒙脱石的典型来源是来自于美国Southern Clay Products公司的Laponites；来自美国R. T. Vanderbilt的Veegum Pro和Veegum F；以及来自美国Baroid Division, National Read Comp.的Barasymms, Macaloids和Propaloids。

本发明的无机金属氧化物可以是天然存在或人造的二氧化硅基或氧化铝基纳米颗粒。铝可以存在于许多天然存在的来源，例如高岭土和铝矾土中。通过哈尔法或拜耳法对氧化铝的天然来源进行加工可得到希望的所需氧化铝类型。各种形式的氧化铝可以以Gibbsite, Diaspore和Boehmite的形式得自，例如Condea的制造商。

天然粘土-天然粘土矿物通常以层状硅酸盐矿物的形态存在，不太经常以无定形矿物的形态存在。层状硅酸盐矿物具有排列成平面网络结构的SiO<sub>4</sub>四面体片。2: 1型层状硅酸盐矿物含有具三个层状结构的几个到几十个硅酸盐片的纹层构造，其中镁八面体片或铝八面体片夹在两个二氧化硅四面体片之间。

一片可膨胀的层状硅酸盐带有负电荷，并且所述电荷通过碱金属阳离子和/或碱土金属阳离子的存在而得以中和。蒙脱石或可膨胀的云母可以分散在水中形成具有触变性能的溶胶。另外，蒙脱石型粘土的

络合物变体可以通过与各种阳离子有机或无机化合物反应而形成。作为这种有机络合物的例子，其中通过阳离子交换引入了二甲基二(十八烷基)铵离子(季铵离子)的亲有机质粘土已经在工业上生产并且用作了涂料的胶凝剂。

- 5        人造粘土-通过适当的工艺控制，用于制备人造纳米级粉末(即人造粘土)的方法实际上的确可得到纳米级的初始粒子。但是，所述颗粒通常不以离散微粒的形式存在，反而由于初始粒子的硬结作用而主要呈凝聚物的形式。这种凝聚物的粒径可以达到数千纳米，结果不能获得与颗粒纳米级性质相关的所希望的特征。颗粒可以被解聚，例如通
- 10 过EP-A637,616中描述的研磨或通过分散在适合的载体介质，例如水或水/醇及其混合物中而被解聚。

纳米级粉末，例如层状水合硅酸盐，层状水合硅酸铝，氟硅酸盐，云母-蒙脱土，水滑石，硅酸镁锂及氟硅酸锂镁的制备方法是通用的。硅酸镁锂的取代变体的例子是其中羟基被氟部分取代的硅酸镁锂。锂

15 和镁也可以被铝部分取代。事实上，硅酸镁锂可以被选自镁，铝，锂，铁，铬，锌及其混合物中的任何物质同晶取代。

人造锂蒙脱石的首次合成是在二十世纪六十年代初期，现在在市场上由Southern Clay Products Inc.以商品名Laponite™出售。市售的Laponite™有许多等级或变体和同晶取代物。商品锂蒙脱石的例子

20 是Lucentite SWN™，Laponite S™，Laponite XLS™，Laponite RD™和Laponite RDS™。本发明的一个实施方案使用了具有下列特征的Laponite XLS™：分析(干基成分)SiO<sub>2</sub> 59.8%，MgO 27.2%，Na<sub>2</sub>O 4.4%，Li<sub>2</sub>O 0.8%，结构H<sub>2</sub>O 7.8%，另外有焦磷酸四钠(6%)；比重2.53；堆积密度1.0。

- 25        人造锂蒙脱石，例如Laponite RD™不包含任何氟。用氟同晶取代羟基后将产生被称为氟硅酸锂镁钠的人造粘土。这些氟硅酸锂镁钠，在市场上以Laponite™和Laponite S™出售，其包含大约5wt%的氟离子。Laponite B™也是氟硅酸锂镁钠，其具有平的圆盘形状，平均粒径为约25纳米(直径)，厚度为约1纳米。另一种变体称为Laponite S™，
- 30 其包含约6%的多磷酸四钠作为添加剂。不希望受束缚于任何特定的理论，在有些情况下，Laponite B™本身被认为能够提供更均匀的涂层(也就是说，更连续，即在干燥后的涂层中裂口更少)，并且比一些其它等

级的Laponite™自身(例如Laponite RD™)能提供更坚实的(或耐久的)涂层。涂层优选在已经涂敷的表面上形成至少一层纳米颗粒,并且基本上是均匀的。

Laponite™具有如下化学式:



其中 $w=3-6$ ,  $x=0-3$ ,  $y=0-4$ ,  $z=12-2w-x$ , 并且总负晶格电荷被反离子平衡; 其中, 反离子选自 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 及其混合物。

10 根据应用场合,使用Laponite™的变体和同晶取代物能为设计本发明涂料组合物的希望的性质提供很大的弹性。Laponite™的单一片状物在其层面上带有负电荷,并且具有高浓度的表面结合水。当施用于硬表面时,会对硬表面进行亲水性改性,硬表面会显示出令人惊讶的和显著提高的湿润和薄层形成性、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污点、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修  
15 复表面小缺陷、提高的光滑性、抗混浊性质、表面摩擦改性、活性物释放、减轻磨损破坏和提高的透明度性质。另外,Laponite™改性的表面会显示出某些"自清洁"性质(通过水,例如雨水漂洗去除污垢)和/或去污效果(通过温和的机械作用可剥离顶层)。亲水性也可以为暴露的纳米颗粒层提供耐被憎水性污垢污染的能力。

20 与用有机聚合物进行的亲水改性相反,Laponite™在单独使用或与带电荷的改性剂结合使用时提供的效果是长久的。例如,与用当前的亲水聚合物技术涂敷的表面进行的用自来水或雨水漂洗一次后的结果比较,在多次漂洗后,其仍能在汽车车身和玻璃窗上保持形成薄层/抗污点效果。

25 无机金属氧化物-无机金属氧化物通常分为两种:光敏和非光敏纳米颗粒。光敏金属氧化物纳米颗粒的一般例子包括氧化锌和二氧化钛。光敏金属氧化物纳米颗粒需要用可见光(例如氧化锌)或者紫外光( $\text{TiO}_2$ )进行光敏化。氧化锌涂层通常用作抗菌剂或防污剂。

30 二氧化钛一般为粒径为1-100纳米,或1-10纳米的金红石,锐钛矿和无定形二氧化钛,或具有上述粒径的分散形式的二氧化钛。对于这种二氧化钛颗粒开始出现了许多有趣的工业应用:如用作化妆品,塑料,硅氧烷树脂和大漆的光敏紫外掩蔽剂,其中由于粒径小而产生

的透明性是特别希望的颗粒特征；作为阻燃剂和用于增加硅氧烷和塑料的折射率，如在FR2682369中所描述的；防止有机污染物，包括卤化污染物在废水中通过光催化降解；加速可(生物)降解聚合物的分解；作为新型染料太阳能电池的载体物质，如在PCT-W093/20569中所述的；与使用相同方法生产的SiO<sub>2</sub>一起作为特种玻璃的组分(日本专利10, 297, 436A2)。

非光敏金属氧化物纳米颗粒不使用紫外光或可见光产生期望的效果。非光敏金属氧化物纳米颗粒的例子包括二氧化硅和氧化铝。

可以使用溶胶/凝胶方法，通过控制分子量增加而从金属醇盐开始制备平均直径小于50纳米的颗粒。这种体系被，例如用作涂料组合物或活性物质前体，如在"The Polymeric Materials Encyclopedia", 1996, 第6卷, 4782-4792及以下中所描述的。

纳米级金属氧化物溶胶通常是10-50%的平均粒径为2纳米-约50纳米的金属氧化物(Si, Al, Ti, Zr, Ta, Sn, Zn)在水或有机介质中形成的胶体溶液。金属氧化物的亲有机质颗粒选自氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 二氧化硅(SiO<sub>2</sub>), 二氧化钛(TiO<sub>2</sub>), 在这一方法中, 金属氧化物颗粒的含水醇悬浮液不含有在金属氧化物颗粒表面上直径小于5纳米的孔。通过颗粒表面的电和/或立体稳定化可以防止这种金属氧化物溶胶凝聚。可以特别提到二氧化硅水溶胶, 其可以例如通过离子交换法从碱性溶液中制备(例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, A23卷, VCH-Verlag, Weinheim, 1993, 614-629页)。这种产品是市售的, 例如以商品名如Levasil出售(Bayer AG)。

勃姆石氧化铝是一种可水分散的平均粒径为约25纳米(直径), 厚度为约2-4纳米的无机金属氧化物。这种产品是市售的, 例如以商品名Disperal P2™出售。

先有技术的公开内容已经表明, 可以用胶态二氧化硅溶胶涂敷纤维素质。过去, 对于用于纸制品, 特别是包含再循环纸纤维的纸板的防滑表面组合物通常使用稀释胶态二氧化硅和脲的水溶液, 其公开于Carstens的美国专利4, 418, 111和4, 452, 723中(转让给了Key Tech Corporation)。为了提供防滑性要使用胶态二氧化硅溶胶来涂敷纸张, 其公开于美国专利2, 643, 048和2, 872, 094中。

无机金属氧化物纳米颗粒提供了在层状粘土所提供效果以外的额



外效果，其中可以不进行凝胶化就制备出浓缩的无机金属氧化物溶胶。这特别有利于在施用涂料组合物之前进行稀释步骤的应用场合。

另外，无机金属氧化物纳米颗粒可以提供对于制备纳米颗粒分散液组合物时使用的硬水的耐受性，并且可将纳米颗粒组合物应用于表面含有硬水离子的场合。

也已经使用胶态二氧化硅溶胶来赋予纸张硬度并通常用于纸张处理，如公开于美国专利2,883,661; 2,801,938; 2,980,558及其它专利中。

## 10 带电荷的官能化分子

在本发明中，一种或多种带电荷的官能化表面分子可以包括至少两种不同类型的官能化表面分子。此外，带电荷的官能化表面分子选自聚合物，共聚物，表面活性剂及其混合物。官能化表面分子也可以选自自由 $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ 及其混合物组成的多价无机盐，其中适当的阴离子用来平衡电荷。

在应用中，可以以两步法，先通过使用Laponite™作为底层涂料或底漆，然后用官能化的带电荷分子处理带负电荷的表面来加强亲水性改性。具体而言，Laponite™和乙氧基化的季化低聚胺的顺序成层可导致接触角降低，所处理表面的形成薄层/润湿性能增加。另外，如果带电荷的官能化分子具有亲脂性组分，Laponite处理过的表面可以被疏水性改性。网状物，纳米粘土加上带电荷的官能化分子的结合能提供形成硬表面亲水/亲脂性特征的新型方法。

类似地，可以以两步法，先通过使用氧化铝作为底层涂料或底漆，然后用官能化的带电荷分子处理带正电荷的表面来加强亲水性改性。

具体而言，氧化铝和亲水性阴离子聚合物的顺序成层会导致所处理表面形成薄层/润湿性增加。另外，如果带电荷的官能化分子具有亲脂性组分，氧化铝处理过的表面可以被疏水性改性。网状物，无机金属氧化物加上带电荷的官能化分子的结合能提供形成硬表面亲水/亲脂性特征的新型方法。

## I. 组合物

如果涂料呈组合物形式，涂料组合物可以呈任何形式，如液体(水

或非水液体), 颗粒, 糊状物, 粉末, 喷雾, 泡沫, 片状, 凝胶剂等。颗粒状组合物可以呈"压实"形式, 液体组合物也可以呈"浓缩"的形式。本发明的涂料组合物包括用于任何适合的硬表面上的组合物, 所述硬表面包括但不限于: 玻璃纤维, 塑料, 金属, 玻璃, 陶瓷, 木材, 5 石头, 混凝土, 沥青, 矿物, 涂敷的表面, 涂漆的表面及其混合物。

在一个实施方案中, 硬表面涂料组合物包含: (a)有效量的非光敏纳米颗粒; (b)任选的一种或多种辅助成分; 和(c)任选的适合的载体介质。

在另一个实施方案中, 硬表面涂料组合物包含: (a)有效量的非光敏纳米颗粒; (b)表面活性剂; (c)任选的一种或多种辅助成分; 和(d) 10 适合的载体介质。

或者, 在可用于涂敷各种各样需要处理的硬表面的组合物中可以包含有效量的一种或多种上述纳米颗粒。这里使用的"有效量的一种或多种纳米颗粒"是指具体组合物中要给予硬表面希望的涂敷效果所需的上述本发明纳米颗粒的量(例如, 在表面上提供残余亲水涂层的有效 15 量)。这种有效量可以很容易地被本领域普通技术人员确定, 并且它以许多因素为基础, 如使用的特定纳米颗粒, 硬表面涂层的应用场合, 硬表面涂料组合物的具体组成, 和是否需要液体或干燥(例如, 颗粒, 粉末)组合物等。

20 本发明中有效量的非光敏纳米颗粒, 如天然粘土, 人造粘土或无机金属氧化物, 要求至少有10%的目标表面被改性以获得所希望的效果。

在本发明描述的物质或组合物中纳米颗粒的浓度可以高达100%。使用这种高浓度纳米颗粒的非限制性例子是, 如果纳米颗粒单独施用 25 时, 以粉末的形式施用到要处理的表面上。

本发明所述的纳米颗粒涂料组合物可以在表面, 包括垂直面上提供希望的性能, 甚至当使用相对少量的组合物时也是如此。例如, 可以用用量小于或等于约25微克纳米颗粒/cm<sup>2</sup>表面, 或者低于25微克 (如, 20, 15, 10, 5, 0.5等)的任何数量的纳米颗粒涂料组合物涂 30 敷垂直表面。在其它的选择性方案中, 纳米颗粒在表面上的涂敷重量可以以一定的范围表示, 包括但不限于任何数值范围, 不需要对其进行明确说明, 也就是说, 低于以上的涂敷重量(25微克纳米颗粒

/cm<sup>2</sup>)。因此, 涂料组合物可以以稀释液体, 而不是凝胶的更便利和更经济的形式施用。这种实施方案中的涂料组合物, 因为施用作一薄层, 所以会在表面上快速干燥, 而不会从垂直表面流下或滴下。(当然, 在其它实施方案中, 可以使用更高的涂料重量)

5        在本发明的一个非限定性方面中, 施用于硬表面前涂料组合物中纳米颗粒的浓度小于或等于涂料组合物重量的约50wt%, 或低于涂料组合物重量的50wt%的作何数量(例如, 小于或等于约20% - 小于或等于约1%, 或更低, 例如当涂料组合物为将喷雾到硬表面上的液体时; 或者, 小于或等于约0.5%, 或者小于或等于约0.1%)。

10       在本发明的一个方面中, 涂料组合物是通过将干燥纳米颗粒粉末分散到去离子水中以形成浓度为1%的混合物来制备的。然后通过喷雾, 浸渍, 涂刷, 擦抹或者其它方式将该混合物施用于所述表面以形成涂层, 特别是覆盖至少10%和/或至少30%和/或至少50%和/或至少80%和/或至少100%所述表面的透明涂层。

15       在本发明的另一个实施方案中, 涂料组合物是通过用去离子水稀释纳米颗粒凝胶以形成浓度为1%的混合物来制备的, 然后通过喷雾, 浸渍, 涂刷, 擦抹或者其它方式将该混合物施用于所述表面以形成透明涂层, 该涂层覆盖至少10%和/或至少30%和/或至少50%和/或至少80%和/或至少100%的所述表面。

20       在本发明的另一个实施方案中, 涂料组合物是通过用去离子水稀释浓度为10%的勃姆石氧化铝(例如Condea, Inc的Disperal P2™)涂料组合物以形成浓度为0.1%的混合物来制备的。然后通过喷雾, 浸渍, 涂刷, 擦抹或者其它方式将该混合物施用于所述表面以形成涂层, 特别是覆盖至少10%和/或至少30%和/或至少50%和/或至少80%和/或至少

25 100%所述表面的透明涂层。

在本发明的另一个实施方案中, 涂料组合物是通过用去离子水稀释浓度为1%的氟硅酸锂镁钠(例如, Southern Clay Products, Inc的Laponite B™)涂料组合物以形成浓度为0.1%的混合物来制备的。然后通过喷雾, 浸渍, 涂刷, 擦抹或者其它方式将该混合物施用于所述表

30 面以形成涂层, 特别是覆盖至少10%和/或至少30%和/或至少50%和/或至少80%和/或至少100%所述表面的透明涂层。

在本发明的另一个实施方案中, 涂料组合物是通过用去离子水稀

释浓度为1%的硅酸钠镁锂(例如, Kobo Products, Inc的Lucentite SWN™)涂料组合物以形成浓度为0.1%的混合物来制备的。然后通过喷雾, 浸渍, 涂刷, 擦抹或者其它方式将该混合物施用于所述表面以形成涂层, 特别是覆盖至少10%和/或至少30%和/或至少50%和/或至少80%和/或至少100%所述表面的透明涂层。

在本发明的另一个实施方案中, 涂料组合物是通过将干燥的纳米颗粒粉末分散到去离子水中以形成浓度为0.1%的混合物来制备的。然后通过喷雾, 浸渍, 涂刷, 擦抹或者其它方式将该混合物施用于所述表面以形成涂层, 特别是覆盖至少10%和/或至少30%和/或至少50%和/或至少80%和/或至少100%所述表面的透明涂层。

在其它的实施方案中, 涂料组合物是通过将干燥的纳米颗粒粉末与表面活性剂和分散剂一起分散到自来水中制备的, 这样便不需要使用去离子水。这种涂料组合物的两个非限定性例子提供于说明书末端的实施例部分。其它适合的分散剂的例子包括, 但是不局限于: 聚(丙烯酸/烯丙醇), 聚(丙烯酸/马来酸), 聚(羟基丙烯酸), 聚(四亚甲基-1, 2-二羧酸), 聚(4-甲氧基四亚甲基-1, 2-二羧酸), 三聚磷酸钠, 焦磷酸盐, 和本发明所述的其它分散剂和助洗剂。然后通过喷雾, 浸渍, 涂刷, 擦抹或者其它方式将该混合物施用于所述表面以形成涂层, 特别是覆盖至少10%和/或至少30%和/或至少50%和/或至少80%和/或至少100%所述表面的透明涂层。

在一个非限制性的方面, 有效量的能为纳米颗粒表面提供憎水性的带电荷的官能化表面分子通常对纳米颗粒表面的约1% - 约100%进行改性, 或对涂料组合物的约0.01 - 约5wt%进行改性。

在其它的实施方案中, 带电荷的官能化分子可用于帮助向要涂敷的表面传递纳米颗粒, 而不是对其特征进行改性。例如, 在一个非限定性实施方案中, 在纳米颗粒涂层难以与另一种载体介质结合, 或难以将纳米颗粒施用于特定表面上的情况下, 为了帮助将纳米颗粒传递到要涂敷的表面上, 可以将表面活性剂与纳米颗粒混合。例如, 如果纳米颗粒与有机透明涂料组合物一起使用, 可能难于将纳米颗粒悬浮在透明涂料组合物中, 或难于在这种透明涂料组合物的表面上铺展纳米颗粒涂层。在这种情况下, 在纳米颗粒中加入相对少量的表面活性剂(例如, 事实上可以是任何数量的表面活性剂或官能化分子, 例如化

学计量)将有助于克服这些困难。在这种情况下,带电荷的官能化分子的量可以低于涂料组合物的约0.01%。

其中可以使用本发明纳米颗粒的各种涂料和涂料组合物的几个非限定性的例子将在下面进行更详细的讨论。同样,涂料组合物可以包含占涂料组合物重量的约0.001% - 约99.999%,或者约0.01% - 约99.99%的辅助物质。在某些实施方案中,涂料组合物包含小于或等于约10wt%(或低于约10%)的不同于纳米颗粒和载体介质的其它成分,或者,小于或等于10%的任何百分比(例如,小于或等于约5%,或者小于或等于约1%)的其它成分。

这里使用的"涂料"和"涂料组合物"包括手动和机器施用的涂料,组合物,包括添加剂涂料,添加剂组合物,以及适合于浸泡和/或预处理不洁或污染硬表面的组合物。本发明的涂料,涂料组合物和/或方法和/或制品适合于所有的用途,包括加工业,商业,工业,机构,农业和/或家庭使用。

当涂料组合物被配制为适合于用在以上列举的方法或制品中的组合物时,本发明的涂料组合物可以既包含有效量的纳米颗粒,又包含适合的载体介质以形成纳米颗粒体系,并且可以任选包括一种或多种以下所列物质:表面活性剂,一定量的一种或多种带电荷的官能化表面分子,光敏纳米颗粒,和一种或多种辅助成分。

本发明的涂料组合物也可以用作固体或液态的洗涤剂添加剂产品。这种添加剂产品用来补充或促进用于清洁硬表面的常规涂料组合物的性能,并可在清洗过程的任何阶段加入,但是在清洁的表面上加入透明硬表面涂料组合物将更有效。

与常规的液体涂层组合物相比,本发明的含水液体涂料组合物也可以处在载体介质和分散剂中。通常,浓缩体系、硬表面涂料组合物中适合的载体介质含量选择性地为涂料组合物的99.99 - 50wt%。通常,浓缩体系、硬表面涂料组合物中的分散剂含量选择性地为0.001 - 10%。

本发明包括液体(相容的载体)涂料组合物、选择性的含水液体(相容的载体)涂料组合物。除了在上文描述的纳米颗粒体系外,含水液体涂料组合物选择性地包含约50 - 99.99wt%,或者约80 - 99.99wt%的液体载体或适合的载体介质,如醇和/或水。

或者本发明的含水液体涂料组合物也可以包含一种或多种辅助的物质。这里使用的术语"辅助的物质"意味着选择用于含水液体涂料组合物的任何液体、固体或气体物质,或者与存在于本发明含水液体涂料组合物中的其它成分相容的物质。

5 辅助的物质的具体选择很容易通过考察要涂敷的表面而决定。适合的辅助物质的例子包括但是不局限于,表面活性剂、助洗剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、酶、酶稳定系统、螯合剂、光学增亮剂、去污聚合物、染料传递剂、分散剂、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、光敏化剂、荧光增白剂、调理剂、硬化剂、  
10 可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、染料、silvercare、防锈和/或防腐剂、碱源、增溶剂、载体、加工助剂、颜料和pH控制剂,如美国专利5,705,464; 5,710,115; 5,698,504; 5,695,679; 5,686,014和5,646,101中所述的。在下文中详细举例说明具体的辅助物质。

15 如果辅助物质与存在于本发明的含水液体涂料组合物中的其它成分不相容,那么可以使用适合的方法来让不相容的辅助物质和其它成分保持分离(没有彼此接触)直到适宜将两组分结合使用为止。适合的方法可以是本领域已知的任何方法,如gelcaps,微囊化,成片,物理分选等。

20 本发明的涂料组合物可以包含:(a)有效量的非光敏纳米颗粒;(b)任选的表面活性剂;(c)任选的与所述纳米颗粒表面缔合的一定量的一种或多种显示出亲水、憎水及其混合的性质的官能化表面分子;(d)任选的有效量光敏纳米颗粒;(e)任选的一种或多种辅助成分;和(f)适合的载体介质。

25 本发明的涂料组合物也可以用作作用于自动洗碟机的液态洗涤剂添加剂产品。这种添加剂产品用于补充或促进通用涂料组合物的性能,并可在餐具洗涤过程的任何阶段加入,但是在漂清周期中加入可获得最好的结果。

30 另外,本发明的涂料组合物可以是各向同性的(澄清,单相)液体,含水凝胶,相分离液体组合物和/或染色的液体组合物。

在某些实施方案中,涂料组合物是非触变的。也就是说,在这样的实施方案中,当将处于静止状态(如凝胶,当它们不处在剪切载荷条

件下)与处于活化状态(如液体,当处在剪切载荷条件下)相比,涂料组合物具有相同的状态,这样在除去剪切载荷后涂料组合物倾向于回到静止状态(例如,凝胶)。为此,如果以其它的方式将其置于另一种状态下,如通过用另一种物质稀释凝胶涂料组合物以形成液体时,涂料组合物不被认为是触变的。

本发明的涂料组合物可以具有任何适合的粘度。涂料组合物的粘度应该使得它们能有效地施用于要涂敷的表面上。因此,例如,如果涂料组合物要被施用于部分倾斜的硬表面上(它们的斜率具有一个垂直分量)时,硬表面涂料组合物应该以相对低的量施用,这样它们在如上所讨论不向下流的情况下就能在表面上干燥,或者如果以较大量施用的话,它们不应该具有令涂料组合物从要涂敷的表面向下流的低粘度。适合粘度的非限定性例子是在100rpm下小于或等于约1,000Cps,或低于1,000的10的任意增量(包括但不限于100Cps,40Cps,和1Cps(后者是水的粘度))。用于测定涂料组合物粘度的方法示于试验方法部分。

本发明的干燥涂料组合物可以包含:(a)有效量的非光敏纳米颗粒;(b)任意的表面活性剂;(c)任意的与所述纳米颗粒表面缔合的一定量的一种或多种显示出亲水、憎水及其混合的性质的官能化表面分子;(d)任选的一种或多种辅助成分;和(e)任选的适合的载体介质。

本发明的干燥涂料组合物也可以以粉末,颗粒或片剂形式的洗涤剂添加剂产物用于自动洗碟机。这种添加剂产品用于补充或促进通用涂料组合物的性能,并可在餐具洗涤过程的任何阶段加入,但是在漂清周期中加入可获得最好的结果。

另外,本发明的干燥涂料组合物可以呈粉末,颗粒,小片或胶囊化复合体的形式。

### 适合的载体介质

载体介质可以形成涂料组合物的一部分,或它可以包括载带(或传送)纳米颗粒以施用于硬表面的介质。

提供的载体介质类型的几种非限定性例子仅仅用于说明,而不是为了限制。在一个实施例中,可以以处于容器中的含水液体的形式提供涂料组合物,并且所述液体可以喷雾到硬表面上。在这种情况下,

贮留涂料组合物的容器中的含水液体载体在本发明中可以被称为"静载体"。当这种涂料组合物喷雾到硬表面上时,喷雾中的液滴在本发明中可以被称为"动载体"(为了接触表面而将纳米颗粒传送到表面上的介质)。在另一个实施例中,涂料组合物可以以处于容器中的凝胶形式存在(凝胶将是静载体的形式),并且凝胶可以用水稀释并作为液体喷雾到硬表面上(而在这种情况下,液体喷雾将是动载体)。这里使用的术语"载体"既包括静载体又包括动载体。

适合的载体介质包括液体、固体和气体。一种适合的载体介质是水,可以是蒸馏水、去离子水或自来水。由于其具有低价、有效、安全和混溶性,所以水是很有价值的载体。在某些载体介质是水的实施方案中,优选至少一些水载体在它所接受的处理之上纯化以转化为自来水(也就是说,自来水是后处理的,例如去离子或蒸馏后的水)。纯水可以包括:用于组合物的全部或一部分的静载体;全部或一部分的动载体;或全部或一部分的这两种载体。虽然水载体介质比干燥状态的非水介质更通用,但是本发明可以以干燥粉末,颗粒或小片或胶囊化的复合体的形态存在。

任选,除了水以外,载体可以包含高度可溶于水的低分子量有机溶剂,例如,乙醇,甲醇,丙醇,异丙醇等及其混合物。低分子量醇可以使处理过的硬表面干燥更快。任选的水溶性低分子量溶剂的用量可高达适合载体介质重量的约50%,通常为约0.1%-约25%,或者为约2%-约15%,或者为约5%-约10%。当大量的溶剂与适合的载体介质结合时,需要考虑的因素有气味,易燃性,纳米颗粒的分散性以及对环境的影响。

在一个非限定性实施方案中,载体可以包括任意已知的透明涂料组合物。美国专利5,853,809描述了透明涂料组合物的一个非限定性例子。

在其它的实施方案中,载体可以是气流。例如,物质,或组合物可以加入到流动的空气气流中,空气可以将非光敏纳米颗粒输送到要处理的表面上。

在其它的实施方案中,涂料物质或组合物简单地靠重力通过空气落到要处理的表面上(其中的一个例子是通过将固体物料筛到所述表面上)。



## 官能化表面分子的种类

### 聚合物种类和例子

聚合物是本发明组合物中任选的成分。如果希望的话，组合物可以基本上不含聚合物。

- 5        如果使用聚合物，在本发明的一个非限定性的方面中，它们可以作为两步法的一部分来使用。在这种两步法中，将纳米颗粒组合物施用于硬表面上以在硬表面上形成纳米颗粒层，在形成该层并且干燥之后，含有希望的聚合物的组合物可以施用于纳米颗粒层上以对纳米颗粒涂敷的表面进行进一步改性。不希望被任何特定的理论束缚，当以
- 10       这种方式施用聚合物组合物时，我们相信纳米颗粒层会将聚合物锚定在硬表面上。这可用于为纳米颗粒涂敷的表面提供与单独施用纳米颗粒而提供的性质不同的性质。使用这种两步法的优点比先将聚合物施用于纳米颗粒，然后将聚合物涂敷的纳米颗粒施用于硬表面上的方法提供的优点更优越。一个优点是，与通过将纳米颗粒和与其相连的聚
- 15       合物沉积到硬表面上形成的较少连续的结构相比，由于纳米颗粒起始层的均匀性，两步法能提供更连续的表面覆盖。

- 聚合物和共聚物中，至少有一个片段或聚合物基团含有能用来锚定或增加在纳米颗粒表面上吸附的官能度。这些聚合物也包含至少一个在吸附于纳米颗粒上时能用来为聚合物提供亲水或者憎水性特征的
- 20       片段或基团。要注意，有些情况下，锚定片段也可以用作亲水片段。

      锚定片段或基团的例子包括：聚胺，季化聚胺，氨基，季化氨基，和相应的氧化胺；两性离子聚合物；聚羧酸；聚醚；多羟基聚合物；聚膦酸酯和聚磷酸盐；以及聚合物螯合剂。

- 亲水性片段或基团的例子包括：水溶性的聚醚；水溶性的多羟基化的基团或聚合物，包括糖类和多糖；水溶性的羧酸盐和多羧酸盐；
- 25       水溶性的阴离子基团，如羧酸根，磺酸根，硫酸根，磷酸根，膦酸根及其聚合物；水溶性的胺，季胺，氧化胺及其聚合物；水溶性的两性离子基团及其聚合物；水溶性的酰胺及聚酰胺；以及水溶性的乙烯基咪唑和乙烯基吡咯烷酮的聚合物和共聚物。

- 30       憎水性片段或基团的例子包括：烷基，亚烷基，和芳基，和聚合脂肪族或芳香族烃；碳氟化合物和含有碳氟化合物的聚合物；硅氧烷；憎水性聚醚，如聚(氧化苯乙烯)，聚(环氧丙烷)，聚(环氧丁烷)，聚(四

氢呋喃)和聚(十二烷基缩水甘油醚);和憎水性的聚酯,如聚己酸内酯和聚(3-羟基羧酸)。

### 亲水性表面聚合物

- 5 乙氧基化或烷氧基化的聚胺包括:在各NH位置上乙氧基化到3-100乙氧基化度的己二胺;在各NH位置上乙氧基化到3-100乙氧基化度的双(六亚甲基三胺);在各NH位置上乙氧基化到3-100乙氧基化度的四乙撑五胺;分子量为300-25,000,每一NH被乙氧基化到3-100乙氧基化度的聚乙烯亚胺;或用环氧丙烷或环氧丁烷烷氧基化和进行了充分乙氧基化以赋予亲水性的聚乙烯亚胺;分子量为200-25,000,每一NH被乙氧基化到2-100乙氧基化度的聚乙烯胺;分子量为200-25,000,每一NH被乙氧基化到2-100乙氧基化度的聚烯丙基胺;通过烷基化剂,如氯代甲烷、硫酸二甲酯、苄基氯和环氧乙烷或环氧丙烷及其混合物用至少一个氯季化的以上所述化合物的季化类似物。另外,季化作用可以用
- 10 以下憎水物质完成,如十二烷基溴,条件是憎水基的引入量不足以使聚合物吸附到其上的纳米颗粒表面呈憎水性;有至少一个端羟基被衍生以引入阴离子官能度的以上化合物的硫酸化、羧酸化或磷酸化类似物;其中至少一个胺基氧化成氧化胺的乙氧基化或烷氧基化的聚胺的氧化胺类似物;其中至少一个胺基通过如氯乙酸丙烷磺内酯或烯丙基氯试剂季化而后磺化的乙氧基化或烷氧基化的聚胺的甜菜碱和磺基甜菜碱类似物;以及以上化合物的组合。
- 15
- 20

多羧酸化的聚胺包括:聚乙烯亚胺与马来酸、富马酸或氯乙酸盐的反应产物。这些也可以包含乙氧基化片段。参见美国专利5,747,440,将其引入作为参考。

- 25 多羧酸盐包括:聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸及其与马来酸的共聚物;聚马来酸及含有马来酸、富马酸、或马来酸酐与另一种单体,如甲基乙烯基醚或低级烯烃的共聚物;以及以上多羧酸盐接枝共聚物,其还包含乙氧基化片段,如来源于聚乙二醇的单甲基醚的片段。以上多羧酸盐聚合物也可以包含憎水基,如丁醇或2-乙基己醇的酯,条件是它们的量不足以使聚合物吸附于其上的纳米颗粒表面呈憎水性。
- 30

聚醚包括:环氧乙烷与环氧丙烷、氧化丁烯、四氢呋喃、氧化苯乙烯、苯基缩水甘油醚或脂肪缩水甘油醚的嵌段共聚物;含有聚二甲

硅氧烷片段和聚氧化乙烯片段的嵌段硅氧烷共聚多醇，特别是含有小硅氧烷片段的那些。

- 多羟基物质包括：甲基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，羧甲基纤维素和憎水性改性的类似物，条件是憎水性取代的量不足以使聚合物吸附于其上的纳米颗粒呈憎水性；充分水解以提供亲水性的聚醋酸乙烯酯；和聚乙烯醇和憎水性改性聚乙烯醇，条件是憎水基的量不足以使聚合物吸附于其上的纳米颗粒呈憎水性。

也包括多磷酸盐和膦酸盐，如聚磷酸盐。

#### 10 憎水性表面聚合物

烷基化的聚胺包括：用脂肪烷基化剂，如十二烷基溴，十八烷基溴，油烯基氯，十二烷基缩水甘油醚和苜基氯或其混合物烷基化的聚乙烯亚胺；和用脂肪酰化剂，如十二酸甲酯和油烯基氯酰化的聚乙烯亚胺。

- 15 硅氧烷包括：带有氨基丙基侧基或氨基乙基氨基丙基侧基的聚二甲硅氧烷。

氟化聚合物包括：包括全氟化或高度氟化的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物。

#### 20 非聚物质

含有至少一个包括能用来锚定或增强吸附在纳米颗粒表面上的功能的片段或基团的分子。这些分子也包含至少一个在吸附到纳米颗粒上时能用来为分子提供亲水性或憎水性的片段或基团。注意，有时候，锚定片段也可以用作亲水性片段。

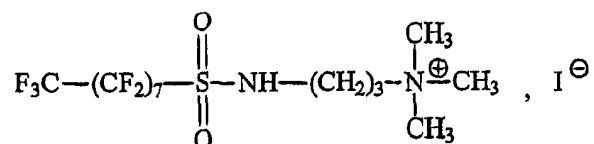
- 25 也可以用作亲水性片段的锚定片段或基团的例子包括氨基，季化氨基，和相应的氧化胺基团；和两性离子基团。

憎水性片段或基团的例子包括带有阳离子，两性离子，半极性，非离子或阴离子端基团的烷基，芳基，烷芳基，和氟烷基表面活性剂。

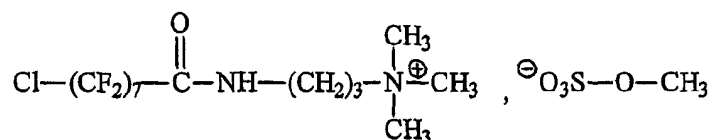
#### 30 非聚合的表面改性物质的例子

脂肪胺和季化脂肪胺包括：二牛脂基二甲基氯化铵；十八烷基三甲基氯化铵；二油烯基胺；和苜基十四烷基二甲基氯化铵。

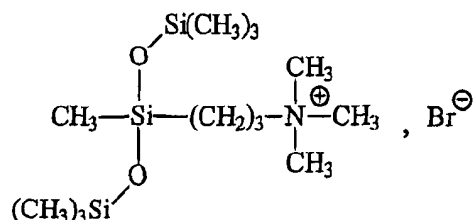
碳氟化合物基表面活性剂的例子包括：1-丙铵，3-[[（十七氟辛基）磺酰基]氨基]-N,N,N-三甲基碘化物(9CI)



- 5 1-丙铵，3-[(8-氯-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十四氟-1-氧辛基氨基)N,N,N-三甲基-，硫酸二甲酯(9CI)

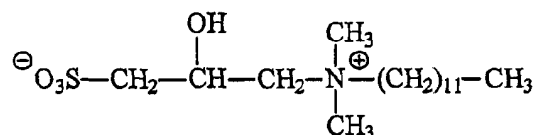


- 10 硅氧烷基表面活性剂包括：1-丙铵，N,N,N-三甲基-3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧]二硅氧烷基]-，溴化物(9CI)



脂肪两性离子表面活性剂包括：1-十二铵，N-(2-羟基-3-磺丙基)-N,N-二甲基，内盐(9CI)

15



脂肪胺氧化物，如十六烷基二甲基胺氧化物也包括在内。脂肪阴离子表面活性剂包括：油烯基硫酸钠；油酸钾；十二烷基苯磺酸钠；十四烷基硫酸钠；和2-十六烯基丁二酸二钠。

## 表面活性剂

表面活性剂是本发明的一种任选的成分。表面活性剂尤其作为润湿剂用于涂料组合物中，以促进纳米颗粒分散到硬表面上。当涂料组合物用来处理憎水性硬表面或用喷雾分配器施用涂料组合物时可以选

5 择性地包括表面活性剂，以增强涂料组合物的喷雾特性并且使包括纳米颗粒的涂料组合物分配得更均匀。涂料组合物的涂布也可以允许其更快地干燥，以便使处理过的材料更快地投入使用。至于浓缩的组合物，表面活性剂能促进许多浓缩含水组合物中的辅助成分，如抗菌活性和香料的分散。用于本发明的适合的表面活性剂为选自阴离子表

10 面活性剂，阳离子表面活性剂，非离子型表面活性剂，两性表面活性剂，两性离子表面活性剂和其混合物的表面活性剂。

当表面活性剂用于本发明的涂料组合物中时，其可以以能提供本发明所述一种或多种效果的有效量加入，典型地为约0.01 - 5%或者约0.01 - 3%，或者约0.01 - 0.5%，以使用的组合物重量计。

15 另一种类型的表面活性剂是乙氧基化的表面活性剂，如环氧乙烷与脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺等的加成物。任选地，可以使用环氧乙烷和环氧丙烷的混合物与脂肪醇、脂肪酸和脂肪胺的加成物。乙氧基化的表面活性剂包括具有如下通式的化合物：



20 其中 $R^8$ 是烷基或烷芳基，选自含有约6 - 20个碳原子，或者约8 - 18个碳原子，或者约10 - 15个碳原子的伯、仲和支链烷基烷基，伯、仲和支链烯基烷基，和/或伯、仲和支链烷基和烯基取代的酚烷基；s是从约2 - 45，或者约2 - 20，或者约2 - 15的整数；B是氢，羧酸根，或硫酸根；和连接基团Z是-O-，-C(O)O-，或-C(O)N(R)-，及其混合物，

25 其中R存在时为 $R^8$ 或氢。

本发明的非离子型表面活性剂的特点是其HLB(亲水亲油平衡值)为5 - 20，或者6 - 15。

选择性的乙氧基化的表面活性剂的非限定性例子是：

30 -直链伯醇乙氧基化物，其中 $R^8$ 是 $C_8$ - $C_{18}$ 烷基和/或烯基，或者 $C_{10}$ - $C_{14}$ 烷基和/或烯基，s为约2 - 8；

-直链仲醇乙氧基化物，其中 $R^8$ 是 $C_8$ - $C_{18}$ 烷基和/或烯基，如3-十六烷基、2-十八烷基、4-二十烷基和5-二十烷基，s为约2 - 10；

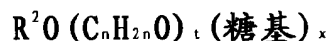
-烷基酚乙氧基化物，其中烷基酚含有包含3-20个或6-12个碳原子并且呈伯、仲或支链构型的烷基或烯基，s为约2-12；

-支链脂肪醇乙氧基化物，其中得自如众所周知的“OXO”方法或其改性方法的支链伯和仲醇(或Guerbet醇)被乙氧基化。

5 选择性的乙氧基化的表面活性剂的其它例子包括羧化的醇乙氧基化物，亦称为醚羧酸盐，其中R<sup>8</sup>含有约12-16个碳原子，s为约5-13；乙氧基化的季铵表面活性剂，如PEG-5可可铵甲氧基硫酸盐，PEG-15可可铵氯化物，PEG-15油酸铵氯化物和双(聚乙氧基乙醇)牛脂基氯化铵。

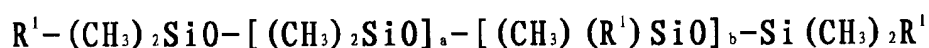
10 其它适合的非离子乙氧基化的表面活性剂是来源于环氧乙烷与憎水性烷基胺缩合反应的乙氧基化的烷基胺，其中R<sup>8</sup>含有约8-22个碳原子，s为约3-30。

同样适合用于本发明的非离子乙氧基化的表面活性剂包括公开于1986年1月21日授权于Llenado的美国专利4,565,647中的烷基多糖，其含有一个包含约8-30个碳原子，或者约10-16个碳原子的疏水基；和多糖，如多苷，其包含约1.3-10，或者约1.3-3个亲水基。可以使用任何包含5或6个碳原子的还原糖，如葡萄糖，半乳糖，并且半乳糖苷片断可以被葡糖基片断替代。糖间键可以位于，如另外的糖单元的一个位置和前述糖单元的2-, 3-, 4-, 和/或6位之间。另一种烷基多苷具有如下化学式：

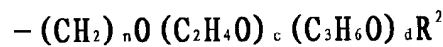


其中R<sup>2</sup>选自烷基，烷基苯基，羟烷基，羟烷基苯基及其混合物，其中烷基包含10-18个，或者12-14个碳原子；n为2或3，t为0-约10；x为约1.3-10。糖基选择性地来源于葡萄糖。

25 用于本发明涂料组合物制剂中，以溶解和/或分散硅氧烷润滑剂和/或包含硅氧烷的辅助形状保持共聚物的另一类可选择的表面活性剂是硅氧烷表面活性剂，亦称为硅氧烷超润湿剂。它们可以单独和/或可选择地与本发明的上述可选择的烷基乙氧基化物表面活性剂结合使用。硅氧烷表面活性剂的非限定性例子是含有二甲基聚硅氧烷憎水性片断和一个或多个亲水多亚烷基侧链的多亚烷基氧化物聚硅氧烷，其具有如下通式：



其中a+b为约1-50, 各个R<sup>1</sup>相同或不同, 选自甲基、具有如下通式的聚(环氧乙烷/环氧丙烷)共聚物基团:



其中n为3或4; c的总数(所有多亚烷基氧侧基的数目)为1-约100, 5 或者为约6-100; d的总数为0-约14; 或者d为0; c+d的总数为约5-150, 或者为约9-100, 各个R<sup>2</sup>相同或不同, 选自氢, 含有1-4个碳原子的烷基, 和乙酰基, 或者氢和甲基。各个多亚烷基氧化物聚硅氧烷至少含有一个为聚(环氧乙烷/环氧丙烷)共聚物基团的R<sup>1</sup>基团。

这类表面活性剂的非限定性例子为Silwet<sup>®</sup>表面活性剂, 它可得自 10 于Osi Specialties Inc., Danury, Connecticut公司。仅仅包含乙烯氧基(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)的代表性Silwet表面活性剂如下:

名称	平均分子量	平均a+b	平均c的总数
L-7608	600	1	9
L-7607	1,000	2	17
15 L-77	600	1	9
L-7605	6,000	20	99
L-7604	4,000	21	53
L-7600	4,000	11	68
L-7657	5,000	20	76
20 L-7602	3,000	20	29
L-7622	10,000	88	75

多亚烷基氧基(R<sup>1</sup>)的分子量小于或等于约10,000, 或者, 多亚烷基氧基的分子量小于或等于约8,000, 最优选其为300-约5,000。因此, c和d值可以是能提供这些范围内的分子量的那些数。但是, 聚醚 25 链(R<sup>1</sup>)中乙烯氧基单元(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)的数必须足以使多亚烷基氧化物聚硅氧烷可水分散或可水溶。如果丙烯氧基存在于多亚烷基氧链中, 它们可以随机分配于链中或作为嵌段形式存在。仅仅包含丙烯氧基而不包含乙烯氧基的表面活性剂不是优选的。可选择的Silwet表面活性剂是L-77, L-7280, L-5550, L-7280, L7608, L7607, 及其混合物。

30 这类表面活性剂的另一个非限定性的例子是得自Dow Corning公司并作为硅氧烷超润湿剂, 如硅氧烷乙二醇共聚物(如Q2-5211和Q2-5212)销售的硅氧烷超润湿剂。

其它有用的硅氧烷表面活性剂是含有憎水性片断和亲水离子基团，包括，如阴离子、阳离子、和两性基团的那些。阴离子硅氧烷表面活性剂的非限定性例子是硅氧烷磺基丁二酸酯、硅氧烷硫酸酯、硅氧烷磷酸酯、硅氧烷羧酸酯及其混合物，如分别公开于美国专利  
5 4,717,498; 4,960,845; 5,149,765和5,296,434中。阳离子硅氧烷表面活性剂的非限定性例子是硅氧烷烷基quats(季铵)、硅氧烷酰胺基quats、硅氧烷咪唑啉quats及其混合物，如分别公开于美国专利  
5,098,979; 5,135,294和5,196,499中。两性硅氧烷表面活性剂的非限定性例子是硅氧烷甜菜碱、硅氧烷氨基丙酸酯、硅氧烷磷基甜菜碱  
10 及其混合物，如分别公开于美国专利4,654,161; 5,073,619和5,237,035中。所有这些专利均在此引入作为参考。

用于自动餐具洗涤循环的本发明的涂料组合物可以与一般的洗涤剂一起使用，或实际上作为漂洗或者干燥循环中的漂洗助剂。本发明的涂料组合物包含纳米颗粒体系和任选的表面活性剂或表面活性剂体系，其中表面活性剂可以选自非离子的和/或阴离子的和/或阳离子的和/或两性的和/或两性离子的和/或半极性非离子型的表面活性剂。  
15

表面活性剂典型的存在量为约0.01 - 5wt%。更可选的加入量为本发明涂料组合物重量的约0.01 - 3wt%，最可选的加入量为0.01 - 0.5wt%。

20 表面活性剂被选择性地配制成与纳米颗粒体系、适合的载体介质和存在于涂料组合物中任选的辅助成分相容。对于本发明的硬表面涂料组合物，这可能意味着表面活性剂是(与洗涤表面活性剂相反)低泡和低起泡类型(因为在其中存在泡沫对于涂料来说通常是不受欢迎的)。低泡非离子型表面活性剂可以根据其浊点进行描述。低泡非离子型表面活性剂典型地具有低于30℃的浊点，低浊点非离子型表面活性剂的非限定性描述存在于美国专利6,013,613和6,034,044中。如果它们存在低于30℃的Kraft温度，那么两性和阴离子表面活性剂可以被认为是低泡和低起泡的。  
25

30 适合的非离子的、阴离子的、阳离子的、两性的、两性离子的和半极性非离子型的表面活性剂的例子公开于美国专利5,707,950和5,576,282中，其在此引入作为参考。

非离子型表面活性剂的其它非限定性的例子是具有如下化学式的多羟



基脂肪酸酰胺表面活性剂：



其中R<sup>1</sup>是氢，或R<sup>1</sup>是C<sub>1-4</sub>烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物，R<sup>2</sup>是C<sub>5-31</sub>烷基，和Z是含有带至少3个直接连接到链上的羟基的直链烷基链的多羟基烷基，或其烷氧基化衍生物。或者，R<sup>1</sup>是甲基，R<sup>2</sup>是直链C<sub>11-15</sub>烷基或C<sub>16-18</sub>烷基或烯基链，如椰子烷基或其混合物，Z是在还原胺化反应中从还原糖，如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖衍生的。

可选择的阴离子表面活性剂包括烷基烷氧基化的硫酸盐表面活性剂，在本发明中它是符合化学式RO(A)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M的水溶性盐或酸，其中R是未取代的C<sub>10-24</sub>烷基或含有一个C<sub>10-24</sub>烷基组分的羟烷基，或者是C<sub>12-20</sub>的烷基或羟烷基，或者是C<sub>12-18</sub>的烷基或羟烷基，A是乙氧基或丙氧基单元，m大于0，典型地在约0.5-6之间，或者在约0.5-3之间，M是氢或阳离子，其可以是，例如，金属阳离子(如钠、钾、锂、钙、镁等)、铵或取代的铵阳离子。本发明考虑的是烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐。

当包括于本发明中时，本发明的涂料组合物典型地包含约0.01-5wt%，或者约0.01-3wt%的这种阴离子表面活性剂。

用于本发明组合物中的可选择的阳离子表面活性剂是具有如下化学式的水溶性季铵化合物：



其中R<sup>1</sup>是C<sub>8-16</sub>烷基，各个R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地为C<sub>1-4</sub>烷基，C<sub>1-4</sub>羟烷基，苄基，和-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>H，其中x为2-5的值，X为阴离子。至多有一个R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>或R<sup>4</sup>应该是苄基。

当包括于本发明中时，本发明的涂料组合物典型地包含约0.01-15wt%，或者约0.01-3wt%的这种阳离子表面活性剂。

当包括于本发明中时，本发明的涂料组合物典型地包含约0.01-15wt%，或者约0.01-3wt%的这种两性表面活性剂。

当包括于本发明中时，本发明的涂料组合物典型地包含约0.01-15wt%，或者约0.01-5wt%的这种两性离子表面活性剂。

当包括于本发明中时，本发明的涂料组合物典型地包含约0.01-15wt%，或者约0.01-5wt%的这种半极性的非离子型表面活性剂。

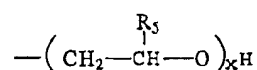
本发明的洗涤剂组合物还可包含一种选自伯或叔胺的助表面活性

剂。

用于本发明的适合的伯胺包括具有化学式 $R^1NH_2$ 的胺，其中 $R^1$ 为 $C_6-C_{12}$ ，或者 $C_6-C_{10}$ 烷基链或 $R_4X(CH_2)_n$ ， $X$ 是 $-O-$ 、 $-C(O)NH$ 或 $-NH-$ ， $R_4$ 为 $C_6-C_{12}$ 烷基链， $n$ 为 $1-5$ ，或者为 $3$ 。 $R^1$ 烷基链可以是直链或支链，可以被高达12，或者小于5个环氧乙烷片断间断。

符合本发明以上化学式的可选择的胺是正烷基胺。用于本发明的适合的胺可以选自1-己胺，1-辛胺，1-癸胺和月桂胺。其它可选择的伯胺包括 $C_8-C_{10}$ 氧丙基胺、辛基氧丙胺、2-乙基己基-氧丙基胺、月桂酰胺基丙胺和酰胺基丙胺。

10 用于本发明的适合的叔胺包括具有化学式 $R_1R_2R_3N$ 的叔胺，其中 $R_1$ 和 $R_2$ 为 $C_1-C_8$ 烷基链或

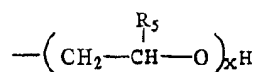


$R_3$ 为 $C_6-C_{12}$ ，或者为 $C_6-C_{10}$ 烷基链，或 $R_3$ 为 $R_4X(CH_2)_n$ ，因此 $X$ 是 $-O-$ 、 $-C(O)NH-$ 或 $-NH-$ ， $R_4$ 为 $C_4-C_{12}$ ， $n$ 在 $1-5$ 之间，或者在 $2-3$ 之间， $R_5$ 为氢或 $C_1-C_2$ 烷基， $x$ 在 $1-6$ 之间。

$R_3$ 和 $R_4$ 可以是直链或支链的； $R_3$ 烷基链可以被高达12个，或者小于5个环氧乙烷片断间断。

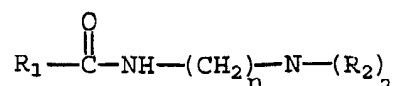
可选择的叔胺是 $R_1R_2R_3N$ ，其中 $R_1$ 为 $C_6-C_{12}$ 烷基链， $R_2$ 和 $R_3$ 为 $C_1-C_3$ 烷基或

20



其中 $R_5$ 是氢或 $CH_3$ ， $x=1-2$ 。

可选择的酰胺基胺具有如下化学式：



25

其中 $R_1$ 是 $C_6-C_{12}$ 烷基； $n$ 是 $2-4$ ，或者 $n$ 是 $3$ ； $R_2$ 和 $R_3$ 是 $C_1-C_4$ 。

本发明可选择的胺包括1-辛胺, 1-己胺, 1-癸胺, 1-十二烷胺, C<sub>8-10</sub>氧丙胺, N-可可基-1-3二氨基丙烷, 椰子烷基二甲胺, 月桂基二甲胺, 月桂基双(羟乙基)胺, 可可基双(羟乙基)胺, 2摩尔丙氧基化的月桂胺, 2摩尔丙氧基化的辛基胺, 月桂基酰胺基丙基二甲胺, C<sub>8-10</sub>酰胺基丙基二甲胺和C<sub>10</sub>酰胺基丙基二甲胺。

用于本发明涂料组合物的可选择的胺是1-己胺, 1-辛胺, 1-癸胺, 1-十二烷胺。尤其希望的是正十二烷基二甲胺和双羟乙基椰子烷基胺和7倍乙氧基化的油胺, 月桂基酰胺基丙胺和可可酰胺基丙胺。

#### 10 可选择的辅助物质 氨基酸盐螯合剂

螯合剂, 例如乙二胺四乙酸(EDTA), 羟基乙二胺三乙酸, 二乙三胺五乙酸, 及其它氨基酸盐螯合剂和其混合物, 以及它们的盐和其混合物, 可以任选用来增加对于革兰氏阴性细菌, 特别是假单胞菌属种的抗菌和防腐效果。尽管对于EDTA及其它氨基酸盐螯合剂敏感主要是假单胞菌属种的特征, 但对螯合剂高度敏感的其他细菌种类包括消色杆菌, 产碱杆菌, 固氮菌, 埃希氏菌, 沙门氏菌, 螺菌和弧菌。其他的生物群落, 包括真菌和酵母也显示出对这些螯合剂增加的敏感性。此外, 氨基酸盐螯合剂可以帮助, 例如保持产品透明度, 保护香料和香料组分, 以及防止酸败和脱臭。

尽管这些氨基酸盐螯合剂以其自身的力量不能用作有力的杀生剂, 但是它们起增效剂的作用, 用于提高本发明涂料组合物中其它抗菌剂/防腐剂的性能。氨基羧酸盐螯合剂可以加强许多用作本发明涂料组合物中抗菌剂/防腐剂的阳离子、阴离子、和非离子抗菌剂/防腐剂、酚类化合物和异噻唑啉酮类化合物的性能。在溶液中被氨基酸盐螯合剂加强性能的阳离子抗菌剂/防腐剂的非限定性例子是氯己定盐(包括二葡萄糖酸盐、二乙酸盐和二盐酸盐), 和Quaternium-15, 又名Dowicil 200, Dowicide Q, Preventol D1, 氯化苯甲烃铵, cetrimonium, myristalkonium盐酸盐, 氯化十六烷吡啶, 氯化月桂基吡啶鎓等。被氨基酸盐螯合剂加强性能的有用的阴离子抗菌剂/防腐剂的非限定性例子是山梨酸和山梨酸钾。被氨基酸盐螯合剂加强性能的有用的非离子抗菌剂/防腐剂的非限定性例子是DMDM乙内酰

豚，苯乙醇，甘油一月桂酸酯，咪唑烷基脲，和溴硝内二醇(2-溴-2-硝基丙烷-1, 3-二醇)。

被这些螯合剂加强性能的有用的酚抗菌剂/防腐剂的例子是罗杀诺耳，苯酚，叔丁基羧基苯甲醚，水杨酸，间苯二酚，和邻苯基石碳酸钠。被氨基酸盐螯合剂加强性能的异噻唑啉酮抗菌剂/防腐剂的非限定性例子是Kathon, Proxel和Promexal。

任选的螯合剂存在于本发明涂料组合物的量，通常为所使用组合物的约0.01 - 0.3wt%，或者为约0.02 - 0.1wt%，以在本发明中提供抗菌效果。

为加强抗菌剂的效果，需要游离的，非络合的氨基酸盐螯合剂。因此，当过量的存在碱土(特别是钙和镁)和过渡金属(铁，锰，铜等)时，得不到游离的螯合剂，观察不到抗菌增效作用。在存在显著的水硬度或过渡金属，或产品美观性需要特定量螯合剂的情况下，考虑到游离的、非络合氨基酸盐螯合剂的有效性，可能要求更高的用量以起到抗菌/防腐增效剂的作用。

#### 其它任选的成分

除了环状硅氧烷分子外，本发明的涂料组合物可以任选包含辅助的气味控制物质、螯合剂、抗静电剂、驱虫和驱蛾剂、着色剂、上蓝剂、抗氧化剂、及其混合物。这些任选的成分不包括以上具体提到的其它成分。引入辅助的气味控制物质可以增强环糊精用于控制气味、变宽香型及可控分子大小范围的能力。这种物质包括但是不局限于，例如，金属盐类、沸石、水溶性的重碳酸盐、抗菌防腐剂、紫外吸收剂及其混合物。

#### 抗菌防腐剂

任选，但是也可以，在本发明的涂料组合物加入抗菌防腐剂，可以是可溶性的、水溶性的抗菌防腐剂，以保护所述组合物。涂料组合物中微生物的生长可能会导致硬表面涂层溶液出现储藏稳定性问题，这种问题会持续任何显著长的时间。被某些微生物污染和随后的微生物生长可能会导致产生不悦目的和/或恶臭的溶液。因为，硬表面中发生微生物生长是非常有害的，所以高度优选包含抗菌防腐剂，也可以

是可溶性的、水溶性的抗菌防腐剂，来有效地阻碍和/或控制以微生物生长，增加澄清或者含水硬表面涂料组合物的储藏稳定性。

5 优选使用广谱的防腐剂，例如，对细菌(革兰阳性和革兰氏阴性菌)和真菌均有效的防腐剂。限谱防腐剂例如仅仅对单一种类微生物，例如真菌有效的防腐剂，可与广谱防腐剂或其它具有增强和/或补充活性的限谱防腐剂组合使用。也可以使用广谱防腐剂的混合物。在特定族的微生物污染物造成麻烦的情况下(如革兰氏阴性)，氨基酸盐螯合剂可以单独或作为增效剂和其它防腐剂一起使用。这些螯合剂包括，  
10 例如乙二胺四乙酸(EDTA)，羟基乙二胺三乙酸，二乙三胺五乙酸，及其他氨基酸盐和其混合物及它们的盐，和其混合物，螯合剂可以增加对于革兰氏阴性细菌，特别是假单胞菌属种的防腐效果。

用于本发明的抗菌防腐剂包括杀生化合物，即能杀死微生物的物质，或生物静态化合物，即能抑制和/或控制微生物生长的物质。适合的防腐剂公开于分别于1996年7月9日；1996年11月26日；1997年9月2  
15 日；1997年9月16日；1997年9月23日；1998年2月3日授权于Trinh等人的美国专利5,534,165；5,578,563；5,663,134；5,668,097；5,670,475；和5,714,137中，所有这些专利均在此引入作为参考。许多抗菌防腐剂已在本发明上文的抗菌活性物的部分中给出。不溶于水的抗菌防腐剂，如对羟苯甲酸酯和三氯生在本发明的涂料组合物中是有用的，但是它们需要使用增溶剂、乳化剂、分散剂等等，如表面活性剂和/或环糊精来将所述防腐剂有效地分配在液体组合物中。可选择的抗菌防腐剂是水溶性的并且少量使用即有效的那些。用于本发明的水溶性防腐剂是在水中的溶解度至少为约0.3克每100毫升水，即在室温下大于约0.3%，或者在室温下大于约0.5%的那些。

25 本发明中的水溶性抗菌防腐剂以有效量包括在内。本发明中的术语"有效量"定义为在一段特定的时间内足以防止变质，或防止无意中加入的微生物生长的量。换句话说，防腐剂不是用来杀死表面上的微生物，这些表面上都沉积有涂料组合物以便消除由微生物产生的气味。实际上，它是用来防止硬表面涂料组合物的变质以增加涂料组合物的保存期限。防腐剂的选择性用量为所使用组合物重量的约0.0001%  
30 - 约0.5%，或者为约0.0002% - 约0.2%，或者为约0.0003%到约0.1%。

防腐剂可以是任何不会损害硬表面外观，例如变色、染色、漂白

的有机防腐剂物质。可选择的水溶性防腐剂包括有机硫化物、卤代化合物、环状有机氮化合物、低分子量醛、季铵化合物、脱氢乙酸、苯基和酚类化合物、及其混合物。

本发明的防腐剂可以以混合物的形式使用以控制大量的微生物。

- 5 有时，可以通过将涂料组合物的pH调节到酸性pH，例如低于约pH4，或者低于约pH3，或碱性pH，例如大于约10，或者大于约11来向含水组合物提供抑菌效果。

### 紫外吸收剂

- 10 不受缚于理论，紫外吸收剂的操作可以通过防止沉积在硬表面上的涂料暴露于紫外线下而进行。已知紫外光能引发自氧化过程，紫外吸收剂可以以一定的方式沉积在硬表面上，所述沉积方式使得紫外光与硬表面和不饱和脂肪物质阻隔，以防止自氧化的引发。

### 15 氧化稳定剂

- 氧化稳定剂可以存在于本发明的涂料组合物中并通过作为氧化过程清除剂而防止泛黄，由此来防止和/或终止自氧化，或通过使氧化翻转并因此令泛黄翻转。这里使用的术语"氧化稳定剂"包括抗氧化剂和还原剂。这些试剂的存在量，对于抗氧化剂来说，为0% - 约2%，或者  
20 为约0.01% - 约0.2%，或者为约0.035% - 约0.1%，而对于还原剂来说，为约0.01% - 约0.2%。

- 可以加入到涂料组合物和本发明方法中的抗氧化剂的例子包括抗坏血酸、维生素棕榈酸酯、倍酸丙酯的混合物，其得自Eastman Chemical Products Inc.公司商品名为Tenox<sup>®</sup> PG和TenonS<sup>®</sup>-1的产品；  
25 BHT(丁化羟基甲苯)、BHA(丁化羟基甲苯醚)、倍酸丙酯和柠檬酸的混合物，得自Eastman Chemical Products Inc.公司商品名为Tenox<sup>®</sup>-6的产品；丁化羟基甲苯，得自UOP Process Division公司商品名为Sustane<sup>®</sup> BHT的产品；叔丁基氢醌，Eastman Chemical Products Inc.公司的Tenox<sup>®</sup> TBHQ；天然维生素E，Eastman Chemical  
30 Products Inc.公司的Tenox<sup>®</sup> GT-1/GT-2；和丁化羟基甲苯醚，Eastman Chemical Products Inc.公司的BHA；没食子酸的长链(C<sub>8</sub> - C<sub>22</sub>)酯，例如，没食子酸十二酯；Irganox<sup>®</sup> 1010；Irganox<sup>®</sup> 1035；

Irganox<sup>®</sup>B1171; Irganox<sup>®</sup>1425; Irganox<sup>®</sup>3114; Irganox<sup>®</sup>3125; 及其混合物; 或者Irganox<sup>®</sup>3125, Irganox<sup>®</sup>1425, Irganox<sup>®</sup>3114, 及其混合物; 或者单独的Irganox<sup>®</sup>3125或其与柠檬酸和/或其它螯合剂如柠檬酸异丙基酯的混合物, Dequest<sup>®</sup>2010, 得自Monsanto公司, 化学名称为1-羟亚乙基-1,1-二磷酸(羟乙磷酸), 和Tiron<sup>®</sup>, 得自Kodak公司, 化学名称为4,5-二羟-间苯磺酸/钠盐, 和DTPA<sup>®</sup>, 得自Aldrich公司, 化学名称为二乙三胺五乙酸。

氧化稳定剂也可以在方法的任一点加入。这些保证在长期存放的条件下具有好的气味稳定性。

10

### 着色剂

为了具有视觉吸引力和加强性能, 可以任选将着色剂、染料和上蓝剂加入到涂料组合物中。当使用着色剂时, 它们的使用量非常低以避免硬表面的污染。用于本组合物的可选择的着色剂是高度水溶性的染料, 例如得自Milliken Chemical Co.的Liquitint<sup>®</sup>染料。适合的染料的非限定性例子是, Liquitint Blue HP<sup>®</sup>、Liquitint Blue 65<sup>®</sup>、Liquitint Pat. Blue<sup>®</sup>、Liquitint Royal Blue<sup>®</sup>、Liquitint Experimental Yellow 8949-43<sup>®</sup>、Liquitint Green HMC<sup>®</sup>、Liquitint Yellow II<sup>®</sup>、及其混合物, 或者是Liquitint Blue HP<sup>®</sup>、Liquitint Blue 65<sup>®</sup>、Liquitint Pat. Blue<sup>®</sup>、Liquitint Royal Blue<sup>®</sup>、Liquitint Royal Blue<sup>®</sup>、Liquitint Experimental Yellow 8949-43<sup>®</sup>及其混合物。

### 助洗剂

本发明的涂料组合物可以进一步包含助洗剂或助洗剂体系, 特别是对涂料组合物来说。任何通用的助洗剂体系都适用于本发明, 其包括铝硅酸盐物质, 硅酸盐, 多羧酸盐, 烷基或烯基琥珀酸和脂肪酸, 如乙二胺四乙酸盐、二亚乙基三胺五亚甲基乙酸盐的物质, 金属离子多价螯合剂, 如氨基多磷酸盐, 特别是乙二胺四亚甲基磷酸和二亚乙基三胺五亚甲基磷酸。本发明也可以使用磷酸盐助洗剂。

本发明可以包括适合的助洗剂或洗涤剂盐。根据涂料组合物的最终用途及其希望的外形, 可以在很大程度上改变洗涤剂盐/助洗剂的

量。当存在时，涂料组合物典型地将包括至少约1%的助洗剂，更典型地为约10% - 约80%，甚至更典型地为约15% - 约50wt%的助洗剂。但是，并不意味着不包括更低或更高的用量。

无机或含磷洗涤剂盐包括，但是不局限于，聚磷酸(如三聚磷酸、焦磷酸和玻璃质的聚合偏磷酸)，膦酸，植酸，硅酸，碳酸(包括碳酸氢盐和倍半碳酸)，硫酸和铝硅酸的碱金属、铵和链烷醇铵盐。但是，在某些情况下需要非磷酸盐。重要的量，本发明的涂料组合物甚至在存在所谓的"弱"助洗剂(与磷酸盐相比)如柠檬酸盐的情况下，或在所谓的存在沸石或层状硅酸盐助洗剂时发生的"欠助洗"的情况下也能令人惊讶地很好地发挥作用。

适合于本发明目的的有机洗涤剂助洗剂包括，但是不局限于各式各样的多羧酸盐化合物。这里使用的"多羧酸盐"是指含有许多羧酸基，或者至少3个羧酸基的化合物。多羧酸盐助洗剂通常可以以酸的形式加入到涂料组合物中，但是也可以以中和盐的形式加入。当以盐的形式使用时，可选择碱金属，如钠、钾、和锂或链烷醇铵盐。

适合的硅酸盐助洗剂、碳酸盐、铝硅酸盐助洗剂、多羧酸盐助洗剂、柠檬酸盐助洗剂、3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己烷二羧酸盐助洗剂和相关的化合物的例子公开于Bush的美国专利4,566,984中，琥珀酸助洗剂、亚磷基助洗剂和脂肪酸公开于美国专利5,576,282,5,728,671和5,707,950中。

另外适合的助洗剂可以是无机离子交换物质，通常是无机水合铝硅酸盐物质，更具体地讲是水合合成沸石，如水合沸石A、X、B、HS或MAP。

适合于本发明的包含一个羧基的具体多羧酸盐包括乳酸、乙醇酸和其醚衍生物，如公开于比利时专利831,368,821,369和821,370中。包含两个羧基的多羧酸盐包括琥珀酸、丙二酸、(乙二氧基)乙酰乙酸、马来酸、二羟基乙酸、酒石酸、羟基丙二酸和富马酸的水溶性盐，和在德国专利2,446,686和2,446,687和美国专利3,935,257中描述的醚羧酸盐以及在比利时专利840,623中描述的亚硫酰基羧酸盐。

包含三个羧基的多羧酸盐包括，特别是水溶性的柠檬酸盐、乌头酸盐和柠康酸盐以及琥珀酸盐衍生物，如在英国专利1,379,241中描述的羧甲基氧琥珀酸盐，在荷兰申请7205873中描述的乳酰氧琥珀酸盐，和氧



聚羧酸盐物质，如在英国专利1,387,447中描述的2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐。

包含四个羧基的多羧酸盐包括公开于英国专利1,261,829中的氧联二琥珀酸盐,1,1,2,2-乙烷四羧酸,1,1,3,3-丙烷四羧酸和  
5 1,1,2,3-丙烷四羧酸。包含磺基取代基的多羧酸盐包括公开于英国专利1,398,421和1,398,422以及美国专利3,936,448中的磺基琥珀酸盐衍生物,和在英国专利1,082,179中描述的磺酸化的热解的柠檬酸盐,而包含phosphone取代基的多羧酸盐公开于英国专利1,439,000中。

脂环和杂环多羧酸盐包括环戊烷-cis, cis, cis-四羧酸盐,环  
10 戊二烯五羧酸盐,2,3,4,5-四氢呋喃-cis, cis, cis-四羧酸盐,2,5-四氢呋喃-cis-二羧酸盐,2,2,5,5-四氢呋喃四羧酸盐,1,2,3,4,5,6-己烷-六羧酸盐和多元醇,如山梨糖醇,甘露糖醇以及木糖醇的羧甲基衍生物。芳香族聚羧酸盐包括苯六甲酸、均苯四酸和公开于英国专利1,425,343中的酞酸衍生物。

15 在以上所述中,可选择的多羧酸盐是每分子包含高达三个羧基的羟基羧酸盐,更具体地讲是柠檬酸盐。

用于本组合物的助洗剂体系包括不溶于水的铝硅酸盐助洗剂,如沸石A的混合物,或层状硅酸盐(SKS-6)和水溶性的羧酸盐螯合剂,如柠檬酸的混合物。

20 助洗剂体系包括不溶于水的铝硅酸盐助洗剂如沸石A,和水溶性的羧酸盐螯合剂,如柠檬酸的混合物。用于本发明液体涂料组合物中的助洗剂体系是皂类和多羧酸类。

其它适合的水溶性的有机盐是均聚或共聚酸或其盐,其中多羧酸含有至少两个彼此被不超过两个碳原子分开的羧基。这种类型的聚合物公开于GB-A-1,596,756中。这种盐的例子是分子量为2000-5000的聚丙烯酸盐和其与马来酸酐的共聚物,这种共聚物的分子量为20,000-70,000,特别是约40,000。

助洗剂盐通常的含量是涂料组合物的5%-80wt%,或者为10%-70wt%,最通常为30%-60wt%。

30

### 抑泡剂

另一种任选的成分是抑泡剂,例如硅氧烷和二氧化硅-硅氧烷混

合物。适合的抑泡剂的例子公开于美国专利5,707,950和5,728,671中。这些抑泡剂通常的使用量为涂料组合物的0.001% - 2wt%，或者为0.01% - 1wt%。

## 5 酶

可以将酶包括在涂料组合物中以用于各种各样的目的，包括从表面如盘子上去除蛋白质基，碳水化合物基或三酸甘油酯基污迹。适合的酶包括任何适合来源，如植物，动物，细菌，真菌和酵母来源的蛋白酶，淀粉酶，脂肪酶，纤维素酶，过氧化酶及其混合物。可能的选择受到如pH-活性和/或最佳稳定性、热稳定性，和对于活性洗涤剂、助洗剂等的稳定性之类因素的影响。在这方面，可选择细菌或真菌酶，如细菌淀粉酶和蛋白酶和真菌纤维素酶。

适合的酶的例子包括但是不局限于，半纤维素酶，过氧化酶，蛋白酶，纤维素酶，木聚糖酶，脂肪酶，磷酸脂肪酶，酯酶，cutinases，果胶酶，角蛋白酶，还原酶，氧化酶，酚氧化酶，脂肪氧合酶，木质酶，木链淀粉酶，丹宁酸酶，pentosanases，malanases， $\beta$ 葡聚糖酶，阿拉伯糖苷酶，透明质酸酶，软骨素酶，漆酶，甘露聚糖酶，更优选植物细胞壁降解酶和非细胞壁降解酶(W098/39403A)和，更准确地说，可以包括果胶酶(W098/06808A，JP10088472A，JP10088485A)；果胶溶酶(W098/06805A1)；不含其它果胶酶的果胶溶酶(W09806807A1)；软骨素酶(EP747,469A)；木聚糖酶(EP709,452A，W098/39404A，W098/39402A)，包括来源于*microtetraspora flexuosa*的那些(US5683911)；异肽酶(W098/16604A)；角蛋白酶(EP747,470A，W098/40473A)；脂肪酶(GB2,297,979A；W096/16153A；W096/12004A；EP698,659A；W096/16154A)；纤维素酶或葡聚糖内切酶(GB2,294,269A；W096/27649A；GB2,303,147A；W098/03640A；也参见来源于*chrysosporium lucknowense*菌株VKMP-3500D的中性或碱性纤维素酶，如公开于W09815633A中)；聚半乳糖醛酸酶(W098/06809A)；霉菌葡聚糖酶(W098/13457A)；thermitase(W096/28558A)；胆甾醇酯酶(W09828394A)；或其任何的组合；和已知的淀粉酶；氧化还原酶；氧化酶或包括其的组合体系(DE19523389A1)；突变体铜蓝氧化酶(W09709431A1)，过氧化酶(参见

例如美国 5,605,832, W097/31090A1), 甘露聚糖酶(W09711164, W099/09126, PCT/US00/00839); xyloglucanases(W098/50513, PCT/US/00/00839, W099/02663); 漆酶, 参见 W09838287A1 或 W09838286A1 或例如, 在 myceliophthora 或 seytalidium 漆酶中含有氨基酸变型的漆酶变体, 见述于 W09827197A1 中, 或见述于 DE19612193 A1 中的中间漆酶体系), 或来源于毛墨汁盖伞菌株的那些(参见, 例如 W09810060 A1 或 W09827198 A1, 酚氧化酶或多酚氧化酶(JP10174583 A) 或中间酚氧化酶体系(W09711217 A); 增强的酚氧化酶体系(W09725468A, W09725469A); 稠合到含有纤维素结合区域的氨基酸顺序上的酚类氧化酶(W09740127A1, W09740229A1) 或其它的酚类氧化酶(W09708325A, W09728257A1) 或过氧化物 dismutases。可以使用氧化还原酶和/或其缔合抗体, 例如与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 缔合的抗体, 如 W09807816A 中所教导的。根据组合物的类型, 可以使用其它的氧化还原活性物酶, 甚至例如过氧化氢酶(参见, 例如 JP09316490A)。

15

### 其它物质

任选包括在本组合物中的洗涤剂成分或辅助物质可以包括一种或多种用于帮助或增强处理组合物的性能, 处理要清洁的基材, 或用来提高组合物的美观性。也可以包括在本发明的组合物中的辅助物质, 其用量为本领域中的常用量(通常, 辅助物质占组合物重量的约 30% 至约 99.9%, 或者约 70% - 约 95%), 包括其它活性成分, 如光敏无机金属氧化物, 染料微粒, 防锈剂, 防蚀剂, 碱源, 水溶助长剂, 抗氧化剂, 有机溶剂, 表面活性剂, 聚合物, 助洗剂, 漂白剂, 漂白活化剂, 漂白催化剂, 未活化的酶, 酶稳定系统, 螯合剂, 光学增亮剂, 去垢聚  
20 合物, 润湿剂, 染料传递剂, 分散剂, 抑泡剂, 染料, 香料, 着色剂, 填料盐, 光敏化剂, 荧光增白剂, 调理剂, 可水解的辅助表面活性剂, 防腐剂, 抗收缩剂, 杀菌剂, 杀真菌剂, silvercare, 增溶剂, 载体, 加工助剂, 颜料和 pH 控制剂和其混合物, 如见述于美国专利 5,705,464; 5710115; 5,698,504; 5,695,679; 5,686,014;  
25 30 5,576,282; 和 5,646,101 中。

## II. 使用方法

涂料组合物，其包含含有处于适合的含水载体介质中有效量的非光敏纳米颗粒的纳米颗粒体系，和任选的表面活性剂，一种或多种带电荷的官能化表面分子，有效量的光敏纳米颗粒，和任选的例如辅助成分。涂料组合物可以通过以下步骤使用：(a)将所述纳米颗粒在适合的载体介质中混合以形成所述涂料组合物；(b)任选将分散在适合的载体介质中的所述纳米颗粒与辅助成分混合以形成所述涂料组合物；(c)任选将分散在适合的载体介质中的所述纳米颗粒与表面活性剂混合以形成所述涂料组合物；(d)任选将分散在适合的载体介质中的所述纳米颗粒与辅助成分和表面活性剂混合以形成所述涂料组合物；(e)将所述涂料组合物施用于所述硬表面上；(f)允许所述涂料组合物干燥，或活性干燥所述涂料组合物，或否则将涂料组合物固化；和(g)需要的话，任选重复(a) - (f)的任何步骤。在某些实施方案中，可能希望在进行步骤(f)时，在干燥期间对涂料组合物不进行漂洗或搅拌。

使用方法可以包括任何以下非限定性的方法：形成基本上透明的涂层的方法；提供具有多重效果的硬表面的方法；提供具有快速干燥性质的硬表面的方法；提供具有提高的去污性质的硬表面的方法；提供自清洁表面的方法；提供具有抗污垢沉积性质和/或更清洁的外观的表面的方法；提供具有提高的光泽的表面的方法；提供具有增强颜色的制品的方法；提高表面光滑度的方法；降低制品上的摩擦的方法；修复表面小缺陷的方法；在表面上形成防护涂层的方法；清洗表面的方法；改性硬表面以增加表面对随后的物质施用的接受能力的方法；提供具有多用途性质的表面的方法；和这些及其他方法的结合。

涂料组合物的分配可以通过使用喷雾器，浸泡容器，喷雾软管附件，或涂敷器，如织物或多孔制品，例如海绵，或辊子，垫子等，或者喷雾分配器来实现；包含纳米颗粒体系的本发明的涂料组合物和制品可用于处理所有的硬表面，以提供至少一种下列提高的耐久效果：提高的硬表面润湿和形成薄层、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、提高的光滑度、抗混浊性质、表面摩擦改性、活性物释放、减轻磨损破坏和提高的透明度。

在本发明的一个方面，有效量的本发明液体涂料组合物被选择性地喷到硬表面和/或硬表面制品上，包括但不限于：内玻璃窗和外玻

璃窗，墙和门；交通工具车身外部，包括但不限于汽车车身、卡车，火车，船和飞机；瓷砖，地板和墙；浴室和厨房工作台面；仪器；金属支架，板壁和屋顶；餐具；木制家具，地板和墙处理；石瓦和墙；沥青屋面，板壁和车道；珠宝；房屋外部表面；涂刷和上漆的表面等。

- 5 当涂料组合物被喷到硬表面上时，有效量的纳米颗粒体系应该沉积到硬表面上，硬表面变得潮湿或被涂料组合物完全饱和。硬表面涂料组合物也可以通过辊涂，幕涂，在浸泡容器中浸涂和/或浸渍加工来施用于硬表面。任何施用步骤后均可以继之以干燥或固化步骤。

- 10 在本发明的一个非限定性方面，涂料组合物用来在交通工具，如汽车的表面上施加一个耐久的涂层。除了施用涂料组合物的步骤外，施用涂料组合物的步骤可以包括一个或多个下列步骤：预洗涤步骤；洗涤步骤，如用肥皂和海绵来产生肥皂泡；漂洗步骤；活化漂洗步骤；施用本发明描述的涂料组合物的步骤；和干燥步骤。这些步骤可以由消费者在家里实施，如果他们配有实施上述步骤需要的试剂盒形式的
- 15 组分，如汽车护理试剂盒的话。可以提供说明书。或者，所述步骤可以在工业操作场合进行，如在洗车处，其可以是自动型或"自助"型，其中消费者使用清洗间来将他们的汽车喷雾清洗干净。

- 20 硬表面涂料组合物可以在任何适合的空气温度下被施用于硬表面。现已发现，硬表面涂料组合物可以在任何凝固点以上的温度下施用。例如，涂料组合物可以在低到 $1^{\circ}$ 、 $5^{\circ}$ 、 $10^{\circ}$ 或 $15^{\circ}$ ℃的温度下施用。

- 然后可以将硬表面进行调节以使得所述涂料组合物固化或干燥。干燥步骤可以包括在环境条件下空气干燥。或者，干燥步骤可以包括通过利用任何能加速干燥或固化过程的已知技术进行的活性干燥或固化。这里使用的术语"活性固化"是指用于将固化过程加速到超过只允
- 25 许涂料组合物在环境条件下干燥的任何方法。例如，可以将已知的交联剂引入到组合物中使其固化。尽管可以使用各种固化方法，但优选使用热或热固化或加热干燥。硬表面涂料组合物可以在任何高于环境温度的空气温度下被加热干燥(干燥的空气温度可以，例如大于或等于约 $0^{\circ}$ ℃以上的任意的五度增量)。通常，热固化通过将涂敷的表面暴露
- 30 于高温，如通过放射热源提供的高温而实现。这种方法可以包括移风(或鼓风)干燥，如通过扇，吹风干燥等等，施用热(如通过放射热源，如在烤箱中干燥等等)，或既使用移风或鼓风干燥，又使用热(如热吹

风干燥)。

现已发现，加热干燥硬表面涂料组合物可以大大地增加硬表面涂层的耐久性。事实上，硬表面涂料组合物在耐久性方面增加的量可以相当出人意料的高。

5 例如，在某些实施方案中，现已发现，当硬表面涂料组合物被施用于硬表面上并在环境温度下空气干燥时，在进行一两个在以下试验方法部分所述的机械擦洗方法常规操作/循环之后，硬表面涂层能提供本发明描述的效果(或至少某些这种效果)。这被认为能转化为在外部环境下，约两到四周的表面保护和表面保护改性，包括每周洗涤表面  
10 大约一次。

但是，如果硬表面涂料组合物在环境温度以上热干燥(在适中的室外温度或建筑物内部的空气温度情况下，其可以为约20-22℃)，发现，在表面上形成的硬表面涂层具有增加的耐久性，这使得它能提供更持久的效果。这里使用的术语"持久的"是指经过在试验方法部分描述的  
15 擦洗方法一个周期以上之后能提供至少一些本发明所述效果的涂层。硬表面涂料组合物可以在任何大于或等于约50℃和50℃以上的任意的五度增量(例如，80℃)的空气温度下被加热干燥以提供持久的效果。但是，这可能会受到促进剂，即溶剂和交联剂的影响。硬表面涂料组合物可以在接近于，但是优选不超过将引起待涂敷的硬表面被，如熔  
20 融、弯折等改变的温度下进行。在一个非限定性实施方案中，硬表面涂料组合物可以施用于汽车车身镶板，然后在约145℃ - 约160℃，或其任意的五度增量的空气温度下加热干燥。现已发现，用这种加热干燥方法干燥的涂层可以经受住500个或更多的擦洗试验循环。在另一个非限定性实施方案中，硬表面涂料组合物可以施用于汽车车身镶  
25 板，然后在约135℃的空气温度下加热干燥，现已发现，用这种加热干燥方法干燥的涂层可以经受住50个或更多机械擦洗试验循环。

在另一个非限定性实施方案中，硬表面涂料组合物可以施用于汽车玻璃，然后在约135℃的空气温度下加热干燥，现已发现，用这种加热干燥方法干燥的涂层可以经受住50个或更多机械擦洗试验循环。

30 干燥的硬表面涂层优选是基本上亲水的。在某些实施方案中，干燥的硬表面可以具有如下的与水接触角：小于或等于约60；或者，小于或等于约低于60的任意的五度增量(如小于或等于约50，45，

40, ..., 20, ..., 10等等)。在某些实施方案中,较高的施用或干燥温度会导致较高的初始接触角,较低的施用或干燥温度会导致较低的初始接触角。但是,接触角可能会随着涂层的持续时间而发生变化。在某些实施方案中,干燥的硬表面涂层的外观可以在表面被水化500秒后提高。视觉提高的特征在于表面涂层上具有提高的形成薄层能力或提高的形成水幕的能力。

硬表面涂料组合物的施用可以在硬表面上和/或工业应用中的成品上通过大规模方法进行,或在消费者的家中通过使用制品而进行。

一个方面,本发明的方法可用于汽车制造和/或涂布操作以在汽车外部表面上提供耐久涂层。图4为示出向汽车车身镶板表面涂刷和施用透明涂料产品的步骤的一个非限定性例子流程图。一种透明涂料组合物包含由氨基甲酸酯和蜜胺树脂组合物聚合产生的聚氨酯,如从BASF, Southfield, Michigan, USA以商品名URECLEAR<sup>®</sup>获得的那些。

示于图4的例子中,涂刷汽车车身镶板的第一步是施用两层涂料底漆,在两次涂敷之间没有闪蒸时间(用于有机溶剂蒸发的间隔时间)。之后,闪蒸底漆(首先在较低温度下干燥,分离大量溶剂,然后加热到较高的温度下以固化之;这防止了起泡)10分钟。然后在129℃烘焙镶板30分钟。在这以后,施用两层底涂层(漆)涂料,在涂敷之间有60秒的闪蒸。然后,施用两层透明涂料,在涂敷之间有60秒的闪蒸。然后在82℃下将镶板加热10分钟,加热过程逐渐升高到132℃,在那一温度下保持25分钟。最后的步骤是将镶板置于160℃的烘箱内五分钟。当然,在其它方法中,温度和时间可以以任意适合的方式变化。例如,ACT Laboratories, Inc. (Hillsdale, MI, USA)使用的用于汽车工业以测试汽车车身镶板的方法在试验方法部分中进行了描述。

如图4所示,在向汽车车身镶板施用透明涂料产品的过程中,本发明中描述的硬表面涂料组合物可以在许多不同的步骤中施用。本发明中描述的硬表面涂料组合物可以在所述一种或多种涂料施用于所述汽车车身部分之后施用;在向所述汽车车身部分施用一种或多种透明涂层涂料的步骤期间施用;或在所述一种或多种透明涂层涂料被施用于所述汽车车身部分之后施用。

在其它实施方案中,可能希望使用粉末形式的纳米颗粒。纳米颗粒可以单独使用,或与一些其它的物质结合形成组合物。在这种实施

5 本发明描述的硬表面涂料组合物除了可向汽车车身镶板施用外，也可以将硬表面涂料组合物施用于玻璃，塑料或橡胶。硬表面涂料组合物可以，例如被施用于汽车窗玻璃。硬表面涂料组合物可以在制造窗玻璃的任何阶段，或在制造汽车的任何阶段中被施用于汽车窗玻璃。

在其它的实施方案中，施用本发明描述的硬表面涂料组合物的方法可以用于航空器、小艇、建筑物等的组成部分以提供更耐久的表面涂层。

10 本发明也包括使用浓缩液体或固体涂料组合物的方法，这类组合物被稀释以形成具有可使用浓度（如上文所述）的组合物以便在“使用的条件”下施用。浓缩组合物包括较高量的纳米颗粒浓度，典型地为浓缩涂料组合物重量的约0.1% - 约50%，或者为约0.5% - 约40%，或者为约1% - 约30%。

15 使用浓缩组合物的目的在于提供价格比较低廉产品。浓缩产品或者用1,000份适合的载体介质稀释，或者用100份适合的载体介质稀释，或者用10份适合的载体介质稀释，均以涂料组合物计。

20 在本发明的另一个实施方案中，提供一种使用包括如下成分的液体涂料组合物的方法：(a)有效量的非光敏纳米颗粒；(b)任选的表面活性剂；(c)任选与所述纳米颗粒表面缔合的一定量一种或多种显示出亲水、憎水及其混合性质的官能化表面分子；(d)任选有效量的光敏纳米颗粒；(e)任选一种或多种辅助成分；和(f)适合的载体介质，或者浓缩的液体，以用于在自动洗碟机的漂洗步骤中处理餐具。漂洗水应该典型地包含约0.0005% - 约1%，或者约0.0008% - 约0.1%，或者约0.001% - 约0.02%的纳米颗粒。

25 另一种供选择的方法包括用从喷雾器分配的涂料组合物在干燥周期开始时和/或干燥周期期间处理餐具。优选根据使用说明书进行处理以保证消费者知道可以获得什么样的效果和可以如何最好地获得这些效果。

30 另一种供选择的方法包括根据使用说明书使用机械或化学方法从处理过的硬表面上的透明涂层剥离至少一层纳米颗粒以除去杂质层（即污垢、污斑、残渣、食物等），从而给予希望的效果，其中机械或化学方法不排除表面的风化或任选的表面的正常使用。不受限于理



方案中，透明涂料组合物可以以任何适合的形式提供，包括但不限于液体和粉末。在希望使用含有纳米粘土与粉末透明涂料的粉末状硬表面涂料的实施方案中，可能希望改变施用程序。施用程序可以改变成不同的方式。在任何希望的实施方案中，粉末涂料沉积于其上的表面也可以是带电荷的，以促使纳米颗粒吸引和依附于其上。

例如，可以首先通过静电沉积法或流化床技术或实践中通常使用的其它这类方法施用透明涂料粉末组合物，随后通过静电沉积或流化床或实践中通常使用的其它这类方法施用纳米粘土。然后可以对表面进行加热以提供适当的固化。

在另一个实施方案中，可以首先用含有纳米粘土的粉末硬表面涂料涂敷透明涂料粉末组合物。然后将涂有含纳米粘土的粉末硬表面涂料的透明涂料粉末组合物通过静电沉积方法或流化床技术或实践中通常使用的其它这类方法施用于希望的表面。然后可以对表面进行加热以提供适当的固化。

在另一个实施方案中，透明涂料粉末组合物和含纳米粘土的粉末硬表面涂料可以通过静电沉积方法或流化床技术或实践中通常使用的其它这种方法同时施用于希望的表面，然后可以对表面进行加热以提供适当的固化。

在其它的实施方案中，如在汽车车身修复中，有时候不可能在不损害汽车的其它部件的情况下将车身镶板加热到前段描述的温度，这时硬表面涂料组合物可以在低得多的温度，如60℃以上(热天汽车表面可能达到的温度)时施用。在这种实施方案中，如果希望的话，可以使用促进剂。

在希望使用含有纳米粘土与有机透明涂料的含水硬表面涂料组合物实施方案中，可能希望改变施用程序。例如，可以首先施用透明涂料组合物，然后使用本领域技术人员公知的方法在湿润的透明涂层顶部形成表层物或薄膜(透明涂料组合物通常从其顶部向底部干燥，并且当干燥时变得稍微发粘)。硬表面涂料组合物可以位于表层物的顶部，那么透明涂层与其上的硬表面涂料组合物可以一起加热。

在本说明书描述的任何实施方案中，多层硬表面涂料组合物可以被施用于本发明中描述的任何硬表面上。这些多层硬表面涂料组合物可以全部具有相同的化学成分，或它们也可以具有不同的化学成分。

论，在图1-3中描述了这种可剥离的薄膜机理。

图1-3中，硬表面表示为引用号20。单独的纳米颗粒表示为引用号22，由此形成的层表示为引用号24。在纳米颗粒上沉积的污垢表示为引用号26。在本发明一个实施方案中，如汽车、建筑物外表面或餐具表面施用中，有效的纳米颗粒涂层作为看不见的薄膜沉积，以防止污垢26附着于硬表面20上(图1)。纳米颗粒涂层由能提供所述效果的多层有效的纳米颗粒薄层24组成。在风化、洗涤或剥离热处理过程中，至少除去一个纳米颗粒涂层顶层24，它将污垢26一同带走(图2和3)。

### 10 III. 制品

本发明也涉及一种制品，其在一个包装内包括硬表面涂料组合物，与为获得希望的效果怎样使用涂料组合物来正确处理硬表面有关的说明书，所希望得到的效果为在以下方面有所提高的多用途效果，即提高的硬表面润湿和薄层形成、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污点、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、提高的光滑度、抗混浊性质、表面摩擦改性、活性物释放、减轻磨损破坏和提高的透明度和其混合。一种供选择的制品包括在喷雾分配器中的所述组合物，并带有怎样使用涂料组合物以正确处理硬表面有关的说明书，其包括，例如组合物的喷雾方式和/或量，和施用涂料组合物可选择的方法(本发明将在下文进行更详细的描述)。重要的是说明书尽可能简明，使用图片和/或图符是所希望的。

#### 喷雾分配器

本发明中的制品包括喷雾分配器。涂料组合物被置于喷雾分配器中以被分配到硬表面上。用于产生液滴喷雾的所述喷雾分配器可以是本领域中已知的用于将涂料组合物处理到小硬表面区域和/或少量基材上的任何手动的装置，例如触发型，泵型、非气雾剂自挤压型、和气雾剂型喷雾装置，和用于方便地将涂料组合物处理到大的硬表面区域和/或大量基材上的非手动操作的动力喷雾器。本发明中的喷雾分配器通常不包括将基本上形成澄清的含水涂料组合物的那些。现已发现提供较小的颗粒液滴能增加所述性能。希望的是，Sauter平均粒径为约 $10\mu\text{m}$  - 约 $120\mu\text{m}$ ，或者为约 $20\mu\text{m}$  - 约 $100\mu\text{m}$ 。通过提供小颗粒(液滴)

可，例如提高涂料效果，特别是当存在表面活性剂时。

喷雾分配器可以是气雾剂分配器。所述气雾剂分配器包括可由任何用于制造气雾剂容器的通用材料构成的容器。分配器必须能够经受住约20 - 约110 p. s. i. g.，或者约20 - 约70 p. s. i. g.的内压力。对于分配器的一个重要的要求是它要有阀元件，以允许分配器中容纳的澄清含水涂料组合物以非常细小、或细碎的颗粒或液滴的喷雾形式分配。气雾剂分配器使用加压密封容器，从这一容器中，澄清的含水涂料组合物在压力下通过专门的致动器/阀门装置分配。引入到其中的通常通称推进剂的气态组分为气雾剂分配器加压。可以使用通用的雾化推进剂，例如气态烃类如异丁烷和混合卤代烃。卤代烃推进剂，如氟氯烃，已经有人提出其会产生一些问题，所以不是优选的。当环糊精存在时，不优选烃推进剂，因为它们可能会与环糊精分子形成配合物从而降低非络合的环糊精分子用于吸收气味的有效性。选择性的推进剂是压缩空气、氮气、惰性气体、二氧化碳等等。对于市售的气雾剂喷雾分配器更完整的叙述出现在1969年4月8日授权于Stebbins的美国专利3,436,772和1971年8月17日授权于Kaufman等人的美国专利3,600,325中，这两个参考文献均在此引入作为参考。

可选择的喷雾分配器可以是带有盘旋衬里和弹性衬套的自挤压非气雾剂容器。所述自挤压分配器包括衬里/衬套组件，其包含薄的、柔性的可辐射膨胀的盘旋塑料衬管，厚度为约0.010 - 约0.020英寸，在其内部有一根基本上呈圆柱形的弹性衬套。衬里/套管能够存放相当量的涂料组合物并使得所述组合物被分配。自挤压喷雾分配器的更完整的叙述参见1992年5月12日授权于Winer的美国专利5,111,971和1993年8月3日授权于Winer的美国专利5,232,126，这两个参考文献均在此引入作为参考。另一种气溶胶喷射分配器是其中有一个隔板将涂料组合物与推进剂(选择性地为压缩空气或氮气)分开的分配器，如公开于1981年4月7日授权的美国专利4,260,110中，其在此引入作为参考。这种分配器可得自EP Spray Systems, East Hanover, New Jersey。

或者，喷雾分配器是非气雾剂、手动激活，泵喷雾分配器。所述泵喷雾分配器包括一个容器和一个安全拧在或紧压在容器上的泵装置。容器包括用于容纳要分配的含水涂料组合物的容器。

泵装置包括体积基本上固定的泵室，在其内末端有一个开口。在

泵室内，设置有一个在其末端带有活塞的泵柄，其能在泵室内进行往复运动。泵柄含有一个通道，在通道的外端有一个分配出口，在其在内部中心设置有一个轴入口。

5 容器和泵装置可以由用于制造泵喷雾分配器的任何通用材料构成，包括但不限于：聚乙烯；聚丙烯；聚对苯二甲酸乙二酯；聚乙烯混合物、醋酸乙烯酯和橡胶弹性体。可选择的容器由清澈的，例如聚对苯二甲酸乙二酯组成。其它的物质可以包括不锈钢。对市售分配设备的更完全的公开参见：1990年1月23日授权于Schultz的美国专利4,895,279；1998年4月5日授权于Schultz等人的美国专利10 4,735,347；1981年6月23日授权于Carter的美国专利4,274,560；所有所述参考文献均在此引入作为参考。

或者，喷雾分配器是手动激活的触发式喷雾分配器，所述触发喷雾分配器包括一个容器和一个触发器，两者均可由用于任何制造触发喷雾分配器的通用材料构成，包括但不限于：聚乙烯；聚丙烯；聚缩醛；15 聚碳酸酯；聚对苯二甲酸乙二酯；聚氯乙烯；聚苯乙烯；聚乙烯混合物、醋酸乙烯酯和橡胶弹性体。其它材料可以包括不锈钢和玻璃。选择性的容器由清澈的，例如，聚对苯二甲酸乙二酯组成。触发式喷雾分配器不把气体推进剂引入到气味吸收组合物中，或者它不包括将形成涂料组合物的那些物质。本发明的触发喷雾分配器典型地是作用于个别量的涂料组合物本身作用的分配器，其典型地通过将涂料组合物20 通过喷嘴转移以形成稀液喷雾的活塞或收缩膜盒起作用。所述触发喷雾分配器典型地包括一个带有活塞或者膜盒的泵室，所述活塞或者膜盒可通过对于触发器有限制的冲击反应而运动，以改变所述泵室的体积。该泵室或膜盒室收集和存放用于分配的产品。触发喷雾分配器25 典型地具有一个用于阻遏流体通过喷嘴传递和流动并且对室内部的压力作出反应的出口止回阀。对于活塞式触发喷雾器来说，当压紧触发器时，它作用于室内的流体和弹簧，增加对流体的压力。对于膜盒喷雾分配器来说，当压紧膜盒时，流体上的压力增加。任何一种触发喷雾分配器中的流体压力增加均作用于开口顶部的出口止回阀。顶阀允30 许产品被强迫通过涡流室并从喷嘴喷出以形成排放样品。可调喷嘴盖可用于改变分配的流体的式样。

对于活塞喷雾分配器来说，当释放触发器时，弹簧作用于活塞以

使其回复到原始位置。对于膜盒喷雾分配器来说，膜盒起到弹簧的作用以回到其原始的位置上。这种作用导致室内形成真空。有反应的流体作用为封闭出口阀，与此同时开启进气阀并将产品从储器吸入室内。

5 对于市售分配设备更完全的公开参见1978年4月4日授权于Nozawa的美国专利4,082,223；1985年7月17日授权于McKinney的4,161,288；1984年3月6日授权于Saito等人的4,434,917；和1989年4月11日授权于Tasaki的4,819,835；以及1994年4月19日授权于Peterson的5,303,867；所有所述参考文献均在此引入作为参考。

10 触发喷雾器或指压泵送喷雾器的更宽范围的组合适合于与本发明的涂料组合物一起使用。这些可很容易地得自供应商，如Calmar, Inc., City of Industry, California；CSI(Continental Sprayers, Inc.), St. Peters, Missouri；Berry Plastics Corp., Evansville, Indiana, Guala<sup>®</sup>喷雾器的分销商；或Seaquest  
15 Dispensing, Cary, Illinois.

触发喷雾器的非限定性例子是得自Berry Plastics Corp.的蓝色插入的Guala<sup>®</sup>喷雾器，或得自Calmar Inc.的Calmar TS 800-1A<sup>®</sup>, TS1300<sup>®</sup>和Tu<sup>®</sup>-800-2，因为其具有细小均匀的喷雾性能、喷雾体积和式样尺寸。可选择的方案包括具有预压缩特征和细小喷雾性能以及分布平均的喷雾器，如来自于日本的Yoshino喷雾器。任何适合的瓶或容器可以与触发喷雾器一起使用，可选择的瓶子是形状类似于Cinch瓶的具有优良工效学性能的17fl-oz.瓶(约500ml)。它可以由任何物质组成，如高密度聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、玻璃或任何其它形成瓶子的物质。优选，它由高密度聚乙烯或清晰的聚对苯二甲酸乙二醇酯组成。  
20

对于较小的流体盎司大小(如1-8盎司)，指压泵可以与罐头盒或圆柱形瓶子一起使用。用于这种场合的选择性的泵是来自于Seaquest Dispensing的圆柱形Euromist II<sup>®</sup>。

本发明的制品也可以包括非手动操作的喷雾分配器。"非手动操作"  
30 "意思是喷雾分配器可以手动激活，但是分配涂料组合物需要的动力由另一个非手动装置提供。非手动喷雾器包括但是不局限于，动力喷雾器、空气吸气喷雾器、液体吸气喷雾器、静电喷雾器和雾化喷雾器。

涂料组合物被置入喷雾分配器中以被分配到硬表面上。

动力喷雾器包括能为含水涂料组合物加压和将其压过喷嘴分配以产生液滴喷雾的自备动力泵。通过使用管线/管将动力喷雾器直接或远程连接到储器(如瓶子),后者盛有含水涂料组合物。动力喷雾器可以  
5 包括,但是不局限于离心的或容积式设计。优选通过来自于一次性电池(如市售的碱性电池)或者可充电电池单元(如市售的镍镉电池单元)的便携式直流电流对动力喷雾器供以动力。动力喷雾器也可以通过大部分建筑物中可利用的标准交流电源供以动力。可以改变排放喷嘴设计以形成特定的喷雾性能(如喷雾直径和颗粒大小)。它也可以具有多  
10 个用于不同喷雾性能的喷雾喷嘴。喷嘴可以包含或不包含用于改变喷雾性能的可调喷嘴罩。

市售动力喷雾器的非限定性例子公开于1989年9月12日授权于Luvisotto的美国专利4,865,255中,其在此引入作为参考。可选择  
15 的动力喷雾器可很容易得自供应商,如Solo, Newport News, Virginia (例如, Solo Spraystar™可充电喷雾器,以手动部件号列出: US460395)和Multi-sprayer Systems, Minneapolis, Minnesota (例如, 型号: Spray1)。

空气吸气喷雾器包括一般通称"气刷"的类型。加压空气流抽上含水涂料组合物并使其通过喷嘴分配以形成液体喷雾。涂料组合物可以  
20 通过独立的管线/管供应或更通常被装在吸气喷雾器连接到其上的广口瓶中。

市售空气吸气喷雾器的非限定性例子出现在1924年4月22日授权于Murray的美国专利1,536,352和1980年9月9日授权于Yoshikawa的4,221,339中,所有所述参考文献均在此引入作为参考。空气吸气喷雾  
25 器很容易得自供应商,如The Badger Air-Brush Co., Franklin Park, Illinois (例如, 型号: 155)和Wilton Air Brush Equipment, Woodridge, Illinois (例如, 货号#: 415-4000, 415-4001, 415-4100)。

液体吸气喷雾器是广泛应用于喷雾花园化学品的典型式样。通过  
30 文丘里效应产生的吸力,含水涂料组合物被吸入到液流中。为了提供均匀混合物/浓度,强紊流用来混合含水涂料组合物与液流(典型地为水)。可以用这种递送方法分配本发明的含水浓缩涂料组合物,然后用

递送物流将其稀释到选择的浓度。

液体吸气喷雾器很容易地得自供应商，如Chapin Manufacturing Works, Batavia, NewYork(例如，型号#: 6006)。

静电喷涂机通过高电位给予含水涂料组合物一定的能量。这种能量用来粉碎含水涂料组合物和使其带电荷，产生细小的带电粒子喷雾。当带电粒子被从喷雾器带走时，它们的相同电荷使其彼此排斥。在喷雾达到目标物之前，它具有两种作用。首先，它膨胀总的水雾合剂(spray mist)，当喷雾到相当远处大面积上时，这是特别重要的。第二种作用是维持原始颗粒尺寸。因为颗粒彼此排斥，所以会阻止它们聚集在一起形成大的、更重的颗粒，如不带电粒子所发生的情形。这减小了引力的影响并且增加了达到目标物的带电粒子。当大团的带负电颗粒接近目标物时，它们将目标物内部的电子推向中心，使目标物的全部暴露表面保持暂时的正电荷。颗粒和目标物之间所形成的吸引超越了引力和惯性的影响。当各颗粒沉积在目标物上时，目标物上的该位置即被中和并不再有吸引力。因此，下一个自由粒子就被吸引到紧邻的位置上，继续以上程序直到覆盖目标物的整个表面。由此，带电粒子得以提高分配并且减少滴落。

市售的静电喷涂机的非限定性例子出现在1993年6月29日授权于Noakes的美国专利5,222,664；1990年10月16日授权于Coffee的4,962,885；1954年11月授权于Miller的2,695,002；1995年4月11日授权于Greene的5,405,090；1988年6月21日授权于Kuhn的4,752,034；1961年6月授权于Badger的2,989,241中，所有的所述专利均在此引入作为参考。静电喷涂机很容易地得自供应商，如Tae In Tech Co, South Korea and Spectrum, Houston, Texas。

雾化喷雾器通过经由换能器供给的超声波能量而给予含水涂料组合物一定的能量。这种能量能导致含水涂料组合物被粉碎。各种型式的雾化器包括不局限于，加热、超声波、气体、文氏管和可再装的雾化器。

市售雾化喷雾器的非限定性例子出现在1975年8月26日授权于Mitsui的美国专利3,901,443；1958年8月授权于Schmitt的2,847,248；1996年4月30日授权于Greenspan的5,511,726中，所有的所述专利均在此引入作为参考。雾化喷雾器很容易地得自供应商，如

A&D Engineering, Inc., Milpitas, California(例如型号A&D Un-231, 超声波便携雾化器)和Amici, Inc.、Spring City, Pennsylvania(型号: 涡流雾化器)。

5 本发明可供选择的制品包括一个装有含水涂料组合物的非手动喷雾器, 如电池供电的喷雾器。或者制品包括非手动喷雾器和独立含水涂料组合物容器的结合, 后者用于在使用前加到喷雾器上和/或分离下来以便装料/再装料。独立容器可以装有使用的组合物, 或如本发明以上描述的, 要在使用之前稀释和/或与稀释喷雾器一起使用, 如与液体吸气喷雾器一起使用的浓缩组合物。

10 同样, 如上文所述, 独立容器应该具有与喷雾器其余部件相配的结构, 以确保安装结实, 不渗漏, 甚至在移动、冲击等之后和被无经验的消费者操作时也不渗漏。也可能希望喷雾器具有安全和或者用来使液体容器被另一个装料了的容器替代的固定装置。例如, 装料了的容器可以代替流体储器。如果在喷雾器和容器上均存在适当的垫和密封装置的话, 这可以将与装料有关的问题减到最少, 包括将渗漏减到最少。希望, 喷雾器可以包含一个罩, 确保完全对准和/或允许在替换容器上使用更薄的壁。这可最大程度地降低再循环和/或丢弃的材料量。包装密封或垫子体系可以是能替代现有填充和螺纹线容器上的塞子的螺纹线塞子(喷雾器)。希望加入垫圈以提供额外的密封安全性和将渗漏减到最少。所述垫圈可被喷雾器塞的作用破坏。这种螺纹线密封系统可以基于行业标准。但是, 非常希望使用具有非标尺寸的螺纹线密封系统以保证总能将喷雾器/瓶子正确组合。这有助于防止误用有毒的流体, 这种流体在喷雾器用于其预定的目的时才被分配。

25 可供选择的密封系统可以基于一种或多种联锁接线片和通道。这种体系通常称为"销钉连接"体系。这种体系可以制造成各种各样的构造, 这样能更好地保证正确替换流体。为了方便起见, 加锁系统也可以是能够在再装料的瓶子上提供"儿童弄不开"盖子的系统。这样, 这种"锁-和-钥匙"型体系能提供非常希望的安全性能。有各种各样的方式来设计这种锁和钥匙密封系统。

30 但是必须小心操作, 以防止体系的装料和密封操作太难。如果希望的话, 锁和钥匙可以与密封机构形成一体。但是, 为了保证使用正确的再装卸或再装料, 联锁块可以与密封系统分离开来。例如, 罩和



容器可以设计成具有配合性。这样，仅仅容器的独特设计就可以提供使用固有的再装卸/再装料所必需的保证。

5 螺纹线塞子和销钉连接体系的例子可以参见1988年11月1日授权的美国专利4,781,311(Angular Positioned Trigger Sprayer with Selective Snap-Screw Container Connection, Clorox), 1996年10月1日授权的专利5,560,505(Container and Stopper Assembly Locked Together by Relative Rotation and Use Thereof, Cebal SA), 和1998年3月10日的美国专利5,725,132(Dispenser with Snap-Fit Container Connection, Centico International)。所有  
10 的所述专利均在此引入作为参考。

本发明也涉及含有用于喷雾和/或雾化整个硬表面或制品的制品，喷雾和/或雾化方式使得可防止过量的涂料组合物释放到露天环境中，与这种制品一起提供的还有使用说明书，以保证消费者施用至少有效量的纳米颗粒体系和/或涂料组合物，以提供希望的硬表面多用途  
15 效果。

在自动餐具洗涤方法的不同步骤，例如预洗涤、洗涤周期、漂清周期和干燥周期中用于处理硬表面，如餐具的本发明的其它涂料组合物可以与为获得希望的硬表面涂敷效果怎样使用涂料组合物来正确处理餐具的有关说明书包装在一起，所希望得到的效果为提高的多用途  
20 硬表面润湿和薄层形成效果、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污点、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、提高的光滑度、抗混浊性质、表面摩擦改性、活性物释放、减轻磨损破坏和提高的透明度。

### 25 带有使用说明书的产品

本发明也包括，包含使用本发明涂料组合物的说明书与装有本发明涂料组合物的包装或与其它与出售或使用涂料组合物有关的广告形式包在一起。说明书可以以任何消费品制造或供应公司使用的典型方式包括在内。其例子包括在附着于存放涂料组合物的容器标签上提供  
30 说明书；在附着于容器上或者在购买时一起附加的纸张上提供说明书；或可以与涂料组合物购买或使用相联系的广告、证明、和/或其它书面或口头说明中提供说明书。

具体地，说明书将包括对于涂料组合物使用的描述，例如，为了涂敷硬表面或制品而使用的推荐量的组合物；如果喷雾、浸渍或研磨是合适的话，施用于硬表面的推荐量的组合物。说明书可以提供用户在不漂洗或搅拌涂料组合物的情况下允许涂料组合物干燥的说明。

5 本发明的涂料组合物选择性地包括在一个产品中。产品选择性地包括本发明的硬表面涂料组合物，和进一步包括使用所述产品洗涤硬表面的说明书，这是通过用有效量的涂料组合物接触需要处理的硬表面以便涂料组合物能给予一种或多种希望的有利于硬表面的涂层而实现的。

10 下列实施例说明本发明，但是不意味着对其范围进行限制或另外定义。本发明中使用的所有的份、百分比和比例均用重量百分数来表示，除非另作说明。

本发明的组合物和方法可以用于硬表面家用改性，或用于硬表面的工业改性，如在汽车和建筑物组件制造中的改性。

15

### 实施例

下面提供本发明的几个非限制性的实施例。

#### 实施例1-14

本发明的液体涂料组合物为如下所示，其中平衡物是水：

20

表1

实施例 #	纳米颗粒 (Wt%)	表面活性剂 (Wt%)
1	纳米粘土 (0.1)	Neodol 91-6 (0.075)
2	纳米粘土 (0.05)	Neodol 91-6 (0.075)
3	纳米粘土 (0.05)	Silwet L-77 (0.025)
4	纳米粘土 (0.1)	Q2-5211 (0.025)
5	纳米粘土 (0.05)	Q2-5211 (0.025)
6	纳米粘土 (0.03)	Q2-5211 (0.1)
7	纳米粘土 (0.1)	Tergitol 15-S-9 (0.1)
8	纳米粘土 (0.1)	Tergitol NP-9 (0.1)
9	纳米粘土 (0.1)	Neodol 91-8 (0.075)
10	纳米粘土 (0.1)	Component A (0.2)
11	纳米粘土 (0.2)	Component A (0.2)
12	纳米粘土 (0.1)	Component B(0.2)
13	纳米粘土 (0.1) <sup>2</sup>	Neodol 91-6 (0.075)
14	Disperal P2™ (0.1) <sup>3</sup>	Neodol 91-6 (0.075)

1. 纳米粘土可以是任何可利用的合成锂皂石粘土，如得自Southern Clay Products Inc.的Laponite™，一种优选等级的Laponite™是Laponite B™，氟硅酸锂镁钠
2. 用于这一实施例的一个优选等级的Laponite™是Laponite RD™。
3. Disperal P2™是得自Condea, Inc的勃姆石氧化铝。

### 实施例15-18

- 10 在下面的实施例中，用纳米粘土和表面活性剂配成分散剂以便可使用自来水制备硬表面涂料组合物：

表 2

实施例 #	纳米颗粒 (Wt%)	表面活性剂 (Wt%)	分散剂 (Wt%)
15	纳米粘土 (0.1)	Neodol 91-6 (0.075)	聚丙烯酸酯 4500 MW (0.02)
16	纳米粘土 (0.1)	Neodol 91-6 (0.075)	聚(丙烯酸/马来酸) <sup>2</sup> (0.02)
17	纳米粘土 (0.1)	Neodol 91-6 (0.075)	聚丙烯酸酯 2000 MW (0.02)
18	纳米粘土 (0.1)	Neodol 91-6 (0.075)	STPP (0.02)

1. 纳米粘土可以是任何可利用的合成锂皂石粘土，如得自Southern Clay Products, Inc的Laponite B™。

2. MA: AA=4: 6, MW=11000。

### 5 实施例19-26

如下是本发明的液体涂料组合物，其中平衡物是水，其中所述涂料组合物可以施用于表面，或任选其中涂料组合物可以用水稀释以获得纳米颗粒浓度为0.1%的涂料组合物：

表 3

实施例 #	纳米颗粒 (Wt%)	表面活性剂 (Wt%)	分散剂 (Wt%)
19	纳米粘土 (1.6)	Q2-5211 (0.8)	无
20	纳米粘土 (0.8)	Q2-5211 (0.4)	无
21	纳米粘土 (0.8)	Neodol 91-6 (0.6)	无
22	Disperal P2™ (10)	Neodol 91-6 (7.5)	无
23	纳米粘土 (5.0)	Neodol 91-6 (3.75)	聚丙烯酸酯 4500 MW (1.0)
24	纳米粘土 (5.0)	Neodol 91-6 (3.75)	聚(丙烯酸/马来酸) <sup>3</sup> (1.0)
25	纳米粘土 (1.0)	Neodol 91-6 (0.75)	聚丙烯酸酯 4500 MW (0.2)
26	纳米粘土 (1.0)	Neodol 91-6 (0.75)	聚丙烯酸酯 4500 MW (0.1)

10

1. 纳米粘土可以是任何可利用的合成锂皂石粘土，如得自Southern Clay Products, Inc的Laponite™。

2. Disperal P2™是得自Condea, Inc的勃姆石氧化铝。

3. MA: AA=4: 6, MW=11000。

15 下面的实施例27和28是可以被活性固化以增加硬表面涂层耐久性的组合物。(当然，也可以在本发明提供的其它实施例中活性固化组合物)。

### 实施例27

20 将包括68克得自Southfield, Michigan, USA的BASF Corporation

的 URECLEAR<sup>®</sup> 透明涂料的组合物与 0.1 - 25 克纳米粘土，如 Laponite<sup>™</sup>，一种得自 Gonzales, TX, USA 的 Southern Clay Products, Inc. 的合成锂皂石粘土相结合。这两种组分在搅动下混合，加入 15 克甲基异戊基酮甲基 - 2-己酮。

- 5 透明涂料组合物被湿压湿喷雾到已电涂敷到涂底漆的汽车车身镶板上的高固含量底涂层上。在环境温度下对镶板闪蒸 10 分钟，然后在 270°F (132.2°C) 下固化 20 分钟。

### 实施例 28

- 10 用 0.1% 纳米粘土 / 0.075% neodol 91-6 表面活性剂，使用 Solo 喷雾器处理汽车车身镶板，并悬挂风干。使用几个镶板并且在不同温度下固化。在具有表 1 详列的温度的烘箱中加热镶板 25 分钟，然后使其冷却。评价后热性能，擦洗镶板 (Sheen Wet Abrasion Scrub Tester, 总重 500 克的充满着稀释 DAWN 餐具洗涤溶液的海绵)，然后再评价其性能。在加热之前，加热之后和擦洗后进行接触角测定。加热后，带有 C/2° 发光体的 Miniscan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, Virginia, USA) 用于测定镶板颜色 (CIEL\*a\*b\* 色标)。用硫酸阳离子染料 (500 ppm) 处理某些镶板以视觉评价涂料组合物的寿命。

### 结果

20 表 4. 热分布性能和可移动性<sup>a</sup>

	温度 (°C)	加热后的性能 (25分钟)	形成薄层/水幕持续: (0, 10, 50, 100, 500次熔洗)
22	室温	形成薄层	<10次熔洗
60	用于售后涂层场合的烘焙温度	形成薄层	<10次熔洗
80-110	原始设备生产商 (OEM) 使用的低端烘焙温度	形成水幕	<50次熔洗
135		形成水幕	500次熔洗
148		形成水幕	500次熔洗
160	OEM 使用的高端烘焙温度	形成水幕	

黑色镶板，固化 3 天

实施例29-31

以下是本发明的颗粒状硬表面涂料组合物，其可以置于洗碗机的漂洗助剂杯中并在整个漂清周期内进行分配以提高在餐具表面上的污点成膜效果：

5

组分	重量百分数		
	29	30	31
1. Plurafac RA30	35	---	---
2. 柠檬酸	3	---	---
3. Acusol 480	8	---	---
4. Naxonate 45SC	9	---	---
5. DTPMP	0.05	---	---
6. 纳米粘土	0.005-2	0.005-2	0.005-2
7. 醚封端的 聚(烷氧基化的)醇	---	---	0.01-1
8. 乙醇	7	---	---
9. 香料	0.1	---	---
10. 染料	0.3	---	---
11. 水	平衡量	平衡量	平衡量

1. PlurafacRA是一种得自BASF的表面活性剂。
2. 柠檬酸用于控制pH。
3. Acusol480<sup>TM</sup>是一种Rhom and Haas的聚合物。
- 10 4. Naxonate 45SC<sup>TM</sup>是一种用于获得更好可配性的水溶助长剂。
5. DTPMP是一种多价螯合剂。
6. 纳米粘土可以是得自Southern Clay Products的Laponite RD<sup>TM</sup>或B<sup>TM</sup>。
7. 醚封端的聚(烷氧基化的)醇用作非离子湿润剂。
- 15 8. 乙醇用于粘度控制。
9. 香料和染料是任选的。

实施例32和33

- 20 以下是本发明的液体硬表面涂料组合物，其可以置于喷药瓶中并作为用于提高在硬表面上去除强韧食物污垢的效果的喷涂配方：

表 5

组分	重量百分数	
	32	33
1. 纳米粘土	0.005-2	0.005-2
2. 醚封端的聚(烷氧基化的)醇	---	0.01-1
3. 水	平衡量	平衡量

1. 纳米粘土可以是任何可利用的合成锂皂石粘土，如得自 Southern Clay Products, Inc 的 Laponite RD™ 或 B™。

5 2. 聚(烷氧基化的)醇封端的醚用作非离子湿润剂。

3. 水用于平衡。

当施用于硬表面上时，以上涂料组合物对硬表面进行了改性，与没有用所述硬表面涂料组合物处理的表面相比，显示出至少一种以下所述提高的硬表面多用途效果：提高的硬表面润湿和形成薄层、快速干燥、均匀干燥、去污、自清洁、抗污、抗污垢沉积、更清洁的外观、增加的光泽、增加的颜色、修复表面小缺陷、提高的光滑度、抗混浊性质、表面摩擦改性、活性物释放、减轻磨损破坏和提高的透明度。

在某些方面，根据透射比测验测定，硬表面涂层具有的光透射比大于或等于约75%。也就是说，在这一方面，至少75%的入射光透过硬表面涂层，而25%的入射光不会透过硬表面涂层。另一方面，硬表面涂层的透明度使得涂有该硬表面涂层的表面在人的眼睛看起来与没有涂该硬表面涂层的表面相比基本上没有发生改变。

本发明中描述的涂层可以潜在地提供其它的效果也是可能的。我们认为，经过证实，本发明中描述涂层可以潜在地用于降低移动制品，如滑雪板，和移动交通工具如汽车、飞机、船舶等的阻力，并防止物质在硬表面上的积聚，如防止冰在飞机机翼上聚集和防止沉积物，如积垢在管线中积聚以促进流体的输送。涂层的防护性目的的一个非限定性的实施例是在排水沟清洁器中使用涂料组合物。这种组合物可以倒入排水管中以防止沉积物在管线中积聚或进一步积聚。

25 在这种详细说明中描述的任何实施方案的情况下，除非另外说明，涂层可以被用于硬表面，其中可以有或者没有活性固化步骤。不用说，活性固化步骤是有用的，因为它被认为能提供具有额外耐久性

的涂层。本发明中描述的涂层可以在硬表面工作期限中的任何适合的时间施用，包括在制造硬表面期间或之后，如果硬表面是已制成的一种硬表面就是后一种情况。涂层也可以在硬表面工作期限期间为保护目的、预防性的目的或任何其它目的而施用。

5

### 试验方法

除非另有说明，所有的测试均在标准实验室条件下进行(50%湿度，73°F(23°C))。

用于测定涂层耐久性的程序

10 程序：

1. 清洁表面：4"x12"汽车镶板用于接受所施用的希望的涂料。如果进行X射线荧光(XRF)分析，就将镶板切成1"x1.5"(2.5x3.8cm)的长方形，通过用乙醇漂洗对其进行清洗，随后用DAWN<sup>®</sup>(得自Cincinnati, OH, USA的The Procter & Gamble Company的餐具洗涤剂)洗涤，在  
15 用于擦洗测试前用去离子水漂洗。
2. 用手动泵喷雾器施用产品直到汽车镶板完全被润湿，使其风干(最少2小时)。
3. 在烘箱中加热25分钟(在要求的温度下，如表4所列的一个温度)，以使其冷却到室温。
- 20 4. 测定接触角。
5. 评价视觉性能。
6. 进行擦洗测试。
7. 评价视觉性能。
8. 测定已干燥镶板的接触角。
- 25 9. 进行染料或XRF分析。

汽车镶板规格：测试镶板，底漆和底涂层组合物得自ACT Laboratories, Inc. (Hillsdale, MI, USA)。它们的制备方法如下：底漆喷涂成两层涂层，在两次涂敷之间没有闪蒸时间。然后，将底漆  
30 闪蒸10分钟，于265°F(129°C)下，在烘箱中将基材烘焙30分钟(这一温度是基材或镶板的温度)。薄膜厚度(build)=0.9-1.1mils(22.9-27.9μm)。一旦底漆冷却，分两次涂敷施用底涂层(在涂敷之间有60



秒的闪蒸)，形成0.6-0.8mils(15.2-20.3 $\mu$ m)的薄膜。将底涂层闪蒸2分钟，然后分两次涂敷施用URECLEAR透明涂料(涂敷之间有60秒的闪蒸)，以形成1.9-2.1mils(48.3-53.3 $\mu$ m)的薄膜。硬表面涂料可以在图4.所示方法的任何阶段施用于镶板，然后将镶板闪蒸20分钟，  
5 最后再烘箱烘焙(在180°F(82°C)下10分钟)。然后逐渐将温度升高到270°F(132°C)并保持25分钟(基材的温度)。

### 视觉性能评价

用水漂洗基材，与此同时将镶板保持在与水平线呈90度的方向，  
10 并判断镶板以确定其是否显示出形成薄层、水幕或形成小珠。“形成薄层”是均匀的水膜覆盖基材并且慢慢干燥时薄膜也不会产生断裂。“水幕”是水慢慢落到基材的中间并且排出。被判断具有“形成小珠”的性能是指水对表面没有显示出亲合性，并且快速地从基材落下。

### 15 用于测定耐久性的擦洗方法

Sheen Wet Abrasion Scrub Tester(型号 903PG, Sheen Instruments Ltd., Kingston, England)装有4块3.25" x 1.5" x 1.75" (8.25cm x 3.8cm x 4.4cm)的海绵，其中充满着30mL 0.2% DAWN<sup>®</sup>餐具洗涤剂在去离子水中形成的溶液，使加入的硬度为10格令/加仑  
20 (Ca<sup>2+</sup>: Mg<sup>2+</sup>摩尔比为3:1)。该仪器设置在每分30个周期，在每一300克载体臂上有200克重量，总共500克每一载体臂。擦洗量：0, 10, 50, 100, 500次擦洗。

### 接触角

25 将去离子水(25 $\mu$ L)移液到涂敷的基材上，使用测角器(NRLC.A.型号: 100-00115, 来自Reme-Hart公司, Mountain Lakes, New Jersey, USA, 带有Olympus TGHM光源, 日本的Olympus Optical Co., Ltd.公司生产)。对每一样品测试三次，取平均值。

30 用本发明描述的方法和组合物处理的表面，与没有用本发明所述处理的相同表面相比，可以具有较低的与水的接触角。

### 染色分析

只有白色表面可以用于这个分析。用硫酸阳离子染料溶液(500ppm的去离子水)充分漂洗表面,随后用水漂洗以除去过量的染料。相同类型的未经处理的表面用作对照。通过视觉评价或通过Hunter Miniscan XE测定可以定性评价人造锂蒙脱石涂层的表面覆盖度。

5

#### X射线荧光分析

X射线荧光(XRF)是一种评价样品中或样品表面上元素浓度的非破坏性的和非侵害的方法。使用Phillips Analytical, 12 Michigan Dr. Natick, MA 01760, USA PW2404序列"4000W"X射线分光仪体系, 系列号DY735进行分析。用于XRF分析的仪器设定和规格示于下表6。

10

测定程序:

- 1) 对于分析物浓度的相关仪器响应校正曲线可以通过将已知浓度的标准物滴在希望的基材上而形成。在进行测定之前使标准物慢慢干燥。
- 2) 通过将样品面向下置入样品杯中,将样品杯装载到分光计中,开始数据采集程序来测定标准物或样品。在人造锂蒙脱石涂层的情况下,测定对于Mg和Si的元素线,而对于氧化铝涂层来说,则测定对于Al的元素线。
- 3) 从标准物标定曲线确定样品的浓度。

15

表6. 在汽车表面上使用的一般条件

样品室环境	真空
光阑罩尺寸	16mm
光阑尺寸	700 μm
电压	32kV
电流	125mA
取样旋转器	开
检测器类型	Goniometer
分析时间	30秒
测定的元素线	对应于希望元素的Ka1
电子管类型	铊

20 用于确定干燥时间的重量分析试验

可以通过简单的重量分析法,测定用和没用本发明公开的组合物处理的已经湿润的表面干燥的相对速度。称重用于形成表面的物质的

样品。然后用水湿润样品并且允许其干燥。在整个干燥过程的各个时间称重带有任意水残留在其上的样品，并以图的形式表示出来。当比较本发明的干燥时间时，比较它们在给定时间后样品上残留的水的重量，本发明所用的时间是十分钟。

5

#### 对比表面上残渣形成情况的方法

进行此方法的表面适合包括但是不局限于，上漆的汽车镶板、瓷砖和玻璃。试验的残渣溶液包括Morton Safe-T-Salt Roc Salt、通称HSW污垢的产品形式的Artificial Street Dirt，得自CHEM-PACK, Cincinnati, OH 45214, 和自来水。

10

#### 方法：

1. 清洁表面：1个1/2"x2/2"上漆的汽车镶板用作接受体。在用于残渣试验之前，用表面活性剂溶液洗涤镶板，用去离子水漂洗。通过用异丙醇重复擦抹清洗浴室瓷砖，用蒸馏水漂洗直到漂洗水形成水珠或在低于5秒内从瓷砖落下。

15

2. 如果进行残渣的重量分析比较，在施用残渣溶液之前对每一表面（例如每一汽车镶板）称重（初重）。

3. 用手动泵喷雾器施用纳米颗粒硬表面涂料产品直到表面完全被润湿，使其风干（最少4小时）。

20 4. 用手动泵喷雾器施用在干燥时将产生残渣的残渣溶液直到表面完全湿润。允许表面风干（最少6小时）。

#### 分析：

1. 对表面上形成的残渣进行视觉评价，例如通过计数残渣污点的数目、分级划线的量和测定光泽/混浊度。

25 2. 可能的话，进行残渣的重量分析比较。一旦残渣完全干燥，称重每一表面（最后重量）通过从最后重量中减去表面初重确定表面上残渣的重量。

#### 结果：

对于每一处理测定五个汽车镶板上的残渣，相对标准偏差<1.1。

汽车镶板上的残渣	未处理的镶板	处理后的镶板
盐 <sup>1</sup> (mg)	23.7	3.4
街尘 <sup>2</sup> (mg)	1.64	0.46

盐污点数	141	24
人造街尘污点数	90	3

1. Morton Safe-T-Salt Rock

2. 人造街尘由得自CHEM-PACK, Cincinnati, OH 45214的HSW污垢表示。

## 5 光泽测定

可以使用光泽计和标准光学表面光度计方法测定表面的光泽。

## 透明度试验

10 使用ASTM方法D1003-00测定透明度。透明度可以表示为穿过试验制品的入射光量的百分数。

## 粘度试验

15 用得自Brookfield Engineering Labs, Inc., Stoughton, Massachusetts, USA的Brookfield RVDV II+旋转粘度计进行所有的测定。按照推荐的方法进行测定, 以下所述例外。通过使用较小的容器并去掉防护装置腿(guard leg)而对推荐的方法进行改变, 使用含有甘油(1400cp)和橄榄油(80cp)的600ml低form griffin型烧杯在100RPM下进行校准。随后所有的测定均在100RPM下, 在带有适当spindle的50毫升烧杯中进行。

20 虽然已经描述了本发明的特定的实施方案, 但在不背离本发明的精神和范围的情况下, 可以对本发明进行各种变化和改变, 这对于本领域技术人员来说是显而易见的。所附的权利要求想用来覆盖在本发明范围内的所有的这种改变。

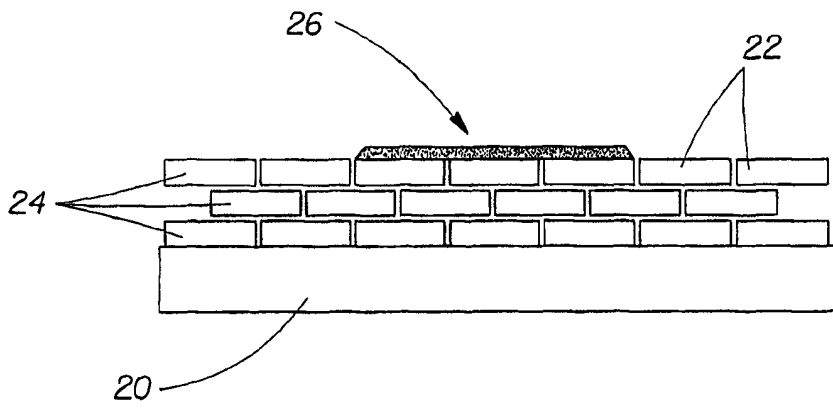


图 1

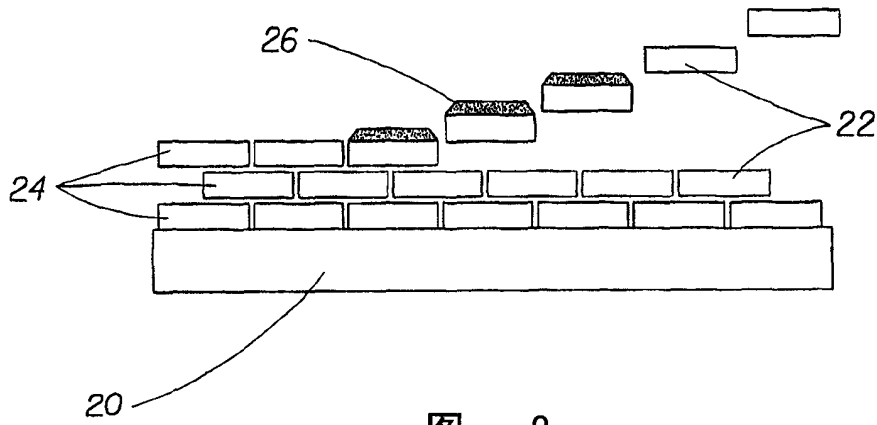


图 2

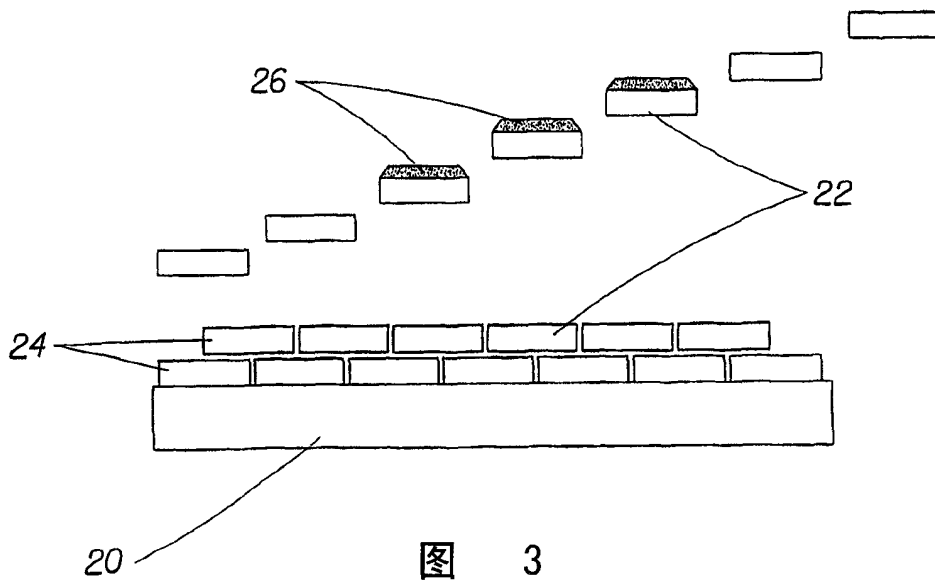


图 3

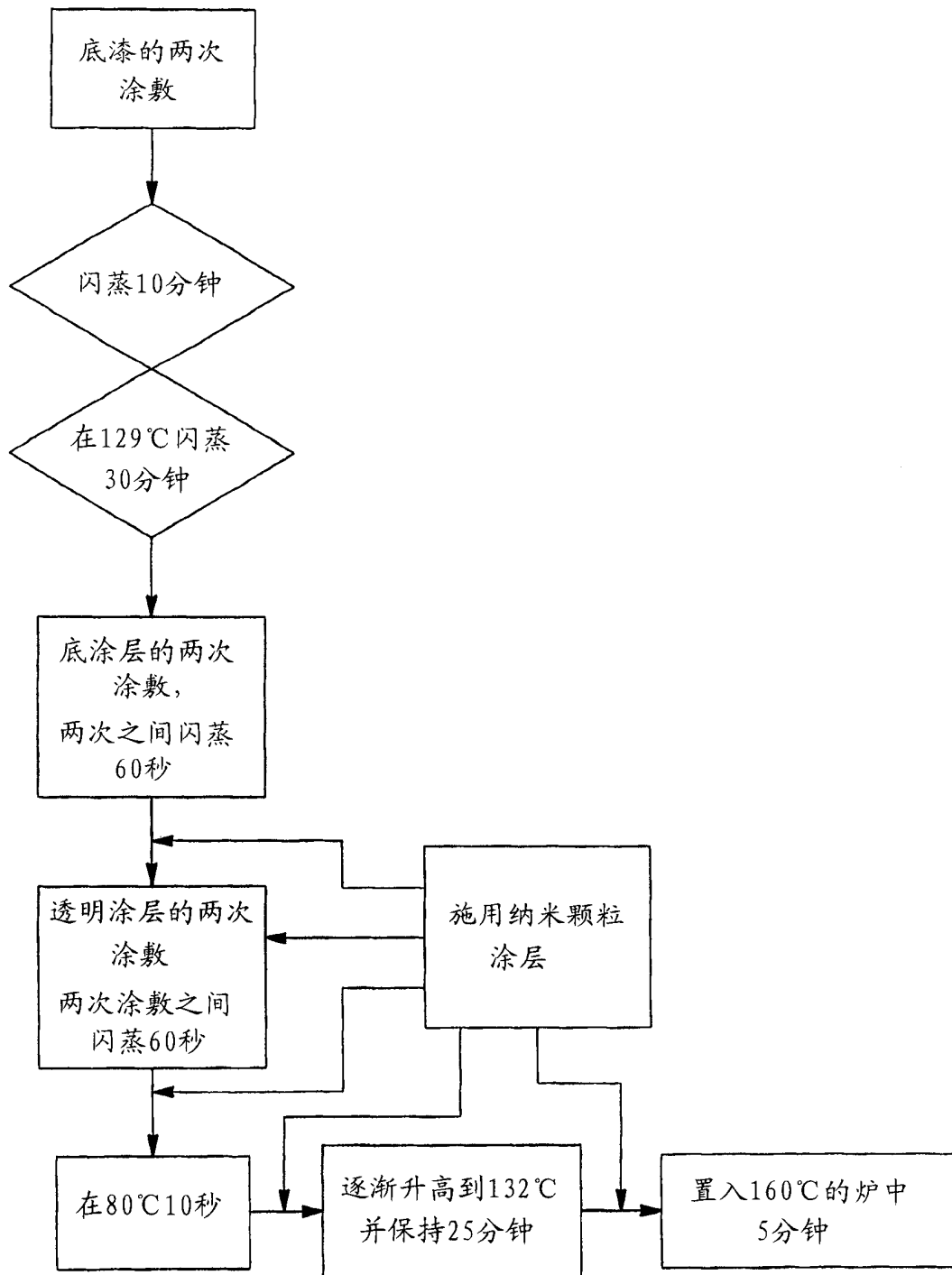


图 4

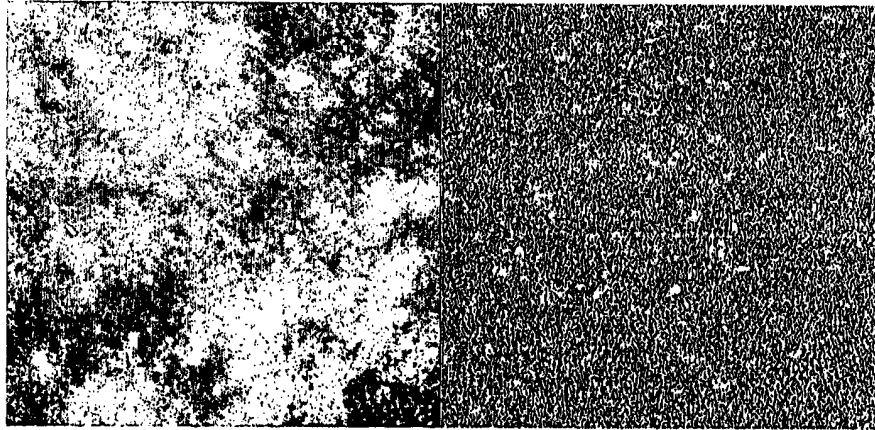


图 5

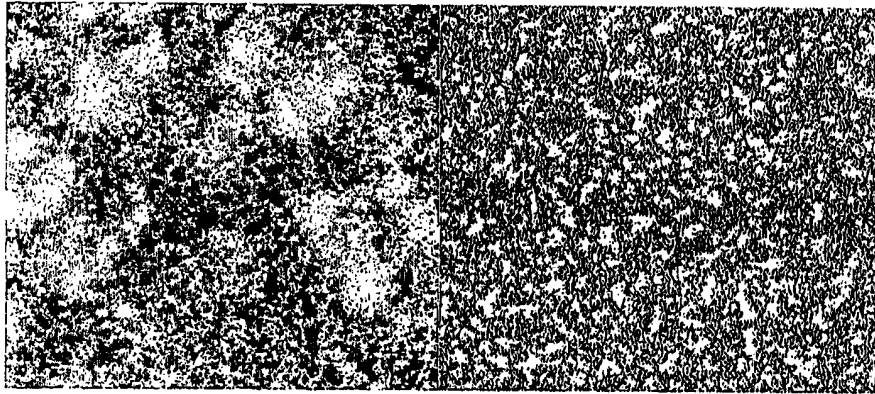


图 6