

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95144516

※申請日期：2006年11月30日

※IPC分類：C09G 23/053

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D 7/12

二氧化鈦溶膠及其製備方法以及含有該溶膠之塗料組合物

(2006.01)

TITANIA SOL, METHOD OF PREPARING THE SAME, AND

COATING COMPOSITION COMPRISING THE SAME

二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 韓商·LG化學股份有限公司/LG Chem, Ltd.
2. 浦項工科大學校產學協力團/Postech Academy-Industry Foundation

代表人：(中文/英文)

1. 盧岐鎬/NO, KI-HO
2. 徐判吉/SUH, PAHN-GILL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 大韓民國首爾市永登浦區汝矣島洞 20 番地/20, Yoido-dong,
Youngdungpo-gu, Seoul 150-010, Korea
2. 大韓民國慶尚北道浦項市南區孝子洞山 31/
San 31 Hyoja-dong, Nam-ku, Pohang-city, Kyung-sangbuk-do, Korea

國籍：(中文/英文)

1. 韓國/KOREA
2. 韓國/KOREA

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

- 1.任相赫/IM, SANG-HYUK
- 2.李承憲/LEE, SEUNG-HEON
- 3.洪瑛駿/HONG, YOUNG-JUN
- 4.崔元鎔/CHOI, WON-YONG

國 籍：(中文/英文)

1. 韓國/KOREA
2. 韓國/KOREA
3. 韓國/KOREA
4. 韓國/KOREA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國；2005年12月20日；10-2005-0126113

韓國；2006年10月18日；10-2006-0101250

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

- 1.任相赫/IM, SANG-HYUK
- 2.李承憲/LEE, SEUNG-HEON
- 3.洪瑛駿/HONG, YOUNG-JUN
- 4.崔元鎔/CHOI, WON-YONG

國 籍：(中文/英文)

1. 韓國/KOREA
2. 韓國/KOREA
3. 韓國/KOREA
4. 韓國/KOREA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國；2005年12月20日；10-2005-0126113

韓國；2006年10月18日；10-2006-0101250

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

致、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種二氧化鈦溶膠、其製備方法、以及包含所述二氧化鈦溶膠的塗料組合物。尤其涉及一種能夠直接用作要求透明性的眼鏡、工業安全眼鏡、休閒護目鏡上的中折射或高折射填充劑以易於製備塗層的二氧化鈦溶膠、其製備方法、以及一種包含所述二氧化鈦溶膠的塗料組合物。

【先前技術】

二氧化鈦在金屬氧化物中具有最高的折射率，且其白色度及著色度非常優秀。而且，二氧化鈦可以相對準確的粒度在溶液中分散。因此，其可用於各種領域，如電子材料、電視機顯像管、焊條塗料等，以及油漆、墨水、塑膠、紙張、用於控制橡膠和纖維的光澤並提高化學纖維及合成纖維的耐久性的填充物。

通常，二氧化鈦按晶型分為銳鈦礦和金紅石。銳鈦礦和金紅石因不同的結晶結構，顯示出不同的物理特性。具體地，金紅石型二氧化鈦的折射率為 2.72，其高於銳鈦礦型二氧化鈦的折射率 2.52，而且還很難製造成幾納米大小的球形。

一般採用包括蒸鍍的幹式塗敷法和使用塗敷液的濕式塗敷法將二氧化鈦應用於各種塗層。用於濕式塗敷法的所述塗敷液，通過將二氧化鈦均勻分散於溶劑中而製成二氧

韓國專利公開第 2002-0043133 號公開了一種通過水熱處理製備高度結晶及分散的銳鈦礦型二氧化鈦溶膠的光催化劑的方法。儘管通過上述方法製備的二氧化鈦溶膠的固體含量相對較高接近 10wt%，但是該公開提到當固體含量超過該範圍時，發生沈澱及凝膠化。另外，雖然該公開提到通過減壓蒸餾去除溶劑，固體含量可提高至 20wt%，但是存在粒子變大和發生聚集的問題。

【發明內容】

本發明的一個目的在於提供一種二氧化鈦溶膠，其中，平均直徑為 200nm 以下的二氧化鈦粒子以高濃度分散於分散溶劑中。

本發明的另一目的在於，提供一種上述二氧化鈦溶膠的製備方法。

本發明的又一目的在於，提供一種塗料組合物，通過直接塗敷作為要求透明性的眼鏡、工業安全眼鏡、或休閒護目鏡的中折射或高折射填料的所述二氧化鈦溶膠，其可直接應用於塗層。

為實現上述目的，本發明提供一種二氧化鈦溶膠的製備方法，該方法包括步驟：

a) 將反應溶劑中加入含有二氧化鈦前體的反應溶液的溫度提升至反應溫度；

b) 向上述反應溶液中加入加入酸催化劑，並去除上述反應溶劑的同時，通過進行溶膠-凝膠反應製備二氧化鈦溶

內可獲得充分的反應。另外，採用減壓法時，通過一般的減壓裝置除去反應溶劑。而為了調整二氧化鈦一級粒子的結晶性，可同時採用所述的加熱或減壓方法。

在步驟 c) 中，先對於通過溶膠-凝膠反應製造的二氧化鈦粒子進行乾燥處理，從而製造出二氧化鈦二級粒子粉末之後，將其再分散於分散溶劑中，以製備二氧化鈦溶膠。

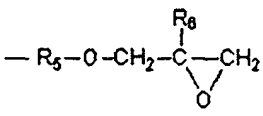
上述步驟 c) 的乾燥處理進行至使反應溶劑充分乾燥為止，而對乾燥方法不做特別的限定。但是，如果乾燥溫度超過 95°C，因反應溶劑的突然蒸發而會導致二氧化鈦二級粒子變大，從而將很難作為單分散形態實現再分散，因此所述乾燥溫度最好是 95°C 以下。

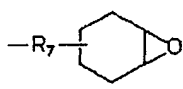
而且，所述乾燥方法可採用冷凍乾燥、常壓乾燥或真空乾燥。根據乾燥法，在使溶劑得以獲得充分的乾燥範圍內，不同地選擇和控制乾燥溫度和乾燥時間。

但是，在常壓乾燥的情況下優選在 30—95°C 進行乾燥。如果乾燥溫度超過 95°C，雖然提高了二氧化鈦一級粒子的結晶性，但由於產生粒子的聚集，對於分散溶劑的再分散性大幅下降。相反地，如果乾燥溫度低於 30°C，乾燥工序所需時間變長，並且由於未反應的殘留物，難於得到單分散的透明二氧化鈦溶膠。另外，上述常壓乾燥最好進行 6—72 小時。如果乾燥時間少於 6 小時，由於未反應的殘留物，難於得到單分散的透明二氧化鈦溶膠；如果乾燥時間超過 72 小時，由於二氧化鈦粒子之間通過縮合反應的

在上述化學式中，

R^1 及 R^2 獨立地是 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 鹵化烷基、烯丙基或者 C_3 - C_6 芳基；

而 R^3 是 ，其中， R^5 是 C_1 - C_4 亞烴基， R^6

是氫、 C_1 - C_4 烷基、或者 ，其中， R^7 是氫、 C_1 - C_4 烷基、或者 C_1 - C_4 亞烴基；

R^4 是 C_1 - C_6 烷基；

a 是 0—3 的整數；以及

b 是 0—3 的整數。

上述塗料組合物塗敷於要求透明性的眼鏡、工業安全眼鏡、休閒護目鏡上，並硬化之後形成透明的、折射率在 1.5—1.65 範圍內的中折射塗層或高折射塗層。

塗敷組合物的塗覆法可為常用的濕式塗敷方法，例如，可採用輥塗、噴塗、浸塗或旋塗。

根據上述組合物的混合比和成分，雖然其硬化條件有所不同，但可以在低於基材軟化點的溫度下，優選在 60—150°C 溫度範圍內硬化 20 分鐘到數小時，從而可獲得所需硬度的塗層。

由所述塗料組合物所製備的塗層可利用分散染料進行染色。在所述染色方法中，可以任意決定分散染料的濃度、溫度和時間等條件，但優選通過將塗層浸於 0.1—1wt% 的

染料水溶液，在 80—100°C 溫度下，浸泡 5—10 分鐘進行染色。

由於上述塗層是由本發明的單分散性納米尺寸的二氧化鈦二級粒子分散於分散溶劑中製備的，因此具有多種效果。即，由於使用二級粒子大小為 200nm 以下的二氧化鈦溶膠，可形成透明性很高的塗層，而且由於上述二氧化鈦溶膠具有單分散性，可進一步提高塗層的透明性。另外，由於二氧化鈦粒子以高濃度分散在二氧化鈦溶膠中，因此可簡化常規的多次塗敷方法。此外，可大幅提高塗層的硬度、耐磨性、透明度、光澤度、染色度、平整度等特性，並且可形成薄的塗層。

下面，通過實施例及比較例進一步詳細說明本發明。但實施例僅是用來理解本發明的，本發明不限於它們或被它們所限。

實施例 1

向反應器內，注入 1500g 作為反應溶劑的蒸餾水之後，緩慢地加入 40g 的異丙醇和杜邦公司生產的 240g 的四異丙醇鈦。

將反應器的溫度提升到 80°C 後注入 41.7g 的硝酸(65wt %)，之後進行 10 小時的溶膠-凝膠反應。此時，為了使反應器內的蒸餾水易於蒸發，在真空條件下進行反應。

上述溶膠-凝膠反應結束之後，在 80°C 下，對上述溶膠

-凝膠反應的產物進行 14 小時的乾燥，以獲得二氧化鈦粉末。

將上述反應器的溫度冷卻至常溫之後，作為再分散溶劑，向反應器內注入 200g 的蒸餾水，從而製備二氧化鈦溶膠。

實施例 2

除了將反應器溫度提升到 85°C 之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

實施例 3

除了將反應器溫度提升到 90°C 之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

實施例 4

除了將反應器溫度提升到 95°C 之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

實施例 5

除了將 5g 十六烷基三甲基溴化銨作為表面活性劑加入之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

實施例 6

除了將 800g 蒸餾水作為再分散溶劑注入反應器中之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

實施例 7

除了將 160g 蒸餾水作為再分散溶劑注入反應器中之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

比較例 1

除了將反應器的溫度維持在 25°C 之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

比較例 2

除了將 24g 硝酸作為酸催化劑加入之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

比較例 3

除了將 72g 硝酸作為酸催化劑加入之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

比較例 4

得的、經過改變反應溫度而製備的二氧化鈦粒子的 TEM 照片。

參照第 1 圖到第 4 圖可知，通過實施例 1 至 4 製備的二氧化鈦一級粒子的平均直徑為 4—7nm，而且二氧化鈦一級粒子的結晶度隨著反應溫度的增加而提高。

試驗例 2：X 射線衍射分析

為確認上述實施例 1 所製備的二氧化鈦的結晶性及粒度，使用 X 射線衍射儀 (XRD) 進行了測定，並通過第 5 圖表述了測定結果。

第 5 圖是表示由實施例 1 所製備的二氧化鈦結晶狀況的 X 射線衍射圖。

參照第 5 圖可知，在 XRD 峰值位置上所生成的二氧化鈦都是銳鈦礦型，利用謝樂公式 (Scherrer) 計算二氧化鈦尺寸時，發現其結果均低於 5nm，這與試驗例 1 的透射電子顯微鏡檢查的結果相一致。

試驗例 3：粒度分析

利用粒度分析儀分析由上述實施例及比較例所製備的二氧化鈦溶膠的二氧化鈦二級粒子的尺寸，並在下表 1 中記錄分析結果。

另外，第 6 圖及第 7 圖表示由實施例 1 及比較例 6 所製備的二氧化鈦溶膠中二級粒子的粒徑分佈曲線圖。

參照第 6 圖可知，通過本發明再分散的二氧化鈦溶膠粒度為 10nm 左右，而由於其分佈非常狹窄，具有單分散性。與此相反，如第 7 圖所示，利用沒有進行乾燥及再分散的比較例 6 的二氧化鈦溶膠顯示覆蓋大範圍的寬泛分佈。

[表 1]

	固體含量 (wt%)	二級粒子的直徑			一級粒子的直徑		晶形
		分佈	平均 (nm)	標準偏差	分佈 (nm)	平均 (nm)	
實施例 1	32	9±2 nm	9	0.003	4 — 5	4.5	銳鈦礦
實施例 2	32	10±3 nm	10	0.003	4.5 — 5.5	5	銳鈦礦
實施例 3	32	12±4 nm	12	0.004	5 — 6	5.5	銳鈦礦
實施例 4	32	20±6 nm	20	0.004	6 — 7	6.5	銳鈦礦
實施例 5	32	9±2 nm	9	0.003	4 — 5	4.5	銳鈦礦
實施例 6	8	9±2 nm	9	0.002	4 — 5	4.5	銳鈦礦
實施例 7	40	32±15 nm	32	0.157	4 — 5	4.5	銳鈦礦
比較例 1	32	30 nm — 1 μm	-	多分散	4 — 10	7	非晶態結構
比較例 2	32	10 — 800 nm	-	多分散	4 — 50	-	非晶態結構 + 銳鈦礦
比較例 3	32	10 — 500 nm	-	多分散	2 — 3	2.5	銳鈦礦
比較例 4	32	10 nm — 5 μm	-	多分散	4 — 5	4.5	銳鈦礦

比較例 5	65	無法測定	無法測定	無法測定	4—5	4.5	銳鈦礦
比較例 6	32	20— 800nm	49	0.149	4—5	4.5	銳鈦礦

參照[表 1]可知，通過本發明的實施例 1—7 所製備的二氧化鈦溶膠，其一級粒子的平均直徑為 4—7nm，且具有銳鈦礦型納米二氧化鈦粒子穩定地分散於分散溶劑中的結構。

另外，也可以確認到，即使在 32wt% 以上的高固體含量，二氧化鈦也具有優異的分散性，並且其分散範圍也非常狹窄。

相反地，通過比較例 1—6 所製備的二氧化鈦溶膠，其再分散性降低。

比較例 1 的二氧化鈦溶膠，隨著溶膠-凝膠反應的進行，出現緩慢的膠溶過程，因此無法得到單分散粒子，也沒有足夠的能量來排列二氧化鈦原子，從而形成非晶型二氧化鈦一級粒子。

比較例 2 的二氧化鈦溶膠，由於含水的二氧化鈦一級粒子由於酸催化劑含量不足不能完全膠溶，因此結晶性輕微降低，且其分散狀態也隨之大大惡化。

與此相反，比較例 3 的二氧化鈦溶膠，由於使用了過量的酸催化劑，因此很快就出現含水二氧化鈦的膠溶，並形成更小的二氧化鈦粒子。然而，可知由於因小粒徑而所

產生的高表面能量，以及在強酸條件下二氧化鈦一級粒子的不穩定性，在將其乾燥後再分散時，粒子聚集且分散性大大下降。

比較例 4 的二氧化鈦溶膠，隨著在高溫下進行燒結，出現二氧化鈦粒子間的聚集，因而分散性大幅降低。這種現象意味著通過對非晶型二氧化鈦一級粒子進行熱處理或燒結而獲得結晶性二氧化鈦時，或者為提高結晶性而在高溫下進行熱處理或燒結時，無法製備單分散性二氧化鈦溶膠。

比較例 5 的二氧化鈦溶膠，由於蒸餾水不夠，所生成的二氧化鈦二級粒子，很難以單分散形態得到再分散。

另外，在比較例 6 中未經過乾燥及再分散而直接製備的二氧化鈦溶膠，其固體含量非常低，為 4wt%，且其分散性略降低。從而，當乾燥溶劑而將固體含量提高至 32wt% 時，由於二氧化鈦粒子的聚集而表現出多分散性。

實施例 8

利用通過上述實施例 1 製備的二氧化鈦溶膠製備了塗料組合物。

首先，向保持常溫的夾套反應釜中加入引入 50g 的原矽酸四乙酯 (Tetraethyl orthosilicate)、250g 的 3-縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane)、100g 的甲醇。加入 260g 的二氧化鈦溶膠 (固

第 3 圖是顯示通過實施例 3 製備的二氧化鈦粒子的 TEM 照片。

第 4 圖是顯示通過實施例 4 製備的二氧化鈦粒子的 TEM 照片。

第 5 圖是顯示通過實施例 1 製備的二氧化鈦晶形的 X 射線衍射圖。

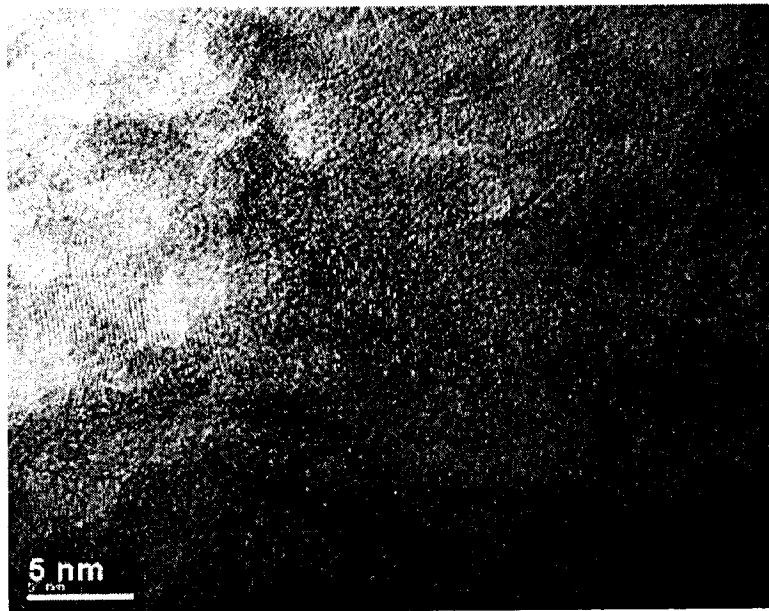
第 6 圖是顯示通過實施例 1 製備的再分散的二氧化鈦溶膠的分佈的曲線圖。

第 7 圖是顯示通過比較例 6 製備的再分散的二氧化鈦溶膠的分佈的曲線圖。

【 元 件 代 表 符 號 簡 單 說 明 】

無

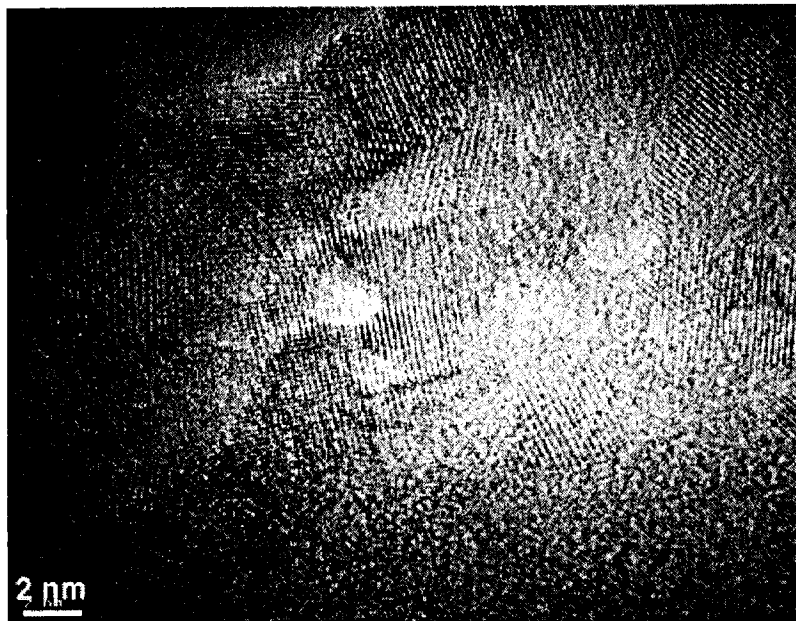
拾壹、圖式：



第 1 圖



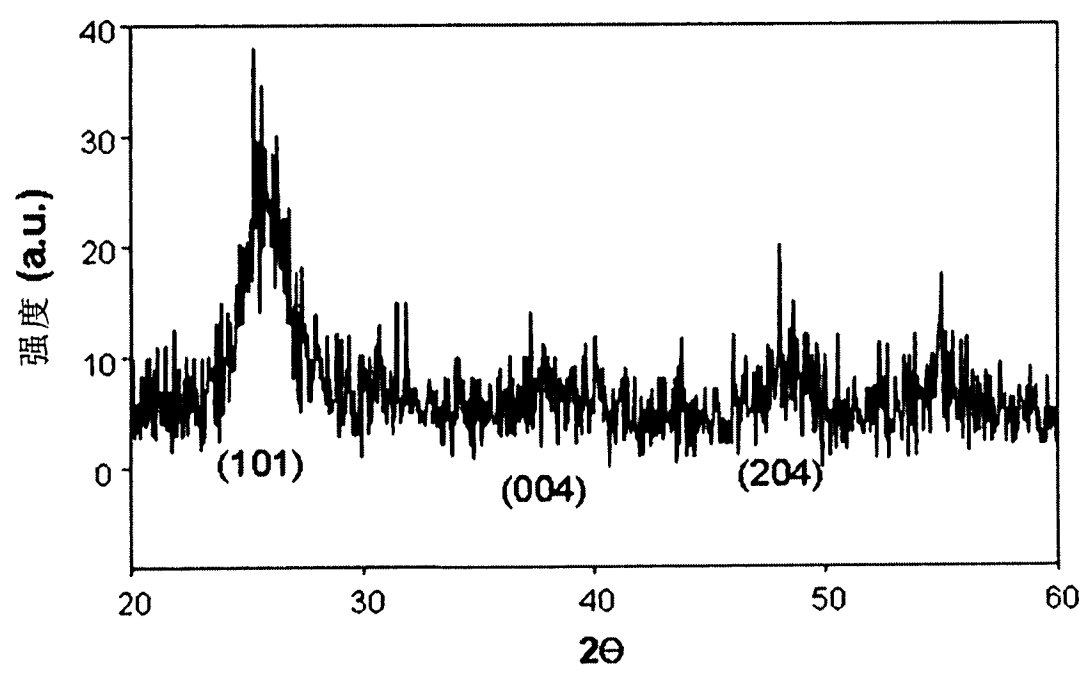
第 2 圖



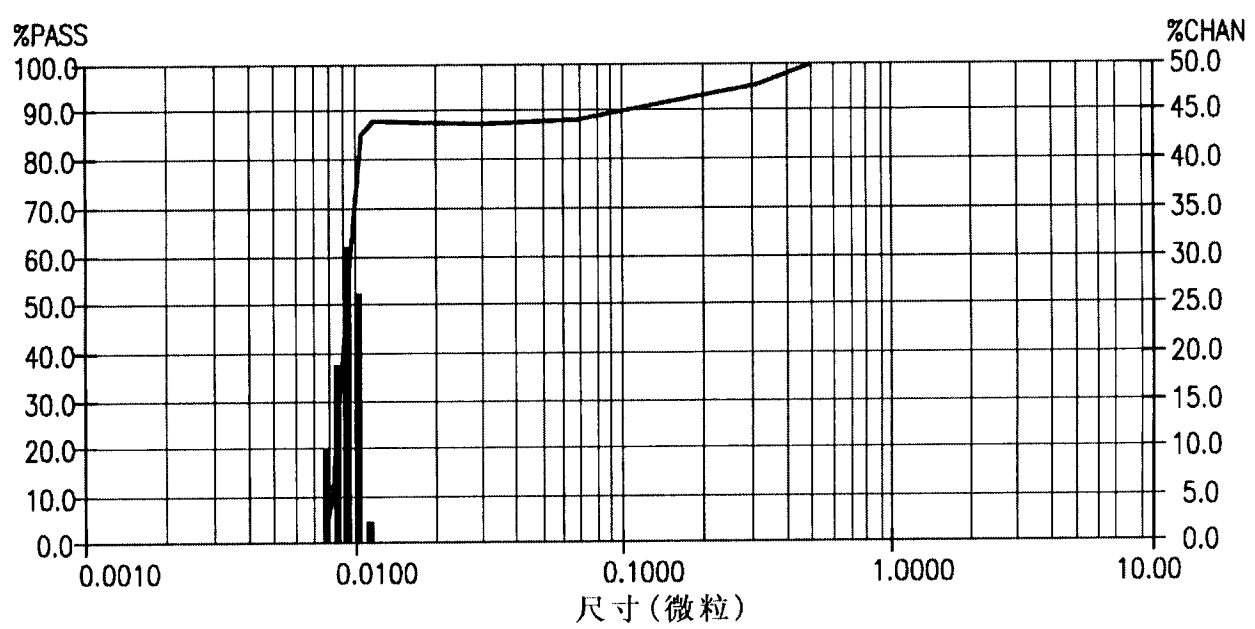
第 3 圖



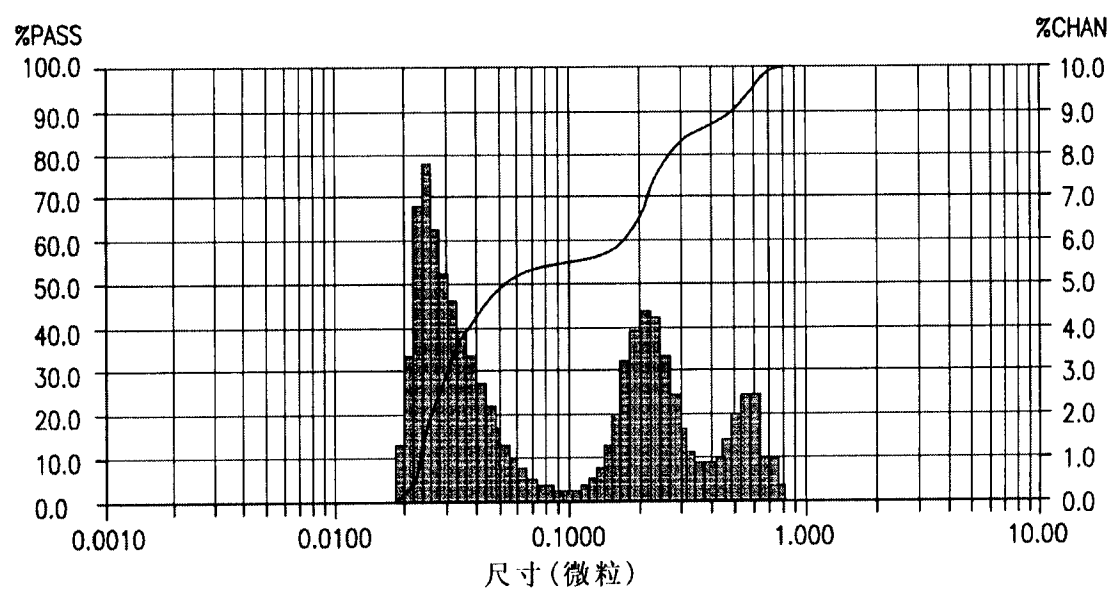
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式

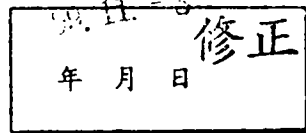
99.11.30 修正
年 月 日

化鈦溶膠形態。但是，衆所周知，二氧化鈦是化學上穩定的，難溶於除了氟酸、被加熱的濃硫酸及熔融堿鹽之外的酸、鹼、水或有機溶劑，因而很難製成溶膠。而且，即使是三氧化硫、氯氣等高反應性氣體，二氧化鈦在常溫常壓下也不會與其反應，因此製備硬性塗敷液存在很多困難。

爲此，已提出了通過溶膠-凝膠反應製備二氧化鈦溶膠的方法，通過此方法製備的二氧化鈦溶膠具有更加穩定的分散性，而且易於應用於塗料組合物。所述溶膠-凝膠反應具有通過金屬鹵化物或醇鹽的水解反應易於製備二氧化鈦溶膠的優點。

韓國專利公開第 2001-0028286 號公開了一種在常壓下通過溶膠-凝膠反應製備水分散二氧化鈦溶膠的方法。所述二氧化鈦溶膠可用於塗層，但由於固體含量太低而不能用作高折射硬性塗層的填充劑。而且，爲提高固體含量而去除水分時，存在一些發生粒子的聚集以及使粒子變大的問題。

韓國專利公開第 2004-0100732 號公開了一種在高壓下通過溶膠-凝膠反應製備二氧化鈦粒子的方法。通過此方法可製備出具有穩定地分散的二氧化鈦納米粒子。然而，由於所述溶膠-凝膠反應在相對高的溫度和壓力下進行，當乾燥製得的二氧化鈦納米粒子後將其再分散到溶劑中時，發生粒子的聚集，並且，爲了製備穩定的溶膠，固體含量必須很低，因此，該方法不適合於實際工序。



膠；

c) 乾燥製得的二氧化鈦溶膠並在分散溶劑中再分散乾燥的二氧化鈦。

另外，本發明提供一種二氧化鈦溶膠，其通過所述方法製備，並具有 200nm 或更小的平均直徑的二氧化鈦二級粒子。

另外，本發明提供一種用於中折射和高折射塗層的塗料組合物，其包含 10—70wt% 的所述二氧化鈦溶膠。

下文，詳細解釋本發明。

如“先前技術”中所公開，儘管已嘗試用於製備二氧化鈦溶膠的各種溶膠-凝膠反應，仍未揭開二氧化鈦溶膠的製備機理。然而，通過溶膠-凝膠反應製備的二氧化鈦的如粒度、結晶性及分散穩定性的物理性質，在很大程度上受到溶膠-凝膠反應中所使用的醇鹽的種類、反應條件的影響。尤其是，根據加入等，所製得的二氧化鈦溶膠粒子的性質很大程度上受到不同的反應條件及加入反應物的順序的影響。

下文，進一步詳細說明本發明。

本發明中，術語“一級粒子”是指各自獨立的二氧化鈦晶粒，而術語“二級粒子”是指其中 2 個以上“一級粒子”聚集的粒子。

本發明所涉及的二氧化鈦溶膠的製備方法，其特徵在於，在高溫條件下進行溶膠-凝膠反應時，可通過去除反應

99.11.3 修正
年 月 日

溶劑，來控制二氧化鈦一級粒子的膠溶及晶體成長。

而且，通過本發明的方法所製備的二氧化鈦溶膠的二氧化鈦二級粒子的平均粒徑為 200nm 以下，並具有窄粒子分佈的單分散性。因此，在將上述二氧化鈦二級粒子再分散於分散溶劑中，不會發生粒子聚集，因而可以高濃度分散粒子並維持穩定的溶膠。

通過溶膠-凝膠反應製備二氧化鈦溶膠，依賴於多種變數，如反應溶液的 pH 值、溫度和時間、試劑濃度、催化劑的性質和濃度、 H_2O /金屬原子的摩爾比以及乾燥。其中，最重要的是 pH 值、催化劑的性質和濃度、水的相對摩爾比 (R) 以及溫度。因此，通過控制所述條件，可在較寬的範圍內改變二氧化鈦溶膠特性和二氧化鈦一級粒子的網狀組織結構及性質。

【實施方式】

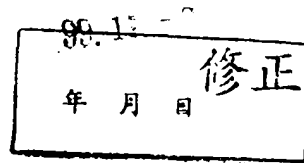
下面，分階段說明本發明的二氧化鈦溶膠的製備方法。

在本方法的步驟 a) 中，將反應溶劑及二氧化鈦前體注入反應器內，製備反應溶液之後，為進行溶膠-凝膠反應，將反應器的溫度提升到 70 至 95°C 的溫度。

其中，二氧化鈦前體可為本領域常用的有機鈦或無機鈦。例如，所述有機鈦化合物可為四乙氧基鈦 (TEOT)、四異丙氧基鈦 (TIPT)、四丁氧基鈦 (TBOT) 或烷氧基鈦。

另外，所述無機鈦化合物可為四氯化鈦 ($TiCl_4$)、硫酸鈦 ($Ti(SO_4)_2$)、硫酸氧鈦 ($TiO(SO_4)$) 等。

上述反應溶劑可以是選自：水； C_1-C_5 的低級醇，如

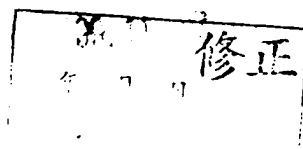


甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、或異丁醇；C₆或更多的高級醇，如聚乙烯醇；己二醇（hexylene glycol）；和乙醯丙酮中的至少一種溶劑。優選地，上述反應溶劑可為用於水解的水和用於溶解有機或無機鈦化合物的溶劑的混合溶劑。更優選，使用水和除水之外的一種以上溶劑的混合溶劑。此時，在混合二氧化鈦前體和水時，會產生強烈的放熱反應，因此在低溫下予強烈攪拌混合二氧化鈦前體和反應溶劑。

混合二氧化鈦前體和反應溶劑之後，將反應器的溫度提升到溶膠-凝膠反應溫度。而基於二氧化鈦前體 100 重量份，上述反應溶劑的使用量為 400—1600 重量份。

而且，為提高二氧化鈦溶膠中所含有的二氧化鈦二級粒子的分散性，可根據需要，在上述反應溶劑中加入加入無機鹽或表面活性劑。所述無機鹽可以是選自 NaCl、KCl、NaBr 及 KBr 中的至少一種化合物。而所述表面活性劑可以是選自十二烷基硫酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate, SDS)、十六烷基三甲基溴化銨 (Cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)、十六烷基三甲基氯化銨 (Cetyl trimethyl ammonium chloride, CTAC) 中的至少一種陰離子或陽離子表面活性劑。

考慮到二氧化鈦二級粒子的穩定性及再分散性，以二氧化鈦前體 100 重量份為基準，使用 1—10 重量份的上述無機鹽或表面活性劑。如果無機鹽及表面活性劑的含量為



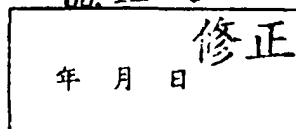
1 重量份以下，則對分散穩定性及再分散性的影響甚微；而如果無機鹽及表面活性劑的含量超過 10 重量份，則可能改變製得的二氧化鈦二級粒子的形狀，或者降低由其製備的塗料組合物的性能。

在步驟 b) 中，向包含上述二氧化鈦前體及反應溶劑的反應溶液內加入酸催化劑，同時進行溶膠-凝膠反應和去除反應溶劑。

為使二氧化鈦前體的官能團在酸性條件下能夠一次性地快速吸收氫離子，可控制酸催化劑的含量。而基於二氧化鈦前體 100 重量份，加入 11—30 重量份的酸催化劑為佳，加入 13—25 重量份為更佳。

其結果，二氧化鈦分子周圍的電子密度下降，由於與電子的親和性提高，可提高水解速度。而且容易受到親核體的攻擊，從而快速產生縮合反應，最終引起二氧化鈦粒子之間的聚合反應。這說明，酸催化劑不僅提高溶膠-凝膠反應的反應速度，還作為引起聚合的膠溶劑來發揮作用。

除酸催化劑之外，還可以使用鹼性催化劑。但是，由於當使用鹼性催化劑時，凝膠時間增加，因此優選使用酸催化劑。使用酸催化劑的條件下，主要生成線性或隨意連接的支鏈結構的聚合體，因此可製造較小規格的二氧化鈦一級粒子。使用鹼性催化劑的條件下，由於在膠化之前不能透過的塊狀體形成複雜的纏結在一起的結構，因此其與使用酸催化劑的情況相比，可製造出相對較大的二氧化鈦



一級粒子。因此，優選所述酸催化劑為強酸，例如，可使用選自硝酸、硫酸、鹽酸、和醋酸中的至少一種酸催化劑。

此時，優選溶膠-凝膠反應在 70—95°C 的溫度下進行 2—24 小時。上述反應溫度影響製得的二氧化鈦一級粒子的結晶度，當溫度低於 70°C 時，晶體不適宜地成長，而當溫度高於 95°C 時，再分散性降低，並且在如物理攪拌的再處理後產生一些沈澱。因此，反應溫度可控制在上述範圍內。

特別是，通過在進行溶膠-凝膠反應的同時去除反應溶劑，進一步提高了最終製得的二氧化鈦一級粒子的結晶性。

即，因加入酸催化劑而產生二氧化鈦一級粒子的膠溶 (peptization) 及晶體成長，此時，二氧化鈦一級粒子從非晶態結構轉換為銳鈦礦型或金紅石型晶型結構。此時，如果人為地除去反應器內的反應溶劑，從非晶態結構轉換為晶型結構的反應速度就會提高，從而可製備具有高結晶度的二氧化鈦一級粒子。反應速度加快的原因基於“如果改變影響平衡的一個條件，平衡就向能夠減弱這種改變的方向移動”的“勒夏特列原理”。即，在本發明中，通過除去反應器內的反應溶劑改變條件來控制溶膠-凝膠反應，從而控制二氧化鈦一級粒子的結晶性。

除去反應溶劑的方法可採用常用的加熱法或減壓法。採用加熱法時，將上述溶膠-凝膠反應溫度調整至反應溶劑的沸點，從而在上述溶膠-凝膠反應溫度 70—95°C 的範圍

聚集，因此難於得到單分散的透明二氧化鈦溶膠。上述乾燥時間可根據乾燥條件而改變，通常，在低溫條件下進行的乾燥，需要更長的時間。

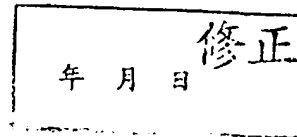
另外，所述真空乾燥在二氧化鈦溶膠-凝膠產物的溶劑是液體的溫度範圍內進行，如果溶劑是水，優選乾燥在0—95℃進行。真空乾燥與一般的常壓乾燥相比，所需時間更短。

另外，所述冷凍乾燥在二氧化鈦溶膠-凝膠產物的溶劑是固體的溫度範圍內通過昇華來進行乾燥，尤其是，當分散溶劑為水時，優選在-196℃至0℃溫度範圍內進行冷凍乾燥。通過冷凍乾燥，存在於粒子之間的分散介質從固態昇華，從而防止通過蒸發液態溶劑期間所發生的、由毛細管力引起的聚集，因此具有防止一級粒子的聚集的優點。

根據上述步驟製備的二氧化鈦溶膠具有二氧化鈦二級粒子分散於分散溶劑的溶膠形態，並且，所述二氧化鈦二級粒子的平均直徑為200nm以下，並優選2—100nm。而且，上述二氧化鈦二級粒子包含平均粒徑為1—20nm或更低、優選為5—15nm的兩個以上二氧化鈦一級粒子。

而且，上述二氧化鈦溶膠的二級粒子呈現出窄粒子分佈的單分散性，二氧化鈦二級粒子的直徑的標準差優選不超過0.3、更優選不超過0.2。

尤其是，本發明在製備二氧化鈦溶膠時，將通過溶膠-凝膠反應所製備的二氧化鈦粒子，以8—50wt%的固體含



量分散於分散溶劑中。鑒於現有的通過溶膠-凝膠反應所製備的二氧化鈦溶膠的固體含量在約 5wt% 以下的情況來看，本發明的二氧化鈦溶膠的濃度非常高。

上述分散溶劑可為選自：水；C₁-C₅ 的低級醇，如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇；C₆ 或更高的高級醇，如聚乙烯醇；己二醇；和乙醯丙酮中的至少一種溶劑。可優先使用水。

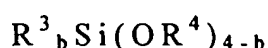
上述用於中折射或高折射塗層的塗料組合物中包含 10—70wt% 的上述二氧化鈦溶膠，而包含常用的矽氧烷系的樹脂和溶劑的光學塗料組合物，可作為除此之外的其他成分來適用於本發明的塗料組合物。

因此，雖然本發明並沒有特別限定上述矽氧烷系的樹脂 (siloxane-based resin) 和溶劑的類型，但是上述矽氧烷系的樹脂優先包含選自由下述化學式 1 表示的有機矽烷化合物及由下述化學式 2 表示的有機矽烷化合物中的至少一種化合物，而選自甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙酸乙酯、乙酸甲酯、二甲苯和甲苯中的至少一種溶劑可用作所述溶劑。

化學式 1



[化學式 2]



除了對乾燥的二氧化鈦粉末在 150°C 的烤箱中進行 24 小時熱處理之後，再分散於蒸餾水之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

比較例 5

除了將 50g 蒸餾水作為再分散溶劑注入反應器中之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

比較例 6

除了在溶膠-凝膠反應步驟中未去除反應溶劑以及沒有進行將反應器，乾燥及再分散工序通過加熱回流直接製備二氧化鈦溶膠之外，利用和上述實施例 1 相同的方法同時製備二氧化鈦溶膠。

通過所述方法製備的二氧化鈦溶膠的固體含量為 4wt %，而在 80°C 下，將所述二氧化鈦溶膠的溶劑蒸發至其固體含量為 32wt% 為止。

試驗例 1：透射電子顯微鏡檢查

為分析由上述實施例及比較例所製得的二氧化鈦溶膠一級粒子的大小，使用透射電子顯微鏡檢查(TEM)進行了分析，並在下述表 1 中記述了一級粒子的平均直徑測定結果。另外，第 1 圖到第 4 圖分別表示由實施例 1 到 4 所製

體含量：32wt%) 後攪拌三小時，之後加入 145g 的乙醯丙酮和 200g 的甲醇以製備塗料組合物。

實施例 9

利用通過上述實施例 1 製備的二氧化鈦溶膠製備塗料組合物。

在保持常溫的夾套反應釜中加入引入 100g 的原矽酸四乙酯、150g 的 3-縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷、100g 的甲醇。加入 260g 的二氧化鈦溶膠 (固體含量：32wt%) 後攪拌三小時，之後再加入 145g 的乙醯丙酮和 200g 的甲醇以製備塗料組合物。

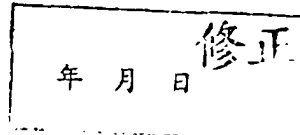
實施例 10

利用通過上述實施例 1 製備的二氧化鈦溶膠製備塗料組合物。

在保持常溫的夾套反應釜中加入 50g 的原矽酸四乙酯、250g 的 3-縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷、100g 的甲醇。加入 130g 的二氧化鈦溶膠 (固體含量：32wt%) 後攪拌三小時，之後加入 145g 的乙醯丙酮和 200g 的甲醇以製備塗料組合物。

比較例 7

除了利用通過上述比較例 1 製備的二氧化鈦溶膠以



外，其製備塗敷液的方法與上述實施例 8 相同。

將通過上述實施例 8 至 10 和比較例 7 製備的塗料組合物通過濕式塗敷法塗敷於基板上後，在 60°C 下進行乾燥，之後在 120°C 下使之硬化，以製備塗層。在下述條件下測定所得塗層的特性，其結果如下表 2 所示。

A：折射率 (%)

在矽片上塗敷塗料組合物後使之硬化，之後用稜鏡耦合器在 5 個不同的點測量折射率，並計算其平均值。

B：層厚 (μm)

在矽片上塗敷塗料組合物後使之硬化，之後用稜鏡耦合器測定資料的穀值間的距離。

在 5 個不同的點根據上述測定值計算層厚，並計算其平均值。

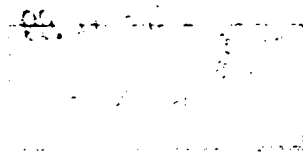
C：耐磨性

將 #0000 鋼絲絨捆在 1Kg 手錘上，用此擦拭鏡片 30 次後，觀察塗敷鏡片的劃痕。

◎：劃痕數：0

○：劃痕數：5 個以下 1cm 以下的細劃痕。

△：劃痕數：5 個以上 1cm 以下的細劃痕，或者 1 至 3 個 1cm 以上的長劃痕。



x: 劃痕數： 3 個以上 1cm 以上的長劃痕。

D: 耐熱水性

將塗敷的鏡片浸於 100℃ 的開水中 10 分鐘，之後進行外觀檢查。

◎：裂紋數： 0

○：裂紋數： 5 個以下 5mm 以下的細裂紋。

△：裂紋數： 5 個以上 5mm 以下的細裂紋，或者 1 至 3 個 5mm 以上的長裂紋。

x: 裂紋數： 3 個以上 5mm 以上的長裂紋。

E: 平整性

用肉眼觀察塗敷的鏡片表面，確認凸起、凹陷以及塗層厚度是否均勻。

◎：缺陷數： 0

x: 缺陷數： 一個以上

F: 粘合性

根據 ASTM D3359，將塗層分成 100 個 1mm×1mm 的區域，用日本米其邦公司 (Japan, Nichban Co.) 生產的寬度為 24mm 的玻璃紙帶，進行了 10 次剝離試驗。通過計算剝離的部分的數目確定粘合性。

◎：剝離數： 0

99.11.3
年 月 日 修正

○：剝離數：1□3△：剝離數：3□ 10 個

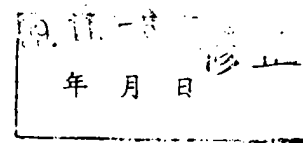
x：剝離數：10 個以上

[表 2]

特性	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 7
折射率 (稜鏡耦合器)	1.59	1.60	1.55	1.48
層厚 (mm)	2.5	2.3	2.5	2.6
耐磨性 (#0000鋼絲 絨，重量 1kg，10 次)	◎	◎	◎	x
耐熱水性 (開水，10分鐘)	◎	○	◎	○
平整性	○	○	○	x
粘合性	○	○	○	△
◎：很好 ○：良好 △：一般 x：不良				

參照[表 2]，根據實施例 8 至 10 的塗料組合物製備的塗層，顯示 1.55—1.60 的中折射率至高折射率。而且，和比較例 7 的那些相比，耐磨性、耐熱水性、平整度和粘合性更加優異。

由實施例 8 及實施例 9 的塗敷液所形成的覆膜，其折射率分別為 1.59 及 1.60，顯示出高折射特性；由實施例 1



0 的塗敷液所製造的覆膜，其折射率為 1.55，顯示出中折射特性。

相反地，由比較例 7 的塗料組合物製備的塗層，其折射率為 1.48，因此無法獲得令人滿意的折射率。而且，可知由於耐磨性、平整度和黏合性很低，因此不可用於塗層。

通過本發明的方法，可製備以高濃度分散有單分散的二氧化鈦的二氧化鈦溶膠。這種二氧化鈦溶膠，在其分散溶劑中可包含高達最大值 50wt% 的二氧化鈦，並且無需特殊工序，可直接作為中折射或高折射調料應用於要求透明性的眼鏡、工業安全眼鏡或休閒護目鏡的塗層。

儘管已參照優選實施方式詳細描述本發明，本領域技術人員應理解，不偏離如所附請求項中提出的本發明的實質和範圍，可對其作出各種修改和替換。

當結合附圖考慮，通過參照以下詳細說明，本發明及其很多附帶的優點的更加完整的評價將顯而易見，同時變得更好理解。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是顯示通過實施例 1 製備的二氧化鈦粒子的透射電子顯微鏡 (TEM) 照片。

第 2 圖是顯示通過實施例 2 製備的二氧化鈦粒子的 TEM 照片。

99.11.5 修正
年 月 日

第 9514451b 號專利案 99 年 11 月修正

伍、中文發明摘要

本發明涉及一種二氧化鈦溶膠及其製備方法、以及包含該溶膠的塗料組合物。更具體而言，本發明涉及一種二氧化鈦溶膠，其通過以下步驟製備：將反應溶劑中含有二氧化鈦前體的反應溶液的溫度提升至反應溫度；向上述反應溶液中加入酸催化劑，並在從反應溶液去除上述溶劑的同時，進行溶膠-凝膠反應；以及乾燥製得的溶膠並將乾燥的二氧化鈦再分散於分散溶劑中；所述二氧化鈦溶膠的製備方法，以及一種包含該溶膠的塗料組合物。

陸、英文發明摘要

The present invention relates to a titania sol, a method of preparing the same, and a coating composition including the same. More specifically, it relates to a titania sol prepared by elevating the temperature of a reactant solution including a precursor of titania in a solvent for reaction to a reaction temperature, adding an acid catalyst to the reactant solution and conducting a sol-gel reaction while removing the solvent for reaction therefrom, and drying the prepared titania sol and re-dispersing the dried titania in a solvent for dispersion, a method of preparing the same, and a coating composition including the same.

公告本

99 年 11 月 17 日修正本

拾 申請專利範圍

1. 一種二氧化鈦溶膠的製備方法，該方法包括步驟：

a) 將反應溶劑中含有二氧化鈦前體的反應溶液的溫度提升至反應溫度，其中該二氧化鈦前體對該溶劑之比例係自約 1:4 至約 1:16；

b) 基於 100 重量份的二氧化鈦前體，向上述反應溶液中加入 13 至 25 重量份的酸催化劑，並在 70 至 95°C 的溫度下或在減壓下，同時從上述反應溶液去除溶劑並進行溶膠-凝膠反應，製備二氧化鈦溶膠；

c) 在 95°C 或更低的溫度下乾燥製得的二氧化鈦溶膠，並將乾燥的二氧化鈦再分散於分散溶劑，

其中該二氧化鈦前體是選自由四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四丁氧基鈦、氯化鈦、硫酸鈦及硫酸氧鈦所組成之群組中的一或多種化合物；該酸催化劑是選自由硝酸、硫酸、鹽酸及醋酸所組成之群組中的一或多種化合物；且該反應溶劑及該分散溶劑為選自由水、C₁-C₅ 的低級醇、C₆ 以上的高級醇、己二醇和乙醯丙酮所組成之群組中的相同或不同的一或多種溶劑。

2. 根據請求項 1 所述的方法，其中步驟 c) 的乾燥藉由冷凍乾燥、常壓乾燥或真空乾燥的方法進行。

3. 根據請求項 1 所述的方法，其中該低級醇是甲醇、

乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇或異丁醇，且該高級醇是聚乙
烯醇。

4. 根據請求項 1 所述的方法，其中在步驟 a) 的反應溶
液中加入選自由 NaCl、KCl、NaBr 及 KBr 所組成之群組中
的一或多種無機鹽，或者加入選自由十二烷基硫酸鈉、十
六烷基三甲基溴化銨和十六烷基三甲基氯化銨所組成之群
組中的一或多種表面活性劑。

5. 根據請求項 4 所述的方法，其中基於 100 重量份的
二氧化鈦前體，上述無機鹽或表面活性劑的加入量為 1 至
10 重量份。

6. 一種二氧化鈦溶膠，其由根據請求項 1 的方法製
備，且包含平均直徑為 200nm 以下的二氧化鈦二級粒子，
其中該二氧化鈦二級粒子包含平均粒徑為 1 至 20nm 以下
的兩個以上二氧化鈦一級粒子。

7. 根據請求項 6 所述的二氧化鈦溶膠，其中該二氧化
鈦一級粒子是銳鈦礦晶形或金紅石晶形。

8. 根據請求項 6 所述的二氧化鈦溶膠，其中該二氧化
鈦溶膠的固體含量為 8 至 50 wt%。

9. 根據請求項 6 所述的二氧化鈦溶膠，其中該二氧化鈦二級粒子直徑的標準偏差不超過 0.3。

10. 一種中折射或高折射塗層用塗料組合物，包含根據請求項 6 所述的二氧化鈦溶膠、矽氧烷系的樹脂以及溶劑，其中該二氧化鈦溶膠之含量係自 10 至 70 wt%。

11. 根據請求項 10 所述的塗料組合物，其中該中折射或高折射塗層適用於眼鏡、工業安全眼鏡或休閒護目鏡。