

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：P413086 ✓

※ 申請日期：94.9.8

※IPC 分類：C01G 23/04

一、發明名稱：(中文/英文)

氧化鈦塗佈劑及氧化鈦塗覆膜形成方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東海旅客鐵道股份有限公司/CENTRAL JAPAN RAILWAY COMPANY

代表人：(中文/英文)

松本正之

住居所或營業所地址：(中文/英文)

愛知縣名古屋市中村區名驛一丁目 1 番 4 號

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 上塚洋/UETSUKA, HIROSHI

2. 志知哲也/SHICHI, TETSUYA

3. 大鹿航志/OSHIKA, KOJI

4. 藤嶋昭/FUJISHIMA, AKIRA

5. 高木克彥/TAKAGI, KATSUHIKO

國 籍：(中文/英文)

1.~5. 日本/JAPAN

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：

1. 日本、2005/3/9、2005-065554

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬技術領域】

本發明是關於一種能夠形成氧化鈦光觸媒的塗覆膜之塗佈劑、塗覆膜及塗覆膜的形成方法，此塗佈劑可在例如由玻璃、塑膠、金屬、陶瓷等構成的元件的平滑表面具有強固的密著性與高硬度及高平滑性。

【先前技術】

由於具有光觸媒活性的氧化鈦是藉由太陽光或紫外線照射，而可防污、抗菌、消臭的材料，所以被廣泛地使用於各領域。光觸媒氧化鈦通常為具有大約數 nm~數十 nm 之微粒子的球狀微粒子，如第 3 圖所示，使用於塗覆膜的情況，可藉由在基材 P1 上使用稱為黏合劑的適當固定化劑 P3 以固定球狀氧化鈦微粒子 P5，來當作塗裝材料。黏合劑可視被塗裝的基材的種類而選擇，並可利用矽土或矽酸鹽等無機系黏合劑；或聚矽氧烷樹脂或含氟樹脂等不容易影響光觸媒反應的有機系黏合劑。再者，已知的方法也有，將 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 等的四烷氧基鈦、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 等烷氧基鋁加水分解，接著將得到的氧化鈦溶膠當作塗佈劑。

再者，氧化鈦也可使用分散著薄片狀的氧化鈦微粒子（氧化鈦奈米薄片）的溶膠溶液的形態。此溶膠溶液為利用酸處理具有層狀結構的氧化鈦化合物，然後藉由在氮化合物或胺化合物水溶液中處理而得到（特許文獻 1~5）。使用此氧化鈦奈米薄片的已知的塗佈方法為，將基板交互地浸

漬於陽離子性聚合物與奈米薄片的溶液之中，接著使其積層成為超薄膜(特許文獻 6~9)，再將其加熱處理以得到的銳鈦礦(anatase)型或金紅石(rutile)的氧化鈦被覆膜(特許文獻 6、10)或藉由蘭繆爾-布洛傑特法(LB 法)積層的製膜方法(特許文獻 11)等。

[特許文獻 1]特許第 2671949 號公報

[特許文獻 2]特許第 2824506 號公報

[特許文獻 3]特許第 2958440 號公報

[特許文獻 4]特許第 2979132 號公報

[特許文獻 5]特許第 3232306 號公報

[特許文獻 6]特許第 3505574 號公報

[特許文獻 7]特許第 3513589 號公報

[特許文獻 8]特開 2004-130429 號公報

[特許文獻 9]特開 2004-25568 號公報

[特許文獻 10]特開 2004-238226 號公報

[特許文獻 11]特開 2003-321222 號公報

【發明內容】

然而，以黏合劑固定球狀氧化鈦微粒子的塗覆膜之中，由於黏合劑的化學安定性或砂塵造成的物理刺激使安定性(硬度)變低，並且具有難以形成不損害基材的顏色或質感或透明性的超薄膜的問題。

再者，使用分散氧化鈦奈米薄片的溶膠之塗佈方法為，僅適用於較小面積的基板的方法，具有難以應用於廣

範圍的工業製品上的問題。

再者，如第 3 圖所示，使用球狀氧化鈦微粒子的塗覆膜，由於其形狀的原因，比起表面凹凸的基材表面還要粗糙，所以具有其基材較易吸附污染物質 P7 的問題。

因此，習知不存在同時滿足防污性、塗覆膜硬度、超親水性、分解性能的光觸媒薄膜，以及可製成此種薄膜的光觸媒塗佈劑。

有鑑於上述各點，本發明的目的在於提供一種親水性或分解性佳，且能夠形成超薄膜的塗佈劑、塗覆膜及塗覆膜的形成方法，並且可簡便地塗於廣大面積而形成塗覆膜，化學安定性或物理安定性優異，並且可形成平滑的塗覆膜。

解決課題的手段

(1)申請專利範圍第 1 項所述的發明的重點在於一種塗佈劑，包括鱗片狀的氧化鈦微粒子。

本發明之中，鱗片狀的氧化鈦微粒子(二氧化鈦奈米薄片)為，將層狀的氧化鈦鹽剝離直到成為單層的薄片狀粒子，並且具有厚度僅小於 1nm 的大高寬比。本發明的塗佈劑例如為，可藉由混合如上述所之薄片狀氧化鈦於四烷氧基矽烷的加水分解以調製的矽土溶膠；或者藉由四烷氧基鈦的加水分解得到的鈦溶膠；或者藉由烷氧基鋁的加水分解得到的鋁土溶膠以製造。

如第 1 圖所示，藉由塗佈本發明的塗佈劑所形成的塗覆膜 1 中，鱗片狀的氧化鈦微粒子 5 具有一定的配向性，

並且具有積層的微細構造，而且平滑性高。因此，可形成具有高平滑性與具有密著性的塗覆膜。其次，由於塗覆膜的平滑性高，所以塗覆膜的表面積變小，並且污染物質附著於塗覆膜的量變少。其次，即使污染物質附著於塗覆膜的表面，也因為氧化鈦的光觸媒活性及超親水性而可分解去除。再者，塗覆膜的硬度也高。

再者，藉由塗佈本發明的塗佈劑所形成的塗覆膜，鱗片狀的氧化鈦微粒子具有一定的配向性，並且具有積層的微細構造，所以比起，分散著球狀氧化鈦微粒子的構造，塗覆膜能夠超薄膜化。

再者，本發明之中，氧化鈦為薄而廣的薄片狀（鱗片狀），所以氧化鈦單位體積的氧化鈦的表面積大。所以，使用本發明塗佈劑的塗覆膜之中，基材（塗佈塗佈劑的對象）與氧化鈦的接觸面積變大，因此塗覆膜的密著性變高。

再者，本發明的塗佈劑可藉由旋轉塗佈法，而簡便地塗於廣大面積而形成塗覆膜。

再者，使用本發明塗佈劑所形成的塗覆膜，顯示超親水性，所以即使其表面附著水也不容易形成水滴。因此，防霧性良好。

上述鱗片狀氧化鈦微粒子適當的大小為 $0.1\sim10\mu\text{m}$ 的範圍，並且其厚度較佳為 $0.3\sim3\text{nm}$ 的範圍，再者，更佳為 $0.5\sim1\text{nm}$ 的範圍。再者，鱗片狀氧化鈦微粒子之中的高寬比較佳為 $100\sim5000$ 的範圍。

塗佈劑所佔的鱗片狀氧化鈦微粒子的比例較佳為

0.025~10 重量%的範圍。

(2)申請專利範圍第 2 項所述的發明的重點在於如申請專利範圍第 1 項所述的塗佈劑，其中含有四烷氧基矽烷調製的氧化矽的溶膠。

本發明的塗佈劑，藉由含有四烷氧基矽烷調製的氧化矽的溶膠，可提高鱗片狀氧化鈦微粒子與基材之間的密著性。再者，比起含有樹脂黏合劑的情況，本發明的化學安定性或物理安定性較良好。

本發明的塗佈劑，與含有樹脂黏合劑的塗佈劑不同，即使在低溫下，也可以形成以無機物質為主成份(或者僅以無機物質的組成所構成)的塗覆膜。因此，即使於抗熱性差的樹脂也可形成硬的塗覆膜。

本發明的塗佈劑之中，相對於塗佈劑的總量，氧化矽的重量比最好為 1~50 重量%的範圍。特別是，藉由在 5 重量%以上，可形成非常硬的塗覆膜。再者，藉由控制在 50 重量%以下，對於光觸媒活性與平滑性較有利。

再者，比起使用球狀氧化鈦微粒子的情況，本發明的塗佈劑藉由使用鱗片狀的奈米薄片，即使氧化矽的黏合劑的比較少，也可形成非常硬的塗覆膜。亦即，習知的塗佈劑為添加大約 50 重量%，而本發明使用的氧化矽黏合劑，假使添加量為 5 重量%，也可形成非常硬的塗覆膜。

(3)申請專利範圍第 3 項所述的發明的重點在於如申請專利範圍第 1 項所述的塗佈劑，其中含有四烷氧基鈦調製的氧化鈦的溶膠。

本發明的塗佈劑，藉由含有四烷氧基鈦調製的氧化鈦的溶膠，可提高鱗片狀氧化鈦微粒子與基材之間的密著性。再者，比起含有樹脂黏合劑的情況，本發明的化學安定性或物理安定性較良好。

本發明的塗佈劑，與含有樹脂黏合劑的塗佈劑不同，即使在低溫下，也可以形成以氧化鈦為主成份（或者僅以氧化鈦所構成）的塗覆膜。因此，即使於抗熱性差的樹脂也可形成硬的塗覆膜。

本發明的塗佈劑之中，相對於塗佈劑的總量，氧化鈦溶膠的重量比最好為 1~90 重量%的範圍。特別是，藉由在 5 重量%以上，對於膜硬度較有利。再者，藉由控制在 90 重量%以下，對於平滑性較有利。

(4)申請專利範圍第 4 項所述的發明的重點在於如申請專利範圍第 1 項所述的塗佈劑，其中含有烷氧基鋁調製的氧化鋁的溶膠。

本發明的塗佈劑，藉由含有烷氧基鋁調製的氧化鋁的溶膠，可提高鱗片狀氧化鈦微粒子與基材之間的密著性。再者，比起含有樹脂黏合劑的情況，本發明的化學安定性或物理安定性較良好。

本發明的塗佈劑之中，相對於塗佈劑的總量，氧化鋁溶膠的重量比最好為 1~50 重量%的範圍。特別是，藉由在 5 重量%以上，對於膜硬度較有利。再者，藉由控制在 50 重量%以下，對於平滑性較有利。

(5)申請專利範圍第 5 項所述的發明發明的重點在於

如申請專利範圍第 1~4 項中任一項所述的塗佈劑，其中除了鱗片狀氧化鈦微粒子以外，更包括鱗片狀以外的形狀的氧化鈦微粒子。

本發明的塗佈劑，藉由也包括鱗片狀以外的形狀的氧化鈦微粒子，即使塗佈塗佈劑後的燒成溫度低，也可形成硬的塗覆膜。再者，塗佈劑之中，即使的鱗片狀的氧化鈦微粒子的添加量低，也可維持光觸媒性能。

本發的塗佈劑，可將例如鱗片狀以外的形狀的銳鈦礦、金紅石與板鈦礦（Brookite）等氧化鈦微粒子分散於乙醇等溶媒，並且藉由與分散有鱗片狀的氧化鈦微粒子（例如二氧化鈦奈米薄片）的塗佈劑混合而製造。

鱗片狀以外的形狀例如為，球狀、針狀、纖維狀、板狀、非定型等。

鱗片狀的氧化鈦微粒子與鱗片狀以外的形狀的氧化鈦微粒子的添加比例最好為 99:1~10:90 的範圍。其中，特別是 90:10~50:50 的範圍較佳。

(6)申請專利範圍第 6 項所述的發明的重點為如申請專利範圍第 5 項所述的塗佈劑，其中上述鱗片狀以外的形狀的氧化鈦微粒子係，銳鈦礦、金紅石與板鈦礦之中任一種的氧化鈦微粒子。

本發明的塗佈劑，藉由使上述鱗片狀以外的形狀的氧化鈦微粒子為銳鈦礦、金紅石與板鈦礦之中任一種的氧化鈦微粒子，即使塗佈塗佈劑後的燒成溫度低，也可形成硬的塗覆膜。再者具有能夠維持光觸媒性能的優點。

(7)申請專利範圍第 7 項所述的發明重點為，如申請專利範圍第 1~6 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈該塗佈劑於一基材的塗覆膜的表面粗糙度為，上述基材的表面粗糙度的 1~2 倍。

使塗佈本發明的塗佈劑所形成的的塗覆膜的表面粗糙度為，上述基材的表面粗糙度的 1~2 倍，所以不容易變得粗糙。因此，塗覆膜的表面積變小，並且塗覆膜之污染物質的附著量變小。

可使用 Ra 當作上述表面粗糙度的指標。其測定裝置可使用 AFM。

(8)申請專利範圍第 8 項所述的發明的重點為如申請專利範圍第 1~7 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈上述塗佈劑於一基材的塗覆膜的硬度是由鱗片狀的氧化鈦微粒子決定。

本發明的塗佈劑，能夠固定含有鱗片狀的氧化鈦微粒子本身，所以塗佈上述塗佈劑的硬度是由鱗片狀的氧化鈦微粒子決定。亦即，即使含有本發明塗佈劑的黏合劑，塗覆膜的硬度不受黏合劑的種類的左右（亦即，不受黏合劑的固定化能的左右）。因此，本發明的塗佈劑即使含有黏合劑，不論其黏合劑的種類為何，皆可形成高的高度塗覆膜。

(9)申請專利範圍第 9 項所述的發明重點為如申請專利範圍第 1~8 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈該塗佈劑於基材時的反射率為，上述基材的反射率的 90~120%之

間的範圍。

塗佈本發明的塗佈劑而形成的塗覆膜，無損基材的反射率。再者，塗佈本發明的塗佈劑而形成的塗覆膜具有防污性、自我清淨特性，所以可維持高反射率的狀態。

(10)申請專利範圍第 10 項所述的發明重點為如申請專利範圍第 1~9 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈該塗佈劑於透光的基材時的透光率為，上述基材的透光率的 90~100%(較佳為 95~100%)之間的範圍。

塗佈本發明的塗佈劑而形成的塗覆膜的透光率高，所以不會使基材的顏色或表面(texture)變化，再者，塗佈本發明的塗佈劑於太陽電池或光源等的覆蓋玻璃以形成塗覆膜時，由於塗覆膜的透光率高，所以不會妨礙光的入射。其結果，可有效率地利用入射光，並且可有效地利用光能量。

再者，使用本發明的塗佈劑於在光感應器或光通訊機器等之中之透光部的話，由於塗覆膜的透光率高，所以光通訊的損失可變小。

再者，塗佈本發明的塗佈劑形成的塗覆膜具有防污性、自我清潔性，所以可維持透過率高的狀態。

(11)申請專利範圍第 11 項所述的發明重點為一種塗覆膜的形成方法，其特徵在於包括下列步驟：塗佈申請專利範圍第 1~10 項中任一項所述之塗佈劑；以及使塗佈的上述的塗佈劑乾燥。

比起使用只分散球狀微粒子的氧化鈦構成的塗佈劑

的情況，本發明得到的塗覆膜具有高的平滑性與密著性。因此，不容易附著污染物，而具有防污性，並且，即使污染物附著於塗覆膜的表面，也因為氧化鈦的光觸媒活性及超親水性而可分解・去除。

再者，本發明之中，氧化鈦為薄而廣的薄片狀，所以氧化鈦的單位體積的氧化鈦的表面積大。所以，本發明形成的塗覆膜之中，基材與氧化鈦的接觸面積變大，因此塗覆膜的密著性變高。

(12)申請專利範圍第 12 項所述的發明重點為，如申請專利範圍第 11 項所述之塗覆膜的形成方法，其中於該乾燥步驟之中進行加熱。

本發明藉由在乾燥步驟之中進行加熱，可縮短乾燥必要的時間。再者，可提昇所形成的塗覆膜的硬度。

加熱溫度最好為 200~800℃ 的範圍。再者，加熱時間最好為 30 秒~2 小時的範圍。

(13)申請專利範圍第 13 項所述的發明重點為，一種氧化鈦塗覆膜，係藉由申請專利範圍第 11 或 12 項所述的塗覆膜的形成方法而形成。

本發明的塗覆膜之中的氧化鈦為薄而廣的薄片狀(鱗片狀)，所以單位體積的氧化鈦的表面積大，所以本發明的塗覆膜之中，基材與氧化鈦的接觸面積大，所以塗覆膜的密著性高。

再者，本發明的塗覆膜顯示超親水性，所以即使水附著於其表面，也不容易形成水滴，所以防霧性良好。

(14)申請專利範圍第 14 項所述的發明重點為，如申請專利範圍第 13 項所述的塗覆膜，其特徵在於：上述鱗片狀的氧化鈦微粒子具有一定的配向性，並且具有積層的微細構造。

本發明的塗覆膜，上述鱗片狀的氧化鈦微粒子具有一定的配向性，並且具有積層的微細構造，並且平滑性高。因此，污染物不容易附著而具有防污性，即使污染物附著，也因為氧化鈦的光觸媒活性及超親水性而可分解、去除。再者，塗覆膜的硬度也高。

再者，本發明的塗覆膜具有上述微細構造，所以比起分散有球狀的氧化鈦微粒子的構造，能夠使膜厚度超薄膜化。

(15)申請專利範圍第 15 項所記載的發明重點為一種玻璃製品，包括：玻璃構成的基材；及形成於該基材的表面之申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜。

本發明的玻璃製品，藉由具有申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜，平滑性、防污性高。再者，即使污染物附著，也因為氧化鈦的光觸媒活性及超親水性而可分解、去除。再者，塗覆膜與基材的密著性高。再者，由於塗覆膜顯示超親水性，所以即使其表面附著水也不容易形成水滴。因此，防霧性良好。

玻璃製品例如為，汽車用玻璃、鐵道車輛用玻璃、建材用玻璃、光學玻璃、照明用玻璃、鏡面用玻璃、展示櫃、食品保存用玻璃容器、太陽電池覆蓋玻璃、水槽用玻璃等。

(16)申請專利範圍第 16 項的發明重點為一種金屬製品，包括：金屬構成的基材；及形成於該基材的表面之申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜。

本發明的金屬製品，藉由具有申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜，平滑性、防污性高。再者，即使污染物附著，也因為氧化鈦的光觸媒活性及超親水性而可分解、去除。再者，塗覆膜與基材的密著性高。再者，由於塗覆膜顯示超親水性，所以即使其表面附著水也不容易形成水滴。因此，防霧性良好。

金屬製品例如為門、鐵柵、鐵道車輛無塗裝外板、航空機外板、鋁輪圈、鋁建材、不銹鋼建材等。

(17)申請專利範圍第 17 項的發明重點為一種陶瓷製品，包括：陶瓷構成的基材；及形成於該基材的表面之申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜。

本發明的陶瓷製品藉由具有申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜，平滑性高，且防污性高。再者，塗覆膜與基材的密著性高。再者，塗覆膜顯示超親水性，所以即使其表面附著水也不容易形成水滴。因此，防霧性良好。

陶瓷製品例如為玻璃、磁磚、衛生用品、瓦片等。

再者，陶瓷例如為半導體。半導體構成的基材的例子例如為，真性半導體之矽、鍺或混入不純物於此的 P 型、N 型半導體等。半導體製品的例子為，例如雷射、溫度感測器、光感測器等。

再者，陶瓷例如為碳材料等，碳材料構成的基材例如

為碳纖維、石墨、鑽石等。碳材料製品的例子例如為，活性碳、電波吸收面板、混凝土補強用碳纖維薄片、耐熱性窗材、放熱板、或電極等。

再者，陶瓷例如為氮化物。氮化物構成的基材例如為氮化鋁、氮化矽、氮化鈦、氮化硼等。氮化物製品的例子例如為，耐熱性塗佈物、雷射、汽車用引擎、切削工具。

再者，陶瓷例如為碳化物。碳化物構成的基材例如為碳化矽、碳化鈦、碳化鎢、碳化硼、碳化鋁。碳化物製品的例子例如為，耐熱性塗佈物、金屬模具、切削工具、保溫材、中性子吸收材等。

(18)申請專利範圍第 18 項的發明重點為，一種耐熱性高分子製品(耐熱性塑膠製品)，包括：耐熱性高分子材料構成的基材；及形成於該基材的表面之申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜。

本發明之耐熱性塑膠製品，藉由具有申請專利範圍第 13 項或 14 項所述的塗覆膜，所以平滑性、防污性高。再者，即使污染物附著，也因為氧化鈦的光觸媒活性及超親水性而可分解、去除。再者，塗覆膜與基材的密著性高。再者，由於塗覆膜顯示超親水性，所以即使其表面附著水也不容易形成水滴。因此，防霧性良好。

耐熱性塑膠製品的例子例如為，汽車零件用塑膠、加熱調理器具用樹脂零件、高輸出馬達用覆蓋物、絕緣用樹脂零件等。再者，構成基材的耐熱性高分子材料例如為，環氧樹脂、聚亞醯胺、矽系高分子、酚醛樹脂。

【實施方式】

[實施例 1]

以下使用最佳實施形態之實施例以說明本發明。

a) 首先，說明含有二氧化鈦奈米薄片(鱗片狀的氧化鈦微粒子)的塗佈劑之製造方法。

以 1:5.3 莫耳比的比例混合碳酸鈹與氧化鈦，然後於 800℃ 進行 2 次 20 小時的燒成。接著在稀鹽酸之中重複進行 4 次攪拌、過濾、乾燥的一連串處理以處理生成的鈦酸鈹，然後，得到以氫離子取代鈹離子的層狀鈦酸。接著，加入四丁基胺鹽酸鹽水溶液，攪拌 14 天，以調製二氧化鈦奈米薄片。

其次，將 1g 的 4 重量%的二氧化鈦奈米薄片溶液分散於 2g 的乙醇之中，以調製二氧化鈦奈米薄片的乙醇溶液，並且以此作為塗佈劑 A。

接著，使四乙氧基矽烷加水分解以調製成的氧化矽溶膠溶液分散於上述塗佈劑 A 之中，以製造塗佈劑 B。再者，氧化矽的溶膠溶液之中，氧化矽的濃度為 0.4 重量%。並且，氧化矽溶膠溶液與塗佈劑 A 的混合比例為 1:3。藉由上述的混合比例，在塗佈劑 B 之中的矽與鈦的比例為 1:9。

使用氧化鈦的溶膠溶液以取代氧化矽的溶膠溶液時，可採用四異丙氧基鈦以取代四乙氧基矽烷。再者，使用氧化鋁的溶膠溶液以取代氧化矽的溶膠溶液時，可採用異丙氧基鋁以取代四乙氧基矽烷。

(比較例 1)

比較例 1 是採用含有市售的球狀氧化鈦的塗佈劑(日本曹達社製造、商品名 BISTRETER NRC-300L)成為塗佈劑 C。

b)其次，說明將實施例 1 的塗佈劑塗佈於玻璃基板(基材)的表面以形成塗覆膜的方法。

藉由旋轉塗佈法將上述 a)製造的本實施例 1 的塗佈劑 A 塗佈於玻璃基板上。將此塗覆膜充分乾燥後，使用熱槍(heat gun)以 400℃ 的條件下加熱 1 分鐘，以固定於玻璃基板上。塗覆膜的生成可藉由可視紫外分光光度計的吸收光譜以及目視的方式確認之。藉由重複進行數次的旋塗與乾燥、加熱，而實施較厚的透明薄膜的形成。再者，使用塗佈劑 B、比較例 1 的塗佈劑 C，於玻璃基板上形成同樣的塗覆膜。

藉由上述的塗佈，製造於玻璃構成基板包含塗覆膜的玻璃製品。並且，也可以使用金屬基板或陶瓷基板取代玻璃基板。使用金屬基板時，可製造於金屬構成基板包含塗覆膜的金屬製品。使用陶瓷基板時，可製造於陶瓷構成基板包含塗覆膜的陶瓷製品。

c)其次，說明本實施例 1 的塗佈劑、塗覆膜、及塗覆膜的形成方法達成的效果。

i)藉由旋轉塗佈法，本實施例 1 的塗佈劑 A、B 可簡便地塗於廣大面積而形成塗覆膜。

ii)由於不需要含有樹脂黏合劑，所以本實施例 1 的

塗佈劑 A、B 之化學安定性或物理安定性優異。

iii) 如第 1 圖所示，基板 3 的表面上，使用本實施例 1 的塗佈劑 B 形成的塗覆膜 1，在黏合劑 7 之中，鱗片狀的氧化鈦微粒子 5 具有一定的配向性，並且具有積層的微細構造，並且平滑性高。因此，可使塗覆膜超薄膜化。

iv) 使用本實施例 1 的塗佈劑 A、B 形成的塗覆膜的平滑性高，所以不容易附著污染物質。亦即，防污性高。

v) 由於使用本實施例 1 的塗佈劑 A、B 形成的塗覆膜具有氧化鈦而具有光觸媒活性，所以可分解去除附著的污染物質，並且具有抗菌性。亦即，本實施例 1 形成的塗覆膜的自我清潔性高。再者，該塗覆膜具有超親水性，所以更進一步具有高自我清潔性。

vi) 由於使用本實施例 1 的塗佈劑 A、B 形成的塗覆膜具有超親水性，所以即使水附著於其表面，也不容易形成水滴，所以防霧性良好。

vii) 如第 1 圖所示，由於使用本實施例 1 的塗佈劑 A、B 形成的塗覆膜之中，氧化鈦的形狀為鱗片狀，所以氧化鈦與基材的接觸面積大，並且氧化鈦與基材的密著性高。此結果，鱗片狀與基材的密著性變高，並且，塗覆膜的硬度也高。

viii) 本實施例 1 的塗佈劑 B 含有氧化矽溶膠以當作黏合劑。因此，即使在低溫下也可形成塗覆膜，並且即使於抗熱性差的樹脂也可形成塗覆膜。

d) 其次，說明為了驗證本實施例 1 的塗佈劑、塗覆膜、

及塗覆膜的形成方法達成的效果，以進行的實驗。

與 b) 同樣地，將塗佈劑塗佈於玻璃基板上，重複塗佈 5 次。其次，使用熱槍以 400°C 的條件下加熱燒成上述塗覆膜 1 分鐘，並且得到將氧化鈦固定於玻璃基板上的樣品。使用此樣品以進行以下實驗。

i) 防污性及自我清潔性的評價

藉由亞甲藍 (methylene blue blue; MB) 的塗佈以確認塗覆膜的防污性。調製亞甲藍 3 水和物的 0.01M 水溶液，並且藉由旋轉塗佈法將此水溶液塗佈於使用本實施例 1 的塗覆膜 B 所形成的塗覆膜上。再者，也將 MB 水溶液同樣地塗佈於使用比較例 1 的塗覆膜 C 所形成的塗覆膜上。

接著，使用可視紫外分光光度計，測定塗覆膜上的 MB 附著量。分別在亞甲藍水溶液的塗佈前、塗佈後進行測定，再以高壓水銀燈照射光 10 分鐘之後進行。其結果如第 2 圖所示。

第 2 圖之中，"A" 的描繪曲線是使用實施例 1 的塗佈劑 B 形成的塗覆膜之中，塗佈 MB 水溶液之前所描繪的曲線。

"B" 的描繪曲線是使用實施例 1 的塗佈劑 B 形成的塗覆膜之中，塗佈 MB 水溶液之後所描繪的曲線。

"C" 的描繪曲線是使用實施例 1 的塗佈劑 B 形成的塗覆膜之中，塗佈 MB 水溶液後，再以高壓水銀燈照射光 10 分鐘後所描繪的曲線。

"D" 的描繪曲線是使用比較例 1 的塗佈劑 C 形成的

塗覆膜之中，塗佈 MB 水溶液後所描繪的曲線。

如第 2 圖所示，" B " 的描繪曲線於 MB 吸收波長 600nm 附近的尖峰，遠小於 " D " 的描繪曲線之尖峰。亦即，使用實施例 1 的塗佈劑 B 所形成的塗覆膜之 MB 附著量遠小於使用比較例 1 的塗佈劑 C 所形成的塗覆膜之 MB 附著量。藉此，可確認使用塗佈劑 B 形成的塗覆膜的防污性高。

再者，如第 2 圖所示，" C " 的描繪曲線與 " A " 的描繪曲線略為一致。亦即使用實施例 1 的塗佈劑 B 形成的塗覆膜之中，藉由 10 分鐘的光照射，MB 的附著量可減少至幾乎無法檢測出。因此，可確認使用實施例 1 的塗佈劑 B 形成的塗覆膜具有高光觸媒活性，其自我清潔性良好。

(ii) 塗覆膜硬度的評價

使用在 JISK5400 中的鉛筆劃痕試驗的方法，進行塗覆膜硬度的評價。具體而言，首先藉由旋轉塗佈法，與上述(b)相同地，將塗佈劑重複 5 次塗佈於玻璃基板上，以目視可以確認形成塗覆膜。接著，使用熱槍將塗覆膜加熱燒成至 400℃，而得到氧化鈦膜固定化的樣品。緊接著使用鉛筆劃痕試驗機，在 750g 的負重下，評價塗佈之後的塗覆膜與燒成後的塗覆膜的硬度。

分別使用在本實施例 1 調製的塗佈劑 A 與塗佈劑 B，以作為試驗用的塗佈劑。

使用塗佈劑 B，燒成後的塗覆膜，硬度變為 5H~7H 的程度。另一方面，使用塗佈劑 B 而沒有燒成的塗覆膜，或使用塗佈劑 A 的塗覆膜，均為 6B 左右的軟膜。

再者，基本的製造方法與塗佈劑 B 相同，但是改變氧化矽的溶膠溶液、塗佈劑 A 的混合比例，利用 Si/Ti 的比例變化的塗佈劑進行試驗，顯示由於 Si/Ti 的比例變大，而硬度有增加的傾向。

(iii) 塗覆膜的超親水性的評價

使用接觸角計來評價利用本實施例 1 的塗佈劑 B 形成的塗覆膜的超親水性。

在光照射前的塗覆膜上附著 $1\mu\text{L}$ 的水滴，測定其接觸角。再者，以 310nm 附近的紫外線照射 10 分鐘後，立刻以 $1\mu\text{L}$ 的水滴附著再測定接觸角。然後，放置塗覆膜於暗處，於 2、4、6、24 小時之後，也同樣地測定接觸角。

在光照射前為 58.0° 的接觸角，而在光照射後變為 3.0° ，因而顯示超親水性。在暗處放置 2 小時後為 16.0° 、4 小時後為 15.8° 、6 小時後為 21.0° 、24 小時後為 39.0° ，時間經過後接觸角雖然均變大了，然而，即使經過 24 小時的時間，也比原本的接觸角小，顯示了可長時間維持親水性。

[實施例 2]

首先，與上述實施例 1 的塗佈劑 A 相同，製造含有 4wt% 的二氧化鈦奈米薄片 (TNS) 的醇類分散液，然後使用乙醇將其稀釋，以製造含有 1wt% 的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液。

並且，利用重量比以下列的組成混合含有此 1wt% 的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液與黏合劑之四乙氧基矽烷

(TEOS)的重量比為以下的組成，以製造塗佈劑。

TNS/TEOS=100/0、97.5/2.5、95/5、92.5/7.5、90/10、85/15、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90、0/100。

再者，在上述的比例表示中，TNS表示含有 1wt%的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液中的二氧化鈦奈米薄片的重量，而 TEOS 表示四乙氧基矽烷的重量。

藉由旋轉塗佈機將製造的塗佈劑塗佈於 50mm×50mm×厚度 3mm 的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)玻璃上，以形成塗覆膜。然後，針對塗佈 TNS/TEOS 為 100/0、97.5/2.5、95/5、92.5/7.5、90/10、85/15、80/20、70/30、60/40、50/50 的塗佈劑而形成的塗覆膜，以 100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃及 700℃進行燒成。再者，針對塗佈 TNS/TEOS 為 40/60、30/70、20/80、10/90 或 0/100 的塗佈劑而形成的塗覆膜，以 100℃、200℃、300℃或 400℃進行燒成。燒成是利用電爐加熱 1 小時一次。

關於個別的塗覆膜，進行用以評價硬度、親水性、防污性與分解性能的試驗。

(i)硬度的評價

針對個別的塗覆膜，根據在 JISK5400 中的鉛筆劃痕試驗的方法，進行硬度的評價。其結果如表 1 所示。再者，表 1 與後述的表 2~表 5 的「組成」欄位是顯示上述 TNS/TEOS 的比例。

[表 1]

鉛筆劃痕試驗

組成	燒成溫度(°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	<6B	<8B	F	>9H	>9H	>9H	>9H
97.5/2.5	<6B	<6B	6B	8H	>9H	>9H	>9H
95/5	<6B	<6B	F	>9H	>9H	>9H	>9H
92.5/7.5	<6B	<6B	3B	>9H	>9H	>9H	>9H
90/10	<6B	<6B	2B	>9H	>9H	>9H	>9H
85/15	<6B	<6B	6H	>9H	>9H	>9H	>9H
80/20	<6B	<6B	F	>9H	>9H	>9H	>9H
70/30	<6B	<6B	7H	>9H	>9H	>9H	>9H
60/40	<6B	<6B	7H	>9H	>9H	>9H	>9H
50/50	<6B	<6B	7H	>9H	>9H	>9H	>9H
40/60	<6B	5B	>9H	>9H			
30/70	<6B	<6B	>9H	>9H			
20/80	<8B	<6B	>9H	>9H			
10/90	<8B	5H	>9H	>9H			

如表 1 所示，完成 400°C 以上的燒成時，塗覆膜硬度顯示與不論 TNS 和黏合劑的組成比為何，硬度皆大於 9H，特別是變成硬質塗覆膜。

(ii) 附著性的評價

關於個別的塗覆膜，根據 JISK5400 中的基盤膠帶試驗的方法，進行附著性的評價。其結果如表 2 所示。

[表 2]

附著性試驗

組成	燒成溫度(°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	2	4	10	10	10	10	10
97.5/2.5	2	4	10	10	10	10	10

95/5	2	4	10	10	10	10	10
92.5/7.5	0	8	10	10	10	10	10
90/10	0	10	10	10	10	10	10
85/15	0	10	10	10	10	10	10
80/20	2	10	10	10	10	10	10
70/30	4	10	10	10	10	10	10
60/40	6	10	10	10	10	10	10
50/50	8	10	10	10	10	10	10
40/60	6	8	10	10			
30/70	6	8	10	10			
20/80	8	8	10	10			
10/90	8	10	10	10			

如表 2 所示，完成 300℃ 以上的燒成時，附著性顯示無論 TNS 和黏合劑的組成比為何，特別地良好。

(iii) 親水性的評價

為了評價塗覆膜的親水性，在個別的塗覆膜之中，利用高壓水銀燈光照射 20 分鐘左右之後，進行水的接觸角測定。其結果如表 3 所示。在表 3 中，接觸角的單位為度。

[表 3]

接觸角

組成	燒成溫度(℃)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	17.3	9	0	0	0	0	0
97.5/2.5	28.4	8.4	0	0	0	0	0
95/5	19	9.6	0	0	0	0	0
92.5/7.5	17.8	7.6	0	0	0	0	0
90/10	20.3	7.5	0	0	0	0	0
85/15	28.4	6.7	0	0	0	0	0
80/20	26	7.4	5.6	0	0	0	0
70/30	24.2	6.7	5.1	0	0	0	0

60/40	21.3	4.4	5.6	0	0	0	0
50/50	31.6	4.8	0	0	0	0	0
40/60	17.6	0	0	0			
30/70	347.2	0	0	0			
20/80	22.3	0	0	0			
10/90	31.4	0	0	0			

如表 3 所示，無論親水性與 TNS 和黏合劑的組成比為何，利用 200℃ 以上的燒成，顯示接觸角為 10 度以下的超親水性。再者，燒成溫度大於 300℃，親水性更良好。並且，燒成溫度大於 400℃，親水性更加良好。

(iv) 防污性的評價

為了評價塗覆膜的防污性，在個別的塗覆膜中，進行下面的試驗。也就是說，將形成塗覆膜的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)玻璃於 0.1mM 的亞甲藍(MB)水溶液中浸漬一晚，然後取出之後，以純水洗淨後，使用可視紫色分光光度計來測定塗覆膜上的 MB 附著量。附著量以 MB 的吸收面積表示。其結果如表 4 所示。

[表 4]

浸漬亞甲藍的吸附量

組成	燒成溫度(℃)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	2.0	22.5	2.4	1.7	1.5	1.1	0.9
97.5/2.5	2.3	24.5	1.2	1.8	1.2	1.6	1.0
95/5	5.9	25.3	3.1	1.5	1.4	1.4	0.9
92.5/7.5	5.0	31.3	2.9	1.8	1.5	1.6	1.2
90/10	4.9	28.5	2.9	1.6	1.6	1.3	0.8
85/15	6.1	24.2	3.0	2.5	2.7	2.0	1.6
80/20	8.2	22.1	3.9	3.4	2.4	2.0	1.5

70/30	14.8	23.9	5.2	3.0	2.3	2.2	1.0
60/40	25.3	21.1	6.1	2.7	3.1	3.5	2.3
50/50	24.4	17.0	2.7	1.9	2.7	2.9	3.2
40/60	28.1	22.5	8.4	6.0			
30/70	23.7	18.2	7.9	6.0			
20/80	20.6	20.1	8.8	7.0			
10/90	18.8	19.4	9.2	7.1			

如表 4 所示，防污性，在 300℃ 以上變高，MB 的附著量為 2 左右。並且藉由高溫的燒成，成為良好的塗覆膜。在黏合劑的比例低時（例如黏合劑的比例，比 90/10 小時），防污性更高。

(v) 分解性能的評價

為了評價塗覆膜的分解性能，在個別的塗覆膜中，進行下面的試驗。首先，塗覆膜在 0.1mM 的亞甲藍(MB)中浸漬一晚，然後取出之後，再以所謂純水洗淨的方法使 MB 附著。接著，藉由高壓水銀燈，將塗覆膜以光照射 10 分鐘左右後，測定塗覆膜上的 MB 殘留量。附著量以 MB 的吸收面積表示。其結果如表 5 所示。

[表 5]

紫外線照射之亞甲藍的分解率

組成	燒成溫度(℃)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	0.69	0.83	0.89	0.84	0.88	0.79	0.62
97.5/2.5	0.73	0.83	0.68	0.97	0.86	0.82	0.79
95/5	0.70	0.85	0.86	0.92	0.80	0.84	0.81
92.5/7.5	0.54	0.85	0.81	0.95	0.91	0.90	0.85
90/10	0.52	0.85	0.79	0.91	0.86	0.78	0.83
85/15	0.53	0.83	0.78	0.94	0.93	0.90	0.99

80/20	0.65	0.84	0.77	0.97	0.93	0.89	0.92
70/30	0.62	0.84	0.65	0.78	0.92	0.92	0.65
60/40	0.72	0.83	0.47	0.94	0.94	0.95	0.91
50/50	0.73	0.81	0.87	1.00	0.95	0.92	0.94
40/60	0.64	0.66	0.51	0.57			
30/70	0.61	0.60	0.49	0.55			
20/80	0.64	0.64	0.50	0.51			
10/90	0.67	0.65	0.49	0.47			

由表 5 所示，分解性能，於 200℃ 以上、600℃ 以下，以及 TNS/TEOS=100/0~50/50 的範圍內特別良好。

由以上的結果，若燒成溫度在 400℃ 以上、600℃ 以下，且 TNS/TEOS=100/0~50/50 的範圍的話，可以確認塗覆膜的硬度、附著性、親水性、防污性與分解性能特別地良好。

[實施例 3]

首先，與上述實施例 1 的塗佈劑 A 相同，製造含有 1wt% 的二氧化鈦奈米薄片(TNS)的醇類分散液，然後使用乙醇將其稀釋，製造含有 0.25wt% 的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液。

並且，利用重量以下列的組成混合含有此 0.25wt% 的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液與黏合劑之四異丙氧基鈦(TIPO)，以製造塗佈劑。

TNS/TIPO=100/0、97.5/2.5、95/5、92.5/7.5、90/10、85/15、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90。

再者，在上述的比例表示中，TNS 表示含有 0.25wt%

的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液中的二氧化鈦奈米薄片的重量，而 TIPO 表示四異丙氧基鈦的重量。

將製造的塗佈劑塗佈於 50mm×50mm×厚度 3mm 的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)玻璃上，以 100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃ 進行燒成，以形成塗覆膜。

相同於前述實施例 2，評價形成塗覆膜的硬度、親水性、防污性與分解性能。其結果如表 6~表 10 所示。並且表 6~表 10 的「組成」欄位係顯示上述 TNS/TIPO 的比例。

[表 6]

鉛筆劃痕試驗

組成	燒成溫度(℃)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	<6B	<6B	<6B	<6B	>9H	>9H
80/20	<6B	<6B	<6B	<6B	>9H	>9H
70/30	<6B	<6B	<6B	HB	>9H	>9H
60/40	<6B	<6B	2B	>9H	>9H	>9H
50/50	<6B	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
40/60	<6B	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
30/70	2B	4B	>9H	>9H	>9H	>9H
20/80	7H	B	>9H	>9H	>9H	>9H
10/90	<6B	6B	>9H	>9H	>9H	>9H

[表 7]

附著性試驗

組成	燒成溫度(℃)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	2	2	10	10	10	10
80/20	2	2	10	10	10	10
70/30	2	2	10	10	10	10

60/40	2	6	10	10	10	10
50/50	2	6	10	10	10	10
40/60	2	6	10	10	10	10
30/70	4	6	10	10	10	10
20/80	4	6	10	10	10	10
10/90	8	8	10	10	10	10

[表 8]

接觸角

組成	燒成溫度(°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	19.3	18.2	8.6	0.0	7.2	9.0
80/20	19.1	14.2	5.8	0.0	5.5	7.6
70/30	17.1	16.0	5.3	7.8	8.0	8.0
60/40	14.4	7.2	5.2	7.2	7.2	8.2
50/50	13.4	9.2	6.5	6.4	0.0	8.8
40/60	12.8	11.4	0.0	5.2	6.7	6.2
30/70	9.9	10.2	6.4	7.4	6.8	6
20/80	10.1	11.2	7.3	4.8	7.2	8.7
10/90	9.5	10.4	7.1	7.9	6	5.4

[表 9]

浸漬亞甲藍的吸附量

組成	燒成溫度(°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	8.5	5.6	1.8	2.1	1.1	0.9
80/20	8.5	11.2	2.0	3.4	1.6	1.2
70/30	8.1	9.2	2.3	2.1	1.8	1.0
60/40	3.8	16.1	1.4	1.8	0.7	0.4
50/50	3.2	17.1	1.6	1.1	1.1	0.7
40/60	5.8	17.8	2.7	1.0	1.1	0.8

30/70	18.3	15.9	2.2	1.6	1.2	0.7
20/80	17.2	14.3	2.3	1.9	1.0	0.8
10/90	18.9	15.8	3.1	1.9	0.8	0.5

[表 10]

紫外線照射之亞甲藍的分解率

組成	燒成溫度(°C)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	0.69	0.24	0.88	0.80	0.85	0.86
80/20	0.45	0.56	0.61	0.63	0.88	0.88
70/30	0.46	0.49	0.68	0.72	0.72	0.61
60/40	0.49	0.55	0.80	0.87	0.89	0.88
50/50	0.54	0.42	0.68	0.78	0.78	0.65
40/60	0.31	0.44	0.83	0.89	0.61	0.57
30/70	0.32	0.40	0.85	0.77	0.62	0.29
20/80	0.33	0.24	0.99	0.83	0.80	0.71
10/90	0.31	0.41	0.89	0.84	0.72	0.88

如上述表 6 所示，塗覆膜硬度隨著黏合劑的比例增加而提昇。再者，燒成溫度高則硬度高。TNS/TIPO 為 100/90、80/20、70/30 或 60/40 時，以 500°C 以上的燒成溫度，硬度變成大於 9H。TNS/TIPO 為 50/50、40/60、30/70、20/80 或 10/90 時，以 300°C 以上的燒成溫度，硬度變成大於 9H。

如上述表 7 所示，無論 TNS 和黏合劑的組成比為何，以 300°C 以上的燒成，密著性變成非常良好。

如上述表 8 所示，無論 TNS 和黏合劑的組成比為何，以 300°C 以上的燒成，親水性顯示為接觸角 10 度以下的超親水性。

如上述表 9 所示，防污性於燒成溫度大於 300°C 時，

特別地良好，MB 的附著量為 2 左右。並且，利用高溫的燒成而變成良好的塗覆膜。即使黏合劑的比例增加，防污性也不會變小。

如上述表 10 所示，無論 TNS 和黏合劑的組成比為何，以 300℃ 以上溫度，分解性能特別地良好。

由上述的結果，在黏合劑中使用 TIPO 的塗佈劑，在燒成溫度大於 300℃、600℃ 以下及 TNS/TIPO 為 50/50~10/90 的情況，或者燒成溫度大於 500℃、600℃ 以下及 TNS/TIPO 為 90/10~10/90 的情況，可以確認塗覆膜的硬度、附著性、親水性、防污性與分解性能特別地良好。
[實施例 4]

首先，與上述實施例 1 的塗佈劑 A 相同，製造含有 1wt% 的二氧化鈦奈米薄片(TNS)的醇類分散液。再者，製造含有一次粒子系 7nm 的球狀氧化鈦粉末(商品名 ST-01、石原產業製造)1wt%的濃度之醇類分散液。在此，ST-01 主要含有銳鈦礦、金紅石與板鈦礦中為主的銳鈦礦。

並且，將二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液與球狀氧化鈦粉末的醇類分散液，使用下述的容量比例混合，以製成塗佈劑。

TNS/ST-01=90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90。利用上述所製造的塗佈劑，加入鱗片狀的氧化鈦微粒子，且包含鱗片狀以外的形狀(球狀)的氧化鈦微粒子。

再者，在上述的比例表示中，TNS 表示含有的二氧化

鈦奈米薄片的醇類分散液的容量，而 ST-01 表示含有球狀氧化鈦粉末的醇類分散液的容量。

將製造的塗佈劑塗佈於 50mm×50mm×厚度 3mm 的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)玻璃上，以 100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃ 進行燒成，以形成塗覆膜。

相同於前述實施例 2，評價形成塗覆膜的硬度、親水性、防污性與分解性能。其結果如表 11~表 14 所示。並且表 11~表 14 的「組成」欄位係顯示上述 TNS/ST-01 的比例。

[表 11]

鉛筆劃痕試驗

組成	燒成溫度(℃)				
	200	300	400	500	600
90/10	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
80/20	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
70/30	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
60/40	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
50/50	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
40/60	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
30/70	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
20/80	<6B	7H	>9H	>9H	>9H
10/90	<6B	7H	>9H	>9H	>9H

[表 12]

接觸角

組成	燒成溫度(℃)				
	200	300	400	500	600
90/10	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0
80/20	6.6	5.9	0.0	0.0	8.0
70/30	0.0	11.2	5.6	0.0	0.0

60/40	6.6	8.8	5.7	0.0	0.0
50/50	0.0	8.5	0.0	7.3	6.4
40/60	0.0	0.0	0.0	0	0
30/70	6.2	6.0	5.8	5.6	0
20/80	0.0	0.0	0.0	0	0
10/90	0.0	0.0	0.0	0	0

[表 13]

浸漬亞甲藍的吸附量

組成	燒成溫度(°C)				
	200	300	400	500	600
90/10	2.7	2.4	2.2	1.4	1.6
80/20	2.1	1.8	1.8	1.4	1.6
70/30	2.5	2.3	1.5	1.4	2.4
60/40	2.1	1.9	2.1	1.7	1.8
50/50	3.1	2.1	2.1	1.7	1.8
40/60	2.3	2.2	1.8	1.5	1.8
30/70	2.4	2.3	1.8	1.7	1.9
20/80	2.3	2.0	2.0	1.9	2.1
10/90	2.4	2.1	2.2	2.3	2.7

[表 14]

紫外線照射之亞甲藍的分解率

組成	燒成溫度(°C)				
	200	300	400	500	600
90/10	0.62	0.74	0.86	0.86	0.82
80/20	0.87	0.94	0.87	0.85	0.86
70/30	0.71	0.75	0.81	0.90	0.85
60/40	0.76	0.77	0.80	0.87	0.89
50/50	0.72	0.87	0.90	0.84	0.80
40/60	0.70	0.86	0.83	0.89	0.80

30/70	0.66	0.79	0.84	0.81	0.75
20/80	0.68	0.75	0.79	0.81	0.78
10/90	0.69	0.80	0.84	0.84	0.77

由上述表 11 所示，TNS/ST-01 為 90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70 的塗覆膜中，使用燒成溫度大於 300℃，得到硬度 9H 以上的塗覆膜硬度。再者，TNS/ST-01 為 20/80、10/90 的塗覆膜中，使用燒成溫度大於 400℃，得到硬度 9H 以上的塗覆膜硬度。

如上述表 12 所示，無論 TNS/ST-01 的組成為何，利用大於 200℃ 的燒成，而親水性顯示為接觸角小於 10 度的超親水性。

如上述表 13 所示，在燒成溫度大於 300℃ 時，防污性非常良好，MB 的附著量為 2 左右。並且，藉由高溫的燒成而變成防污性良好的塗覆膜。

如上述表 14 所示，無論 TNS/ST-01 的組成比為何，使用 300℃ 以上溫度而分解性能變成非常良好。

由上述的結果，於含有二氧化鈦與球狀氧化鈦粉末的塗佈劑之情況，且在燒成溫度大於 300℃、小於 600℃ 時，可以確認塗覆膜的硬度、親水性、防污性與分解性能特別地良好。

再者，本實施例 4 的塗佈劑，藉由含有球狀氧化鈦粉末，即使黏合劑的混合比例低，且以所謂 300℃ 低的燒成溫度，鉛筆劃痕試驗硬度也能夠大於 9H。因此，本實施例 4 的塗佈劑，維持高的高度而能夠降低黏合劑的比例。這種情況下，能夠更提高防污性與分解性能。

再者，本實施例 4 的塗佈劑，由於球狀氧化鈦具有光觸媒機能，即使二氧化鈦的比例低，也能夠具高光觸媒活性(超親水性、氧化分解性能)的功效。

[實施例 5]

針對使用上述實施例 1 製成的塗覆膜，使用 AFM 來評價平滑性。使用 SII NanoTechnology 公司製造的 SPA300 型當作此測定裝置。測定條件為輕敲模式(tapping mode)。以上述實施例 1 形成的塗覆膜的表面粗糙度 Ra 為 0.4nm。相對於此，形成塗覆膜前的玻璃表面的粗糙度為 0.2~0.3nm。因此，可以確認即使塗佈塗佈劑而形成塗覆膜，也不會損及平滑性。

[實施例 6]

首先，與上述實施例 1 的塗佈劑 A 相同，製造含有 1wt% 的二氧化鈦奈米薄片(TNS)的醇類分散液，然後使用乙醇將其稀釋，製造含有 0.25wt% 的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液。將此醇類分散液塗佈於高反射率鋁鏡面(Material House 公司製造)的表面，然後，以後述的表 15 所記載的各個溫度燒成。接著，使用可視紫外光分光光度計，以入射角 5° 的正反射來測定塗佈醇類分散液的部分之反射率。再者，以在可視紫外分光光度計上附屬的鋁沈積膜的反射率為基準。此結果如表 15 所示。

[表 15]

試料	燒成溫度(°C)	反射率(%)
鋁表面	室溫	97.8
鋁表面	500	75.2

TNS 塗佈	200	98.9
TNS 塗佈	300	100.2
TNS 塗佈	350	97.5
TNS 塗佈	400	100.0
TNS 塗佈	500	88.4

如表 15 所示，可以確認即使塗佈含有二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液而形成塗覆膜，也不會損及原基材的反射率。再者，以 500℃ 進行燒成，基材本身的反射率降低，然而，塗佈含有二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液而形成的塗覆膜，確認能夠抑制反射率的降低。

[實施例 7]

首先，與上述實施例 1 的塗佈劑 A 相同，製造含有 1wt% 的二氧化鈦奈米薄片 (TNS) 的醇類分散液，然後使用乙醇將其稀釋，製造含有 0.25wt% 的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液。利用重量比以下列的組成混合醇類分散液與黏合劑之四乙氧基矽烷 (TEOS)，以製造塗佈劑。

TNS/TEOS=100/0、90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90。

再者，在上述的比例表示中，TNS 表示含有 0.25wt% 的二氧化鈦奈米薄片的醇類分散液中的二氧化鈦奈米薄片的重量，而 TEOS 表示四乙氧基矽烷的重量。

藉由旋轉塗佈機，將製造的塗佈劑塗佈於 50mm×50mm×厚度 3mm 的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)玻璃上，然後以 400℃ 進行燒成，以形成塗覆膜。使用可視紫外分光光度計測定形成塗覆膜的部分之透光率。此結果如表 16 所示。

[表 16]

組成	透光率(%)
100/0	96.2
90/10	96.4
80/20	98.1
60/40	96.7
40/60	95.1
30/70	97.0
20/80	95.3
10/90	99.5

透光率，是在可視光領域(400nm~800nm)的透光率的平均，顯示相對於原始的基材的透光率。如表 16 所示，平均的透光率為 96.8%，而可以確認即使塗佈塗佈劑而形成塗覆膜，其透光率也幾乎不會降低。在此，上述「平均的透光率」表示表 16 中的透光率的平均值。

(比較例 2)

將未塗佈的 50mm×50mm×厚度 3mm 的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)玻璃，於 1mm 的亞甲藍水溶液中浸漬一晚，以蒸餾水洗淨之後，測定的亞甲藍的初期吸著量為 2.1。比起塗佈 1wt%的二氧化鈦奈米薄片的基板的情況，吸附量相等或比較多。因此，與此比較例 2 的對比，前述實施例 2~實施例 4 之塗佈塗佈劑而形成的塗覆膜，可以確認不會損及原始基材的防污性或者提昇防污性。

(比較例 3)

在 50mm×50mm×厚度 3mm 的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)

玻璃上，塗佈市售的含球狀氧化鈦的塗佈劑（商品名：BISTRETER NRC-360L、日本曹達社製）。塗佈方法，隨著樣式而定，藉由浸泡式塗佈(dip-coating)而塗佈下塗層、光觸媒層，再於室溫下進行乾燥。然後，於 0.1mM 的亞甲藍水溶液中浸漬一晚，以蒸餾水洗淨之後，測定亞甲藍的初期吸附量為 53.5。同時，10 分鐘左右的紫外線照射後的亞甲藍分解率為 0.70。因此，市售的光觸媒塗佈劑，可以確認會損及原始基材的防污性。

（比較例 4）

在 50mm×50mm×厚度 3mm 的派熱克斯 Pyrex(註冊商標)玻璃上，浸泡式塗佈含有市售的光觸媒塗佈劑（商品名：ST-K211、石原產業製）之球狀的氧化鈦微粒子，然後，以後述的表 17 所記載的各溫度進行燒成而形成塗覆膜。

形成的塗覆膜的硬度、防污性，與前述實施例 2 相同地進行性能試驗。其結果如表 17~表 19 所示。

[表 17]

鉛筆劃痕試驗

試料	鉛筆硬度
ST-K211 - rt-浸泡	3H
ST-K211-100℃-浸泡	5H
ST-K211-300℃-浸泡	8H
ST-K211-400℃-浸泡	>9H
ST-K211-500℃-浸泡	>9H

[表 18]

浸漬亞甲藍的吸附量

燒成溫度(°C)	室溫	100	300	400	500
吸著量	3.0	3.1	3.6	5.2	4.3

[表 19]

特性的集合

試料	塗覆膜硬度	防污性能
ST-K211(rt-100 °C 燒成)	△	○
ST-K211(300-500 °C 燒成)	◎	△

如上述表 17 所示，使得塗覆膜硬度成為最硬的 9H 以上的話，要進行 500°C 以上的燒成。

如上述表 18 所示，在所有的條件下，防污性均大於 3，與上述實施例 2~4 結果比較，其為容易髒污的塗覆膜。

因此，如上述表 19 所示，本比較例 4 的塗佈劑，不存在同時滿足塗覆膜的硬度與防污性的條件。

(比較例 5)

相對於上述比較例 3 製成的塗覆膜，與上述實施例 5 相同，評價平滑性。以上述比較例 3 形成的塗覆膜的表面粗糙度 Ra 為 3.5nm。相對於此，形成塗覆膜前的玻璃的表面粗糙度為 0.2~0.3nm。因此，利用上述比較例 3 的塗佈劑而形成的塗覆膜，可以確認會損及基材的平滑性。

再者，本發明不限於上述的實施例，在不脫離本發明的範圍內，以各種態樣實施。

例如，在上述實施例 1 中，利用改變氧化矽的溶膠溶液與塗佈劑 A 的混合比例，也可以調製塗佈劑 B 中的 Si 與

Ti 的比例變成 $\text{Si}:\text{Ti} = 2.8\sim 0:10$ 的塗佈劑。即使這種情況下，藉由塗佈劑 B 形成的塗覆膜具有相同的防污性、自我清潔(self cleaning)性等的效果。

再者，在上述實施例 1~7 中，也可以金屬、半導體、碳材料、氮化物或碳化物為基材，製造金屬製品、半導體製品、碳製品、氮化物製品或碳化物製品。

再者，在上述實施例 4 中，配合的鱗片狀以外的氧化鈦，也可以是銳鈦礦、金紅石或板鈦礦其中一者。再者，也可以為由上述 3 種中任選 2 種以上的混合物。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為使用塗佈劑而形成的塗覆膜構造的剖面圖。

第 2 圖為顯示防污性與自我清潔性的實驗結果之曲線圖。

第 3 圖為使用習知塗佈劑而形成的塗覆膜構造的剖面圖。

【主要元件符號說明】

- 1 塗覆膜
- 3 基板
- 5 薄片狀(鱗片狀)氧化鈦
- 7 黏合劑
- P1 基材
- P3 固定化劑

P5 氧化鈦微粒子

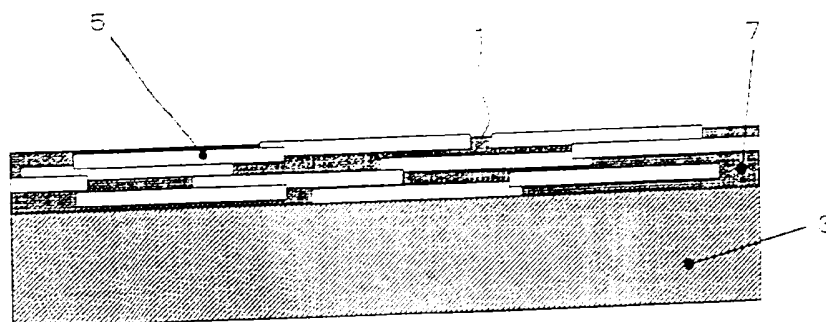
P7 汚染物質

五、中文發明摘要：

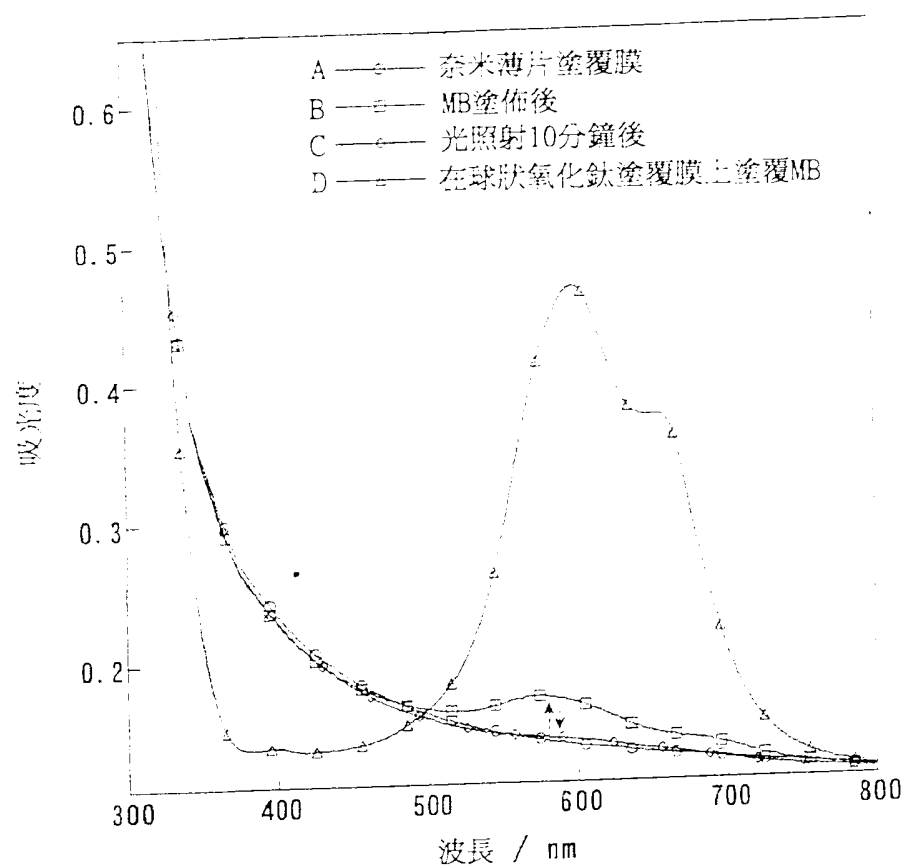
〔課題〕 提供一種塗佈劑、塗覆膜、塗覆膜的形成方法以及塗佈該塗覆膜的各種製品，可簡便地塗於廣大面積而形成塗覆膜，且化學安定性或物理安定性良好，並且可形成超薄膜。

〔解決手段〕 藉由使用烷基胺與層狀鈦酸鹽進行離子交換處理，以得到含有鱗片狀的氧化鈦微粒子的塗佈劑，以及含有二氧化鈦奈米薄片與氧化矽或氧化鈦的溶膠溶液構成的塗佈劑。並且，塗裝後，以乾燥與加熱形成高配向性之鱗片狀氧化鈦微粒子所積層之具有微細構造之塗覆膜。

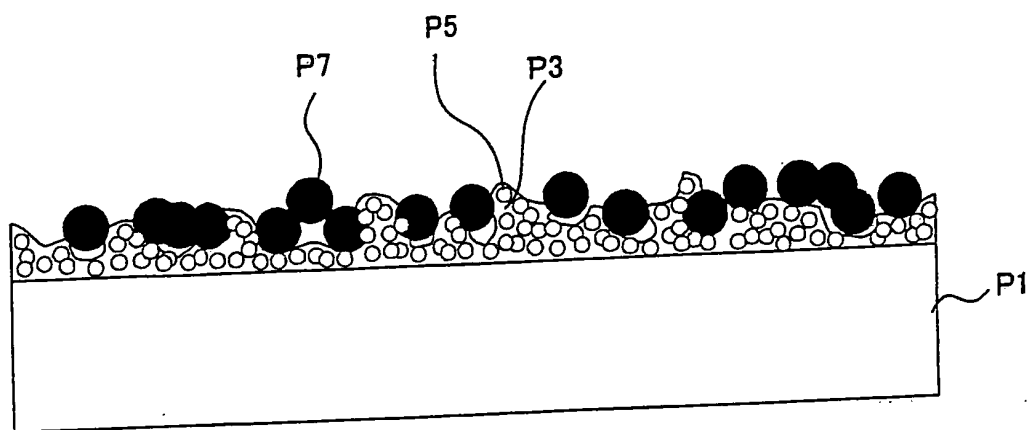
六、英文發明摘要：



第1圖



第2圖



第3圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1~塗覆膜

3~基板

5~鱗片狀的氧化鈦微粒子

7~黏合劑

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

十、申請專利範圍：

1. 一種塗佈劑，包括含有鱗片狀的氧化鈦微粒子之醇類分散液，以及由四烷氧基矽加水調製的氧化矽溶膠、由四烷氧基鈦加水調製的氧化鈦溶膠、或由烷氧基鋁加水調製的氧化鋁溶膠所形成之黏合劑，其中前述黏合劑對前述鱗片狀的氧化鈦微粒子及前述黏合劑的合計重量之重量比為 5~50wt%。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的塗佈劑，包括鱗片狀氧化鈦微粒子，以及鱗片狀以外形狀的氧化鈦微粒子。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的塗佈劑，其中鱗片狀以外的形狀的氧化鈦微粒子係銳鈦礦、金紅石與板鈦礦 (Brookite) 之中任一種的氧化鈦微粒子。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈該塗佈劑於一基材的塗覆膜的表面粗糙度為，上述基材的表面粗糙度的 1~2 倍。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈該塗佈劑於一基材的塗覆膜的硬度是由鱗片狀的氧化鈦微粒子決定。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈該塗佈劑於基材時的反射率為，上述基材的反射率的 90~120%之間的範圍。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述的塗佈劑，其中塗佈該塗佈劑於透光的基材時的透光率為，上述基材的透光率的 90~100%之間的範圍。

8. 一種塗覆膜的形成方法，其特徵在於包括下列步驟：

塗佈申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之塗佈劑；以及

使塗佈的上述塗佈劑乾燥。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之塗覆膜的形成方法，其中於該乾燥步驟之中以 $300^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 進行加熱。

10. 一種塗覆膜，藉由申請專利範圍第 9 項所述的塗覆膜的形成方法所形成。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的塗覆膜，其特徵在於：上述鱗片狀的氧化鈦微粒子具有一定的配向性，並且具有積層的微細構造。

12. 一種玻璃製品，包括：

基材，由玻璃構成；及

申請專利範圍第 10 項或 11 項所述的塗覆膜，形成於該基材的表面。

13. 一種金屬製品，包括：

基材，由金屬構成；及

申請專利範圍第 10 項或 11 項所述的塗覆膜，形成於該基材的表面。

14. 一種陶瓷製品，包括：

基材，由陶瓷構成；及

申請專利範圍第 10 項或 11 項所述的塗覆膜，形成於該基材的表面。

15. 一種耐熱性高分子製品，包括：

基材，由耐熱性高分子材料構成；及

申請專利範圍第 10 項或 11 項所述的塗覆膜，形成於該基材的表面。

16. 一種氧化鈦塗覆膜，以包括含有氧化鈦奈米薄片之醇類分散液、以及由四乙氧基矽烷所形成之黏合劑的塗佈劑在 400°C - 600°C 燒成，其中在塗佈劑中的氧化鈦奈米薄片與四乙氧基矽烷重量比為 100/0 至 50/50。

17. 一種氧化鈦塗覆膜，以包括含有氧化鈦奈米薄片之醇類分散液、以及由四異丙氧基鈦所形成之黏合劑的塗佈劑在 300°C - 600°C 燒成，其中在塗佈劑中的氧化鈦奈米薄片與四異丙氧基鈦重量比為 50/50 至 10/90。

18. 一種氧化鈦塗覆膜，以包括含有氧化鈦奈米薄片之醇類分散液、以及由四異丙氧基鈦所形成之黏合劑的塗佈劑在 500°C - 600°C 燒成，其中在塗佈劑中的氧化鈦奈米薄片與四異丙氧基鈦重量比為 90/10 至 10/90。

19. 一種氧化鈦塗覆膜，以包括含有氧化鈦奈米薄片之醇類分散液、以及含有球狀氧化鈦粉末之醇類分散液的塗佈劑在 300°C - 600°C 燒成。