



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I608058 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：101111227

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09C1/36 (2006.01) D21H21/28 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/01 德國 10 2011 015 856.1

(71)申請人：克洛諾斯國際有限公司(德國) KRONOS INTERNATIONAL, INC. (DE)
德國(72)發明人：席克曼 珍妮 SIEKMAN, JANINE (DE)；約根斯 福克 JUERGENS, VOLKER
(DE)；布律摩 錫福瑞德 BLUEMEL, SIEGFRIED (DE)；史密特 福克 SCHMITT,
VOLKER (DE)；布萊德 亞歷山大 BREYDER, ALEXANDER (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1132769A

CN 1806018A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

製造後處理的二氧化鈦色素的方法及二氧化鈦色素

VERFAHREN ZUR OBERFLAECHEBEHANDLUNG EINES TITANDIOXID-PIGMENTS

(57)摘要

一種將一種二氧化鈦用磷酸鋁及含水氧化鋁作表面處理的方法，它使色素抗變灰色的穩定性較佳，同時使亮度和不透光色很好。此方法中，首先將磷酸加入 pH 值至少 8 的一種 TiO₂ 懸浮液，其中該 pH 值降到 3 或更低，然後將一鹼性鋁化合物加入，其中 pH 值上升到至少 5，然後將一酸性鋁化合物加入，其中 pH 值調到 4.5~7，依此方法製造的色素出奇地適用於在裝飾紙中使用。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種將二氧化鈦色素作表面處理的方法，及一種具高度亮光不褪色(灰色化穩定性)的二氧化鈦色素及其在製造裝飾紙時的應用。

【先前技術】

裝飾紙(Dekopapier)係一種裝飾性熱固性的施覆材料的成分，該施覆材料宜用於將傢俱表面高級化及用於層疊物地板，稱為「層疊物」(Laminat，英：laminat)者係為層壓合材料，舉例而言，在其中將數層含浸過層疊上下層疊的紙(或紙與硬纖維板或木層板)互相壓合。藉使用特別之人造樹脂，可達成層疊物之極大的抗刮損、抗衝擊、抗化學品及抗熱的強度。

使用特殊紙(裝飾紙)可製造裝飾表面，其中該裝飾紙不只當作例如不起眼的木材表面的表紙，而且也當作人造樹脂的載體。對於裝飾紙的要求有不透光性(掩蓋能力)、光不褪色性(抗灰色化穩定性)、顏色不褪色性、耐濕性、可含浸性、及可印刷性。

為了達成裝飾紙之所需不透光性，基本上以二氧化鈦為基礎的色素出奇地適合。在製造紙時，一般將二氧化鈦色素(或二氧化鈦色素的懸浮液)與一纖維素(紙漿)(Zellstoff，英：cellulose 或 paper pulp)懸浮液混合，除了應用物料—色素和纖維素—外，一般還使補助劑，例如

抗濕劑及可能之其他添加物，例如特定填充劑，個別成分(纖維素、色素、輔助及添加劑、水)的互助的交換作用有助於紙的形成，且決定色素的保持能力(Retention)，「保持能力」一詞指在紙中所有無機物質在製造時的保持能力。

要使用在裝飾紙中者，有一系列二氧化鈦色素。最重要的性質，除了良好亮度和不透光性外，還有光不褪色性，人們知道二氧化鈦在光化學上係很活性者，用二氧化鈦素著色著色的裝飾紙在紫外線作用下，在有水氣及/或氧存在時，灰色化作用會增加，「光不褪色性」(Lichtechtheit，英：light fastness)一詞主要指層疊物在紫外線作用下抵抗變灰色的抵抗性。

為了改善裝飾紙的光不褪色性(抗變灰色穩定性)該二氧化鈦色素一般用鋁化合物(特別是用磷酸鋁)施覆。

舉例而言，US 5,114,486 提到用磷酸鋅/磷酸鋁施覆以改善抗變灰色穩定性。

US 5,785,748 提到一種將二氧化鈦用磷酸鋁均勻施覆的方法，其中將一混合物(由濃磷酸和一種鋁化合物構成)加到一種二氧化鈦懸浮液，磷酸鋁在 pH 值 3.5 或更多時沈澱。

WO 2004/061013 A2 提到一種用於裝飾紙中的二氧化鈦色素。具有良好抗變灰色穩定性，它設有一磷酸鋁覆層。且對於等電點及 Zeta 電位具有特別有利的表面性質。磷酸鋁層在保持恆定的 pH 值 7 時沈澱。

在 DE 10 2006 045 244 A1 的這種方法的進一步發展的

類型，施覆的色素最後作一道熱處理。

依 DE 103 32 650 A1 可製造高抗變灰色穩定性的二氧化鈦色素，它同時具較佳之保持力及不透光性。此方法之特徵為：一鋁成分及磷成分在維持恆定 pH 值至少 10 的場合加入一種二氧化鈦懸浮液，然後 pH 值降到 9 以下，以使磷酸鋁沈澱。

【發明內容】

本發明的目的在提供一種方法，藉之可製造二氧化鈦色素以用於裝飾紙中，其抗變灰色穩定性比先前技術著更佳，而亮度和不透光性保持一樣好。

此目的利用一種製造後處理的二氧化鈦色素的方法達成，該方法包含以下步驟：

a) 提供一種未處理之二氧化鈦粒子的水性懸浮液，其 pH 值至少為 8

b) 加入磷酸

c) 加入一種鹼性鋁化合物

d) 加入一種酸性鋁化合物。

且其特徵在鋁含量 3.0~7.0 重量%(當作 Al_2O_3 計算)而磷酸鹽含量 1.0~5.0 重量%(當作 P_2O_5 計算)。

其他有利的方法變更例述於申請專利範圍附屬項。

因此本發明的標的係為二氧化鈦的色素的一種後處理方法，它造成具較佳抗變灰色穩定性，而仍維持一樣的高亮度和不透光性，此外本發明的標的還關於一種具這種性

質的色素以及這種色素在製造裝飾紙時的應用。

【實施方式】

此處及下文中「氧化物」也可指相關之含水氧化物或水合物。所有以下揭示有關 pH 值、溫度、濃度(質量%或體積%)等的資係表示：在行家習知的測量準確度的範圍內的所有值也都包含在內。在本專利的範疇內，「明顯量」(signifikante Menge)或「明顯比例」表示一成分的起碼量，由此起碼量開始，混合物的性質在測量準確度的範圍內可受影響。

本發明係從未處理的二氧化鈦粒子(二氧化鈦本體)著手，它們係用氧化物法或硫酸鹽法製造。二氧化鈦粒子宜為摻雜了鋁者。特別適合者為依氧化物法製造的摻鋁二氧化鈦粒子。鋁摻雜量宜為 0.5~2.0 重量%(當作 Al_2O_3 計算)。

在本發明的方法中，在二氧化鈦粒子表面析出由鋁磷化合物構成的層，它可混有氧化鋁化合物，此組成取決於鋁成分和磷成分的使用量及可能存在的摻雜之 Al_2O_3 的量而定。在以下此層簡單地稱為鋁氧化磷酸鹽層。

本發明的方法從未處理之二氧化鈦粒子的一種水性懸浮液著手，其中 pH 值調整到至少 8，且宜至少 9(步驟 a)。在此方法一實施例中，該懸浮液先在一攪磨坊中作濕磨粉，其中使用在實用上習知之磨粉體如砂或氧化鋁。本發明的方法在低於 80°C 的溫度(且宜在 $45\sim 65^\circ\text{C}$ ，特別是在 $55\sim 65^\circ\text{C}$)實施。

以下在一步驟 b) 加入磷酸(H_3PO_4)，其中 pH 值宜降到 3 或更少，且特別是降到約 2 或更低。磷酸的濃度宜 75%，可視需要在加入磷酸之前或之時將一鹼性或酸性鋁成分(例如鋁酸鈉或硫酸鋁)加入懸浮液，其中 pH 值在步驟 b) 結束時宜在 3 或更低，且特別是 2 或更低。

事實顯示，在步驟 b) 結束時，用來處理的鋁摻雜的二氧化鈦粒子其一部分的鋁溶解，例如，當本體之鋁含量 1.4 重量%的場合，在步驟 b) 結束時(pH 值約 2) 約有 2 重量%的鋁溶掉(當作 Al_2O_3 計算)。

然後在一步驟 c) 中，將一鹼性鋁成分(宜為鋁酸鈉)加入懸浮液中在步驟 c) 結束時，pH 值宜為至少 5，特別是至少 7。

然後在一步驟 d) 將鋁成分加入，其中 pH 值調整成 4.5~7 的範圍，且宜在 5~6 範圍。

在此方法，一特別實施例中，在一步驟 e) 中將另一氧化鋁層施二氧化鈦粒子上，例如在約 5 的固定 pH 值將鋁酸鈉和硫酸鋁平行加入(所謂之「固定 pH 方法」)。

在步驟 b) 使用之磷酸量宜為 1.0~5.0 重量%，特別是 1.5~3.5 重量%，尤宜 2.0~3.0 重量%(當作 P_2O_5 計算，且根據 TiO_2 為準)。

步驟 c) 和 d) 中加入的鋁化合物總量宜為 3.5~4.0 重量%。(當作 Al_2O_3 計算，且根據 TiO_2 為準) 步驟 b) 之前或之時視需要加入的鹼性或酸性鋁化合物也要算進去。

步驟 b) 到步驟 e) 中加入的鋁化合物的總量宜為 3.0~7.0

重量%。特別是 4.0~6.0 重量%(當作 Al_2O_3 計算，且根據 TiO_2 為準)。

此後處理過 TiO_2 色素利用行家習知之過濾方法從懸浮液分開，並將產生之濾渣清洗以除去溶解的鹽。

本發明的方法的特色為：濾渣的殘餘水分可減少約 10%，舉例而言，在習知的後處理方法(例如 DE 103 32 650 A1)。濾渣的殘餘水分至少 58 重量%(Moore 過濾)，而用本分明的方法，可達成之殘餘水分可達 52 重量%或更少。如此可達成一明顯經濟效益。因為在以下之乾燥步驟只蒸發較少水分。

為了改善在層疊物中色素的光不褪色性，該洗過的濾渣中，在隨後乾燥之前或之時可加入一含硝酸鹽的化合物，例如 KNO_3 、 NaNO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ，其量為 0.05~0.5 重量%(當作 NO_3 計算，且根據色素為準)。此外，為了改善流動性質，該色素中在處理步驟之一中可加入一有機化合物，這系列的化合物係在 TiO_2 色素製造時普遍使用者且係行家習知者。例如多元醇(三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷、新戊基乙二醇)。如不採取在乾燥之前或之時加入含硝酸的化合物，也可將這些物質在磨粉時加入。

在此發明另一變更實施例中，將處理過的色素在 200~400°C (且宜 200~300°C) 作熱處理約 60~180 分鐘。

依本發明製造的色素的特點為鋁含量 3.0~7.0 重量%(當作 Al_2O_3 計算)而磷含量 1.0~5.0 重量%(當作 P_2O_5 計算)。

相較於比較例的色素，依本發明方法所製的色素具較佳之抗變灰色穩定性，而亮度和不透光性保持一樣好，且最適合用在裝飾紙中。

此外，相較於 DE 103 32 650 A1，色素濾渣的殘餘水分較少，如此可達成另外之經濟效益。

[實例]

以下本發明用實例說明，但本發明範圍不限於此，

[實例 1]

在一種濕磨粉的 TiO_2 懸浮液[它來自氯化物程序，其 TiO_2 濃度為 450 克/升、鋁摻雜量相當於 1.5 重量%、pH 值為 10]中；

將 1.5 重量%的 P_2O_5 (呈 75%的 H_2OP_4)加入。

在此 pH 值調成 2；

然後加入 2.0 重量%的 Al_2O_3 (含鋁酸鈉形式)；

在此 pH 值調整成大約 10。

然後懸浮液在下一步驟中加入硫酸鋁(相當於 1.1~1.2 重量%的 Al_2O_3)調整成 pH 值 5。

然後將 2.2 重量%的 Al_2O_3 呈硫酸鋁和鋁酸鈉溶液平行加入的形式混入，如此 pH 值維持 5(固定 pH 方法)。

然後此懸浮液利用一鹼性鋁酸鈉溶液調到 pH 值 5.5~7。

將此後處理過的 TiO_2 懸浮液過濾並清洗以除去水溶性鹽。

將洗過之過濾糊狀物在加入約 0.18 重量%的 NO_3 (呈 NaNO_3 形式)後在一噴灑乾燥器中乾燥，然後在一噴流磨粉

機上磨粉。

所製之色素含有以下之後處理元素。

氧化物：2.2 重量%的 P_2O_5 ，5.8 重量%的 Al_2O_3 (各根據 TiO_2 本體為準)及 0.18 重量%的 NO_3 。

[實例 2]

一如實例 1 進行，其不同處為：在步驟「固定 pH 方法」不用 2.2 重量% Al_2O_3 而用 1.0 重量% Al_2O_3 ，呈平行加入硫酸鋁及鋁酸鈉溶液形式混入。

所製色素含有以下後處理元素：

氧化物：2.3 重量%的 P_2O_5 ，及 4.9 重量% Al_2O_3 (相對於 TiO_2 本體為準)及 1.8 重量%的 NO_3 。

[比較例]

在一種濕磨粉的 TiO_2 懸浮液[它來自氯化物程序，其 TiO_2 濃度為 450 克/升、鋁摻雜量相當於 1.5 重量%、pH 值為 10]中；並加入 2.0 重量% Al_2O_3 (含鋁酸鈉形式)，pH 值調整成 >12。

然後將 2.5 重量%的 P_2O_5 (呈磷酸氫二鈉形式)加入。

懸浮液 pH 值保持為 >2；

然後將懸浮液在下一步驟中加入硫酸鋁(相當於 2~4 重量%的 Al_2O_3)調整成 pH 值 5。

然後將 0.9 重量%的 Al_2O_3 呈硫酸鋁和鋁酸鈉溶液平行加入的形式混入，如此 pH 值維持 5。

然後將此懸浮液利用一鹼性鋁酸鈉溶液調到 pH 值 6.8。

將此後處理過的 TiO_2 懸浮液過濾並清洗以除去水溶性

塩。

將洗過之過濾糊狀物在加入約 0.18 重量%的 NO_3 (呈 NaNO_3 形式)後在一噴灑乾燥器中乾燥，然後在一噴流磨粉機上磨粉，

所製之色素含有以下之後處理元素。

氧化物：2.1 重量%的 P_2O_5 ，6.0 重量%的 Al_2O_3 (各根據 TiO_2 本體為準)及 0.18 重量%的 NO_3 。

[測試方法與測試結果]

[層疊物製造(實驗室規模)]

將依實例 1、2 及比較例所製之二氧化鈦色素作入裝飾紙中，然後就其在壓製的層疊物中的光學性質和光不褪色性試驗。為此將所要測試之二氧化鈦色素做到纖維素中並製造紙片，其單位面積質量的 80 克/平方米， TiO_2 質量成分比例約 30 克/平方米。

為了評估此裝飾紙的光學性質以及二化鈦色素的品質，宜將相同灰含量的裝飾紙作比較。為此，須使成紙片所用之二氧化鈦色素的量對應配合維持紙中之所要之 TiO_2 質量比例(此處為 30 克/平方米 ± 1)以及所要之單位面積重量(此處為 80 克/平方米 ± 1)。為了形成紙片，在這此試驗中係根據 1.65 克纖維素(爐乾燥者)。進行方式及所用輔助劑係行家習知者。

然後測定一紙片之二氧化鈦含量(灰分，用%表示)。速化灰器在 900℃ 燒成灰。藉著秤殘餘物重量計算 TiO_2 質量成分(灰分，用%表示)。要計算灰含量利用以下式子：

灰含量(克/平方米):[灰(%) $\times$ 單位面積重量(克/平方米)]/100(%)

紙的進一步處理包括「含浸」及「壓合成層疊物」，所要處理的紙片完全浸入一三聚氰胺樹脂溶液，然後在二個刮刀間拉過，以確保一定之樹脂施覆量，然後在循環空氣乾燥櫃中在 130℃ 預凝結。樹脂施覆量為紙片重量 110~140%，紙片之殘餘水分為 5.7~6.2 重量%。此凝結的紙片作用含浸過酚樹脂的芯紙和白或黑的底紙(Underlay-Paper)組成壓合包裝組。

要測量光學性質，將該壓合包裝組如下方式建構：裝飾紙、白或黑的底紙、6 片之芯紙、白或黑的底紙、裝飾紙。

要測定抗變壓色穩定性，將壓合包裝組(如下建構：裝飾紙、5 片之芯紙、白底紙。

該包裝組的壓合作業利用一 Wicker 層壓機(type2742)，在 140℃ 溫度及 90 包壓力，壓合時間 300 秒。

[測試]

此層疊物之光學性質及抗變灰穩定性的抗量係用習知儀器(光譜計、氫測試儀器)。

要評估層壓製材料的光學性質，係在白色或黑色底紙上利用 ELREPHO®3300-測色儀器依 DIN 6174 測定顏色(CIELAB L*, -a*, -b*)。

使用在白底紙上的 CIELAB 色質 L*(L*_白)當作亮度的值。

不透光性係紙的透光性或透過性的一種值。所選用之層疊物不透光性的值係如下：

CIELAB $L^*_{\text{黑}}$ ，它係在黑底紙上測量層疊物的光度，而不透光值 $L(\%) = Y_{\text{黑}}/Y_{\text{白}} \times 100$ ，係由在黑底紙上測量的 Y 值 ($Y_{\text{黑}}$) 及白底紙上測量的 Y 值 ($Y_{\text{白}}$) 或白。二個值 — CIELAB $L^*_{\text{黑}}$ ，及 $L(\%)$ 係標準化成一灰含量 30.0 克/平方米，要評估二氧化鈦色素或二氧化鈦色素混合物的抗變灰色穩定性 (亮不褪色性)，將相之層疊物樣品在一 XENTEST® α 中照射。在 XENTEST® α 中照射 96 秒之前/及之後，依 DIN 6174 測量色值 CIELAB L^* , a^* 和 b^* 。光源為一氬弧燈，輻射強度為 70 瓦/平方米，儀器的檢體室中溫度為 45°C，相對濕度 30%，檢體係在「翻轉行進」(Wendellauf) 作照射。抗變灰色穩定性的值係用 $\Delta L^* = L^*_{\text{之前}} - L^*_{\text{之後}}$ 表示以及用

$$\Delta E = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \text{ 表示。}$$

[測試結果]

表顯示層疊物的測試結果，這些層疊物係利用本發明的色素 (實例 1, 2) 及對照色素 (比較例) 製造者，事實顯示，用本發明的色素的層疊物比起用先前技術製造的層疊物來，具有高得多的抗灰色穩定性，而亮度值和不透光性質則保持一樣。

[表]

	抗變灰色穩定性		灰含量 [g/m ²]	不透光性		CIELAB 色值 $L^*_{\text{白}}$
	ΔL^*	ΔE		$L^*_{\text{黑}}$	$L(\%)$	
實例 1	-0.72	0.73	30.4	90.3	90.5	93.6
實例 2	-0.64	0.65	30.1	90.4	90.8	93.6
比較例	-0.92	0.94	30.6	90.4	90.7	93.6

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101111227

※申請日：101/03/30 ※IPC 分類：**C09C 1/36** (2006.01)
D21H 21/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造後處理的二氧化鈦色素的方法及二氧化鈦色素

Verfahren zur Oberflaechenbehandlung eines

Titandioxid-Pigments

二、中文發明摘要：

一種將一種二氧化鈦用磷酸鋁及含水氧化鋁作表面處理的方法，它使色素抗變灰色的穩定性較佳，同時使亮度和不透光色很好。此方法中，首先將磷酸加入 pH 值至少 8 的一種 TiO_2 懸浮液，其中該 pH 值降到 3 或更低，然後將一鹼性鋁化合物加入，其中 pH 值上升到至少 5，然後將一酸性鋁化合物加入，其中 pH 值調到 4.5~7，依此方法製造的色素出奇地適用於在裝飾紙中使用。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製造後處理的二氧化鈦色素的方法，其特徵在以下的步驟：

a) 提供一種未處理之二氧化鈦粒子的水性懸浮液，其 pH 值至少為 8

b) 加入磷酸，其中 pH 值調整成 3 或小於 3，

c) 加入一種鹼性鋁化合物，

d) 加入一種酸性鋁化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

在步驟 a) 中懸浮液的 pH 值至少為 9。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

在步驟 b) 結束時將 pH 值調整成 2 或更少。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：

在步驟 c) 結束時將 pH 值調整成至少 5。

5. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：

在步驟 c) 結束時將 pH 值調整成至少 7。

6. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：

在步驟 d) 結束時將 pH 值調整成 4.5~7。

7. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：

在步驟 d) 結束時將 pH 值調整成 5~6。

8. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：

在步驟 b) 之前或之時將一鹼或酸性鋁化合物加入，且
步驟 b) 結束時將 pH 值調整成 3 或更少。

9. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：

106 年 10 月 18 日修正頁

在步驟 b)之前或之時將一鹼或酸性鋁化合物加入，且
步驟 b)結束時將 pH 值調整成 2 或更少。

10.如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：
在一步驟 e)中施加一層氧化鋁層。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中：
藉著平行地加入鋁酸鈉與硫酸鋁在約 5 的固定 pH 值施
加該氧化鋁層。

12.如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：
在步驟 b)到步驟 e)中加入的鋁化合物的總和(當作
 Al_2O_3 計算)為 3.0~7.0 重量%。

13. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：
在步驟 b)到步驟 e)中加入的鋁化合物的總和(當作
 Al_2O_3 計算)為 3.0~6.0 重量%。

14.如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：
加入的磷酸的量(當作 P_2O_5 計算)為 1.0~5.0 重量%。

15. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：
加入的磷酸的量(當作 P_2O_5 計算)為 1.5~3.5 重量%。

16. 如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：
加入的磷酸的量(當作 P_2O_5 計算)為 2.0~3.0 重量%。

17.如申請專利範圍第 1~3 項之任一項的方法，其中：
將該色素用硝酸鹽處理以改善在層疊物中的光不褪色
性，如此該製成之色素含有多可達 0.5 重量%的 NO_3 。

八、圖式：

無