

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：P226871

※申請日期：92.1.27

※IPC 分類：B05D5/00

### 壹、發明名稱：(中文/英文)

鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑、及變色去除洗淨方法

DISCOLORATION REMOVAL CLEANER FOR TITANIUM OR TITANIUM-ALLOY  
BUILDING MATERIAL AND DISCOLORATION REMOVAL CLEANING METHOD

### 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商·新日本製鐵股份有限公司/NIPPON STEEL CORPORATION

代表人：(中文/英文)

平尾隆/HIRAO, TAKASHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區大手町二丁目 6 番 3 號

6-3, OTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8071, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

### 參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 金子道郎 / KANEKO, MICHIO
2. 德野清則 / TOKUNO, KIYONORI
3. 清水寬史 / SHIMIZU, HIROSHI
4. 出藏隆輝 / DEKURA, TAKATERU

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國千葉縣富津市新富 20-1

20-1, SHINTOMI, FUTTSU-SHI, CHIBA 293-8511 JAPAN

2.~3. 日本國東京都千代田區大手町二丁目 6 番 3 號

6-3, OTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8071

4. 日本國東京都新宿區西新宿 7 丁目 7 番 7 號

7-7, NISHISHINJUKU 7-CHOME, SHINJUKU-KU, TOKYO 160-0023 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本； 2002.9.30； 特願 2002-287468

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

**【發明所屬之技術領域】**

發明領域

本發明係有關一種洗淨劑，係用以去除長期使用於屋  
5 頂、牆壁、紀念碑像等屋外用途之鈦及鈦合金建材表面上  
所產生的變色部份，並回復其變色前的表面狀態，更具有  
使洗淨後耐變色性提昇的效果者。

**【先前技術】**

發明背景

10 鈦，由於對氯化物具有良好的耐蝕性，故廣泛地應用  
在海濱地區之如屋頂、牆壁的建材。鈦由開始經使用在屋  
頂材等經過約數10年，到目前為止未曾有發生腐蝕報告的  
案例。

但是，因使用環境經長時間所使用之鈦表面，發生變  
15 色成暗金色的情形。變色係因為在鈦表面之氧化鈦層成長  
數10nm的厚度，經干涉作用產生變色，但由於限定於極表  
面層，並未損及鈦的防蝕機能。但是，由圖案設計性的觀  
點而言，仍有問題。

變色的發生原因，係因酸雨使鈦表面之氧化鈦層成長  
20 的結果，並由於干涉作用而發生，藉由去除該氧化鈦層，  
可回復至變色前的表面狀態。

但是，氧化鈦係一種在化學上安定的化合物，為使其  
產生化學的溶解時，通常必須將在鈦製造工程之酸洗步驟  
中所使用的硝酸和氟酸混合溶液，塗布在其業經變色的部

份。此時，由於基體的鈦亦激烈地產生溶解，故不易恢復至變色前的表面狀態。又，機械的方法係使用研磨材，對變色部份研磨處理的方法，但形成變色發生原因之氧化鈦層的厚度，僅有數10nm的厚度，當研磨至基體之鈦表面時，  
5 存在有使表面外觀變化的危險性。但是，以往技術容許某種程度質地的外觀變化，採取經由酸洗或研磨，以去除變色層的方法(例如材料與加工，第144次秋季講演大會，CAMP-ISIJ Vol. 15(2002)-1306)。

又，形成變色發生原因之碳化鈦的析出層，由於存在  
10 於構成變色原因之氧化鈦層下部的鈦基體的表面層，即使去除氧化鈦層後，其碳化鈦亦殘存於鈦表面層，故，當洗淨後，於長期使用期間，仍有再發生變色的危險性。

因此，鈦及鈦合金建材之變色部份的去除係困難的課題，再者，除去後使耐變色性的提昇，則成為更困難的課  
15 題。

有鑑於上述現狀，本發明之目的係提供一種將鈦及鈦合金建材表面所發生的變色部份，在不損及質地外觀的情形下去除的洗淨劑；用以抑制除去後變色之變色去除洗淨劑；及變色去除洗淨方法。

## 20 **【發明內容】**

### 發明概要

本發明人，以在不損及鈦質地的外觀之情形下，去除造成變色發生原因之鈦表面的氧化鈦層及碳化鈦的析出層，與提昇除去後之耐變色性的為目的，經銳意檢討的結

果，獲致至以下的卓見。

本發明人發現，藉由將洗淨劑製成保持適當黏性之弱酸性的液體，在塗布・洗淨時不致飛散於周圍，並可將鈦及鈦合金建材的變色部份去除。又，發現藉由使其含有親水性含氧碳化氫而有控制洗淨液中水份蒸發的作用，可調節塗布後的乾燥性。並且，本發明人發現對極端的變色，藉由調整塗布後的固化時間，可去除變色部份。再者，本發明人亦發現利用塗布作業後之研磨作業，可以鈦及鈦合金建材的表面形成保護皮膜，更可以抑制變色的發生。

10 即，本發明人基於上述卓見，開發出一種具有組合可溶於水的無機酸鹽、有機酸或有機酸鹽、界面活性劑及親水性含氧碳化氫，更可依需要組合增黏劑、變色抑制劑、氟樹脂、研磨材之期望效果的洗淨劑，及洗淨方法。

本發明係基於此卓見而完成者，其要旨如下。

15 [1]一種鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其特徵在於：至少其中含有可溶於水之無機酸鹽、有機酸或有機酸鹽、界面活性劑、親水性含氧碳化氫溶劑、及水。

[2]如前述[1]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述洗淨劑更滿足下述(1)、(2)之至少其中一種要件，

(1)前述洗淨劑含有一種或二種以上的增黏劑，及

(2)前述洗淨劑的黏度(常溫，由B型黏度計測定)係100  
~10000mPa・s。

[3]如前述[1]或[2]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗

淨劑，其中前述洗淨劑更滿足下述(3)、(4)之至少其中一種要件，

(3)前述洗淨劑含有一種或二種以上的氟樹脂及一種或二種以上的研磨材，及

5 (4)前述洗淨劑含有一種或二種以上的變色抑制劑。

[4]如上述[3]之鈦及鈦合金建材用的變更去除洗淨劑，其中前述無機氟化合物之鹽的摻含量係0.5~5.0質量%。

[5]如上述[1]~[4]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述有機酸或有機酸鹽，係選自於蟻酸、草酸、檸檬酸、蘋果酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、富馬酸、葡糖酸、羥基醋酸、乙烯二胺4醋酸、羥基乙烯二胺4醋酸、二  
10 乙烯三氨基5醋酸、羥乙烷二膦酸，或該等有機酸之鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等中至少1種者。

[6]如上述[1]~[5]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述有機酸或有機酸鹽的摻含量係2~15質量%。

[7]如上述[1]~[6]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述界面活性劑之HLB(親水親油平衡)值係12  
20 以上。

[8]如上述[1]~[7]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述有機酸或有機酸鹽，係選自於聚氧乙烯烷基醚醋酸及其鈉鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸及其鈉鹽、二烷基磺基琥珀酸及其鈉鹽等陰離子系界面活性劑；及聚氧乙

烯烷基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚等非離子系界面活性劑之至少1種者。

[9]如上述[1]~[8]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述界面活性劑的摻含量係2~10質量%。

- 5 [10]如上述[1]~[9]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述親水性含氧碳化氫，係選自於乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、低分子量聚丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、丙三醇、甲基二乙二醇、甲基三乙二醇、乙基二乙二醇、乙基三乙二醇、丁基二乙二醇、丁基三乙二醇、正甲基吡咯烷酮之至少其中1種。

[11]如上述[1]~[10]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述親水性含氧碳化氫的摻含量係5~20質量%。

- 15 [12]如上述[1]~[11]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述增黏劑，係選自於聚乙烯醇、甲基纖維素、羥乙基纖維素、果阿樹膠、咕噸膠、羧乙烯聚合物、聚環氧乙烷、聚乙炔吡咯烷酮之至少其中1種。

[13]如上述[1]~[12]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述增黏劑的摻含量係0.2~1.5質量%。

- 20 [14]如上述[1]~[13]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述變色抑制劑，係選自於巯基苯并噻唑系三唑系、咪唑系、硫脲系的變色抑制劑之至少其中1種。

[15]如上述[1]~[14]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述變色抑制劑的摻含量係0.1~1.5質量%。

[16]如上述[1]~[15]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述氟樹脂，係選自於聚四氟化乙烯、聚四氟化乙烯-六氟化丙烯共聚物、聚氟化亞乙烯之至少其中1種。

5 [17]如上述[1]~[16]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述氟樹脂的摻含量係0.3~2.0質量%。

[18]如上述[1]~[17]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述研磨材，係選自於鑽石、金剛砂、石榴石、剛玉、鋼玉、矽砂、碳化矽、剛鋁石、氧化鈾、氧化  
10 鋯、 $\gamma$ -氧化鋁、氧化鉻之至少其中1種。

[19]如上述[1]~[18]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨劑，其中前述研磨材的摻含量係10~30質量%。

[20]一種鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨方法，係將上述[1]~[19]之變色去除洗淨劑經塗布在鈦及鈦合金建材  
15 的變色部份後，經靜置預定時間，再將塗布部經水洗處理以除去前述洗淨劑。

[21]如上述[20]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨方法，係在將塗布於鈦及鈦合金建材的變色部份之變色去除洗淨劑靜置預定時間後，經高壓水洗(30~100kg/cm<sup>2</sup>、10  
20 ~50L/分)或低壓噴霧水洗(10kg/cm<sup>2</sup>以下、5~30L/分)而除去。

[22]如上述[20]或[21]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨方法，其中前述塗布處理後，依需要靜置預定時間，並在進行水洗前，以實施前述塗布部之研磨處理者。

[23]如上述[22]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨方法，係於研磨後進行水洗以除去變色去除洗淨劑。

[24]如上述[20]~[23]之鈦及鈦合金建材用的變色去除洗淨方法，其中變色去除洗淨劑的塗布量係50~200g/m<sup>2</sup>。

## 5 【實施方式】

發明之實施型態

本發明鈦及鈦合金建材用的變色部份之變色去除洗淨劑(以上略稱為變色去除洗淨劑)，係經多數洗淨成份的相互作用，促使鈦及鈦合金建材產生強力的變色去除效果，可  
10 溶於水的無機酸鹽，有機酸及有機酸鹽與建材用鈦的變色部份化合，再經水及界面活性劑的洗淨力，以進行鈦及鈦合金建材之變色部份去除者。

本發明之變色去除洗淨劑，係由無機酸鹽、有機酸或有機酸鹽、界面活性劑、及親水性含氧碳化氫(溶劑)、水所  
15 構成。洗淨劑的酸鹼度，pH4.0~5.5為宜，在該範圍內，鈦及鈦合金建材之變色部份的洗淨去除效果為最大。使洗淨劑的酸鹼度設定為前述範圍，依需要，以鹼性水溶液加以調整。該鹼性水溶液以氨水為宜，可以使用苛性鹼、碳酸氫鈉、以此為準之鹼溶液。

20 茲將本發明之變色去除洗淨劑的成份，說明如下。

本發明之變色去除洗淨劑所使用的無機酸鹽，具有去除鈦及鈦合金建材之變色的機能，其中以對變色部份具有反應性之無機氟化合物的鹽(鈉鹽、鉀鹽、銨鹽)為宜。該氟化合物的鹽，例如舉凡氟化鈉、氟化鉀、氟化銨、氟硼化

鉍、氟矽化鉍等，單一種或多數種的使用皆有可能。本發明變色去除洗淨劑中之氟化合物鹽的摻含量係依鈦及鈦合金建材變色部份的變色程度而定，以0.5~5.0質量%為宜，0.7~3.0質量%則更理想。未滿0.5質量%的情形變色去除能力弱當超過5質量%則對水的溶解度不良故不理想。

本發明之變色去除洗淨劑所使用的有機酸及有機酸鹽，具有將混入在鈦及鈦合金建材變色部份之氧化鈦層的鈣，轉化成鈣鹽溶解或分散於洗淨劑中的機能，形成做為變色去除助劑的作用。該有機酸，例如舉凡蟻酸、草酸、檸檬酸、蘋果酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、富馬酸、葡糖酸、羥基醋酸、乙烯二胺4醋酸、羥乙基二胺4醋酸、二乙烯三胺5醋酸、羥乙基二膦酸等；該等之鹽類，舉凡鈉鹽、鉀鹽、鉍鹽。前述有機酸及有機酸鹽，單一種或多數種皆有可能使用。

本發明變色去除洗淨劑中之有機酸及有機酸鹽的摻含量，係依鈦及鈦合金建材變色部的變色程度而定，以2~15質量%為宜，3~10質量%則更理想。未滿2質量%的情形鈣去除能力弱，當超過15質量%則對水的溶解度不良故不理想。

本發明之變色去除洗淨劑所使用的界面活性劑，由於洗淨力界面張力的降低，對鈦及鈦合金建材的變色部分之洗淨劑的浸透性和潤溼性得以提昇，並對最大化的洗淨效果發揮有效的機能。該界面活性劑的種類，陰離子系、非離子系十分有效，並且，構成親水性基之HLB(親水親油平

衡)值係12以上則較理想。當HLB值未滿12形成水不溶性不理想。

該陰離子系界面活性劑的實例，舉凡聚氧乙烯烷基醚醋酸及其鈉鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸及其鈉鹽、二烷基磺基琥珀酸及其鈉鹽等，該非離子系界面活性劑的實例，舉凡聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基醚、聚氧乙烯聚氧丙烷烷基醚等。前述界面活性劑，陰離子系及非離子系之單一種或多數種的使用皆有可能。本發明變色去除洗淨劑中之界面活性劑的摻含量，以2~10質量%為宜，3~6質量%則更理想。當在前述範圍外，由於不易獲得作為界面活性劑之期望的效果故不理想。

本發明之變色去除洗淨劑所使用的親水性含氧碳化氫(含氧碳化氫溶劑)，具有抑制水分蒸發的作用，經由可溶於水之含氧碳化氫的摻合以調整洗淨劑塗布後的乾燥性，並且，亦改良對各種摻合劑的互溶性，凍結防止能。該親水性含氧碳化氫，例如舉凡乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、低分子量聚丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、丙三醇、甲基二乙二醇、甲基三乙二醇、乙基二乙二醇、乙基三乙二醇、丁基二乙二醇、丁基三乙二醇、正甲基吡咯烷酮等。前述親水性含氧碳化氫，單一種或多數種的使用皆有可能。本發明變色去除洗淨劑中之親水性含氧碳化氫的摻含量，以5~20質量%為宜，10~15質量%則更理想。當在前述範圍外，由於不易獲得水分蒸發抑制能所期待的效果故不理想。

本發明之變色去除洗淨劑所使用的水，係具有作為媒

的機能，自來水、離子交換水、蒸餾水或以該等相當之精製水亦可妥適地加以使用。

又，本發明之變色去除洗淨劑，除上述構成，依需要添加1或2種以上以下的成份亦有可能。

- 5       本發明之變色去除洗淨劑所使用的增黏劑，經摻合於變色去除洗淨劑其黏度(黏性)的調整成為可能，發揮防止飛散、防止流涎停止的效果。該增黏劑，例如舉凡聚乙烯醇、甲基纖維素、羥乙基纖維素、果阿樹膠、咕噸膠、羧乙烯聚合物、聚環氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮等。前述增黏劑，
- 10   單一種或多數種的使用皆有可能。本發明變色去除洗淨劑中之增黏劑的摻合量，係以0.2~1.5質量%為宜，0.3~1.0質量%則更理想。當在前述範圍外，由於不易獲得作為增黏劑所期待的效果故不宜。

- 本發明之變色去除洗淨劑的黏度(黏性)，以100~
- 15   10000mPa·S(以常溫、B型黏度計、30rpm所測定)為宜。在前述範圍中，液體塗布不致飛散至周圍，尤其對垂直所設定的鈦及鈦合金建材塗布處理時，可防止流涎而生成塗布膜，而亦使其容易具有作為變色去除洗淨劑的機能。

- 本發明之變色去除洗淨劑所使用的變色抑制劑，舉凡
- 20   所謂鈦及鈦合金建材之變色抑制劑的巰基苯并噻唑系、三氮雜茂系、咪唑系、硫脲系之變色抑制劑。具體而言，例如舉凡巰基苯并噻唑之丙酸、巰基苯并噻唑之琥珀酸、苯并三唑、甲基咪唑、甲巰基四唑、硫脲、二甲基硫脲、三巰基-硫-三吡嗪之鈉鹽等，單一種或多數種皆有可能使用。

本發明變色去除洗淨劑中之變色抑制劑的摻含量，以0.1～1.5質量%為宜，0.3～1.0質量%則更理想。當在前述範圍外，由於不易獲得作為變色抑制劑所期待的效果故不宜。

5 本發明之變色去除洗淨劑，經由氟樹脂及研磨材兩方的添加亦具備有作為變色抑制劑的機能，將變色部份洗淨處理後再經研磨的進行，並賦予該變色部份表面氟樹脂皮膜，而可以防止變色的發生。

本發明中所使用的氟樹脂，例如代表的有聚四氟化乙烯，聚四氟化乙烯-六氟化丙烯共聚物、聚氟化亞乙烯，本發明所使用的氟樹脂，其中則以具有低表面能之低分子量聚四氟化乙烯為宜，可以有效地防止鈦及鈦合金建材表層之變色物質的生成。低分子量聚四氟化乙烯，經調聚反應或放射線切斷以任何一種低分子量的方法製作而成者皆有可能使用低分子量聚四氟化乙烯，分子量以2000～15 500000為宜，2000～25000則更理想。低分子量聚四氟化乙烯，係只由低分子量聚四氟化乙烯所構成者，並且包含有稀釋分散液(例如含有量10～20質量%的分散液)等之商品形態者，即使任何一種的商品形態稀釋分散液皆可以妥適地加以使用。

20 本發明變色去除洗淨劑中之氟樹脂的摻含量，以0.5～3.0質量%為宜，0.3～2.0質量%則更理想。

本發明中所使用的研磨材，係由對鈦及鈦合金建材的變色部份由去除變色而可選擇有效的種類、硬度及微細粒徑的無機質微細粒子。例如，舉凡鑽石、金剛砂、石榴石、

剛玉、鋼玉、矽砂、碳化矽、剛鋁石、氧化鈾、氧化鋯、  
 $\gamma$ -氧化鋁、氧化鉻等。研磨材的硬度，以7(舊莫氏硬度)  
以上為宜，8(舊莫氏硬度)以上則更理想。當未滿硬度7由於  
不易獲得作為研磨材的效果故不宜。研磨材，單一或多  
5 數種皆有可能使用，其平均粒徑，以1~100  $\mu\text{m}$ 為宜，30  
~50  $\mu\text{m}$ 則更理想。當平均粒徑在前述範圍外，由於不易獲  
得作為研磨材的效果故不理想。本發明變色去除洗淨劑中  
之研磨材的摻含量，以10~30質量%為宜，15~25質量%則  
更理想。在前述範圍外，由於不易獲得作為研磨材所期待  
10 的效果故不宜。

有關本發明之變色去除洗淨劑所使用的洗淨方法，茲  
說明如下：

本發明的變色去除洗淨劑，將鈦及鈦合金建材的變色  
部份塗布處理後，該變色部經浸透，再經水洗的洗淨處理  
15 可以容易地進行變色部的去除。

塗布方法，若能將本發明之變色去除洗淨劑塗布於變  
色部份者之任何的方法皆可，使用種植有刷毛的毛刷塗  
布，使用海綿輓或塗裝用輓等塗布均無妨。

鈦及鈦合金建材變色部份所塗布的變色去除洗淨劑，  
20 經一定時間靜置後，再經例如高壓水洗(30~100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、10  
~50L/分程度)、低壓噴霧水洗(10 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下，5~30L/分  
程度)等之水洗處理可以進行去除洗淨。

變色去除洗淨劑塗布後，經一定時間的靜置處理，洗  
淨液有效地浸透及溶解變色部份，而可以將強固的變色部

份進行有效率的去除。前述靜置時間，可對應變色部份的膜厚和付著強度等選擇最適時間。該靜置時間，例如在高氣溫(25~35°C程度)的環境下，即使短時間(例如10~15分程度)亦有可能，但在低氣溫(0~15°C程度)的環境下，有必要比較長時間(例如15~30分程度)的情形。

水洗後的乾燥，若無帶給鈦及鈦合金建材表面惡影響者並無特別的限制，但以常溫自然乾燥為宜。

又，本發明之摻合有氟樹脂和研磨材的變色去除洗淨劑，係有可能以種植有刷毛的毛刷或海綿輥、塗裝輥等進行塗布處理。前述洗淨劑不需要有塗布後的靜置時間，有可能使用樹脂質布織布等研磨布手動或以電動研磨器具研磨，可以將強固的變色部份有效率的在短時間進行去除。

研磨後的水洗，例如可以經高壓水洗(30~100kg/cm<sup>2</sup>、10~50L/分程度)、低壓噴霧水洗(10kg/cm<sup>2</sup>以下，5~30L/分程度)等之水洗加以去除洗淨。水洗後的乾燥，若不至帶給鈦及鈦合金建材表面惡影響並無特別的限制，以常溫自然乾燥為宜。又，水洗處理的排水，經熟石灰水溶液進行中和並使用凝集劑進行沈澱分離處理者成為可能。

本發明之變色去除洗淨劑的塗布量，係依鈦及鈦合金建材變色部份的變色程度而定，例如50~200g/m<sup>2</sup>為宜、80~150g/m<sup>2</sup>則更理想。

又，本發明之變色去除洗淨劑，在不特別損害本發明效果的限制，即使任意改變或局部的變更及附加，皆在本發明的範圍內。

## 實施例

茲依實施例將本發明具體的加以說明，但實施例僅為例示，並不用以拘束本發明。

## (摻合例1)

- 5 使用顯示在表1中的成份，調製成本發明之變色去除洗劑。

表1

成 分	摻含量 (質量%)
氟化鈉 (森田化學製)	1.0
氟化鉀 (森田化學製)	0.9
檸檬酸銨 (扶桑化學製)	5.0
羥基醋酸 (美國杜邦公司製)	4.0
乙烯二胺4醋酸4鈉 (キレスト製)	1.0
羥基基烷2膦酸 (日本化學工業製)	1.0
聚氧乙烯月桂醚 (LION製)	3.0
聚氧乙烯月桂酸醋醚 (LION製)	2.0
巰基苯并噻唑琥珀酸 (ガイギースペシャルティーカーミカルズ公司製)	0.3
二甲基硫脲 (川口化學工業製)	0.2
聚乙二醇#400 (日本油脂製)	15.0
精製水	66.6
	100

- 將顯示在表1所規定秤量後的氟化鈉、氟化鉀、檸檬酸  
 胺、羥基醋酸、乙烯二銨4醋酸4鈉、羥乙烷二膦酸置入聚  
 10 乙烯容器A、再添加全量的精製水，一面攪拌一面使固體物  
 質完全地溶解。

- 同時將顯示在表1所規定秤量後的聚氧乙烯月桂醚、聚  
 氧乙烯月桂酸醋醚、巰基苯并噻唑琥珀酸、二甲基硫脲置  
 入聚乙烯容器B並添加聚乙二醇#400，一面進行攪拌一面使  
 15 其完全溶解。

接著，將容器B的內容物添加在聚乙烯容器A內並加以看攪拌，經混合調合成均勻狀態。

混合後的溶液，黏度(常溫、B型黏度計、30rpm之下所測定)在800Pa·S、pH為4.0。再少量添加28質量%的氨水於

5 其中，調整而成pH 5.0的變色去除洗淨劑使用。

(摻合例2)

使用顯示在表2中的成份，調整成本發明之變色去除洗淨劑。

10

表2

成 分	摻含量 (質量%)
氟硼化銨 (森田化學製)	0.5
氟化鈉 (森田化學製)	1.0
檸檬酸銨 (扶桑化學製)	5.0
羥基醋酸(70質量%) (美國杜邦公司製)	4.0
乙烯二胺4醋酸4鈉 (キレスト製)	1.0
羥基2烷膦酸 (日本化學工業製)	1.0
聚氧乙烯月桂醚 (LION製)	3.0
聚氧乙烯月桂酸醋醚 (LION製)	2.0
巯基苯井噻唑琥珀酸 (ガイギースペシャルティケーミカルズ公司製)	0.3
三巯基-S-三吡嗪鈉 (三協化成製)	0.2
聚乙二醇#300 (日本油脂製)	15.0
咕噸膠 (CPケルコ公司製)	0.4
精製水	66.6
	100

將顯示在表2所規定稱量後的氟化鈉、氟硼化銨、檸檬酸銨、羥基醋酸、乙烯二胺4醋酸4鈉、羥乙烷二膦酸置入聚乙烯容器C，再添加全量的精製水，一面攪拌一面使固體

15 物質完全地溶解。

同時將顯示在表2所規定稱量後的聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯月桂醚醋酸、巰基苯并噻唑琥珀酸、三巰基-硫-三吡嗪鈉、聚乙二醇#300、咕噸膠添加在聚乙烯容器D，一面進行攪拌一面調製成均勻的分散液。

- 5 接著，將聚乙烯容器D的分散液一面添加在聚乙烯容器C內一面進行攪拌，添加全量後，在200rpm經3小時攪拌處理製得黏稠的液體。

前述液體的黏度(常溫、B型黏度計、30rpm所測定)，在700mPa·s，pH為4.0。再少量添加28質量%的氨水，調整而成pH5.0的變色去除洗淨劑(洗淨劑2)使用。

(摻合例3)

使用顯示在表3中的成份，調整而成本發明之變色去除洗淨劑。

表3

成 分	摻合量 (質量%)
氟化鈉 (森田化學製)	1.0
檸檬酸銨 (扶桑化學製)	5.0
羥基醋酸(70質量%) (美國杜邦公司製)	4.0
乙烯二胺4醋酸4鈉 (キレスト製)	1.0
羥基2烷膦酸 (日本化學工業製)	1.0
聚氧乙烯月桂醚 (LION製)	3.0
聚氧乙烯月桂酸醋醚 (LION製)	2.0
巰基苯并噻唑琥珀酸 (ガイギースペシャルティーカーミカルズ公司製)	0.3
三巰基-S-三吡嗪鈉 (三協化成製)	0.2
聚乙二醇#300 (日本油脂製)	15.0
咕噸膠 (CPケルコ公司製)	0.4
氧化鋁微粒子 (昭和電工製)	20.0
聚四氟化乙烯 (15質量%分散液)(美國杜邦公司製)	6.0
精製水	41.1
	100

將表3中顯示所規定之稱量後的氟化鈉、檸檬酸銨、乙烯二胺4醋酸4鈉、羥基醋酸、羥乙烷二膦酸、三巰基-硫-三吡嗪鈉置入聚乙烯容器E，再添加全量的精製水，一面攪拌一面使固體物質完全地溶解。

- 5 同時將顯示在表3中所規定稱量後的聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯月桂醚醋酸、巰基苯并噻唑琥珀酸、聚乙二醇#300添加於聚乙烯容器F並均勻地攪拌混合而成溶液，再少量持續地添加秤量後的咕噸膠，調製成均勻的分散液。

接著，一面將聚乙烯容器F的分散液添加至聚乙烯容器  
10 E一面進行攪拌，全量添加後再添加後再添加聚四乙烯分散液，在200rpm經6小時攪拌處理製得黏稠的液體。接著將所規定秤量後的氧化鋁微粒子少量持續地添加在聚乙烯容器E，添加後在200rpm經2小時攪拌處理，製得均勻的黏稠液。

該黏稠液的黏度(常溫、B型黏度計，300rpm所取得)  
15 為3200mPa·pH為4.5。再少量添加28質量%的氨水於其中，調整而成pH為5.0的變色去除洗淨劑(洗淨劑3)使用。

#### (實施例1)

試驗用的試驗片，其材質係JS H4600一種之冷軋TP  
20 270C建材用的鈦，表面加工係在氫氣體環境中進行退火處理，再經輥將退火後表面進行滾軋後鈍化加工成無光狀態，採用暴露於7年屋外狀態的試驗片，並基於JIS K 2246 4.2.1，將試驗片裁斷成厚1.2mm、寬60mm、長80mm(日本電子眯)製區界電子分光測定裝置所測定。又，下述目視觀察之評價的基準，係採用前述建材用鈦的未暴露材。

採用經摻合例1，摻合例2所調整後的變色去除洗淨劑(洗淨劑1、洗淨劑2)，進行上述試驗片變色部份的去除洗淨試驗。將洗淨劑1、洗淨劑2的變色去除洗淨劑使用裝置有刷毛的毛刷，均勻地塗布在前述試驗片。洗淨劑1的塗布量係65~70g/m<sup>2</sup>，洗淨劑2的塗布量則在95~100g/m<sup>2</sup>。依塗布後熟化時間15、30、40分鐘置於自來水中進行洗淨劑的水洗，並觀測乾燥後試驗片變色部份的變化。

又，作為比較例，使用市售的中性洗劑(獅王株式會社製，MAMALEMON)並將洗淨試驗結果顯示在比較例1。使用海綿，均勻地塗布在試驗片，塗布後，依熟化時間15、30、45分鐘，一面沖洗自來水一面使用海綿將試驗片表面洗淨。

洗淨後試驗片之變色部份的評價，經5人以上的觀測者以目視進行。幾乎所有觀測者，對使用洗淨劑1或洗淨劑2並對熟化時間30分鐘後的處理片而言，業經分別與未暴露試驗片確認相同。

表4中，顯示進行變色去除試驗的結果。變色去除比例係依據JIS K2246鹽水噴霧試驗方法，4.3.4，觀察測定板中之50×50mm的測定面積。評價係以A、B、C之3階段進行，與未暴露材比較無變色者評價為A，微留有變色(以面積率而言，超過0%未滿10%殘留)試驗片評價為B，變色依面積率殘留10~20%之試驗片則評價為C。又，評價A~C之字母排列右側括弧內的值，係指洗淨試驗前後色差的測定結果，基於試驗前後的色差( $\Delta E = ((L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 +$

$(b^*_2 - b^*_1)^2)^{1/2}$  顯示評價其耐變色性的結果。L\*<sub>1</sub>、a\*<sub>1</sub>、b\*<sub>1</sub>係變色試驗前色彩的測定結果，而L\*<sub>2</sub>、a\*<sub>2</sub>、b\*<sub>2</sub>係變色試驗後色彩的測定結果，皆係依據JIS Z 8729法所規定的L\*、a\*、b\*表示法。

5

表4

	洗淨劑塗布後的固化時間(常溫)		
	15分後	30分後	45分後
比較例1的塗布變色片	C (ΔE=25.4)	C (ΔE=24.7)	C (ΔE=14.3)
洗淨劑1的塗布變色片	C (ΔE=14.3)	A (ΔE=3.4)	A (ΔE=3.2)
洗淨劑2的塗布變色片	B (ΔE=8.3)	A (ΔE=2.8)	A (ΔE=2.7)
洗淨劑3的塗布變色片	B (ΔE=7.9)	A (ΔE=2.6)	A (ΔE=2.5)

## (實施例2)

試驗用的試驗片，其材質係JIS H4600一種之冷軋TP  
 10 270C的建材用鈦，表面加工係在氫氣環境中進行退火處理者，採用經暴露於屋外7年的試驗片。試驗片的尺寸，經裁斷成厚1.2mm、寬60mm、長80mm。使用塗裝用海綿輥將洗淨劑3塗布於其上。其塗布量為110~120g/m<sup>2</sup>。

塗布後，立即使用研磨器具以聚氨酯不織布進行往復  
 15 運動10、30、50次數的研磨處理後，再以自來水洗淨，目視觀察其變色的比例。目視係經5人以上的觀測者所進行，幾乎所有的觀測者，就研磨30次數的試驗片而言，業經與未暴露試驗片確認相同。

20

表5

	洗淨劑塗布後使用聚氨酯不織布的研磨的次數		
	10次	30次	50次
實施例3的塗布變色片	C	A	B

在表5中，顯示進行變色去除試驗的結果。評價係依A、B、C3階段進行，與未暴露材比將較無變色者評價為A，無變色但擦傷依面積率微殘留5~10%的試驗片評價為B，微變色依面積率殘留10~20%的試驗片則評價為C。

#### 產業上的利用可能性

依據本發明之建材用鈦變色部份之變色去除洗淨劑，由於可以產生下述(1)~(4)等所代表的各種效果，具有產業上的利用可能性。

(1)提供一種經水洗，可以將鈦及鈦合金建材變色部份去之變色去除洗淨劑。

(2)使用本發明之變色去除洗淨劑，經簡單的作業對清淨後之局部鈦及鈦合金建材由於具有良好耐變色性之氟樹脂皮膜和變色抑制劑的作用，可以歷經長期不致變色而加以保護。換言之即使接觸大部市嚴重的污染環境亦具有變色防止能力有至下次清淨處理為止。

(3)使用本發明之變色去除洗淨劑的洗淨作業，對屋外用的屋頂和牆壁等長期所使用的鈦及鈦合金建材的表面產生的變色部份去除作業，不需要熟練而可完成，且具有良好的變色去除效果。

(4)使用本發明之變色去除洗淨劑的洗淨作業，對使用

鈦及鈦合金建材所構成的屋頂和鄰接的牆壁，不致發生變色去除洗淨劑的飛散和流涎，形成良好的作業環境。再者，水洗所產生的排水，經熟石灰水溶液中和並使用凝集劑等進行沈澱分離處理成為可能。

## 5 【圖式簡單說明】

(無)

## 【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

## 伍、中文發明摘要：

一種建材用鈦之變色部份的去除洗淨劑，至少包含有可溶於水的無機酸鹽、有機酸或有機酸鹽、界面活性劑、親水性含氧碳化氫溶劑，更任意地經變色抑劑、氟樹脂、研磨材所構成。建材用鈦之變色部份的洗淨方法，係使用種植有刷毛的毛刷或海綿輥進行塗布，並在塗膜硬化後或以不織布或樹脂發泡體將塗布後的塗布部份研磨處理後，再經水洗去除變色部份。

## 陸、英文發明摘要：

A cleaner for removing discoloration of a titanium building material comprises at least an inorganic acid salt, an organic acid or organic acids salt, a surfactant, and a hydrophilic oxygen-containing hydrocarbon solvent, and optionally a discoloration inhibitor, a fluorine-containing resin and an abrasive. A method for removing a discoloration of a titanium building material comprises coating the above cleaner onto a discoloration portion by a brush or sponge role, and then curing the coated cleaner or polishing the coated portion with a non-woven cloth or a resin form, followed by water-washing to remove the discoloration.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( )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：

(無)

### 拾、申請專利範圍：

1. 一種鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，至少其中含有可溶於水之無機酸鹽、有機酸或有機酸鹽、界面活性劑、親水性含氧碳化氫溶劑、及水。
- 5 2. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述洗淨劑更滿足下述(1)、(2)之至少其中一種要件，
  - (1)前述洗淨劑含有一種或二種以上的增黏劑，
  - (2)前述洗淨劑的黏度(常溫，由B型黏度計測定)係  
10 100~10000mPa·s。
3. 如申請專利範圍第1項或第2項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述洗淨劑更滿足下述(3)、(4)之至少其中一種要件，
  - (3)前述洗淨劑含有一種或二種以上的氟樹脂及一  
15 種或二種以上的研磨材，
  - (4)前述洗淨劑含有一種或二種以上的變色抑制劑。
4. 如申請專利範圍第3項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述無機氟化合物之鹽的摻含量係0.5~5.0質量%。
- 20 5. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述有機酸或有機酸鹽，係選自於蟻酸、草酸、檸檬酸、蘋果酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、富馬酸、葡糖酸、羥基醋酸、乙烯二胺4醋酸、羥基乙烯二胺4醋酸、二乙烯三氨基5醋酸、羥乙烷二膦酸，或該等

有機酸之鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等中至少1種者。

6. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述有機酸或有機酸鹽的摻含量係2~15質量%。
- 5 7. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述界面活性劑之HLB(親水親油平衡)值係12以上。
8. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述有機酸或有機酸鹽，係選自於聚氧乙  
10 烯烷基醚醋酸及其鈉鹽、聚氧乙烷基醚磷酸及其鈉鹽、二烷基磺基琥珀酸及其鈉鹽等陰離子系界面活性劑；及聚氧乙烷基醚、聚氧乙烷基烯丙基醚、聚氧乙烷聚氧丙烷基醚等非離子系界面活性劑之至少1種者。
- 15 9. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述界面活性劑的摻含量係2~10質量%。
10. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述親水性含氧碳化氫，係選自於乙二  
醇、聚乙二醇、丙二醇、低分子量聚丙二醇、己二醇、  
20 1,3-丁二醇、丙三醇、甲基二乙二醇、甲基三乙二醇、乙基二乙二醇、乙基三乙二醇、丁基二乙二醇、丁基三乙二醇、正甲基吡咯烷酮之至少其中1種。
11. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述親水性含氧碳化氫的摻含量係5~20

質量%。

12. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述增黏劑，係選自於聚乙烯醇、甲基纖維素、羥乙基纖維素、果阿樹膠、咕噸膠、羧乙烯聚合物、聚環氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮之至少其中1種。
- 5
13. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述增黏劑的摻合量係0.2~1.5質量%。
14. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述變色抑制劑，係選自於巰基苯并噻唑系三唑系、咪唑系、硫脲系的變色抑制劑之至少其中1種。
- 10
15. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述變色抑制劑的摻合量係0.1~1.5質量%。
- 15
16. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述氟樹脂，係選自於聚四氟化乙烯、聚四氟化乙烯-六氟化丙烯共聚物、聚氟化亞乙烯之至少其中1種。
17. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述氟樹脂的摻合量係0.3~2.0質量%。
- 20
18. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述研磨材，係選自於鑽石、金剛砂、石榴石、剛玉、鋼玉、矽砂、碳化矽、剛鋁石、氧化鈾、氧化鋯、 $\gamma$ -氧化鋁、氧化鉻之至少其中1種。

19. 如申請專利範圍第1項之鈦及鈦合金建材用之變色去除洗淨劑，其中前述研磨材的摻合量係10~30質量%。
20. 一種鈦及鈦合金建材的變色去除洗淨方法，係將申請專利第1~19項中任1項之變色去除洗淨劑塗布在鈦及鈦合金建材的變色部份後，經靜置預定時間，再將塗布部經水洗處理以除去前述洗淨劑。
21. 如申請專利範圍第20項之鈦及鈦合金建材的變色去除洗淨方法，係在將塗布於鈦及鈦合金建材的變色部份之變色去除洗淨劑靜置預定時間後，經高壓水洗(30~100kg/cm<sup>2</sup>、10~50L/分)或低壓噴霧水洗(10kg/cm<sup>2</sup>以下、5~30L/分)而除去。
22. 如申請專利範圍第20項或21項之鈦及鈦合金建材的變色去除洗淨方法，其中前述塗布處理後，依需要靜置預定時間，並在進行水洗前，以實施前述塗布部之研磨處理者。
23. 如申請專利範圍第22項之鈦及鈦合金建材的變色去除洗淨方法，係於研磨後進行水洗以除去變色去除洗淨劑。
24. 如申請專利範圍第20項之鈦及鈦合金建材的變色去除洗淨方法，其中變色去除洗淨劑的塗布量係50~200g/m<sup>2</sup>。