

# 公告本

|      |          |
|------|----------|
| 申請日期 | 86.5.23  |
| 案 號  | 86106968 |
| 類 別  | C4       |

A4  
C4

445285

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|        |               |                                                              |
|--------|---------------|--------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中 文           | 二氧化鈦陶瓷塗料及其製法                                                 |
|        | 英 文           | TITANIUM DIOXIDE CERAMIC PAINT AND METHODS OF PRODUCING SAME |
| 二、發明人  | 姓 名           | (1) 中村 充<br>(2) 森和 彦<br>(3) 田中 雅能<br>(4) 西澤 嘉彦               |
|        | 國 籍           | 日 本                                                          |
| 三、申請人  | 住、居所          | (1)~(4) 日本國東京都中央區日本橋1-15-1                                   |
|        | 姓 名<br>(名稱)   | 日本派克乃成股份有限公司                                                 |
|        | 國 籍           | 日 本                                                          |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 日本國東京都中央區日本橋1-15-1                                           |
|        | 代 表 人<br>姓 名  | 里見 豐                                                         |

445285

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大類：       |
| I P C 分類： |

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權  
1996.5.24 特願平8-130090  
1996.8.16 特願平8-216306

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

### 五、發明說明(1)

本發明係有關於一種適合用於塗覆玻璃、金屬、陶瓷及塑膠材料之二氧化鈦陶瓷塗料以及其製造方法。

本發明更有關於一種可用於形成具有優越親水性、光催化活性及透光率之漆料塗層及其製造方法。

各種含鹼金屬矽酸鹽、磷酸鹽、矽石溶膠及／或金屬氧化物係以陶瓷塗料著稱，其相較於習知之有機塗料，具有優越的抗熱性及抗磨損性。

習知之陶瓷塗料同樣地具有優越抗熱性及抗磨損性等優點。目前，已有人利用各種金屬氧化物作為主成份而嘗試開發使陶瓷塗料具有各種新的功能。

在各種金屬氧化物中，已知二氧化鈦展現高親水性，類似於習用之陶瓷材料，如二氧化矽。當二氧化矽陶瓷塗料塗覆在熱交換器之散熱片表面上時，所得之塗層之高親水性有助於降低冷凝之水在散熱片間之橋架現象，以防止水漬之散落，並提高熱交換效率。此外，當二氧化鈦陶瓷塗料塗覆在一可透光物件如玻璃物件之表面上時，所得之親水性陶瓷塗料可預防水氣在物件表面上聚集而使該表面失去光澤及模糊。

在各種陶瓷塗料中，二氧化鈦塗料可形成具有極佳光催化活性之塗覆薄膜，且在以紫外光照射下可展現相當高的氧化活性。因此，已知當二氧化鈦陶瓷塗料塗覆於金屬、玻璃或陶瓷物件表面上時，所得之陶瓷塗層在防銹、促進產生臭味物質之分解、水之純化、防腐蝕、防微生物處理、防海藻繁殖及不易分解之物質之分解上展現了較佳之

## 五、發明說明( &gt; )

實用性。因此，已有人嘗試提供在物件表面上形成二氧化鈦塗層之二塗化鈦塗料，以及製造該二氧化鈦塗料之方法。

在形成二氧化鈦塗層之方法中，為人熟知者為一種溶膠-凝膠塗覆方法，其中使用烷氧基鈦之水解產物作為該塗料之主要成份。與該溶膠-凝膠塗覆方法類似地，日本專利公告第4-83537教示了藉由在烷氧基鈦中添加醯胺或乙二醇化合物以製備二氧化鈦塗層。此外，日本未審查專利公告第7-100,378揭露一種藉由將醇胺加至烷氧基鈦中以製備二氧化鈦塗層之方法。

再者，日本未審查專利公告第6-293,519號揭露一種塗料塗層方法，其中一種藉由在100°C下或高於100°C下之以水加熱處理而長晶之微細二氧化鈦粒子利用一分散劑分散，並塗覆所得之分散液，以及另一塗覆方法，其中一黏結劑，例如，水玻璃、膠狀砂石或氟樹脂與結晶二氧化鈦粒子混合，並塗覆所得之混合物。

該溶膠-凝膠塗覆方法之缺點在於：(1)其用來作為水解劑之酸及用來作為添加劑之胺或二醇通常所留在所得之漆料塗層中，因此，所得之漆料塗層需在高溫度烘烤以將其等除去，(2)所得之二氧化鈦塗料塗層含有大量之可燃燒性有機溶劑，(3)起始材料昂貴。

此外，上述二氧化鈦漆料塗覆方法，其中二氧化鈦結晶係在100°C或更高之溫度下生長，其缺點在於：(1)所得之塗層之透明度不佳，故不適於透明之物件，例如，玻璃

## 五、發明說明( > )

物件，及(2)當塗覆於熱交換器之散熱片上時，二氧化鈦塗層之固持效率低，且所塗覆之散熱片產生一種陶瓷材料特有的氣味。

再者，習用之使用樹脂作為二氧化鈦粒子之黏結劑之二氧化鈦漆料塗覆方法之缺點在於：(1)雖然樹脂有助於提高塗覆性質、所得之塗料之黏著及固持率，所得之漆料塗層之耐久使用性不足，因為樹脂會因二氧化鈦之光催化作為而劣化，以及(2)樹脂之添加造成二氧化鈦含量降低，因此，所得之漆料塗層所展現之親水性及光催化活性不佳。

本發明之一目的在於提供一種具親水性、光催化活性及透光性之二氧化鈦陶瓷塗層，其實質上不含有害於二氧化鈦之光催化活性之雜質以及有機物質，如醇類，且可形成一種陶瓷漆料塗層，其展現優越之親水性及光催化活性、透光性及黏著性，以及其製造方法。

上述之目的可藉本發明之水性二氧化鈦陶瓷塗料達成，以形成一具有優越親水性、光催化活性及透光性之漆料塗層，其包含：

(A)至少一選自於下列所組成之組群中之成份：原鈦酸、鈦(IV)離子及過氧鈦酸，以及

(B)結晶二氧化鈦膠體微粒，其平均粒子大小為0.001至0.2 $\mu$ m。

就鈦而言，成份(A)對成份(B)之重量比率為1:0.1至1:200，且陶瓷塗料實質上不含雜質離子。

## 五、發明說明(卅)

上述之水性二氧化鈦陶瓷塗料可用本發明之方法(1)

製造，其包含令鈦鹽水溶液進行下列至少一種處理：

- (a)使用半透膜之一種滲析處理，
- (b)使用半透膜之一種電滲析處理，及
- (c)使用離子交換器之一種離子交換處理，

以將至少一部份之鈦鹽水解並轉化成原鈦酸及結晶二氧化鈦粒子，而自水性鈦鹽溶液中移除雜質離子。

在本發明之方法之一實施例中，在進行(a)、(b)、(c)中至少一種處理之前，將該水性鈦鹽溶液與鹼金屬氫氧化物或氨（其量少於4莫耳，每莫耳存在於水性鈦鹽溶液中之鈦），令所得之混合水溶液加熱至50°C或更高但低於100°C之溫度。

再者，上述水性二氧化鈦陶瓷塗料可用本發明之方法(2)製造，其包含下列步驟：

將鈦鹽之水性溶液與鹼金屬氫氧化物或氨混合，每莫耳存在於鈦鹽水溶液中之鈦混合少於4莫耳之鹼金屬氫氧化物或氨；及

將所得之混合水溶液於50°C或高於50°C但低於100°C之溫度下加熱，以將至少一部份之鈦鹽水解及轉化成原鈦酸及結晶二氧化鈦膠狀粒子；及

將所得之含二氧化鈦膠狀粒子之水溶液與鹼金屬氫氧化物或氨混合，以造成沈澱形成；

自水溶液中收集所得之沈澱；

將所收集之沈澱分散於一分散介質中，該分散介質含

## 五、發明說明( 4 )

有一選自於下列組群中之成份：水、過氧化物水溶液及鈦鹽之錯合劑水溶液。

本發明之用以形成一種具親水性、光催化性且可透光之漆料塗層之水性二氧化鈦陶瓷塗料含有(A)原鈦酸、鈦(IV)離子及過氧鈦酸中至少一成份，及(B)平均粒子大小為0.001至0.2 $\mu$ m(1至200nm)之結晶二氧化鈦膠狀粒子。

用於本發明之原鈦酸在酸水溶液中展現高溶解度且實質上無結晶，因此可與結晶二氧化鈦粒子確實區別。且，可用於本發明之二氧化鈦包括間鈦酸、銳鈦礦二氧化鈦及金紅石二氧化鈦粒子。

在本發明之陶瓷塗料中，原鈦酸可藉由在至少一種水溶性鈦化合物之水溶液中，例如，四氯化鈦、硫酸鈦、氯氧化鈦或氯硫酸鈦之水溶液中，加入選自下列成份中至少一成份：鹼金屬氫氧化物，例如，氫氧化鈉，及鉍，取其沈澱而製備。所得之原鈦酸沈澱藉過濾收集並以水清洗。所收集之鈦酸可作為本發明之陶瓷塗料之一原料。

可用於本發明之陶瓷塗料之過氧鈦酸可以水溶液之狀況製備，其係藉由在上述步驟中所製備之原鈦酸水溶液中加入過氧化氫水溶液而製備。

又，可用於本發明之陶瓷塗料之鈦(IV)( $Ti^{4+}$ )離子可藉由將水溶液鈦鹽溶於水中而製備及提供。特別的是，鈦(IV)離子可安定地存在於pH值為3或低於3之酸性水溶液中。鈦(IV)離子較佳地為以一種有機或無機錯合物之形式存在。

## 五、發明說明(6)

本發明之二氧化鈦陶瓷塗料須含有結晶二氧化鈦粒子，以及原鈦酸、鈦(IV)離子及／或過氧鈦酸。二氧化鈦粒子之結晶形式最佳為銳鈦礦，其次為金紅石。

結晶二氧化鈦粒子之平均粒子大小須在 $0.001$ 至 $0.2\mu\text{m}$ 之間，較佳地 $0.002$ 至 $0.1\mu\text{m}$ ，更佳地 $0.002$ 至 $0.07\mu\text{m}$ 。若平均粒子大小小於 $0.001\mu\text{m}$ ，所得之二氧化鈦漆料塗層之親水性及光催化活性均不佳。又，若平均粒子大小大於 $0.2\mu\text{m}$ ，所得之二氧化鈦漆料塗層之親水性、透光性均不足，且對基材表面之黏著性亦不足。當平均粒子大小在 $0.002$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 之範圍內時，所得之二氧化鈦陶瓷漆料塗層可展現優越的親水性。

在本發明之二氧化鈦陶瓷塗料中，由原鈦酸、鈦(IV)離子及過氧鈦酸中至少一成份所構成之成份(A)之重量與由平均粒子大小為 $0.001$ 至 $0.2\mu\text{m}$ ，較佳地 $0.002$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 之結晶二氧化鈦粒子所構成之成份(B)之重量比率係在 $1:0.1$ 至 $1:200$ 之範圍內。若該重量比率低於 $1:200$ ，亦即成份(A)之含量太低而成份(B)之含量太高，則所得之漆料塗層所展現之親水性、對基材表面之黏著性及可透光性(透明度)均不理想。又，若該重量比率大於 $1:0.1$ ，亦即成份(B)之含量太低，則所得之漆料塗層所展現之親水性及光催化活性均不足。

本發明之二氧化鈦陶瓷塗料可藉下述製備：將選自於原鈦酸、鈦(IV)離子及過氧鈦酸中之至少一成份之水溶液與二氧化鈦粒子或含二氧化鈦粒子之溶膠混合；或者將至



## 五、發明說明(7)

少一部份之溶於水中之鈦鹽水解並轉化成原鈦酸及二氧化鈦粒子，及視需要地將至少一部份之原鈦酸轉化成過氧鈦酸。

原鈦酸、鈦(IV)離子及過氧鈦酸之水溶液可藉下述製備：將一鹼土金屬水溶液加至一原鈦酸鹽水溶液中以生成原鈦酸沈澱，收集該原鈦酸沈澱，並且將所收集之原鈦酸沈澱分散於一水性分散介質中，該水性分散介質含有水、過氧化物之水溶液及／或鈦之錯合試劑之水溶液。

本發明之含原鈦酸及二氧化鈦粒子之水性塗料可藉由本發明之方法製備，其中令一鈦鹽之水溶液進行水解步驟，將一部份之鈦鹽水解並轉化成原鈦酸及結晶二氧化鈦膠狀粒子，其平均粒子大小為0.001至0.1 $\mu$ m。

又，本發明之含過氧鈦酸及二氧化鈦粒子之水性塗料可藉下述製備：在水解步驟之前或之後，於原鈦酸鹽水溶液中加入一過氧化物，例如，過氧化氫。在此種狀況下，藉由控制欲加至鈦鹽水溶液中之過氧化物之量，可將所得之水性塗料中過氧鈦酸之含量調整至0至100%。亦即，當未加入過氧化物時，所得之水性塗料含有原鈦酸而不含過氧鈦酸。又，當過氧化物之添加量與原鈦酸莫耳數相當或高於原鈦酸之莫耳數時，所得之水性塗料含有過氧鈦酸而不含原鈦酸。

當反應系統pH值低時，如2或更低，一部份之原鈦酸會轉化成鈦(IV)離子。在此狀況下，欲使所得之水性液體安定，較佳地在該水性液體中加入一錯合試劑，以將鈦(IV)

### 五、發明說明(8)

離子轉化成鈦(IV)錯合物，以得到一安定之水性塗料。

用於形成四價鈦錯合物之錯合試劑較佳地包含選自於下列中之至少一成份：乳酸、草酸、甲酸及乙醯丙酮。又，葡糖酸、酒石酸、醋酸、蘋果酸、琥珀酸及EDTA(乙二胺四醋酸)亦可用來作為鈦之錯合試劑。

欲加至原鈦酸、鈦(4)離子及／或過氧鈦酸之水溶液中之二氧化鈦粒子可為固體粒子或為水性溶膠之形式。當加入固體粒子二氧化鈦時，較佳地將所得之混合物利用如均勻混合器充分攪拌，以將二氧化鈦粒子均勻地分散，以防形成凝聚粒子。也可加入少量之含有如界面活性劑之分散劑至分散系統中，以幫助二氧化鈦粒子之分散。

在用於製造水性二氧化鈦陶瓷塗料之方法中，可用來做為起始材料之鈦鹽較佳地係選自於氯化鈦、硫酸鈦、氧硫酸鈦及氮氧化鈦。另一種水溶性無機鈦鹽及水溶性有機鈦鹽，例如，草酸鈦鉀及檸檬酸鈦，可用來作為本發明之方法中之鈦鹽。

鈦鹽水溶液可藉由將一鈦鹽溶於水中而製備或可選自於市售之稀釋之鈦鹽水溶液。

當使用脫水氯化鈦作為起始材料時，可將脫水氯化鈦逐漸地溶解於純水中，同時以冰冷卻而製備。此外，當使用三氯化鈦作為起始材料時，首先，以氧化劑，例如，過氧化氫，將鈦(III)離子氧化成鈦(IV)離子，然後，令所得之四氯化鈦進行製造水性塗料之步驟。

市場上現有之硫酸鈦水溶液為30%之水溶液，因此，

## 五、發明說明 (9)

市售之水溶液在經過適當之稀釋後亦可用於本發明之方法

。

氧硫酸鈦或氧氯化鈦之水溶液可藉下述製備：利用如離子交換膜或離子交換樹脂，或藉由將水合氧化鈦溶液硫酸或氫氯酸中而令硫酸鈦或氯化鈦之水溶液進行去除陰離子之處理。

在本發明之方法(1)中，令鈦鹽水溶液進行鈦鹽之水解步驟，包括(1)下列處理中至少一種：

(a)使用半透膜之滲析處理，

(b)使用半透膜之電滲析處理，及

(c)使用離子交換器之離子交換處理，以及

視需要地，在前述處理之前，(2)加熱處理，於50°C或高於50°C但低於100°C之溫度下，對鈦鹽水溶液進行加熱處理，或(3)下列之組合：(i)鹼處理，在鈦鹽水溶液中混合鹼金屬氫氧化物或氨，混合量為每莫耳存在於鈦鹽水溶液之鈦混合少於4莫耳之金屬氫氧化物或氨，與(ii)加熱處理，於50°C或高於50°C但低於100°C之溫度下，對混合之水溶液進行加熱處理，以將至少一部份之鈦鹽水解並轉化成原鈦酸及平均粒子大小為0.001至0.2 $\mu$ m之結晶二氧化鈦膠狀粒子。在(a)、(b)及／或(c)處理期間，雜質離子即自鈦鹽水溶液中除去。

視需要而選擇之處理(2)及(3)有助於幫助鈦鹽在(a)、(b)及／或(c)處理之前水解，及提高(a)、(b)及／或(c)處理中雜質離子移除效率。

## 五、發明說明(10)

又，在本發明之用以製造水性二氧化鈦陶瓷塗料之方法(2)中：

將一鈦鹽水溶液與鹼金屬氫化物或氨混合，其混合量為每莫耳存在於鈦鹽水溶液之鈦混合少於4莫耳之金屬氫氧化物或氨；令所得之混合水溶液加熱至50°C或高於50°C但低於100°C之溫度，以將至少一部份鈦鹽水解並轉化成原鈦酸及結晶二氧化鈦膠狀粒子；然後

將所得之含二氧化鈦膠狀粒子之水溶液與鹼金屬氫氧化物或氨混合以使沈澱形成，然後

自水溶液中收集所得之沈澱，以提供一實質上不含雜質離子之沈澱，最後

將所收集之沈澱分散於一分散介質中，該分散介質係由一選自於下列所組成之組群中之一成份構成：水、過氧化物水溶液及鈦之錯合試劑水溶液。

在本發明之方法(1)及(2)中，欲進行水解步驟之鈦鹽水溶液其鈦之濃度較佳地為0.1至10重量%，更佳地0.5至4重量%。

若鈦濃度低於0.1重量%，所得之水性塗料可能無法形成厚度合宜之漆料塗層。又，若鈦濃度高於10重量%，所得之鈦鹽水溶液於方法(1)中之雜質去除處理(a)、(b)及/或(c)期間可能會膠化。

在本發明之方法(1)中，(a)、(b)及(c)各處理較佳地係在0°C至80°C，更佳地10至50°C之溫度下進行。在這些處理過程中，鈦鹽水溶液中至少一部份鈦鹽被水解並轉化

## 五、發明說明 ( 11 )

成原鈦酸及結晶二氧化鈦粒子。

當鈦鹽係由四氯化鈦( $\text{TiCl}_4$ )所構成時，於(a)、(b)及／或(c)處理期間鈦鹽之水解係依據下列反應而進行。



(原鈦酸)



(結晶二氧化鈦)

反應(1)及(2)之副產物(即HCl)藉(a)、(b)及／或(c)各處理而與雜質離子同時自反應混合物中去除。

在本發明之方法中，當鈦鹽於(a)、(b)及／或(c)處理期間進行水解時，所得之原鈦酸所佔之比率相當高，而所得之二氧化鈦粒子之粒子大小非常小，因此所得之漆料塗層展現較佳之機械強度。

欲進行本發明之方法(1)之鈦鹽水溶液較佳地含有氯氧化鈦及氯硫酸鈦中至少一種。

在本發明之方法(1)中，(a)處理為一種擴散滲析處理，其使用一種半透膜及一種擴散介質，該擴散介質係由水，較佳為純水，所構成。可用於(a)處理之半透膜可選自陰離子交換膜及可同時讓陰離子及陽離子穿過之膜，例如，逆滲透(RO)膜、塞珞玢(再生之纖維素)膜、氣囊膜及膠棉膜。但是，陽離子交換膜很難除去雜質離子如 $\text{Cl}^-$ 及 $\text{SO}_4^{2-}$ 離子，因此，僅由陽離子交換膜所構成之半透膜在本發明中較不理想。但是，陽離子交換膜可與陰離子交換膜一起使用以使用一半透膜。

## 五、發明說明 ( 續 )

擴散滲析處理(a)較佳地係進行1小時或1小時以上，較佳地，如果可能的話，進行3小時或3小時以上。

擴散滲析之進展程度可以該滲析液體之pH值或導電性來決定。亦即，擴散滲析處理(a)較佳地持續至滲析液之pH值增加到2至7，或持續至滲析液銀導電度降低至 $1\text{mS/cm}$ 或更低。但是，所得之水性漆料可含有約1克/升或更少之 $\text{Cl}^-$ 離子，以提高原鈦酸及二氧化鈦粒子之貯存安定性。

可用於本發明之方法(1)之(b)處理為一種使用半透膜，較佳為陰離子交換膜之電滲析處理。相較於擴散滲析處理(a)，電滲析處理之優點在於該處理可在相當短的時間內完成。

使用陰離子交換膜之電滲析係在一電滲析瓶中進行，該電滲析瓶具有彼此平行放置之一陽極板與一陰極板，利用一平行於該陽極板及陰極板之陰離子交換膜將其分隔形成一陽極室及一陰極室。在陽極室中置有水性鈦鹽溶液，而在陰極室中含有水。

陰極板較佳地為白金板、塗覆白金之鈦板或DSE(不溶性陰極)。陽極較佳地由一塗覆有白金之鈦板或一不銹鋼板所形成。

在電滲析處理(b)中，所施加之電流之電流密度較佳為 $0.01$ 至 $10\text{A/dm}^2$ 。若電流密度大於 $10\text{A/dm}^2$ ，會發生膠狀粒子黏至半透膜上之問題。可用於(b)處理之陰離子交換膜較佳地選自強鹼性陰離子交換膜，其更佳地具有高抗酸

## 五、發明說明(17)

性。

在本發明之方法(1)中，離子交換處理(c)較佳地係用一陰離子交換劑，更佳地用一陰離子交換樹脂進行。陰離子交換劑可選自於具有陰離子交換活性之沸石、鹼性白雲母、水性氧化鐵及水性氧化鋁。

在離子交換處理(c)中，鈦鹽水溶液與離子交換劑之接觸可藉由直接將一離子交換劑混入鈦鹽水溶液中或藉由令鈦鹽水溶液通常一填充有離子交換劑之管柱可達成。

藉由控制所得之處理液之pH值或導電度於一預定增加值或一預定降低值，可控制離子交換之進展程度。

在上述(a)、(b)及／或(c)處理之過程中，鈦鹽水溶液中至少一部份之鈦鹽被水解並轉化成原鈦酸及二氧化鈦粒子，同時，存在於水溶液中之雜質離子亦被除去了。因此，所得之水性塗料實質上不含雜質離子，如 $\text{Cl}^-$ 及 $\text{SO}_4^{2-}$ 陰離子及 $\text{Na}^+$ 陽離子。

若雜質離子之去除係藉習用之方法執行，例如，以一精密過濾器或超濾膜過濾水性塗料，然後用水清洗濾器，自水性塗料中除去原鈦酸、鈦(IV)離子及／或過氧鈦酸，連同雜質離子，如此所得之漆料塗層所展現之透明度(透光度)及黏著性均不足。

在本發明之方法(1)之一實施例中，於(a)、(b)及(c)處理之前，將一含有鈦鹽，如氯化鈦、硫酸鈦、氧硫酸鈦或氣氯化鈦之水溶液加熱至 $50^\circ\text{C}$ 或高於 $50^\circ\text{C}$ 但低於 $100^\circ\text{C}$ 之溫度，較佳為 $60$ 至 $90^\circ\text{C}$ ，以幫助鈦鹽之水解。此加熱處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 (14)

理有助於增加所得之二氧化鈦粒子之比例，以及控制所得之二氧化鈦粒子於所需之大小。亦即，此加熱處理有助於使所得之漆料塗層展現之光催化活性達到所需之水平。

若加熱溫度低於 $50^{\circ}\text{C}$ ，具有所需之粒子大小之二氧化鈦粒子可能難以製造，因此所得之漆料塗層之光催化活性可能無法達到所要的水平。且，若加熱溫度為 $100^{\circ}\text{C}$ 或 $100^{\circ}\text{C}$ 以上，所得之水性塗料可能會含有較多量之粗大的二氧化鈦粒子，因此可能會由於該粗大之二氧化鈦粒子之沈澱而造成貯存安定性低，且所得之塗料塗層之透光性可能不佳。

此加熱處理較佳地係進行3至240分鐘之時間。若加熱處理在相當低之溫度下進行，如在 $30$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 下，且起始鈦鹽水溶液之pH相當高，如3至7，則加熱時間可能要多於240分鐘。

較佳地，加熱處理係利用一種熱水型熱交換器或熱水浴，同時均勻地攪拌，以均勻加熱反應器中所含之全部鈦鹽水溶液。應避免使用如浸入型加熱器來局部地加熱鈦鹽水溶液。且，欲控制熱處理中二氧化鈦粒子之形成及生長，較佳地在鈦鹽水溶液中加入少量之成核劑，其包括用以形成二氧化鈦膠狀粒子之二氧化鈦粒子，或加入該成核劑之分散液。在完成加熱處理之後，以水冷方式令所得之含二氧化鈦粒子之液體冷卻至較佳地 $40^{\circ}\text{C}$ 或 $40^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度，然後令其進行上述(a)、(b)及/或(c)處理，以進一步將剩餘之鈦鹽水解，同時除了鈦、氧及/或氫等離子之外



## 五、發明說明(5)

的雜質陰離子如  $\text{Cl}^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  離子，以及雜質陽離子如  $\text{Na}^+$  離子亦一併去除。

在本發明之方法(1)之另一實施例中，一鈦鹽水溶液與鹼金屬氫氧化物或氨至少其中之一混合，混合量為每莫耳存在於鈦鹽水溶液中之鈦混合低於4莫耳，較佳地0.1莫耳或高於0.1莫耳但低於4莫耳之鹼金屬氫氧化物或氨，將所得之混合水溶液加熱至  $50^\circ\text{C}$  或高於  $50^\circ\text{C}$  但低於  $100^\circ\text{C}$  之溫度，然後進行(a)、(b)及/或(c)處理。

更佳地，鹼金屬氫氧化物及/或氨之總量較佳地為0.5莫耳或高於0.5莫耳但低於3莫耳，每莫耳包含於起始溶液中之鈦。

若鹼金屬氫氧化物及/或氨之總量為4莫耳或高於4莫耳，相對於每莫耳存在於起始溶液中之鈦，則所得之二氧化鈦粒子在加熱處理及(a)、(b)及/或(c)處理中可能無法生長到所需之粒子大小。又，若鹼金屬氫氧化物及/或氨之量為低於0.1莫耳，相對於每莫耳之鈦，則加熱處理及(a)、(b)及/或(c)處理可能會導致二氧化鈦粒子生長得太大。

鹼金屬氫氧化物及/或氨較佳地以濃度為2至10重量%，稀釋水溶液之狀況加至鈦鹽水溶液中。

然後，令該混有鹼金屬及/或氨之溶液進行與上述相同的加熱處理。混合溶液之鈦濃度較佳地為0.1至10重量%，更佳地0.5至4重量%。若鈦濃度低於0.1重量%，可能難以獲得厚度足以展現所要之性質之漆料塗層。又，若

### 五、發明說明(16)

鈦濃度高於10重量%，則在加熱處理後所得之液體可能會在(a)、(b)及／或(c)處理過程中膠化。

混有鹼金屬及／或氨之鈦鹽水溶液之加熱處理係在與前述相同之條件下進行，亦即在50℃或高於50℃但低於100℃之溫度下進行。

在完成加熱處理後，令熱液冷卻至較佳地40℃或低於40℃之溫度，然後進行(a)、(b)及／或(c)處理。在上述之鹼金屬及／或氨之混合及加熱處理以及(a)、(b)及／或(c)處理過程中，至少一部份之鈦鹽被水解及轉化成原鈦酸及二氧化鈦粒子，且在(a)、(b)及(c)處理過程中，雜質自水溶液中去除，而得到含二氧化鈦之水性陶瓷塗料。

鹼金屬及／或氨混合處理與加熱處理之結合之優點在於其有助於鈦鹽之水解及轉化成原鈦酸及二氧化鈦粒子，且所得之塗料塗層展現較佳之親水性、光催化活性及黏著性。

在本發明之方法(2)中，令鈦鹽水溶液進行與前述相同之鹼金屬及／或氨混合處理與加熱處理之結合，以將至少一部份之鈦鹽水解及轉化成粒子大小為0.001至0.2 $\mu$ m之原鈦酸及二氧化鈦粒子。然後，所得之含原鈦酸及二氧化鈦粒子之水溶液與鹼金屬氫氧化物或氨至少其中之一混合，以使沈澱形成。自溶液中收集該沈澱，視需要以水清洗。將所收集之沈澱分散於一水性分散介質中，該分散介質包含選自於下列之至少一成份：水、過氧化物水溶液及鈦之錯合試劑水溶液。

## 五、發明說明(17)

藉由收集該沈澱以及視需要地以水清洗，所得之沈澱實質上不含雜質離子。因此，在本發明之方法(2)中，上述(a)、(b)及／或(c)處理可省略。沈澱之收集可藉過濾或離心分離器達成。

在所收集之沈澱之分散液中，過氧化物較佳地係選自於過氧化氫、過氧化鈉及過氧化鉬。過氧化物化合物與至少一部份之原鈦酸及鈦(IV)離子反應而生成過氧鈦酸。當使用過氧化氫時，可在收集沈澱前添加過氧化氫。又，當使用過氧化鈉或過氧化鉬時，所得之水性塗料可進一步進行上述之(a)、(b)及／或(c)處理以自水性塗料中除去鈉離子或鉬離子。

錯合試劑較佳地含有選自於下列中之至少一成份：乳酸、草酸、甲酸、乙醯丙酮、葡糖酸、酒石酸、醋酸、蘋果酸、琥珀酸及EDTA。

由本發明之方法(1)或(2)所生成之水性二氧化鈦陶瓷塗料中除了原鈦酸、鈦(IV)離子及／或過氧鈦酸之後，尚含有大量之結晶二氧化鈦粒子。二氧化鈦粒子通常具有銳鈦礦之結晶形式。但是，視加熱處理之條件而定，二氧化鈦粒子可能會包括金紅石結晶粒子。

又，由本發明之方法(1)或(2)所製得之水性陶瓷塗料中所含之二氧化鈦粒子之粒子大小在 $10^{-3}$ 至 $4 \times 10^{-1} \mu m$ 之範圍內，且平均粒子大小為 $0.001$ 至 $0.2 \mu m$ ，較佳地 $0.002$ 至 $0.1 \mu m$ 。

本發明之方法(1)或(2)或製備之水性塗料可與光催化

## 五、發明說明(18)

性二氧化鈦粒子或光催化性鈦膠狀粒子或一溶膠混合。

又，水性二氧化鈦陶瓷塗料可視需要與一染色漆料混合以使所得之漆料塗層具有所要之顏色，或與選自於下列之至少一成份混合：基礎陶瓷材料，例如，抗磨損性氧化物、氮化物及磷化物，以提高漆料塗層之耐磨性，或與微細金屬粒子混合，如微細鋅或鋁粒子，以提高漆料塗層之損腐蝕性。亦即，水性塗料之組成可考慮所得之漆料塗層所需之性質而予以調整。

本發明之水性二氧化鈦陶瓷塗料可藉由將水性陶瓷塗料塗覆在一基材物件之表面上，令塗覆之漆料層乾燥，在較佳地100至700℃，更佳地200至500℃下烘烤該乾燥之漆料層。通常，所得到之烘烤之漆料塗層含有銳鈦礦二氧化鈦結晶。然而，當在700℃或高於700℃之高溫下烘烤時，至少一部份之銳鈦礦結晶可能會轉化成金紅石結晶。結晶之轉化並不會造成漆料塗層之親水性降低或流失。

當水性二氧化鈦陶瓷塗料塗覆在一基材表面並且乾燥時，所得之陶瓷塗層通常厚度為0.05至1 $\mu$ m。在此乾燥之漆料塗層中，結晶二氧化鈦粒子係均勻地分布，且凝膠狀或膠化之原鈦酸或過氧鈦酸會填充各分散之結晶二氧化鈦粒子間之空隙。即使僅在100至200℃之相當低之溫度下令漆料塗層乾燥，該膠狀或膠化之原鈦酸及／或過氧鈦酸會脫水並轉化成水合二氧化鈦，其表面積增加且含水量高，或轉化成二氧化鈦，使得結晶二氧化鈦粒子間緊密連結，以將漆料塗層黏固於基材表面，以提高漆料塗層之親水

## 五、發明說明(19)

性及防止或降低光在粒子表面上之散射。又，所得之漆料塗層不含非-光催化性黏結劑，因此可展現令人滿意之光催化活性、親水性及透光性。

在本發明之用以製備水性二氧化鈦陶瓷塗料之方法(1)及(2)中，藉由在特別條件下將水性介質中之鈦鹽水解而製得具有優越親水性及光催化活性之二氧化鈦粒子，並使其生長至所需之最佳粒子大小。在本發明之方法(1)及(2)中，當鈦鹽水溶液與鹼金屬氫氧化物及／或氨混合且混合量為每莫耳存在於起始鈦鹽水溶液中鈦混合低於4莫耳，較佳地0.1莫耳或高於0.1莫耳但低於4莫耳之鹼金屬氫氧化物及／或氨，會生成水合二氧化鈦之晶核粒子。

若二氧化鈦結晶過度生長而形成粗大之粒子，鹼性離子會被導入粗大二氧化鈦結晶中。加熱處理有助於預防結晶之過度生長，因此預防鹼性離子被導入結晶中，並提高所得之漆料塗層之透明度及親水性。

若所得之水性二氧化鈦陶瓷塗料含有雜質離子，例如 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 及 $\text{Na}^+$ ，則藉由將水性塗料塗覆於一基材表面上並令所塗覆之漆料層乾燥所得之漆料塗層展現之透明度不佳，且為一不均勻之白色塗層。且，所得之漆料塗層展現之光催化活性不足。因此，此水性塗料不適於塗覆在一透明物件上，如一玻璃物件。

在本發明之方法(1)中，藉(a)、(b)及／或(c)等特別處理而將雜質離子自水性塗料中移除，同時將至少一部分之鈦鹽水解並轉化成原鈦酸及結晶二氧化鈦粒子。又，在

## 五、發明說明(一)

本發明之方法(2)中，含有原鈦酸及結晶二氧化鈦粒子之水性液體與一鹼金屬氫氧化物及／或氨混合而生成沈澱，收集所得之沈澱並視需要以水清洗，然後將所收集之實質上不含雜質離子之沈澱分散於一水性分散介質中，該分散介質係由水、水性過氧化物溶液及／或水性錯合試劑溶液所構成，以提供一實質上不含雜質離子之水性結晶二氧化鈦陶瓷塗料。

由於本發明之水性二氧化鈦陶瓷塗料實質上不含雜質離子，所得之漆料塗層具有下列之優點：其展現優越的透明度、黏著性、親水性及光催化活性。

對於需要具有高親水性之鋁或銅物件，例如，熱交換器之散熱片材料，本發明之水性二氧化鈦陶瓷塗料可在物件上形成一具有優越光催化活性之漆料塗層，並且可使該物件具有較佳之防污、除臭、抗腐蝕、抗菌及抗藻類活性。又，該漆料塗層可防止親水性隨時間而遞減，及防止由於凝結在物件表面上之水滴中細菌之繁殖而產生之臭味。再者，由於由本發明之水性二氧化鈦陶瓷塗料所形成之漆料塗層具有高透明度，該水性陶瓷塗料可用於塗覆透明之物件，例如，玻璃物件，因此實用性高。

### 實例

茲藉下列實例以進一步闡述本發明

#### 實例 1 至 4

在實例 1 至 4 各例中，水性塗料之製備係藉由將 10% 氫氧化鈉水溶液與 5% 四氯化鈦水溶液混合以使沈澱生成，

## 五、發明說明 ( ㄨ )

以過濾收集該由原鈦酸所構成之沈澱，以水清洗所收集之沈澱，將沈澱分散於水中，將所得之含原鈦酸之水溶液與結晶二氧化鈦粒子混合，然後，於實例1、3及4中，將所得之液體與錯合試劑混合，混合量如表1中所示，而於實例2中，與過氧化氫水溶液混合，混合之量足以達到表1中所示之原鈦酸濃度，並且利用一均勻混合器充分攪拌所得之混合液體。上述之結晶二氧化鈦粒子可以二氧化鈦P-25之商標獲得，其係Nihon Aerosil K.K.所製。上述錯合試劑在實例1中由乙醯丙酮構成，在實例3中係由乳酸構成，在實例4中係由草酸構成。

### 實例5及6

在實例5及6各例中，依下述製備水性塗料。

將10%四氯化鈦水溶液與氫氧化鈉混合，每莫耳存在於四氯化鈦水溶液中之鈦混合1莫耳之氫氧化鈉，將混合液體在90°C下加熱40分鐘，加熱後之液體與5%氫氧化鈉水溶液混合，混合之量為使得所得之混合液體變成中性，以形成沈澱，令所得之含有原鈦酸及二氧化鈦之沈澱分散於水中，所得之水性分散液與一過氧化氫水溶液混合，混合量為使所得之混合溶液之過氧鈦酸濃度如表1所示，用一均勻混合器將所得之混合液體充分攪拌。得到一水性二氧化鈦陶瓷塗料。

分析之結果確認所得之水性塗料含有平均粒子大小為0.08  $\mu$ m之銳鈦礦結晶二氧化鈦粒子。

## 五、發明說明( )

## 實例 7 及 8

在實例 7 及 8 各例中，依下述製備水性塗料。

將 10% 四氯化鈦水溶液與氫氧化鈉混合，混合之量為每莫耳存在於四氯化鈦水溶液中之鈦混合 2 莫耳之氫氧化鈉，將混合液體在 75°C 下加熱 20 分鐘，加熱後之液體與 5% 氫氧化鈉水溶液混合，混合之量為使得所得之混合液體變成中性，以生成沈澱，令所得之含有原鈦酸及二氧化鈦之沈澱分散於水中，於實例 7 中，令所得之水性分散液與濃度如表 1 所示之葡糖酸混合，而在實例 8 中，令所得之水性分散液與一過氧化氫水溶液混合，混合量為使所得之混合液液之過氧鈦酸濃度如表 1 所示，用一均勻混合器將所得之混合液體充分攪拌。得到一水性二氧化鈦陶瓷塗料。

分析之結果確認所得到之水性塗料含有平均粒子大小為  $0.05\mu\text{m}$  之銳鈦礦結晶二氧化鈦膠狀粒子。

## 實例 9

將四氯化鈦水溶液 (20 重量%) 置於一燒杯中並以水稀釋。將稀釋之水溶液在 80°C 下加熱 10 分鐘，然後以水冷卻至 30°C。

在 27°C 下令所得之液體進行一種使用陰離子交換膜之擴散滲析，同時使去離子水流過該膜，以將一部份之四氯化鈦水解並轉化成原鈦酸及結晶二氧化鈦粒子，同時自所得之水性塗料中除去雜質離子。



## 五、發明說明(一)

### 實例 10

將四氯化鈦水溶液(20重量%)置於一燒杯中並以水稀釋，再與10重量%之氫氧化鈉水溶液混合，混合之量為每莫耳存在於四氯化鈦水溶液中之鈦混合1莫耳之氫氧化鈉。將混合液體在55°C下加熱60分鐘，然後以水冷卻至30°C。在25°C下令加熱過之液體進行一種使用賽路玢膜之擴散滲析，同時使去離子水流過該膜，以將一部份存在於起始水溶液中之四氯化鈦水解並轉化成原鈦酸及結晶二氧化鈦粒子，同時自所得之水性塗料中除去雜質離子。

將所得之含二氧化鈦膠體之液體與0.5重量%之乳酸(錯合試劑)混合。

### 實例 11

將20重量%之三氯化鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋。此稀釋之溶液再與31%之過氧化氫水溶液混合直到水溶液中之紫色鈦(III)離子完全轉變成無色之鈦(IV)離子。令所得之四氯化鈦水溶液與10重量%之氫氧化鈉混合，混合之量為每莫耳存在於水溶液中之鈦混合2莫耳之氫氧化鈉。將混合液體在70°C下加熱30分鐘，然後以水冷卻至30°C。在40°C下令所得之液體進行一種使用逆滲透(RO)膜之擴散滲析處理，同時使去離子水流過該膜，以製備實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料。

### 實例 12

## 五、發明說明(24)

將20重量%之三氯化鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋。此稀釋之溶液再與31%之過氧化氫水溶液混合直到水溶液中之紫色鈦(III)離子完全轉變為無色之鈦(IV)離子。令所得之四氯化鈦水溶液與10重量%之氫氧化鈉混合，混合之量為每莫耳存在於水溶液中之鈦混合0.24莫耳之氫氧化鈉。將混合液體在95°C下加熱5分鐘，然後以水冷卻至30°C。在30°C下令所得之液體進行一種使用陰離子交換及陽離子交換膜之擴散滲析處理，同時使去離子水流過該膜，以製備實質上不含雜質離子之水性之含二氧化鈦液體。該含二氧化鈦之水性液體與1.2重量%之錯合試劑混合，該錯合試劑係由乙醯丙酮構成。

## 實例13

將30重量%之硫酸鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋。令此稀釋之溶液在65°C下加熱90分鐘，然後以水冷卻至30°C。

令此加熱過之水性液體在一電滲析瓶中進行一種電滲析處理，該電滲析瓶具有一陽極室，其包括一由鍍有白金之鈦板所構成之陽極，及一陰極室，其包括一由鍍有白金之鈦板所構成之陰極，該陽極室與陰極室藉一陰離子交換膜(商標：Selemion AMV, Asahi Garasu K.K.製)。該陽極板、陰離子交換膜及該陰極板係依此序排列且彼此平行，陽極室填充有經熱處理之含二氧化鈦水性液體，陽極室填充有水。電滲析處理係在45°C之溫度下，電流密度為1

## 五、發明說明(ノ)

至  $5\text{A}/\text{dm}^2$  下執行。

得到一實質上不含雜質離子之二氧化鈦陶瓷塗料。

### 實例 14

將 30 重量 % 之硫酸鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋。令此稀釋之硫酸鈦溶液與 2 重量 % 之氫氧化鈉混合，混合之量為每莫耳存在於硫酸鈦水溶液中之鈦混合 1 莫耳之氫氧化鈉，加熱至  $90^\circ\text{C}$  加熱 5 分鐘，然後以水冷卻至  $30^\circ\text{C}$ 。

令此經加熱處理之水性液體在一電滲析瓶中進行一使用陰離子交換膜(可以 Selemion AMW 之商標自 Asahi Garasu K.K. 取得)及陽離子交換膜(可以 Selemion CMW 之商標自 Asahi Garasu K.K. 取得)之電滲析處理，該電滲析瓶藉由該陰離子交換膜及該陽離子交換膜而分隔成三個容室，亦即一含有陽極且面對陰離子交換膜之陽極室，該陽極係由鍍有白金之鈦板所構成，一含有陰極且面對陽離子交換膜之陰極室，該陰極係由鍍有白金之鈦板所構成，以及一形成與陰離子交換膜與陽離子交換膜之間之中央室。該陽極板、陰離子交換膜、陽離子交換膜及該陰極板係依此順序排列，且彼此平行。陽極室及陰極室係填充有水，而中央室填充有經熱處理之水性含二氧化鈦液體。

電滲析處理係在  $30^\circ\text{C}$  之溫度下，電流密度為 0.2 至 0.6  $\text{A}/\text{dm}^2$  下執行。

得到一實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料

## 五、發明說明(之)

。

## 實例 15

將 8 重量 % 之氯硫酸鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋，然後在 60°C 下加熱 180 分鐘，並以水冷卻至 30°C。

在 30°C 下，將經熱處理之水性液體通過一填充有陰離子交換樹脂頭(可以 Diaion SA 之商標自 Mitsubishi Kasei kogyo K.K. 獲得)及陽極子交換樹脂頭(可以 Diaion SK 之商標自 Mitsubishi Kasei kogyo K.K. 獲得)之管柱。

得到一實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料。

。

## 實例 16

將 15 重量 % 之氯硫酸鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋，然後在 80°C 下加熱 8 分鐘，並以水冷卻至 30°C。

在 50°C 下，將經熱處理之水性液體通過一填充有陰離子交換樹脂頭(可以 Diaion SA 之商標自 Mitsubishi Kasei kogyo K.K. 獲得)之管柱。

得到一實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料。

。

## 實例 17

將 10 重量 % 之氯氧化鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋，然後在 85°C 下加熱 10 分鐘，並以水冷卻至 30°C。

### 五、發明說明 (>1)

在40°C下，將經熱處理之水性液體通過與實例16中相同之填充有離子交換樹脂之管柱。

得到一實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料。

。

#### 實例 18

將20重量%之四氧化鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋。在室溫(20至30°C下)令此稀釋之溶液進行一種使用陰離子交換膜(商標：Selemin DMV, Asahi Garasu K.K.)之擴散滲析處理，同時令去離子水通過該膜，直到水性液體中之酸的濃度降至滲析前原來酸濃度之1/10或更低。以中和滴定方法測定酸濃度，使用0.1N氫氧化鈉(NaOH)標準溶液及溴酚藍指示劑。

得到一實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料。

。

#### 實例 19

將30重量%之硫酸鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋。

。

令此稀釋之溶液進行一種使用陰離子交換膜(商標：Selemin DMV)之擴散滲析處理，同時令去離子水通過該膜，並將該滲析系統冷卻至1至10°C，直到水性液體之酸濃度降至其滲析前原來酸濃度之1/10或更低。酸濃度係依如實例18之方法測定。

## 五、發明說明 (>8)

得到一實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料

。

### 實例 20

將 20 重量 % 之四氯化鈦水溶液置於一燒杯中並以水稀釋，同時攪拌水溶液，在 20 至 30°C 下令此水溶液與陰離子交換樹脂頭 (商標：Diaion SA, Mitsubishi Kaseikogyo 製) 混合，直到水溶液中之酸濃度降至離子交換樹脂處理前原來酸濃度之 1/10 或更低。酸濃度係依如實例 18 之方法測定。

得到一實質上不含雜質離子之水性二氧化鈦陶瓷塗料

。

### 比較例 1 至 3

在各比較例 1 至 3 中，一水性二氧化鈦陶瓷塗料係依下述製備：將 5 重量 % 之四氯化鈦水溶液與 10 重量 % 之氫氧化鈉混合以生成沈澱，收集沈澱並以水清洗，將所得之原鈦酸沈澱分散於水中，令所得之原鈦酸水溶液與二氧化鈦粒子混合，再與過氧化氫水溶液混合，混合之量為使所得之溶液含有如表 1 所示之過氧鈦酸濃度，充分攪拌所得之混合物。在比較例 1 中，混合之二氧化鈦粒子為金紅石型之二氧化鈦漆料粒子，其平均粒子大小為  $0.5\mu\text{m}$ ，在比較例 2 中，混合之二氧化鈦粒子為二氧化鈦漆料例子 (銳鈦礦或金紅石) (商標：P-25, Nihon Aerosil K.K. 製)

## 五、發明說明(續)

，在比較例3中，混合之二氧化鈦粒子為銳鈦礦型二氧化鈦膠狀粒子，其平均粒子大小為 $0.01\mu m$ ，且呈水性膠狀溶液之形態，其係藉下述製備：將8重量%之氯氧化鈦水溶液在 $75^{\circ}C$ 下加熱20分鐘，令加熱過之溶液進行一種使用離子交換膜之擴散滲析。

### 比較例4

將17重量%之四氯化鈦水溶液置於一燒杯中，以水稀釋，在 $100^{\circ}C$ 下加熱至15分鐘，冷卻至室溫。

令此經加熱處理之水性液體進行擴散滲析處理，使用賽珞玢膜。

### 比較例5

將30重量%之硫酸鈦水溶液置於一燒杯中，以水稀釋。然後，將稀釋之水溶液與10重量%之氫氧化鈉水溶液混合，混合之量為每莫耳存在於水溶液中之鈦混合4.5莫耳之氫氧化鈉，同時攪拌並以水冷卻該溶液，然後在 $70^{\circ}C$ 下加熱15分鐘。在冷卻後，令所得之水溶液進行與比較例4中相同之擴散滲析。

### 比較例6

將5重量%之氯氧化鈦水溶液置於一燒杯中，在 $40^{\circ}C$ 在加熱30分鐘並冷卻至室溫。令該經熱處理之水溶液進行與實例13至15中相同之電滲析處理，使用離子交換膜。

## 五、發明說明(50)

### 測試

令實例及比較例之水性二氧化鈦陶瓷塗料進行下列之分析及測量。

#### (1)水性塗料中二氧化鈦之濃度

將一20毫升之水性塗料試樣置於一燒杯中並在一80℃之烘箱中乾燥以使試樣之水份蒸發，然後在500℃下加熱2小時以提供一固態二氧化鈦。試樣中二氧化鈦之濃度係由試樣之原本重量與固態二氧化鈦之重量而測得。

當試樣含有原鈦酸、鈦(IV)離子及／或過氧鈦酸時，將以下述方式測定之總量換算成二氧化鈦之重量，再將固態二氧化鈦之重量減去所換算之重量。相減之結果為存在於水性塗料中二氧化鈦粒子之實際重量。

#### (2)水性塗料中過氧鈦酸之濃度

將一水性塗料之試樣以水稀釋，再以一50濾紙片過濾。所得之濾液與鹽酸混合使該濾液酸化。使用一分光光度計，測量該酸化之濾液在波長430nm之吸收。從所得之吸收值測定試樣中存在之過氧鈦酸之濃度。

#### (3)水性塗料中原鈦酸及鈦(IV)離子之總濃度

將一水性塗料之試樣以一50濾紙片過濾，所得之濾液以鹽酸酸化再與過氧化氫混合以將原鈦酸及鈦(IV)離子轉化成過氧鈦酸。利用同上述之方法測量所得之改質濾液在波長430nm之吸收。從測量之結果決定試樣中原鈦酸及鈦(IV)離子之總濃度。

當試樣含有過氧鈦酸時，試樣中過氧鈦酸之濃度係藉



## 五、發明說明 ( ㄗ )

由前述(2)中所述之方法決定，將前所測定之原鈦酸及／或鈦(IV)離子及過氧鈦酸之總濃度減去所得之過氧鈦酸之濃度。

### (4)漆料塗層之測試

將各水性漆料塗覆在75毫米x75毫米表面積之一玻璃板或一鋁板(JIS A1200)上，以形成厚度約 $0.5\mu\text{m}$ 之漆料層。令該漆料層在 $100^{\circ}\text{C}$ 之溫度下乾燥，並在 $280^{\circ}\text{C}$ 之溫度下烘乾以形成一乾燥之漆料塗層。令所得之具有乾燥漆料塗層之標本進行下列測試，以測試其親水性、抗腐蝕性、透明度、黏著性及光催化活性。

#### (a)漆料塗層之親水性

在各標本之烘乾之漆料塗層中，一滴一滴地滴入5毫升之純水，用一種FACE接觸角測定器(CA-P型，Kyowa Kaimenkagaku K.K.)測定所形成之水滴之接觸角。

在烘乾步驟之後以及在5次處理循環之後，立即對標本之塗層進行上述測量，每次處理循環包括於室溫下將該標本於流動水中浸漬8小時，然後在 $80^{\circ}\text{C}$ 下將浸過水之標本乾燥16小時。漆料塗層之親水性係評估如下：

| 親水性級數 | 接觸角             |
|-------|-----------------|
| 4     | 小於10度           |
| 3     | 10度或大於10度但小於20度 |
| 2     | 20度或大於20度但小於30度 |
| 1     | 30度或大於30度       |

#### (b)漆料塗層之抗腐蝕性

## 五、發明說明 ( ㄣ )

將各水性漆料塗覆在一鋁板之表面上，令所得之標本進行鹽水噴濺測試200小時，該鹽水噴濺測試係依據日本工業標準(JIS) Z 2371。漆料塗層之腐蝕部份之總面積相對於漆料塗層之總面積之比例依下述測量及評估。

| 抗腐蝕性級數 | 腐蝕部份總面積    |
|--------|------------|
| 3      | 小於5%       |
| 2      | 大於5%但小於25% |
| 1      | 25%或大於25%  |

### (c) 漆料塗層之透明度

以肉眼觀察形成於玻璃板上之各烘烤過之漆料，所觀察到之結果評估如下。

| 透明度級數 | 觀察結果               |
|-------|--------------------|
| 4     | 漆料塗層沒有污點及變色且係均勻透明的 |
| 3     | 漆料塗層稍有變色且係均勻透明的    |
| 2     | 漆料塗層有一些變色          |
| 1     | 漆料塗層有一些污點且係不透明的    |

### (d) 漆料塗層之黏性

將一黏膠黏至一欲測試之漆料塗層之表面再從該表面上剝除。觀測塗料塗層是否自塗料塗層上移除。

### (e) 漆料塗層之光催化活性

在一玻璃板之25毫米X75毫米之表面積上形成一漆料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明 ( 22 )

塗層。在該漆料塗層表面上塗覆一層含有三硬脂酸之測試油，並從一15瓦之紫外光燈將紫外光照射在測試油上72小時。由原始測試油層與分解後之測試油層之重量差來測定分解之測試油之量(毫克/平方公尺)。

表1所示為實例1至8及比較例1至3之測試結果。

表2所示為實例9至17及比較例4至6之測試結果。

表3所示為實例18至20之測試結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明(續)

| 項目  | 水性二氧化矽陶瓷塗料之組成                   |                 |                                     |             |            | 塗料塗層之性質 |               |      |     |     |                     |      |
|-----|---------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|------------|---------|---------------|------|-----|-----|---------------------|------|
|     | 二氧化矽粒子                          |                 | 原狀酸及<br>Ti <sup>4+</sup> 離子<br>之總含量 | 過氧矽酸<br>之含量 | 錯合劑<br>之含量 | 親水性     |               | 抗腐蝕性 | 黏著性 | 透明度 | 光催化<br>活性           |      |
| 例號  | 平均粒子<br>大小<br>( $\mu\text{m}$ ) | 含量<br>(重量<br>%) | (重量%)                               | (重量%)       | (重量%)      | 初始      | 在5次處理<br>循環之後 |      |     |     | (克／米 <sup>2</sup> ) |      |
|     |                                 |                 |                                     |             |            |         |               |      |     |     |                     |      |
| 實例  | 1                               | 0.04            | 2.0                                 | 0.5         | -          | 0.5     | 4             | 4    | 3   | 佳   | 4                   | 0.61 |
|     | 2                               | 0.04            | 1.0                                 | 0.1         | 0.1        | -       | 4             | 4    | 3   | 佳   | 4                   | 0.60 |
|     | 3                               | 0.04            | 3.2                                 | 0.2         | -          | 0.1     | 4             | 4    | 3   | 佳   | 4                   | 0.59 |
|     | 4                               | 0.04            | 0.5                                 | -           | 2.0        | 0.2     | 4             | 4    | 3   | 佳   | 4                   | 0.61 |
|     | 5                               | 0.08            | 6.0                                 | 0.04        | -          | -       | 4             | 4    | 3   | 佳   | 3                   | 0.60 |
|     | 6                               | 0.08            | 4.0                                 | -           | 1.0        | -       | 4             | 4    | 3   | 佳   | 3                   | 0.58 |
|     | 7                               | 0.005           | 3.0                                 | 0.1         | -          | 0.2     | 4             | 4    | 3   | 佳   | 4                   | 0.57 |
|     | 8                               | 0.005           | 0.5                                 | 1.0         | 3.0        | -       | 4             | 4    | 3   | 佳   | 4                   | 0.59 |
| 比較例 | 1                               | 0.50            | 2.0                                 | 0.3         | 0.1        | -       | 3             | 1    | 2   | 差   | 1                   | 0.55 |
|     | 2                               | 0.02            | 3.0                                 | 0.01        | -          | -       | 3             | 1    | 2   | 差   | 1                   | 0.28 |
|     | 3                               | 0.01            | 0.1                                 | 3.0         | 2.0        | -       | 3             | 2    | 2   | 差   | 2                   | 0.20 |

表 1

實例 1 至 8 及比較例 1 至 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 2

實例 9 至 17 及比較例 4 至 6

| 例號  | 加熱處理之鈦化合物溶液之組成 |                |                                     | 加熱處理溫度 (°C)<br>× 時間 (分鐘) |
|-----|----------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------|
|     | 起始鈦鹽           | 鈦之含量<br>(莫耳/升) | NaOH 或 NH <sub>3</sub> 之量<br>(莫耳/升) |                          |
| 實例  | 9 四氯化鈦         | 0.5            | -                                   | 80°C × 10 分鐘             |
|     | 10 同上          | 1.0            | 1.0                                 | 55°C × 60 分鐘             |
|     | 11 三氯化鈦        | 0.2            | 0.4                                 | 70°C × 30 分鐘             |
|     | 12 同上          | 2.5            | 0.6                                 | 95°C × 3 分鐘              |
|     | 13 硫酸鈦         | 0.8            | -                                   | 65°C × 90 分鐘             |
|     | 14 同上          | 0.1            | 0.05                                | 90°C × 5 分鐘              |
|     | 15 氯硫酸鈦        | 0.4            | -                                   | 60°C × 180 分鐘            |
|     | 16 同上          | 0.7            | -                                   | 80°C × 8 分鐘              |
|     | 17 氯氯化鈦        | 0.5            | -                                   | 85°C × 10 分鐘             |
| 比較例 | 4 四氯化鈦         | 0.5            | -                                   | 00°C × 15 分鐘             |
|     | 5 硫酸鈦          | 1.0            | 4.5                                 | 70°C × 15 分鐘             |
|     | 6 氯氯化鈦         | 1.0            | -                                   | 40°C × 70 分鐘             |

(下頁續)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

記

(續)

表 2

| 例號  | 水性漆料之組成                                   |             |                                  | 漆料塗層之性質   |               |      |     |     |                              |
|-----|-------------------------------------------|-------------|----------------------------------|-----------|---------------|------|-----|-----|------------------------------|
|     | 二氯化鈦粒子<br>平均粒子<br>大小<br>( $\mu\text{m}$ ) | 含量<br>(重量%) | 原鈦酸及<br>鈦(IV)離子<br>之總含量<br>(重量%) | 親水性<br>初始 | 在5次處理<br>循環之後 | 抗腐蝕性 | 黏著性 | 透明度 | 光催化活性<br>(克/米 <sup>2</sup> ) |
| 實例  | 9                                         | 0.05        | 3.6                              | 0.4       | 4             | 3    | 佳   | 3   | 0.65                         |
|     | 10                                        | 0.03        | 6.0                              | 1.8       | 4             | 3    | 佳   | 4   | 0.55                         |
|     | 11                                        | 0.03        | 1.4                              | 0.2       | 4             | 3    | 佳   | 4   | 0.54                         |
|     | 12                                        | 0.15        | 15.0                             | 0.1       | 4             | 3    | 佳   | 4   | 0.61                         |
|     | 13                                        | 0.10        | 6.0                              | 0.2       | 4             | 3    | 佳   | 3   | 0.56                         |
|     | 14                                        | 0.04        | 0.3                              | 0.5       | 4             | 3    | 佳   | 4   | 0.54                         |
|     | 15                                        | 0.03        | 0.4                              | 2.8       | 4             | 3    | 佳   | 3   | 0.58                         |
|     | 16                                        | 0.06        | 4.9                              | 0.5       | 4             | 3    | 佳   | 3   | 0.50                         |
|     | 17                                        | 0.08        | 3.5                              | 0.5       | 4             | 3    | 佳   | 3   | 0.60                         |
| 比較例 | 4                                         | 0.35        | 3.3                              | 0.5       | 4             | 2    | 差   | 1   | 0.52                         |
|     | 5                                         | 0.07        | 0.3                              | 7.3       | 3             | 2    | 差   | 2   | 0.28                         |
|     | 6                                         | 0.00        | 0.1                              | 7.7       | 2             | 2    | 差   | 3   | 0.16                         |

## 五、發明說明 (&gt;6)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

| 項目 | 水性二氧化鈦陶瓷塗料之組成     |       |           |     | 漆料塗層之性質 |               |     |     |                     |      |
|----|-------------------|-------|-----------|-----|---------|---------------|-----|-----|---------------------|------|
|    | 二氧化鈦粒子            |       | 原鈦酸<br>含量 | 親水性 | 抗腐蝕性    |               | 黏著性 | 透明度 | 光催化<br>活性           |      |
|    | 平均粒子<br>大小        | 含量    |           |     | 初始      | 在5次處理<br>循環之後 |     |     |                     |      |
| 例號 | ( $\mu\text{m}$ ) | (重量%) | (重量%)     |     |         |               |     |     | (克/米 <sup>2</sup> ) |      |
|    | 18                | 0.005 | 4.2       | 0.6 | 4       | 4             | 3   | 佳   | 4                   | 0.56 |
|    | 19                | 0.002 | 3.6       | 1.2 | 4       | 4             | 3   | 佳   | 4                   | 0.48 |
| 實例 | 20                | 0.003 | 1.8       | 3.2 | 4       | 4             | 3   | 佳   | 4                   | 0.51 |

表 3

實例 18至20

### 五、發明說明(28)

表1至3清楚地顯示本發明實例1至20之水性二氧化鈦陶瓷塗料可形成具有優越親水性、抗腐蝕性、黏著性、透明度及光催化活性之漆料塗層。但是，比較例1至6之水性漆料之上述性質則不佳。

如實例1至20清楚地顯示，本發明之水性二氧化鈦陶瓷塗料可用於形成一具有相當佳之透明度、抗腐蝕性、黏著性及優越親水性及光催化活性之漆料塗層。

又，本發明之用以製造水性二氧化鈦陶瓷塗料之方法在工業上相當有利，相較於習用之方法，例如，溶膠-凝膠方法，其優點在於起始材料及化學品便宜且所得之水性漆料展現較佳之安全及安定性。因此，由本發明之方法(1)及(2)所製造之水性二氧化鈦陶瓷塗料可有效用於防銹、促進產生臭味之材料分解、抗微生物處理、防腐蝕、水及空氣之純化等等，因此具有高度之工業可利用性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

## 二氧化鈦陶瓷塗料及其製法

一種具有親水性、光催化性、透明性及黏著性之水性二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )陶瓷塗料含有原鈦酸、 $\text{Ti}^{4+}$ 離子及／或過氧鈦酸，以及平均粒子大小為0.001至0.2 $\mu\text{m}$ 之結晶 $\text{TiO}_2$ 膠狀粒子，且係藉下述而製得：(a)半透膜滲析，(b)半透膜電滲析或(c)對水性鈦鹽溶液進行離子交換處理，以將至少一部份之鈦鹽水解並轉化成原鈦酸及二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )膠狀粒子，同時自水溶液中除去雜質離子，或藉由在該鈦鹽溶液與鹼金屬氫氧化物或氨混合後或未經混合下，在50至100 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱該鈦鹽溶液然後，然後對所得之溶液施以(a)、(b)或(c)處理，或藉由將加熱過之鈦鹽溶液與鹼金屬氫氧化物或氨混合，然後收集所得之沈澱並將沈澱分散於水中或過氧化物或錯合劑之水溶液中。

## 英文發明摘要(發明之名稱：TITANIUM DIOXIDE CERAMIC PAINT AND METHODS OF PRODUCING SAME)

A hydrophilic, photocatalytic, transparent and adhesive aqueous  $\text{TiO}_2$  ceramic paint comprises orthotitanic acid,  $\text{Ti}^{4+}$  ions and/or peroxotitanic acid and crystalline  $\text{TiO}_2$  colloidal particles with an average particle size of 0.001 to 0.2  $\mu\text{m}$ , and is produced by applying (a) semipermeable membrane dialysis, (b) semipermeable membrane electrodialysis or (c) ion-exchange treatment to an aqueous Ti salt solution to thereby hydrolyze and convert at least a portion of the Ti salt to the orthotitanic acid and the  $\text{TiO}_2$  colloidal particles and simultaneously to remove impurity ions from the aqueous solution, or by heating the Ti salt solution at 50 to 100 $^{\circ}\text{C}$  after or without mixing an alkali metal hydroxide or ammonia to the Ti salt solution, and then applying the treatment (a), (b) or (c) to the resultant solution, or by mixing an alkali metal hydroxide or ammonia to the heated Ti salt solution followed by collecting a resultant precipitate and dispersing the precipitate in water or an aqueous solution of a peroxide compound or complexing agent.

## 六、申請專利範圍

第86106968號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：89年11月

1. 一種用以形成一具有優越親水性、光催化活性及透光性之漆料塗層的水性二氧化鈦陶瓷塗料,其包含下列組分:
  - (A)一選自於原鈦鈦酸及過氧鈦酸之組分,以及
  - (B)具有為  $0.001$  至  $0.2\mu m$  之平均粒子大小的銳鈦礦結晶二氧化鈦膠體粒子,該成份[A]對成份[B]之鈦重量比率為  $1:0.1$  至  $1:200$ , 該陶瓷塗料實質上不含雜質離子。
2. 如申請專利範圍第1項之水性二氧化鈦陶瓷塗料,其中該銳鈦礦結晶二氧化鈦粒子之平均粒子大小為  $0.002$  至  $0.1\mu m$ 。
3. 一種以製造如申請專利範圍第1項之水性二氧化鈦陶瓷塗料的方法,其包含在等於或高於  $50^{\circ}C$  但低於  $100^{\circ}C$  的溫度下加熱一鈦鹽水溶液;而後,使該鈦鹽水溶液經過下述處理之一種:
  - (a)使用半透膜來作滲析處理;
  - (b)使用半透膜來作電滲析處理;
  - (c)使用離子交換樹脂來作離子交換處理;各個處理係在  $0$  至  $80^{\circ}C$  之間的溫度下進行,藉此將鈦鹽水解並轉換成為原鈦酸以及銳鈦礦結晶二氧化鈦膠體粒子,同時自該鈦鹽水溶液中移除雜質離子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 六、申請專利範圍

4. 一種以製造如申請專利範圍第 1 項之水性二氧化鈦陶瓷塗料的方法,其包含

將一鈦鹽水溶液與一選自於鹼金族氫氧化物與氮所構成群中之成份,以每莫耳存在於該鈦鹽水溶液中的鈦對低於 4 莫耳的該成份之量相混合,

在等於或高於 50°C 但低於 100°C 的溫度下加熱所得之混合水溶液;而後,使該所得的水溶液經過下述處理之一種:

(a) 使用半透膜來作滲析處理;

(b) 使用半透膜來作電滲析處理;

(c) 使用離子交換樹脂來作離子交換處理;

各個處理係在 0 至 80°C 之間的溫度下進行,

藉此將鈦鹽水解並轉換成為原鈦酸以及銳鈦礦結晶二氧化鈦膠體粒子,同時自該鈦鹽水溶液中移除雜質離子。

5. 一種以製造如申請專利範圍第 1 項之水性二氧化鈦陶瓷塗料的方法,其包含

將一鈦鹽水溶液與一選自於鹼金族氫氧化物與氮所構成群中之成份,以每莫耳存在於該鈦鹽水溶液中的鈦對低於 4 莫耳的該成份之量相混合;

在等於或高於 50°C 但低於 100°C 的溫度下加熱所得之混合水溶液,藉此將一部分的鈦鹽水解並轉換成為原鈦酸以及銳鈦礦結晶二氧化鈦膠體粒子;

將含有所得之二氧化鈦膠體粒子的水溶液與一種

## 六、申請專利範圍

選自於由鹼金族氫氧化物與鉍所構成群之成份相混合，以造成欲被形成的沈澱物；

自該水溶液中收集所得之沈澱物；以及

在一選自於下述群中的分散介質中分散該經收集的沈澱物：水、過氧化物化合物的水溶液以及鉍錯合劑的水溶液，以將部分之原鉍酸轉換成為過氧鉍酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

## 六、申請專利範圍

第86106968號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：89年11月

1. 一種用以形成一具有優越親水性、光催化活性及透光性之漆料塗層的水性二氧化鈦陶瓷塗料，其包含下列組分：

(A) 一選自於原鈦鈦酸及過氧鈦酸之組分，以及

(B) 具有為  $0.001$  至  $0.2\mu m$  之平均粒子大小的銳鈦礦結晶二氧化鈦膠體粒子，

該成份[A]對成份[B]之鈦重量比率為  $1:0.1$  至

$1:200$ ，該陶瓷塗料實質上不含雜質離子。

2. 如申請專利範圍第1項之水性二氧化鈦陶瓷塗料，其中該銳鈦礦結晶二氧化鈦粒子之平均粒子大小為  $0.002$  至  $0.1\mu m$ 。

3. 一種以製造如申請專利範圍第1項之水性二氧化鈦陶瓷塗料的方法，其包含在等於或高於  $50^{\circ}C$  但低於  $100^{\circ}C$  的溫度下加熱一鈦鹽水溶液；而後，使該鈦鹽水溶液經過下述處理之一種：

(a) 使用半透膜來作滲析處理；

(b) 使用半透膜來作電滲析處理；

(c) 使用離子交換樹脂來作離子交換處理；

各個處理係在  $0$  至  $80^{\circ}C$  之間的溫度下進行，

藉此將鈦鹽水解並轉換成為原鈦酸以及銳鈦礦結晶二氧化鈦膠體粒子，同時自該鈦鹽水溶液中移除雜質離子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線