

申請日期	89 年 12 月 15 日
案 號	89126940
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 藤村 猛
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國三重縣四日市市石原町一丁目
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權
 日本 1999 年 12 月 17 日 11-358207 ☒有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明為關於在塑料系，尤其是聚烯烴系樹脂中之分散性優良，且隱蔽性高之二氧化鈦顏料及其製造方法。

背景技術

二氧化鈦顏料因為具有親水性，故對於有機系樹脂之親和性低，於塑料中配合時，則起因於二氧化鈦顏料分散不良而發生發泡和針孔等之加工不良。因此，雖然已知以各種有機系化合物覆被二氧化鈦粒子表面，改良對於塑料樹脂親和性之方法，但不夠充分，特別以聚乙烯、和聚丙烯等聚烯烴系進行薄膜加工時，難以取得高度的隱蔽性。

發明之揭示

本發明為克服如上述之先前技術的問題點，並且提供親和性、分散性優良且於薄膜加工等塑料成形時難發生加工不良，且隱蔽性高之二氧化鈦顏料及其製造方法。

本發明者等人為了解決此些問題點重覆效力研究，結果發明(1)若將胺基矽烷化合物之水解產物覆被二氧化鈦之粒子表面，則與塑料樹脂，特別與聚烯烴系樹脂之親和性變高，(2)並且以多元醇覆被則令分散性更加改良，並且完成本發明。

即，本發明為含有二氧化鈦粒子之二氧化鈦顏料，其為具有含多元醇和胺基矽烷化合物之水解產物之覆被層，前述顏料之分散性為於樹脂壓上升為 20 kg/cm^2 以下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

爲其特徵之二氧化鈦顏料及其製造方法。

用以實施發明之最佳型態

成爲本發明二氧化鈦顏料基體之二氧化鈦，根據電子顯微鏡照片之平均粒徑爲 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ ，其結晶型可爲銳鈦礦型、金紅石型任何一型，且亦可爲兩者之混合物。又，將硫酸鈦溶液水解，所謂以硫酸法所得者，及將鹵化鈦予以氣相氧化，所謂以氯化所得者均可。

二氧化鈦顏料一般因爲耐光性低，故配合此顏料之塑料樹脂於紫外線下變色、褪色，且促進分解。因此，本發明之二氧化鈦顏料期望於其表面具有含鋁之水合氧化物之覆被層。又，經由此鋁之水合氧化物的覆被，則可令二氧化鈦顏料之製造工程中之脫水、乾燥、粉碎等操作變易，故此覆被於工業性方面而言亦佳。鋁之水合氧化物的覆被量，相對於做爲基體之二氧化鈦換算成 Al_2O_3 以

$0.01 \sim 0.5$ 重量% 爲佳。若少於此範圍，則無法取得所欲的耐光性，若多則因水合氧化物中變成含有結合水，若將二氧化鈦顏料配合至塑料樹脂並且進行薄膜加工等，則在塑料成形時易發生起因於水分的加工不良。覆被層並不需要覆被二氧化鈦之全面，在可取得所欲耐光性之範圍中，亦可含有一部分未覆被之部分。其他，亦可將該領域公知之適於二氧化鈦顏料之覆被層，例如矽、錫、鉛等之水合氧化物層，於不損害本發明目的之範圍中亦可設置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

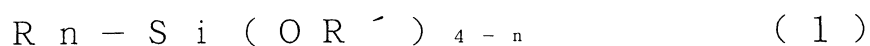
訂

線

五、發明說明(3)

本發明之二氧化鈦顏料為於其表面，較佳為透過含有上述鋁之水合氧化物之覆被層，具有含多元醇和胺基矽烷化合物之水解產物之覆被層。胺基矽烷化合物之水解產物和二氧化鈦為與表面所具有之羥基進行化學性反應、結合，且以胺基系羥基覆被二氧化鈦之表面，故與烯烴系樹脂之親和性變高。因此，將本發明之二氧化鈦顏料於塑料樹脂，特別於烯烴系樹脂中配合成形為薄膜時，可取得高的隱蔽性。胺基矽烷化合物之水解產物雖一部分亦以未反應型式游離，但根據本發明之多元醇系化合物，則可防止此類未反應游離物所造成之二氧化鈦粒子的粒結、凝集，故分散性亦為優良。

胺基矽烷化合物期望為下述一般式(1)所示化合物



[式中R為胺烷基、二胺烷基及三胺烷基所組成群中選出碳數1~10個之胺基系羥基，R'為甲基或乙基，n為1~3之整數。但，n為2或3時，R亦可為同種之胺基系羥基，且亦可為異種之胺基系羥基，且只要至少一個R為胺基羥基，則其他之R亦可為烷基，較佳為碳數1~10個之烷基、乙烯基或甲基丙烯基]。R之碳基的碳數若為11以上，則不僅難被水解，且所覆被之二氧化鈦顏料的耐熱性變差，經由覆被後之乾燥、粉碎工程中之加熱，使得二氧化鈦粉末為帶有黃色，進行令塑料成型加工物亦帶有黃色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

上述胺基矽烷化合物之具體例可列舉例如 N - β (胺乙基) γ - 胺丙基三甲氧基矽烷、N - β (胺乙基) γ - 胺丙基三乙氧基矽烷、 γ - 胺丙基三甲氧基矽烷、 γ - 胺丙基三乙氧基矽烷、N - β (胺乙基) γ - 胺丙基甲基二氧基矽烷、 γ - 胺丙基甲基二甲氧基矽烷等，且可單獨或組合使用二種以上。

本發明中所謂之水解產物為指上式所示之胺基矽烷化合物之烷氧基被水解成為矽烷醇者、和矽烷醇彼此縮聚，且具有矽氧烷鍵之成為低聚物和聚合物者，在不損害本發明目的之範圍中，亦可含有一部分未反應之胺基矽烷化合物。

本發明中之胺基矽烷化合物之水解產物覆被量，相對於做為基體之二氧化鈦，換算成胺基矽烷化合物為 0.01 ~ 3.0 重量%，較佳為 0.02 ~ 1.0 重量%。若更少則無法取得所欲之效果，另一方面若更多，則不僅未察見配合胺基矽烷化合物添加量之效果，且亦不利於經濟性。

於本發明中所謂之多元醇，為指分子內具有 2 ~ 4 個羥基之碳數 10 個以下之烴類化合物，例如三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇等之多元醇，且包含其烯化氧加成反應物，或與單官能性醇類之醚化物等。較佳為多元醇，更佳為三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷或季戊四醇。多元醇之覆被量相對於二氧化鈦，以 0.05 ~ 1.0 % 為佳，且覆被量若在此範圍，則可經濟地取得所欲的分散性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

又，本發明中所謂之樹脂壓上升為依下述方法測定。

(分散性評價方法)

將二氧化鈦顏料 500 克和冷凍粉碎之聚乙烯樹脂〔住友化學工業(株)製 Sumicasen L-705〕500 克及硬脂酸鋅 20 克，以汁液混合器混合 5 分鐘。使用東洋精機製 Laboplast Mill 雙軸擠壓機並將樹脂溫度設定於 280℃，且於排出側設定 1450 篩孔之濾網，歷 1 小時予以熔融擠壓。測定擠壓開始時和擠壓 1 小時後之樹脂壓，並以其差視為樹脂壓上升。

本發明之二氧化鈦顏料使用上述方法測定之樹脂壓上升為 20 kg/cm² 以下。

其次，本發明為二氧化鈦顏料之製造方法，使用流體能量粉碎機將二氧化鈦予以粉碎，且於該粉碎中，添加多元醇和預先水解之胺基矽烷化合物為其特徵。於本發明中，將多元醇和預先水解之胺基矽烷化合物予以覆被處理前，期望覆被鋁之水合氧化物。

本發明中之鋁之水合氧化物的覆被為 (1) 於二氧化鈦分散之水性流漿物中添加鋁化合物之水溶液，並使用酸性化合物、或鹼性化合物之水溶液將 pH 調整至 4~9、(2) 於二氧化鈦之水性流漿物中添加酸性化合物或鹼性化合物之水溶液，維持前述範圍之 pH，一邊於該流漿物中添加鋁化合物之水溶液等之任一方法進行均可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

水性流漿物中之二氧化鈦的固形成分濃度為 50 ~ 800 克 / 升，較佳為 100 ~ 500 克 / 升。若比此範圍之濃度高，則水性流漿物之粘度過高且對於二氧化鈦粒子表面之覆被物難以均勻覆被。又，若低於此範圍，則工業上之操作性降低。

鋁化合物可列舉鋁酸鈉、硫酸鋁、硝酸鋁、氯化鋁等。又，於 pH 的調整上，可使用硫酸、鹽酸等之無機酸、或醋酸、甲酸等之有機酸等之酸性化合物、和氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨水等之無機鹼性化合物。

覆被鋁之水合氧化物後，過濾、乾燥，並以流體能量粉碎機予以乾式粉碎，並於粉碎機中添加多元醇和預先水解之胺基矽烷化合物之水解產物，覆被此些有機化合物所構成之覆被層。胺基矽烷化合物為與水混合，其濃度為 5 ~ 95 重量%，較佳為 30 ~ 70 重量%之混合物，將此混合物充分攪拌、預先調製胺基矽烷化合物之水解產物。多元醇和胺基矽烷化合物之水解產物任一者可先添加，或者可同時添加，其添加方法並無限制。

若使用噴射磨般之迴轉式粉碎機做為流體能量粉碎機，則粉碎效率良好，且混合性亦為優良，故為佳。又，若將粉碎機加熱令粉碎機內部之溫度為 120 ~ 300 °C，或將空氣和水蒸氣等之粉碎媒體氣體予以加熱成為上述範圍，則胺基矽烷化合物之水解產物與二氧化鈦粒子表面羥基之反應為更加進行，可將胺基矽烷化合物和未反應之水同時蒸發、除去，且多元醇亦被汽化且可經由二氧化鈦予

(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)

以均勻覆被，故為佳。

即使為乾式處理，以高速攪拌機予以攪拌、混合之方法則無法進行均勻的覆被，不僅分散性、隱蔽性等各特性差，且工程非為連續的，故工業性亦為不利。又，即使使用離心輥筒粉碎機等之衝擊式粉碎機，亦難以均勻覆被。

實施例

以下列舉實施例更加詳細說明本發明。以下之實施例為單純用於例示，本發明之範圍並不被其限制。

實施例 1

(鋁含水合氧化物之覆被)

將平均粒徑為 $0.16 \mu\text{m}$ 之銳鈦礦型二氧化鈦與水混合，調製二氧化鈦之重量為 300 克/升 之水性流漿物。將此流漿物於 60°C 保持攪拌，一邊將鋁酸鋁以 Al_2O_3 型式，相對於二氧化鈦之重量添加 0.03% ，其次以硫酸將 pH 中和至 5.0 且覆被鋁之水合氧化物後，過濾、洗淨，並於 120°C 乾燥 10 小時。

(多元醇、及胺基矽烷化合物之水解產物之覆被)

將胺丙基三乙氧基矽烷以純水稀釋 2 倍且攪拌 10 分鐘令其水解，調製水解產物之水溶液。將上述之二氧化鈦，使用於 250°C 加熱之水蒸氣（粉碎媒）並以流體能量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

粉碎機予以粉碎，此時，分別相對於二氧化鈦之重量，於粉碎機中添加 0.30% 之三羥甲基乙烷、與相當於胺丙基三乙氧基矽烷 1.0% 之水解產物水溶液，進行覆被則可取得二氧化鈦顏料。

實施例 2

除了相對於二氧化鈦之重量，以相當於胺丙基三乙氧基矽烷 2.0% 之水解產物予以覆被以外，同實施例 1 處理取得二氧化鈦顏料。

實施例 3

除了令三羥甲基乙烷相對於二氧化鈦之重量 0.50% 予以覆被以外，同實施例 1 處理取得二氧化鈦顏料。

實施例 4

除了使用 N- β (胺乙基) γ -胺丙基三乙氧基矽烷代替胺丙基三乙氧基矽烷以外，同實施例 1 處理取得二氧化鈦顏料。

實施例 5

除了相對於二氧化鈦之重量，以相當於 N- β (胺乙基) γ -胺丙基三乙氧基矽烷 2.0% 之水解產物予以覆被以外，同實施例 4 處理取得二氧化鈦顏料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

實施例 6

除了相對於二氧化鈦之重量，以相當於胺丙基三乙氧基矽烷 0.02% 之水解產物予以覆被以外，同實施例 1 處理取得二氧化鈦顏料。

比較例 1

除了未覆被三羥甲基乙烷以外，同實施例 1 處理取得二氧化鈦顏料。

比較例 2

除了未覆被胺丙基三乙氧基矽烷以外，同實施例 1 處理取得二氧化鈦顏料。

比較例 3

除了未將胺丙基三乙氧基矽烷水解並且予以覆被以外，同實施例 1 處理取得二氧化鈦顏料。

比較例 4

將覆被實施例 1 之鋁之水合氧化物之二氧化鈦，以流體能量粉碎機予以粉碎。其次，將此二氧化鈦、和相對於二氧化鈦之相當於三羥甲基乙烷型式 0.3% 之乙醇水溶液、和相當於胺丙基三乙氧基矽烷型式 1.0% 之水解產物水溶液，以高速攪拌機攪拌 10 分鐘，且令各個有機化合物為與實施例 1 同量地覆被後，於 120℃ 乾燥 10 小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁰⁾

時則取得二氧化鈦顏料。

以上，將實施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 4 所得試料之測定結果示於表 1。此些測定結果為以下述要領進行測定。

(1) 分散性

根據前述方法，測定樹脂壓上升，視為分散性之評價。

(2) 隱蔽性

上述之分散性試驗時，於 Laboplast Mill 之排出側安裝 T 型板，並將 Laboplast Mill 所擠出之組成物成型為厚度 50 μ m 之薄膜，且使用測色機〔島津製作所（株）製分光光度計 UV-2200A〕測定薄膜的可見光穿透率，判定隱蔽性之優劣。判定基準為如下。

判定 6：隱蔽性為非常優良（穿透率低）

判定 5：隱蔽性優良

判定 4：隱蔽性良好

判定 3：隱蔽性稍差

判定 2：隱蔽性差

判定 1：隱蔽性非常差（穿透率高）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

表 1

	分散性(樹脂壓上昇) [△ P(kg/cm ²)]	隱蔽性
實施例 1	10	5
實施例 2	10	6
實施例 3	5	5
實施例 4	10	5
實施例 5	10	6
實施例 6	10	4
比較例 1	100	3
比較例 2	20	1
比較例 3	20	1
比較例 4	100	3

產業上之可利用性

本發明之二氧化鈦顏料，為透過含有多元醇和胺基矽烷化合物之水解物之覆被層，較佳為含有鋁之水合氧化物之覆被層，於粒子表面具有此顏料，且分散性為樹脂壓上升為 20 kg / cm² 以下。因此，為隱蔽性、分散性優良，具有做為塑料用，尤其是聚烯烴樹脂系之薄膜等之薄膜成形用著色劑之高優點。

(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： 二氧化鈦顏料及其製造方法)

本發明之二氧化鈦顏料為於二氧化鈦粒子之表面，具有含多元醇和胺基矽烷化合物之水解產物之覆被層，且分散性為樹脂壓上升為 20 kg/cm^2 以下，為斥水性、分散性等優良之顏料。此顏料可用於做為必須耐發泡性、分散性之塑料用著色劑。

英文發明摘要(發明之名稱： Titanium dioxide pigment and process)
for producing the same

The titanium dioxide pigment of this invention has on the titanium dioxide particle surface a coating layer comprising a polyhydric alcohol and a hydrolysis product of an aminosilane compound, has a dispersibility of not more than 20 kg/cm^2 as judged in terms of resin pressure increase, and is excellent in hydrophobicity and dispersibility. The pigment is useful as a coloring agent for plastics which requires good lacing resistance and dispersibility.

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

91.7.25 修正
年 月 日 補充

申請日期	89 年 12 月 15 日
案 號	89126940
類 別	0016% 0020% 光

A4
C4

526173

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (修正頁)

一、發明 名稱	中 文	二氧化鈦顏料及其製造方法
	英 文	Titanium dioxide pigment and process for producing the same
二、發明 創作人	姓 名	(1) 高橋英雄 (2) 山田英司 (3) 赤松俊彦
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國三重縣四日市市石原町一番地 (2) 日本國三重縣四日市市石原町一番地 (3) 日本國三重縣四日市市石原町一番地
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 石原産業股份有限公司 石原産業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪市西區江戸堀一丁目三番一五號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 溝井正彦

裝

訂

線

六、申請專利範圍

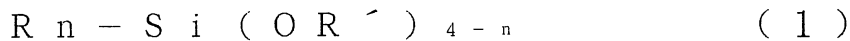
第 89126940 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 91 年 7 月 26 日 修正

1 . 一種 二 氧 化 鈦 顏 料 , 其 特 徵 為 含 有 具 有 內 含 多 元 醇 和 胺 基 矽 烷 化 合 物 之 水 解 產 物 之 被 覆 層 之 二 氧 化 鈦 粒 子 , 其 中 該 顏 料 之 分 散 性 為 樹 脂 壓 上 升 時 為 $20 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以下。

2 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 二 氧 化 鈦 顏 料 , 其 中 胺 基 矽 烷 化 合 物 為 一 般 式 (1) 所 示



[式 中 R 為 胺 烷 基 、 二 胺 烷 基 及 三 胺 烷 基 所 組 成 群 中 選 出 碳 數 1 ~ 10 個 之 胺 基 系 烴 基 , R' 為 甲 基 或 乙 基 , n 為 1 ~ 3 之 整 數 , 但 , n 為 2 或 3 時 , R 亦 可 為 同 一 種 之 胺 基 系 烴 基 , 且 亦 可 為 不 同 種 之 胺 基 系 烴 基 , 且 只 要 至 少 一 個 R 為 胺 基 烴 基 , 則 其 他 之 R 亦 可 為 烷 基 、 乙 烯 基 或 甲 基 丙 烯 基] 。

3 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 二 氧 化 鈦 顏 料 , 其 中 多 元 醇 為 三 烴 甲 基 乙 烷 、 三 烴 甲 基 丙 烷 或 季 戊 四 醇 。

4 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 二 氧 化 鈦 顏 料 , 其 中 再 具 有 含 鋁 之 水 合 氧 化 物 之 被 覆 層 , 且 其 被 覆 量 相 對 於 二 氧 化 鈦 , 換 算 成 Al_2O_3 為 0.01 ~ 0.5 重 量 % 。

5 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 二 氧 化 鈦 顏 料 , 其 中 胺 基 矽 烷 化 合 物 之 水 解 產 物 被 覆 量 , 相 對 於 二 氧 化 鈦 之 胺 基

(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

矽烷化合物為 0 . 0 1 ~ 3 . 0 重量 % 。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之二氧化鈦顏料，其中多元醇之被覆量相對於二氧化鈦為 0 . 0 5 ~ 1 . 0 重量 % 。

7 . 一種製備如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦顏料之方法，其特徵為使用流體能量粉碎機將二氧化鈦粉碎，並於該粉碎物中添加多元醇和預先水解之胺基矽烷化合物。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中流體能量粉碎機之內部溫度為 1 2 0 ~ 3 0 0 °C 。

9 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中流體能量粉碎機之作為粉碎媒體之氣體溫度為 1 2 0 ~ 3 0 0 °C 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線