

证书号第 1575527 号



# 发明专利证书

发明名称：用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法

发明人：忻浩忠；齐开宏；王晓文

专利号：ZL 2010 1 0505599.6

专利申请日：2010年10月13日

专利权人：香港理工大学

授权公告日：2015年01月28日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年10月13日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长  
申长雨

申长雨





# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102442698 A

(43) 申请公布日 2012.05.09

(21) 申请号 201010505599.6

(22) 申请日 2010.10.13

(71) 申请人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 忻浩忠 齐开宏 王晓文

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

C01G 23/053(2006.01)

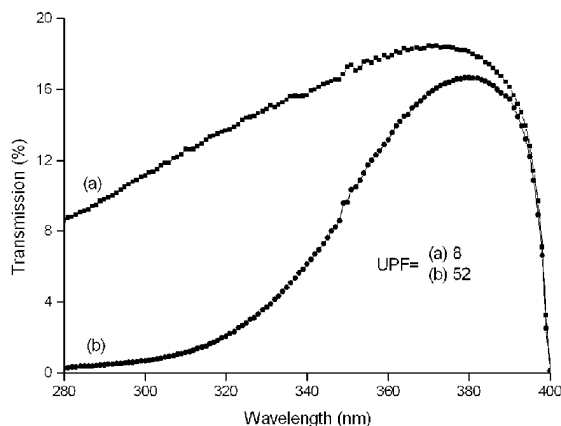
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种二氧化钛溶胶的制备方法，尤其涉及一种用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法，包括以下步骤：1) 将钛基原料添加到包含有机酸催化剂，比如乳酸的水溶液中；2) 对所述水溶液进行比如 90-100°C 的热处理来激活胶溶反应，从而制备酸性二氧化钛胶溶液；3) 用碱中和所述酸性二氧化钛胶溶液，从而获得中性范围内的二氧化钛溶胶。本发明提供的制备方法带来有益效果：制备的过程环境友好、节省成本，制备的产品状态更稳定、应用更广泛。



1. 一种用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- 1) 将钛基原料添加到包含有机酸催化剂的水溶液中;
- 2) 对所述水溶液进行热处理来激活胶溶反应,从而制备酸性二氧化钛胶溶液;
- 3) 用碱中和所述酸性二氧化钛胶溶液,从而获得中性范围内的二氧化钛溶胶。

2. 根据权利要求1所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中的所述有机酸催化剂为乳酸。

3. 根据权利要求1所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中的所述钛基原料选自族中的一个或多个复合物,且所述族包括:四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛、氯化钛、硫酸钛和盐基性硫酸钛。

4. 根据权利要求1所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中所述制备酸性二氧化钛胶溶液的胶溶反应在90-100℃的温度中进行。

5. 根据权利要求1所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,其特征在于,所述步骤3)中的所述碱选自无机碱和有机碱。

6. 根据权利要求1所述制备方法所制备的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶,其特征在于,包含重量百分比为1-20%的二氧化钛胶体颗粒。

## 用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氧化钛溶胶的制备方法,更具体地说,涉及一种用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法。

### 背景技术

[0002] 紫外线辐射 UVR 包括三种类型:UV-A(315-400nm), UV-B(290-315nm), 和 UV-C(100-290nm)。UV-C 辐射被臭氧层吸收,UV-A 和 UV-B 则到达地球表面。随着日趋严重的温室效应和臭氧层破坏现象,到达地球表面的紫外线总量正在增加。少量的紫外线辐射对人类是有益的,然而,大量的紫外线辐射可能会引起严重的健康问题,比如晒伤、皮肤过早老化,甚至皮肤癌和白内障。因此,肌肤需要防止遭受过度的紫外线辐射,尤其是 UV-B 辐射,因为它具有最高的皮肤损伤能力。最近,由于防紫外线辐射且轻质舒适服装的市场需求日益增长,防紫外线纺织品受到了特别的关注。

[0003] 衣服被认为是防止晒伤和预防皮肤癌的重要物品。然而,服装的织法、重量和颜色不同,其防紫外线辐射的功效也不同,特别是一些夏季纺织品没有足够的防紫外线辐射功效。设计和改进织物来降低紫外线穿透是一项相对较新的应用。通常人们利用防晒系数 SPF 来测定防晒化妆品的防紫外线辐射能力。另一方面,由澳大利亚/新西兰标准 AS/NZL 4399:1966 定义的防紫外线系数 UPF,如今也被广泛地采用。UPF 主要用于评估纺织品的防紫外线辐射能力。UPF 分为三个等级:UPF 值为 15 到 24(等级为 15 和 20)的织物提供较好的防紫外线辐射能力;UPF 值为 25 到 39(等级为 25、30 和 35)的织物提供很好的防紫外线辐射能力;UPF 值为 40 以及更高(等级为 40、45、50 和 50+)的织物提供极好的防紫外线辐射能力。UPF 值低于 15 的织物不在评估范围之内。

[0004] 在 J. H. Xin 等著,《纺织研究 (Textile Research Journal)》,72,97(2004);P. Xu 等著,《应用聚合物科学 (Journal of Applied Polymer Science)》,102,1478(2006);N. Abidi 等著,《应用聚合物科学 (Journal of Applied Polymer Science)》,104,111(2007) 中曾报道了利用二氧化钛纳米颗粒处理棉织物。然而,该制备方法是将四异丙基钛、四丁基钛和四乙基钛作为原料,将盐酸和醋酸作为催化剂,在酒精溶剂中进行溶胶-凝胶反应。该方法的制备过程不是环境友好,并且由于使用大量的强酸对环境会造成污染。

[0005] 美国专利号为 6576589(Na 等)的专利公开了一种制备纳米级粒径的锐钛型二氧化钛的方法,将硝酸作为催化剂,温度控制在  $80 \pm 20^\circ\text{C}$ ,在酒精溶剂中进行溶胶-凝胶反应。该方法由于含有腐蚀性酸,不是环境友好,并且所得产物的 PH 值小于 3,无法用于低耐酸的材料。

[0006] 美国专利号为 7255847(Daoud 等)的专利介绍了一种制备纳米级粒径的锐钛型二氧化钛的方法,将硝酸和盐酸作为催化剂,温度控制在  $50 \pm 15^\circ\text{C}$ ,在水溶剂中进行溶胶-凝胶反应。该方法所得产物的 PH 值为 1-2,对低耐酸的材料会造成损坏。

[0007] 美国专利号为 5049309(Sakamoto 等)的专利公开了一种用于生产中性二氧化钛溶胶的过程。该过程包括:用一元酸比如盐酸、硝酸、氯酸、氯乙酸胶溶水合钛氧化物,来获

得酸性二氧化钛溶胶,然后利用离子交换树脂来除去该酸性二氧化钛溶胶中的阴离子。然而,该方法对二氧化钛溶胶的分散性有所影响而无法使二氧化钛溶胶处于稳定的分散状态。

[0008] 综上所述,现有技术制备二氧化钛溶胶有诸多不足之处:在制备过程中,采用腐蚀性化学试剂,比如硝酸和盐酸;需要相对较高的温度。制备得到的产品,二氧化碳纳米颗粒或二氧化钛溶胶处于不稳定的分散状态;并且含有腐蚀性化学试剂的酸性二氧化钛溶胶,不能够用于一些低耐酸的材料,比如纤维纺织品。

## 发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术的采用腐蚀性化学试剂、需要相对较高的温度、获得的二氧化碳纳米颗粒或二氧化钛溶胶不稳定以及酸性二氧化钛溶胶应用不广的缺陷,提供一种用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法。

[0010] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:构造一种用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 1) 将钛基原料添加到包含有机酸催化剂的水溶液中;

[0012] 2) 对所述水溶液进行热处理来激活胶溶反应,从而制备酸性二氧化钛胶溶液;

[0013] 3) 用碱中和所述酸性二氧化钛胶溶液,从而获得中性范围内的二氧化钛溶胶。

[0014] 在本发明所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法中,所述步骤 1) 中的所述有机酸催化剂为乳酸。

[0015] 在本发明所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法中,所述步骤 1) 中的所述钛基原料选自族中的一个或多个复合物,且所述族包括:四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛、氯化钛、硫酸钛和盐基性硫酸钛。

[0016] 在本发明所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法中,所述步骤 2) 中所述制备酸性二氧化钛胶溶液的胶溶反应在 90-100°C 的温度中进行。

[0017] 在本发明所述的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法中,所述步骤 3) 中的所述碱选自无机碱和有机碱。

[0018] 在本发明所述的制备方法所制备的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶,包含重量百分比为 1-20% 的二氧化钛胶体颗粒。

[0019] 实施本发明提供的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,具有以下有益效果:制备的过程在水溶液中进行,不使用腐蚀性溶剂,并且无需高温热处理,也无需高压,因此过程环境友好、节省成本;制备的产品为中性二氧化钛溶胶,处于稳定的分散状态,并且可以用在低耐酸的材料上,比如纺织品、塑料、木材、纸张,因此产品状态更稳定、应用更广泛。

## 附图说明

[0020] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0021] 图 1 是未处理的白色平纹棉织物和经本发明优选实施例的 0.5% 二氧化钛处理的白色平纹棉织物防紫外线的特性曲线图;

[0022] 图 2 是未处理的白色斜纹棉织物和经本发明优选实施例的 0.5% 二氧化钛处理的

白色斜纹棉织物防紫外线的特性曲线图。

### 具体实施方式

[0023] 以下结合附图和具体实施例对本发明进行更详细的描述。

[0024] 本发明制备中性二氧化钛防紫外线薄膜的方法包括以下步骤：将钛基原料添加到包含有机酸催化剂的水溶液中；对水溶液进行 90-100℃ 的热处理来激活胶溶反应，从而制备酸性二氧化钛胶溶液；用碱中和酸性二氧化钛胶溶液，从而获得中性范围内的二氧化钛溶胶；将中性二氧化钛溶胶涂层在材料上。

[0025] 本发明所制备的二氧化钛溶胶是一个中性 PH 值范围内的水分散体，二氧化钛颗粒分散在该水分散体中。所述二氧化钛溶胶的 pH 值可根据需要进行调节。用于制作溶胶混合物的钛基原料可以是钛醇化物、氯化钛、硫酸钛，比如四异丙基钛、四丁氧基钛、四氯化钛、硫酸氧钛。在这种情况下，醇盐的直接水解可以产生氢氧化物。然后发生缩聚反应，产生钛氧化物。利用有机酸，比如乳酸作为钛基原料水解反应和缩合反应的催化剂。

[0026] 根据本发明的制备方法，将一定量的钛基原料，缓慢添加到适量水中，该水中包含用于提高反应率的适量有机酸催化剂，随后将该混合物在 90-100℃ 的温度下搅拌，并持续适量的胶溶反应时间，例如约 2 至 4 小时。该胶溶反应的持续时间是可选的，完全取决于晶体的相态和大小。在制备方法中，胶溶反应的持续时间可以随着钛基原料的增加而增加。这是因为需要相对较长的时间来让大量钛基原料结晶。用于中和酸性二氧化钛溶液的碱可以是无机碱或有机碱，比如氢氧化钠、氨、乙醇胺。

[0027] 采用不同的沉积技术，将中性二氧化钛溶胶液涂层在材料上，比如，浸涂、旋涂、喷涂等等。然后，该材料需要一段时间在空气中干燥或者在较低温度中焙烘，来形成无机网络结构以及使涂层变得致密，因而提高了中性二氧化钛溶胶在材料表面的粘附力。涂层之后的焙烘时间和焙烘温度是完全可选的。

[0028] 在本发明的一个优选实施例中，包括以下三个方面。

[0029] 一、中性二氧化钛溶胶的制备

[0030] 在 2000ml 烧杯中装有 600ml 去离子水，其中包含 25ml 乳酸，在机械搅拌的同时，将 375ml 四异丙基钛缓慢地加到该去离子水中。在继续搅拌的同时，将该混合物加热到 90 摄氏度并且持续 4 个小时。然后将该混合物保持在 90℃，并向其中加入乙醇胺来调节该混合物的 PH 值到 6-7。最后一边搅拌该混合溶液，一边让其冷却至室温。结果得到无色透明的混合溶液。

[0031] 二、整理过程

[0032] 上述结果得到的混合溶液即为二氧化钛溶胶，用来制作二氧化钛薄膜，通过浸-轧-烘干-焙烘的过程，分别覆盖在白色平纹和斜纹棉织物表面。将 10×10cm 的白色平纹和斜纹棉织物分别浸在该二氧化钛溶胶中，然后分别利用自动轧车进行浸轧。将浸轧过的织物在 80℃ 的预热烘干机中烘干 2 分钟，最后在 120℃ 的预热焙烘机中焙烘 3 分钟。

[0033] 三、防紫外线特性

[0034] 防紫外线系数 UPF 可以直接评估纺织品的防紫外线辐射能力。图 1 和图 2 分别显示了经上述制作的 0.5% 二氧化钛处理的白色平纹和斜纹棉织物的防紫外线的特性曲线，并且分别将其与未处理的白色平纹和斜纹棉织物防紫外线的特性曲线进行比较。

[0035] 请参阅图 1,为未处理的白色平纹棉织物和经本发明优选实施例的 0.5% 二氧化钛处理的白色平纹棉织物防紫外线的特性曲线图。如图 1 所示,未处理的白色平纹棉织物防紫外线的特性曲线为 (a),经本发明优选实施例的 0.5% 二氧化钛处理的白色平纹棉织物防紫外线的特性曲线为 (b)。从 UPF 值来看,未处理的棉织物 UPF 值为 5,经处理的棉织物 UPF 值为 18。从紫外线穿透峰值来看,未处理的棉织物紫外线穿透峰值为 25%,经处理的棉织物紫外线穿透峰值为 22%。综合比较,经处理的棉织物比未处理的棉织物 UPF 值更高,且紫外线穿透峰值更低。

[0036] 请参阅图 2,为未处理的白色斜纹棉织物和经本发明优选实施例的 0.5% 二氧化钛处理的白色斜纹棉织物防紫外线的特性曲线图。如图 2 所示,未处理的白色斜纹棉织物防紫外线的特性曲线为 (a),经本发明优选实施例的 0.5% 二氧化钛处理的白色斜纹棉织物防紫外线的特性曲线为 (b)。从 UPF 值来看,未处理的棉织物 UPF 值为 8,经处理的棉织物 UPF 值为 52 且 UPF 等级为 50。从紫外线穿透峰值来看,未处理的棉织物紫外线穿透峰值为 18%,经处理的棉织物紫外线穿透峰值为 16%。综合比较,经处理的棉织物比未处理的棉织物 UPF 值更高,且紫外线穿透峰值更低。

[0037] 请结合参阅图 1 和图 2,可以看出织物经本发明优选实施例的制备方法所获得的 0.5% 二氧化钛处理后,UPF 值增加且紫外线穿透峰值减小,说明织物防紫外线的特性得以提高。这是因为纳米级二氧化钛颗粒可以强烈地吸收和反射紫外线。

[0038] 实施本发明提供的用于防紫外线纺织品的中性二氧化钛溶胶的制备方法,具有以下有益效果:

[0039] 制备的过程在水溶液中进行,不使用腐蚀性溶剂,并且无需高温热处理,也无需高压,因此过程环境友好、节省成本;制备的产品为中性二氧化钛溶胶,处于稳定的分散状态,并且可以用在低耐酸的材料上,比如纺织品、塑料、木材、纸张,因此产品状态更稳定、应用更广泛。

[0040] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

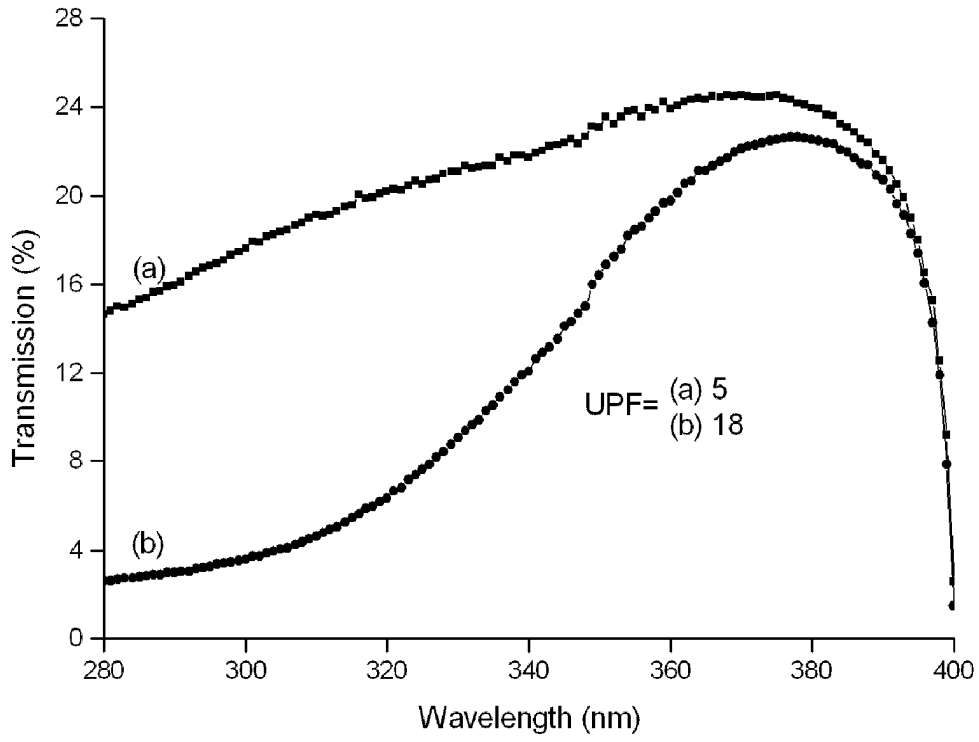


图 1

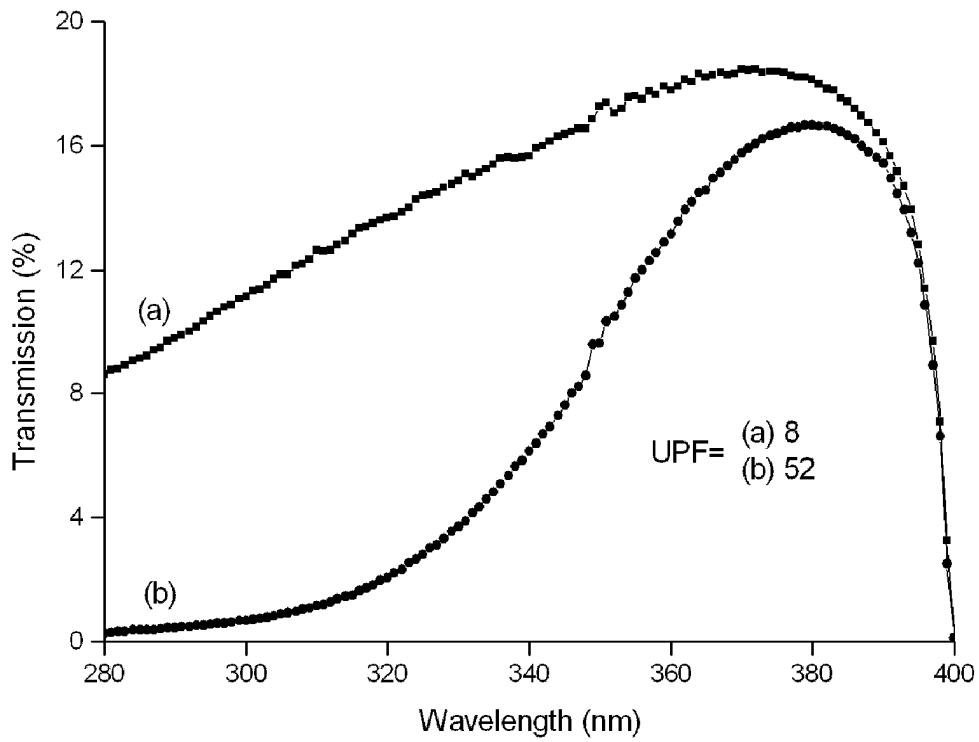


图 2