

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2005-508246
(P2005-508246A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

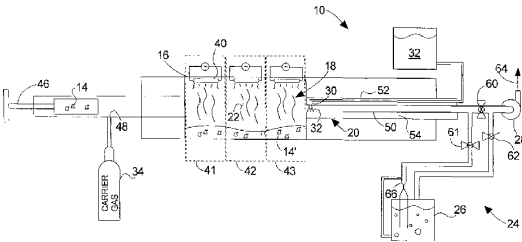
(51) Int.Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
B O 1 J 19/00	B O 1 J 19/00	N	4 D O 7 6
B O 1 D 7/00	B O 1 D 7/00		4 G O 7 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)			
(21) 出願番号	特願2003-541602 (P2003-541602)	(71) 出願人	500565755 サイプラス・アマックス・ミネラルズ・カンパニー アメリカ合衆国アリゾナ州85004, フェニックス, ノース・セントラル・アベニュー 1
(86) (22) 出願日	平成14年11月5日 (2002. 11. 5)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月6日 (2004. 5. 6)	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/035629	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号	W02003/039716	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003. 5. 15)		
(31) 優先権主張番号	60/344, 681		
(32) 優先日	平成13年11月6日 (2001. 11. 6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 顔料ナノ粒子を製造するための装置及び方法

(57) 【要約】

顔料ナノ粒子 (12) を製造するための装置 (10) 及び方法。かかる装置 (10) の一態様は、蒸気領域 (18) を有する炉 (16) を含んでもよく、炉 (16) は顔料前駆体物質 (14) を蒸発させる。沈殿導管 (20) は、炉 (16) の蒸気領域 (18) に対して開放しており、蒸発した顔料前駆体物質 (14') からの蒸気 (22) を受容する。収集流体口 (30) は、沈殿導管 (20) 中に開放しており、収集流体 (32) を送出して沈殿導管 (22) 中の蒸気 (22) と接触させ、蒸気 (22) は凝縮して顔料ナノ粒子 (12) を形成する。収集系 (24) は沈殿導管 (20) と流体接続しており、収集流体 (32) 中の顔料ナノ粒子 (12) を収集する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料ナノ粒子を製造するための装置であって：

蒸気領域を有しており、顔料前駆体物質を蒸発させる炉；

前記炉の該蒸気領域に対して開放しており、蒸発した顔料前駆体物質からの蒸気を受容する沈殿導管；

前記沈殿導管中に開放しており、収集流体を送出して前記沈殿導管中の該蒸気と接触させる収集流体口（該蒸気は凝縮して顔料ナノ粒子を形成する）、及び

前記沈殿導管に流体的に接続しており、該収集流体中の該顔料ナノ粒子を収集する収集系、を含む前記装置。

10

【請求項 2】

炉が顔料前駆体物質を昇華させる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】

更に、沈殿導管と機能的に関係しているポンプを含み、前記ポンプが蒸気を炉から沈殿導管中に抜き出す、請求項 1 記載の装置。

【請求項 4】

更に、炉と機能的に関係しているポンプを含み、前記ポンプが顔料前駆体物質を前記炉中に吸い込む、請求項 1 記載の装置。

【請求項 5】

更に、顔料前駆体物質と沈殿導管の間に提供されるフィルターを含み、前記フィルターが、該顔料前駆体物質が前記沈殿導管に入るのを妨げる、請求項 1 記載の装置。

20

【請求項 6】

更に、収集系が、沈殿導管に流体的に接続している収集ドラムを有しており、顔料前駆体物質及び収集流体が前記収集ドラムに送出される、請求項 1 記載の装置。

【請求項 7】

収集系が、収集ドラムと機能的に関係しているベンチュリスクラバーを有しており、前記ベンチュリスクラバーがキャリアガス中に同伴された顔料ナノ粒子の少なくとも一部を取り出す、請求項 6 記載の装置。

【請求項 8】

収集ドラムからの収集流体の少なくとも一部がベンチュリスクラバーを通して再循環される、請求項 0 記載の装置。

30

【請求項 9】

収集流体が、蒸気を凝縮して、沈殿導管中で顔料ナノ粒子を形成させる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 10】

更に、沈殿導管中に開放している収集流体口を含み、前記収集流体口が、収集流体を送出して前記沈殿導管中の蒸気と接触させ、該収集流体が該蒸気を凝縮して顔料ナノ粒子を形成させる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 11】

収集流体が液体窒素である、請求項 10 記載の装置。

40

【請求項 12】

収集流体が、本質的に水及びエチレングリコールからなる群から選択される、請求項 1 記載の装置。

【請求項 13】

沈殿導管が炉の外部にある、請求項 1 記載の装置。

【請求項 14】

炉が少なくとも二つの温度帯域を有する、請求項 1 記載の装置。

【請求項 15】

炉が約 540～700 の温度範囲に維持される、請求項 1 記載の装置。

【請求項 16】

50

炉が約680 に加熱される、請求項1記載の装置。

【請求項17】

顔料前駆体物質が銅フタロシアニンである、請求項1記載の装置。

【請求項18】

顔料ナノ粒子を製造するための方法であって：

顔料前駆体物質を蒸発させて、蒸気を形成し；

該蒸気を沈殿導管中に抜き出し；

該沈殿導管中の該蒸気を迅速に凝縮して、顔料ナノ粒子を形成し；

該顔料ナノ粒子を該沈殿導管中の収集流体と接触させ；そして、

該収集流体中の該顔料ナノ粒子を収集すること、を含む前記方法。

10

【請求項19】

更に、顔料前駆体物質を炉中に抜き出すことを含み、その際、該顔料前駆体物質が該炉中で蒸発する、請求項18記載の方法。

【請求項20】

顔料ナノ粒子を収集することが、該顔料ナノ粒子をキャリアガスから取り出すことを含む、請求項18記載の方法。

【請求項21】

顔料ナノ粒子が、キャリアガスを収集ドラムに通気することにより、少なくとも部分的に該キャリアガスから取り出される、請求項18記載の方法。

【請求項22】

20

顔料ナノ粒子が、キャリアガスをベンチュリスクラバーを通るように向けることにより、少なくとも部分的に該キャリアガスから取り出される、請求項18記載の方法。

【請求項23】

前駆体物質が銅フタロシアニンである、請求項18記載の方法。

【請求項24】

顔料前駆体物質の蒸発が約540～700 の温度範囲で起こる、請求項18記載の方法。

【請求項25】

請求項18記載の方法にしたがって製造された、顔料ナノ粒子及び収集流体の混合物。

【請求項26】

顔料ナノ粒子が約10重量%、エチレングリコールが約15重量%、そして水が約75重量%であることを特徴とする、請求項25記載の顔料ナノ粒子及び収集流体の混合物。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2001年11月6日に提出された、Joel A. Taubeの“顔料サイズ低減装置及び方法”と題する米国特許仮出願第60/344,681号の優先権を主張する。この出願は、開示するすべてが参照により本明細書中に援用される。

【0002】

技術的分野

40

本発明は、一般的には、顔料に関するものであり、より特定的には、顔料ナノ粒子を製造するための装置及び方法に関する。

【0003】

背景技術

ナノ粒子（すなわち、約1マイクロメートル未満の平均サイズを有する粒子）は当技術分野において知られており、サイズや構造により材料の特性が劇的に変化することから重要である。例えば、ナノ粒子は、その表面積対重量比が非常に大きいことから、その周囲と非常に迅速に相互作用することが可能である。顔料材料のナノ粒子は、小さい（例えば、ナノスケール）送出オリフィスを数多く有する高品質プリンターに関して使用するため、インクジェットプリンター産業において特に重要である。

50

【 0 0 0 4 】

顔料ナノ粒子は、主として、所望のサイズの粒子が得られるまで顔料前駆体物質をミル（例えば、ボールミル）で粉碎する機械的な方法を用いて製造することができる。しかし、そのような粉碎法は、エネルギー集約的であり、実質的な長さの時間を必要とし、典型的には、不所望な大きいサイズの粒子を有する粉末を製造する結果となる。そのような大きいサイズの粒子は、使用する前に顔料ナノ粒子から分離しなければならない。また、そのようなミル法及び粉碎法において使用される研磨剤は、顔料ナノ粒子材料を汚染することがある。結果として、そのような粉碎法は、一般的には、高度に純粋な顔料ナノ粒子材料の大規模製造には貢献しない。

【 0 0 0 5 】

結果として、従来技術の方法及び装置の欠点をもたない、顔料ナノ粒子を製造するための方法及び装置に対する必要性が存在する。そのような方法及び装置は、大量の顔料ナノ粒子材料を低コストで製造することが可能であるものとする。理想的には、そのような方法及び装置は、一定の方法パラメータに対して他の系よりも感度が低く、このため、この方法及び装置をより容易に大規模（すなわち、商業的）ベースで実施することが可能であるものとする。この方法及び装置により比較的狭いサイズ範囲で顔料ナノ粒子が製造され、大きいサイズの粒子及び／又は汚染物質が最小限の量である場合に、追加の利点が理解されるであろう。

【 0 0 0 6 】

発明の開示

顔料ナノ粒子を製造するための装置の一態様は、蒸気領域を有していて、顔料前駆体物質を蒸発させる炉を含んでいてもよい。沈殿導管は、炉の蒸気領域に対して開放しており、顔料前駆体物質からの蒸気を受容する。収集流体口は、沈殿導管中に開放しており、収集流体を送出して沈殿導管中の蒸気と接触させ、蒸気は凝縮して顔料ナノ粒子を形成する。沈殿導管と流体接続している収集系は、収集流体中の顔料ナノ粒子を収集する。

【 0 0 0 7 】

顔料ナノ粒子を製造するための方法の一態様は、顔料前駆体物質を蒸発させて蒸気を形成し、蒸気を沈殿導管中に抜き出し、沈殿導管中の蒸気を迅速に凝縮させて顔料ナノ粒子を形成し、顔料ナノ粒子を沈殿導管中の収集流体と接触させ、そして収集流体中の顔料ナノ粒子を収集することを含んでいてもよい。

【 0 0 0 8 】

本発明の例示的かつ現時点の好ましい態様を添付の図面に示す。

本発明を実施するための最良の態様

前駆体物質14から顔料ナノ粒子12（図2）を製造するために使用することができるものとして、装置10（図1）を本明細書中に示し説明する。簡単には、顔料ナノ粒子12を製造するための装置10は、蒸気領域18を有する炉16を含んでいてもよい。前駆体物質14を、炉16中に供給し、蒸発させる。一の態様においては、前駆体物質14を昇華（すなわち、固体の状態から液体の状態を経ることなく直接蒸気又は気体の状態に転化させる）させてもよいが、本発明はそのような態様に限定されない。蒸気領域18に対して開放している沈殿導管20は、蒸発している前駆体物質14'からの蒸気22を受容する。蒸気22は、沈殿導管20中で凝縮して、顔料ナノ粒子12を形成する。沈殿導管20は、顔料ナノ粒子12を収集する収集系24と接続している。

【 0 0 0 9 】

沈殿導管20を図2に更に詳細に示す。収集流体口30は、沈殿導管20中に開放しており、収集流体32を、好ましくは細かいミスト又は流体流れとして、沈殿導管20中に放出する。以下に更に詳細に説明するように、収集流体32を使用して蒸気22を迅速に冷却し、それにより、蒸気22を沈殿導管20中で凝縮させ、顔料ナノ粒子12を形成させてもよい。顔料ナノ粒子12は収集流体32中に懸濁しており、沈殿導管20を通して収集系24に運ばれる。

【 0 0 1 0 】

再び図1を参照すると、収集系24は、収集ドラム26と、この収集ドラム26を通して沈殿導

10

20

30

40

50

管20と流体的に接続しているポンプ28とを含んでもよい。ポンプ28は、蒸気22を、蒸気領域18から、蒸気22が凝縮して顔料ナノ粒子材料12を形成する沈殿導管20中に抜き出したり吐き出したりする。次いで、ポンプ28は、収集流体32中に懸濁された顔料ナノ粒子材料12を収集ドラム26中に抜き出したり吐き出したりする。

【0011】

装置10は、以下に示すように操作して、顔料ナノ粒子12を製造することができる。適する顔料前駆体物質14を炉16中に供給し、そこで蒸発させて蒸気22を生成させる。蒸気22は、一般的には、炉16の蒸気領域18中で形成される。種々の設計の考慮事項に依存して、キャリアガス34を蒸気領域18中に導入して、蒸気22の沈殿導管中への流れを強めてもよい。

【0012】

ポンプ28を動かして、蒸気22と、提供される場合はキャリアガス34とを、蒸気領域18から沈殿導管20中に抜き出してもよい。蒸気22は沈殿導管20中で凝縮して、顔料ナノ粒子材料12を形成する。例えば、沈殿導管20中に流れる蒸気22は収集流体32と接触し、収集流体32が蒸気22を迅速に（すなわち、実質的に断熱的に）冷却して、顔料ナノ粒子材料12を沈殿させてもよい。沈殿した顔料ナノ粒子材料12は、その一部はキャリアガス34中に同伴される場合もあるが、一般的には、収集流体32内で懸濁される。沈殿した顔料ナノ粒子材料12を含有するスラリーとキャリアガス34は、沈殿導管20を通して運ばれ、最終的には収集系24により収集される。

【0013】

本発明の利点としては、とりわけ、高度に純粋な顔料ナノ粒子材料を低コストかつ短い製造スケジュールで大量に製造できることが挙げられる。また、本発明は、比較的、構成するのが簡単で、操作しやすく、一定の方法パラメータに対して過度に敏感であることはない。その結果として、本発明は、大規模（すなわち、商業的）用途における使用に理想的に適合している。そのうえ、装置10の設計により、系の内部構成要素に蓄積する可能性のある顔料ナノ粒子材料を容易に取り出すことができる。

【0014】

顔料ナノ粒子材料自体は、高品質の生成物であり、使用する前に追加の処理を殆ど必要としないか全く必要としないので、他の用途のなかでは、高品質インクジェットプリンターにおいて使用するのに特に有用である。加えて、本発明の一態様にしたがって製造される顔料ナノ粒子材料の純度により、従来製造されてきたものより“潤沢な”色もたらされる。

【0015】

本発明の一態様にしたがった方法及び装置、ならびに有意な特徴と利点の幾つかを簡単に説明してきたが、本発明の顔料ナノ粒子を製造するための方法及び装置の種々の態様をここで詳細に説明する。

【0016】

図1をみると、前駆体物質14から顔料ナノ粒子12を製造するために使用することができるものとして、装置10の一態様を示し、本明細書中に説明する。装置10は、蒸気領域18を有する炉16を含んでもよい。炉16は、前駆体物質14の供給を受容し、それを蒸発させるのに適している。

【0017】

本明細書中に示し説明する態様において、炉16は、一またはそれより多い電気加熱要素40を有する回転式管型炉を含む。好ましくは、炉16は、三つの加熱帯域41,42,43を有するが、他の態様も本発明の範囲内であるものと企図している。電気加熱要素40は、加熱帯域41-43の各々の内部の温度を、顔料前駆体物質14を蒸発させるのに十分なレベルに上昇させ維持するために使用される。

【0018】

本発明は回転式管型炉の使用に限定されないことは銘記すべきである。また、本発明は電気加熱要素の使用を必須としない。当技術分野において現在既知であるか又は将来開発され得る、顔料前駆体物質14を蒸発させるのに適する広い範囲の他の炉のいずれかを本発明

10

20

30

40

50

にしたがって使用することができる。本発明に関して利用することができるであろう他のタイプの炉16の例としては、限定されないが、マッフル炉、誘導炉、真空炉、及びアーク炉が挙げられる。

【0019】

顔料前駆体物質14は、いずれかの適するやり方で炉16へと送出してもよい。一の態様においては、顔料前駆体物質14は、ショットフィーダー46(図1)を用いてバッチ様式で炉16中に供給される。すなわち、顔料前駆体物質14は、炉16の外部のショットフィーダー46中に充填され、次いで炉16中に送出され、そこで顔料前駆体物質14はショットフィーダー46から移される。しかし、顔料前駆体物質14の送出は他の適する送出系を用いて行ってもよい。加えて、本発明は、バッチ様式の生成物送出スケジュールに限定されない。他の態様においては、顔料前駆体物質14は、例えば、スクリー型コンベア系(示さず)を用いて炉16中に連続的に供給してもよい。本発明の教示にしたがって、更に他の送出系を使用してもよく、その一部は別の態様として以下に説明する。

10

【0020】

これまでに説明したように、キャリアガス34を炉16の蒸気領域18中に送出してもよい。キャリアガス34は、好ましくは、窒素などの不活性ガスである。しかし、前駆体物質14の特性と顔料ナノ粒子12の所望の特性とに基づいて、他のガスを使用してもよい。キャリアガス34の使用により、蒸気領域18から沈殿導管20中への蒸気22の均一な流れが促進され、それにより、顔料ナノ粒子12の生産性が高められる。

【0021】

沈殿導管20は、炉16の蒸気領域18に対して開放している。沈殿導管20は、図1中に最もよくみられるように、概ね細長い管状の内部部材50を含んでもよく、その長さの少なくとも一部に沿って、概ね細長い管状の外部部材52によって支持されてもよい。管状内部部材50は、炉16の蒸気領域18を収集系24に流体的に接続している。

20

【0022】

本明細書中に示し説明する態様において、外部部材52は、内部部材50と外部部材52の間に断熱性の空間又は環54が規定されるように、内部部材50と概ね同心円上に位置調整され、内部部材50から距離をおいて離されている。断熱性環54を真空下に維持して、その断熱性を高めてもよい。断熱性環54は、内部部材50を低い温度に維持するのに役立ち、それにより沈殿導管20を通して流れる沈殿したナノ粒子材料12の再蒸発を防止する点で都合がよい。

30

【0023】

沈殿導管20の内部部材50及び外部部材52は、意図される用途に適する多種多様な材料(例えば、高温合金及びステンレス鋼)のいずれかから二次加工してもよいことは銘記すべきである。加えて、内部部材50及び外部部材52は、顔料ナノ粒子12の所望な製造のための装置10のサイズ(すなわち、所望の製造能力)につりあう寸法を有することができる。本明細書中に示し説明する態様においては、内部部材50は、2.375インチ(6.033cm)の外径、約2.067インチ(5.250cm)の内径、約0.154インチ(0.391cm)の壁厚を有する。外部部材52は、約4.5インチ(11.43cm)の外径、約4.26インチ(10.82cm)の内径、約0.12インチ(0.305cm)の壁厚を有していてもよい。したがって、断熱性空間又は環52は約0.943インチ(2.395cm)の厚さを有することになる。

40

【0024】

これまで簡単に説明したように、沈殿導管20の内部部材50には収集流体口30が提供される。本明細書中に示し説明する態様においては、収集流体口30は、収集流体32の供給と流体的に接続している。収集流体口30は、図2に更に詳細に示すように、収集流体32を沈殿導管20の内部部材50中に放出するのに適している。

【0025】

一の態様において、収集流体口30は、一又はそれより多いノズルを含み、これらのノズルは収集流体のスプレー又は“カーテン”を沈殿導管20の内部部材50中に放出するように構成される。好ましくは、収集流体32は細かいミストとして放出される。加えて、収集流体

50

32は、好ましくは、沈殿導管20に入る蒸気18の殆ど、さもなくばそのすべてと接触するように、沈殿導管20の内部部材50の断面を通してスプレーされる。

【0026】

収集流体32は、蒸気22と接触して冷却するように、沈殿導管20中に放出される。図2に示すように、蒸気22が冷えると、顔料ナノ粒子12が沈殿し、収集流体32中に懸濁される。同じく図2に示すように、沈殿した顔料ナノ粒子12の一部は、キャリアガス34中に同伴されてもよい。

【0027】

収集流体32は、蒸気22を迅速に（すなわち、断熱的に）冷却させるのに適する多種多様の流体のいずれかを含んでいてもよい。一の態様においては、収集流体32は水である。しかし、収集流体32はまた、流体、有機流体（例えば、エチレングリコール、灯油）、塩基、又は顔料ナノ粒子12と混合するのに適する他の流体の混合物を含んでいてもよい。収集流体32の選択は、少なくともある程度は、顔料ナノ粒子12の所望の特徴に基づいていてもよい。また、とりわけ、顔料ナノ粒子12の一般使用者により具体化されるように、設計の考慮事項には生成物を収集する所望の媒体も含まれる。

【0028】

沈殿導管20内部の収集流体口30の位置は、本発明にしたがった装置10により製造される顔料ナノ粒子12の特徴（例えば、大きさ）に影響を与え得る。例えば、収集流体口30の位置を炉16の蒸気領域18に対して近づけると、一般的には、より大きい顔料ナノ粒子12が製造される。逆に、収集流体口30の位置を蒸気領域18から離すと、一般的には、より小さい顔料ナノ粒子12が製造される。

【0029】

他の設計因子も顔料ナノ粒子12の特徴に影響を与え得る。例えば、収集流体の流速を上げると、一般的には、より大きい顔料ナノ粒子12が製造される。別の態様では、沈殿導管20を炉16の蒸気領域18の内部に少なくとも部分的に延ばして、その中に収集流体口30を配置することも、顔料ナノ粒子12の製造に影響を与え得る。しかし、一般的には、本明細書中に示し説明する様式で沈殿導管20と収集流体口30を炉16の外部に配置するのが好ましいことがわかっている。

【0030】

また、沈殿導管の温度も、製造される顔料ナノ粒子12の特徴に影響を与え得る。一般的には、沈殿導管20の内部領域内に、収集流体口30から下流の位置に熱電対のような温度センサー（示さず）を配置することが好ましいが、必須ではない。熱電対からの出力信号をモニターして、懸濁した顔料ナノ粒子材料12の温度を、製造される特定の顔料ナノ粒子12に関して適切な所望の温度範囲内に維持してもよい。

【0031】

本発明の装置10により製造される顔料ナノ粒子のサイズは、本明細書中に説明するように、本発明の幾つかの構造上及び操作上のパラメータに関係していることから、本発明をいずれかの所与の構造上又は操作上の構成に関するあらゆる特定のパラメータ又はパラメータ範囲に限定され则认为すべきではない。

【0032】

沈殿導管20を出る顔料ナノ粒子材料12（例えば、収集流体32中に懸濁された及び／又はキャリアガス34中に同伴されている）は、収集系24に運ばれる。収集系24は図1に最もよくみられるが、ポンプ28と収集ドラム26を含んでいてもよい。ポンプ28は、これまでに説明したように、蒸気22を炉16から沈殿導管20中に抜き出し、そこで顔料ナノ粒子12が形成される。次いで、ポンプ28は、懸濁された顔料ナノ粒子12を伴うキャリアガス34及び収集流体34を収集ドラム26中に抜き出す。キャリアガス34は洗浄され、周囲の雰囲気中に放出され、顔料ナノ粒子材料12は収集ドラム26中で収集される。

【0033】

ポンプ28は、当技術分野においてよく知られており商業的に容易に入手可能な広い範囲の気体状態ポンピング装置のいずれかであってもよい。例として、ポンプ28は、Laybold Va

10

20

30

40

50

cuum USA, Inc. (Export, PA 15632) から商業的入手可能であり、毎分約2407リットル (毎分85立方フィート) の能力を有するLeybold真空ポンプ/遠心ブロワであってもよい。もちろん、ポンプ28は、意図する装置10の製造能力に依存して、大きいか又は小さい能力を有していてもよい。別の態様においては、ポンプ28には、使用者がポンプ28の流速を変化させて、顔料ナノ粒子材料12の大きさ及び/又は製造品質に容易に一定の変化を与えることのできる、可変能力が提供されていてもよい。

【0034】

装置10を排出する操作の前にポンプ28とともに使用するための、任意のパージバルブ60, 61, 62が備えられていてもよい。図1に示す態様にしたがえば、パージバルブ61, 62を閉じ、パージバルブ60を開放して、ポンプ28を始動させて炉16及び沈殿導管20を排出させてもよい。次いで、収集流体32及びキャリアガス34を操作の間に収集ドラム26を通して迂回させるように、パージバルブ60を閉じ、パージバルブ61, 62を開放してもよい。

10

【0035】

収集ドラム26は、顔料ナノ粒子材料12を貯留し、キャリアガス34を洗浄するのに役立つ。操作の間に、ポンプ28により、収集流体32及びキャリアガス34の両方が沈殿導管20から抜き出され、収集流体32及びキャリアガス34が収集ドラム26中に移される。放出は、好ましくは、収集ドラム26中に提供された液体の表面より低い位置でなされる。この液体は、水とエチレングリコールの混合物などの広い範囲の液体のいずれかであることができる。液体の特性は、ほんのわずかを挙げれば、顔料ナノ粒子12の一般使用者により具体化されるような生成物の所望の特徴や収集流体32と混合したときのその特性などの、種々の設計の考慮事項に依存する。

20

【0036】

とにかく、キャリアガス34は収集ドラム26中の液体を通して通気され、すべての顔料ナノ粒子材料12がキャリアガス34から洗浄される。次いで、キャリアガス34は、図1において矢印64で図示するように、大気に放出されてもよい。収集流体32及び顔料ナノ粒子材料12は収集ドラム26中で収集されるが、場合により、顔料ナノ粒子材料12を回収するために迂回させたり排出させたりしてもよい。

【0037】

また、収集系24はベンチュリスクラバー66を含んでもいてもよい。ベンチュリスクラバー66の使用により、キャリアガス34中に同伴される顔料ナノ粒子12の除去効率を高めることができる。ベンチュリスクラバー66の運転及び設計は、粒子をガス流れから取り出すための技術分野においてよく知られている。簡単には、ベンチュリスクラバー66の集束壁 (converging wall) により、ベンチュリスクラバー66のスロート部に圧力差を生じさせる。これは、ガス流れ (例えば、キャリアガス) を液体流れ (例えば、収集流体) と接触させるための大きな表面積と組み合わせさせて、粒子をガス流れからそれを通して流れる液体流れへと移送する助けとなる。圧力差が大きいほど、除去効率は高くなる。

30

【0038】

一の態様にしたがえば、ベンチュリスクラバー66は、収集ドラム26から上流に提供される。収集流体32及びキャリアガス34は、収集ドラム26中に放出される前に、沈殿導管20からベンチュリスクラバー66を通して流れる。収集ドラム26からの液体は、ベンチュリスクラバー66の上流に再循環されて、収集流体32を希釈し、キャリアガス34からの顔料ナノ粒子12をより多く同伴する収集流体32の能力を高めることができる。

40

【0039】

また、他の系を使用して、収集流体32中に懸濁された及び/又はキャリアガス34中に同伴された顔料ナノ粒子材料12を捕獲することもできるであろう。例えば、収集系24は、小さい粒子をキャリアガス32から取り出すのに適するフィルター (図示せず) とともに提供されてもよい。このようなフィルターの使用及び選択は、設計の考慮事項に依存し、また、プロセスガスの大気への放出を決定する一定の調節要件により決定してもよい。このようなナノ寸法の粒子を捕獲するためのフィルターは当技術分野においてよく知られており、本発明の教示を熟知すれば、当技術分野において通常の技術を有する者にとっては容易に

50

提供できるであろうから、本発明とともに使用することができるフィルターは本明細書中には更に詳細には説明しない。

【0040】

本発明の教示を熟知すれば、当技術分野において通常の技術を有する者にとっては明らかであろうが、更に他の生成物収集装置及び方法を容易に提供することができる。その結果として、本発明は、本明細書中に示し説明した特定の生成物収集系24に限定されるとみなすべきではない。

【0041】

装置10は、顔料ナノ粒子12を製造するための方法の次の態様にしたがって運転してもよい。第一工程として、装置10を空にしてもよい。例えば、パージバルブ61,62を閉め、パー
10ジバルブ60を開けて、収集ドラム26をバイパスし、ポンプ28を運転してキャリアガス34を炉16及び沈殿導管20を通して抜き出してもよい。次いで、パージバルブ61,62を開け、パージバルブ60を閉じて、運転の間、流れの進路を収集ドラム26に通してもよい。

【0042】

次いで、顔料前駆体物質14を、これまでに説明したように、炉16へと供給する（例えば、連続的又はバッチの様式で）。本発明に関して使用するのに適する顔料前駆体物質14は、銅フタロシアニン結晶であり、これを使用して銅フタロシアニンの顔料ナノ粒子を製造してもよい。

【0043】

本発明の教示を熟知すれば、当技術分野において通常の技術を有する者にとっては明らか
20であろうが、もちろん、他の顔料前駆体物質も入手可能であり、本発明とともに使用することができる。例えば、顔料ナノ粒子を、Heucotech, Ltd (Fairless Hills, Pennsylvania 19030) から商業的に入手可能であるPY14 (黄色)、PG7 (緑色)、及び57:1 (赤色) のような登録商標をもつ顔料前駆体物質から製造してもよい。本発明の教示にしたがって使用することができ、本発明の範囲を限定することを意図しない、他の顔料前駆体物質の単なる例示が存在する。

【0044】

使用される特定の顔料前駆体物質14にかかわらず、炉16により、炉16の蒸気領域18において顔料前駆体物質14を蒸発させ、一の態様においては昇華させるのに充分である、約540
30~700 の温度に顔料前駆体物質14を加熱する（約680 の温度範囲内で最適な結果が得られる）。

【0045】

蒸気22は、窒素又は他の所望な雰囲気などのキャリアガス34と組み合わせて、蒸気22が沈
殿導管20へと流れるのを助けてもよい。蒸気22は（キャリアガス34とともに）、例えばポンプ28の作用のもと、沈殿導管20中に抜き出される。

【0046】

沈殿導管20に入ると、蒸気22は、収集流体口30から放出される収集流体32と接触する。収集流体32は、蒸気22より相当冷たく（例えば、約15 ~ 50 ）、こうして、蒸気22は迅速に（すなわち、実質的に断熱的に）冷却され、顔料ナノ粒子材料12が形成されるか又は沈
40殿する。得られる沈殿（顔料ナノ粒子12の形態）と収集流体32の混合物は、キャリアガス34とともに、沈殿導管20を通して運ばれ続け、そこで収集系24中に放出される。

【0047】

顔料ナノ粒子12と収集流体32の混合物は、キャリアガス34とともに、収集系24中に放出され、最終的に収集ドラム26に到達する。収集流体32及びキャリアガス34は、収集ドラム26中の液体の表面より低い位置に放出されるので、キャリアガス34中に同伴され得る顔料ナノ粒子材料12は、キャリアガスをその液体に通気しながら、洗浄することができる。また、収集流体32をこの液体の表面の下位に放出することにより、顔料ナノ粒子材料12の洗浄したキャリアガス34中への同伴が低減される。

【0048】

時には、収集ドラム26の内容物を分流させるか、さもなければ空にして、顔料ナノ粒子12
50

を含有するスラリーを回収してもよい。キャリアガス34は周囲の大気中に放出してもよい。

【0049】

図3(a)及び3(b)は、通常、走査型電子顕微鏡法(SEM)と呼ばれる方法で、走査型電子顕微鏡により得られた顔料ナノ粒子材料12の像である。図3(a)及び3(b)において容易にわかるように、顔料ナノ粒子材料12の個々の粒子は、概して円筒形のものから概して球形状の外形のものまで分布する。好ましくは、殆どの、そうでなければすべての顔料ナノ粒子材料は概して球形状である。沈殿導管20に入るとき蒸気18を迅速に冷却すると、より球形状の顔料ナノ粒子12が製造される傾向がある。

【0050】

顔料ナノ粒子材料12のサイズは、粒子の平均直径に関して表わすことができる。粒子サイズは、走査型電子顕微鏡法、透過型電子顕微鏡法、又はHoriba Laboratory Products(Irvine, CA 92614)から商業的に入手可能なレーザー回折粒子サイズ分析器(モデル番号LA 910)などの適する粒子サイズ分析器を用いて決定してもよい。好ましい顔料ナノ粒子材料12は、約200nm未満の直径を有し、より好ましくは、約100nm未満の直径を有する。

【0051】

代替的な態様である装置110を図4及び図5に関して示し説明する。100番台の参照番号はこの態様の類似の要素を参照するために使用されていることに銘記すべきである。

装置110のこの態様にしたがえば、沈殿導管120の内部部材150には、図5により詳細に示すように、クエンチ流体口180が提供される。クエンチ流体口180は、クエンチ流体182の供給と流体的に接続しており(図4)、クエンチ流体182を沈殿導管120の内部部材150へと放出する。クエンチ流体182は、蒸気122を迅速に(すなわち、実質的に断熱的に)冷却するのに適する流体を含んでいてもよく、これにより、蒸気122を凝縮させて顔料ナノ粒子沈殿112を形成させる。

【0052】

本明細書中に示し説明する態様においては、クエンチ流体182の供給は、液体窒素を含んでいてもよい。クエンチ流体182の供給とクエンチ流体口180の間に最適なクエンチ性能を提供するために、任意のアキュムレータ(示さず)が提供されてもよい。アキュムレータは、クエンチ流体182が、液体/ガス混合物ではなく確実に液体として放出されるのを助ける。別の態様として、高い流速が望ましく、最終温度を所望の範囲に維持する場合は、液体/ガス混合物を使用することができる。

【0053】

あらゆる適するクエンチ流体182を使用してもよいが、一般的には、クエンチ流体182は低温液体であることが好ましい。本明細書中に使用するように、“低温液体”という語は、大気圧で約110K(-163.15)未満の温度で沸騰する液体をいう。低温液体としては、限定されないが、水素、ヘリウム、窒素、酸素、アルゴン空気、及びメタンが挙げられる。

【0054】

また、この態様にしたがえば、装置110は、好ましくは収集流体口130を含み、この収集流体口130は、クエンチ流体口180から下流に配置され、収集流体132を沈殿導管120へと送出してもよい。また、収集流体132は、これまで説明したように、限定されないが、水及びエチレングリコールを含むあらゆる適する流体又はその混合物であってもよい。

【0055】

収集流体132は、これまでに説明したように、クエンチ流体182による蒸気122の迅速な冷却により形成された顔料ナノ粒子112が収集流体132中に懸濁して、収集系124により容易に収集することができるようなやり方で沈殿導管120へと放出される。

【0056】

別の代替的な態様である装置210を図6に示す。200番台の参照番号はこの態様の類似の要素を参照するために使用されていることに銘記すべきである。

この態様に装置210にしたがえば、顔料前駆体物質214は連続的に炉216に送出される。顔料前駆体物質214は貯蔵チャンバー290中に蓄えられ、キャリアガス234がこの貯蔵チャン

10

20

30

40

50

バー290中に導入される。顔料前駆体物質214は、貯蔵チャンバー290中でキャリアガス234に同伴され、ポンプ228が作動すると、キャリアガス234と同伴された顔料前駆体物質214が炉216中に吸い込まれる。

【0057】

もちろん、他の態様及び生成物送出スケジュールも使用できることは理解すべきである。図6に示した態様は、単に本発明の教示にしたがって使用するのに適する別の態様の例示として提供されており、本発明の範囲を限定することを意図していない。

【0058】

実施例

この実施例においては、顔料前駆体物質は、約25.9ミクロンの平均サイズを有する15.3銅フタロシアニン結晶である。この顔料前駆体物質は、ニュージャージー州07024、フォートリーのSun Chemical Corporationから容易に商業的に入手可能である。この前駆体物質を、およそ284kg/hrの前駆体物質を昇華させるか又は蒸発させる能力を有している、これまでに説明したタイプの電気加熱昇華炉に供給した。

【0059】

これまでに説明した沈殿導管の配置及び寸法を有する沈殿導管を、炉の蒸気領域に近接して取り付けした。沈殿導管は、収集系に流体的に接続していた。前駆体物質をショットファイダーを用いてパッチ様式で炉に供給した。炉において、前駆体物質を、昇華させるのに十分な約680 の温度まで加熱した。

【0060】

窒素キャリアガスを毎分約2~5リットルで提供した。収集流体（すなわち、水とエチレングリコールの混合物）の供給を本明細書中に提供した説明にしたがって放出した。これまでに説明したタイプのような、生成物収集装置と連動しているポンプを点けて、約10~50トルの真空をつくった。

【0061】

この装置により顔料ナノ粒子材料が生成され始め、その後、顔料ナノ粒子を収集系により捕獲した。収集流体の流速は、沈殿導管内部に配置した熱電対により測定して、顔料ナノ粒子材料12を含有するスラリーの温度が約25 ± 5 の範囲に維持されるような流速であった。この装置を、約16時間この様式で運転し、顔料ナノ粒子が約10重量%、エチレングリコールが15重量%、及び水が75重量%である、収集流体中に懸濁した顔料ナノ粒子材料を約5ガロン製造した。顔料ナノ粒子は、これまでに説明したタイプのようなレーザー回折分析器を用いて、約100nm未満の平均直径を有していた。

【0062】

本明細書中に説明した装置及び方法を使用して、高度に純粋な顔料ナノ粒子材料を大量に製造できることは明らかである。結果として、特許請求の範囲に記載する発明は、一般にナノ粒子技術において、そして特に顔料ナノ粒子技術に対する重要な発展を示している。本発明の好ましい態様を本明細書中に示してきたが、本発明に対して適する修飾をなし得ることが予期され、かかる修飾はなお本発明の範囲内のものである。したがって、添付する特許請求の範囲は、従来技術により限定される範囲を除いて本発明の代替的な態様を含むと解釈すべきものと意図している。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】図1は、本発明の一態様にしたがった顔料ナノ粒子を製造するための装置の概略図である。

【図2】図2は、その中で顔料ナノ粒子が形成される沈殿導管の部分断面図である。

【図3】図3(a)及び3(b)は、本発明の教示にしたがって製造された顔料ナノ粒子材料の走査型電子顕微鏡像である。

【図4】図4は、顔料ナノ粒子を製造するための装置の別の態様の概略図である。

【図5】図5は、図4に示した装置の態様にしたがった、その中で顔料ナノ粒子が形成される沈殿導管の部分断面図である。

10

20

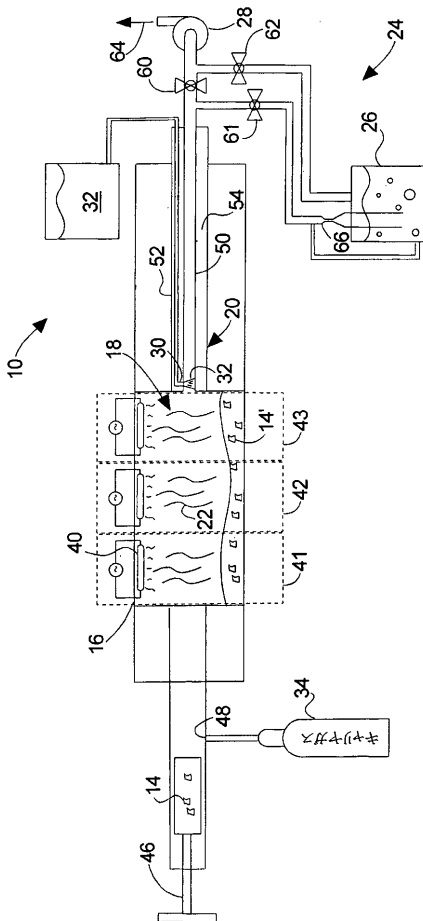
30

40

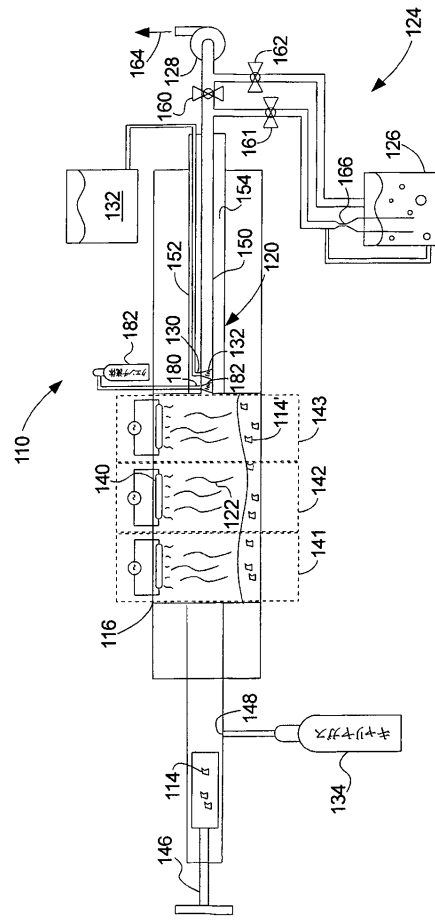
50

【図 6】図 6 は、顔料ナノ粒子を製造するための装置の別の態様の概略図である。

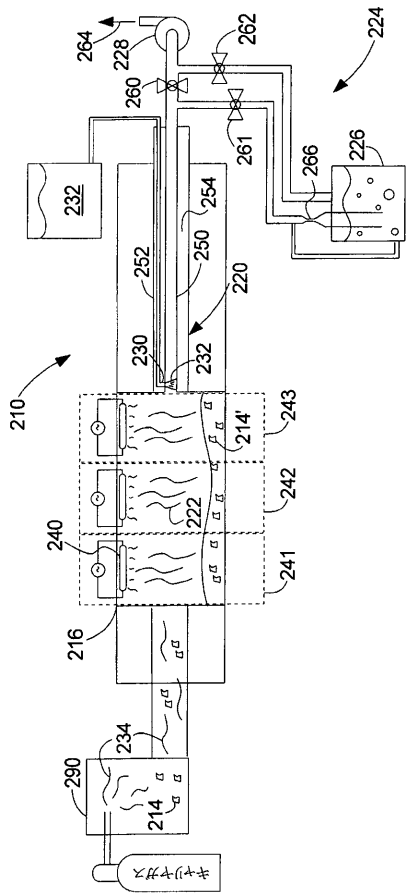
【図 1】



【図 4】



【図 6】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/039716 A1

(51) International Patent Classification:

B01D 47/00

(81) Designated States (*national*): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/35629

(22) International Filing Date:

5 November 2002 (05.11.2002)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

60/344,681 6 November 2001 (06.11.2001) US

(71) Applicant: CYPRUS AMAX MINERALS COMPANY
[US/US]; One North Central Avenue, Phoenix, AZ 85004 (US).(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

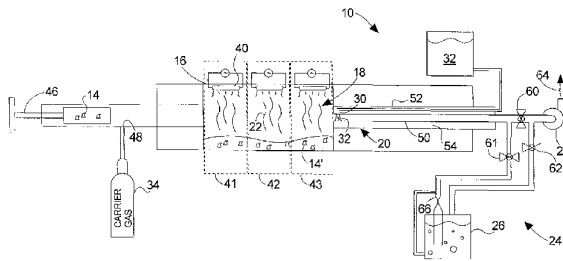
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(72) Inventors: TAUBE, Joel, A.; 1961-143rd Avenue, Donnellson, IA 52625 (US); PUTMAN, Larry, G.; 3749 South Belmar Avenue, Tucson, AZ 85713 (US); JOHNSON, Jr., Loyal, M.; 302 West Hardy Road, Tucson, AZ 85737 (US).

(74) Agents: DAHL, Bruce, E., et al.; Dahl & Osterloth, L.L.P., 555 Seventeenth Street, Suite 3405, Denver, CO 80202-3937 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING PIGMENT NANO-PARTICLES



(57) Abstract: Apparatus (10) and method for producing pigment nano-particles (12). One embodiment of the apparatus (10) may comprise a furnace (16) having a vapor region (18), the furnace (16) vaporizing a pigment precursor material (14). A precipitation conduit (20) open to the vapor region (18) of the furnace (16), the precipitation conduit (20) receiving vapor (22) from the vaporized pigment precursor material (14). A collection fluid port (30) opening into the precipitation conduit (20), the collection fluid port (30) delivering a collection fluid (32) into contact with the vapor (22) in the precipitation conduit (22), the vapor (22) condensing to form the pigment nano-particles (12). A collection system (24) in fluid connection with the precipitation conduit (20), the collection system (24) collecting the pigment nano-particles (12) in the collection fluid (32).

WO 03/039716 A1

WO 03/039716

PCT/US02/35629

**APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING
PIGMENT NANO-PARTICLES**

Cross-Reference to Related Application

- 5 [0001] This patent application claims priority to United States provisional patent application entitled "Pigment Size Reduction Apparatus And Method" of Joel A. Taube, serial no. 60/344,681, filed on November 6, 2001, which is hereby incorporated herein by reference for all that it discloses.

Technical Field

- 10 [0002] This invention generally pertains to pigments, and more specifically, to apparatus and methods for producing pigment nano-particles.

Background Art

- 15 [0003] Nano-particles (i.e., particles having average sizes less than about 1 micrometer) are known in the art and are of interest because size and structure dramatically change the properties of the material. For example, the extremely large surface area to weight ratio of nano-particles allows nano-particles to interact with their surroundings very quickly. Nano-particles of pigment material are of particular interest in the inkjet printer industry for use with high-quality printers having many small (e.g., nano-scale) delivery orifices.
- 20 [0004] Pigment nano-particles can be produced using a primarily mechanical process in which the pigment precursor material is ground in a mill (e.g., a ball mill) until particles of the desired size are produced. Such grinding processes, however, are energy intensive, require substantial amounts of time, and typically result in the production of a powder having
- 25 undesirable, larger size particles. Such larger size particles must be separated from the pigment nano-particles before use. In addition, the abrasive materials used in such milling and grinding processes may also contaminate the pigment nano-particle material. Consequently, such grinding processes generally are not conducive to the large-scale production of a highly pure pigment nano-particle material.
- 30 [0005] Consequently, a need remains for a method and apparatus for producing

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-2-

pigment nano-particles that does not suffer from the shortcomings of the prior art methods and apparatus. Such a method and apparatus should be capable of producing large quantities of pigment nano-particle material at low cost. Ideally, such a method and apparatus should be less sensitive to certain process parameters than other systems, thereby allowing the method and apparatus to be more easily practiced on a large scale (i.e., commercial) basis. Additional advantages could be realized if the method and apparatus produced pigment nano-particles in a relatively narrow size range, with a minimum amount of larger sized particles and/or contaminant materials.

Disclosure of Invention

[0006] An embodiment of apparatus for producing pigment nano-particles may comprise a furnace having a vapor region, the furnace vaporizes a pigment precursor material. A precipitation conduit open to the vapor region of the furnace receives vapor from the pigment precursor material. A collection fluid port opening into the precipitation conduit delivers a collection fluid into contact with the vapor in the precipitation conduit, the vapor condensing to form the pigment nano-particles. A collection system in fluid connection with the precipitation conduit collects the pigment nano-particles in the collection fluid.

[0007] An embodiment of a method for producing pigment nano-particles may comprise vaporizing a pigment precursor material to form a vapor; drawing the vapor into a precipitation conduit, rapidly condensing the vapor in the precipitation conduit to form the pigment nano-particles, contacting the pigment nano-particles with a collection fluid in the precipitation conduit, and collecting the pigment nano-particles in the collection fluid.

Brief Description of the Drawings

[0008] Illustrative and presently preferred embodiments of the invention are shown in the accompanying drawings in which:

[0009] Figure 1 is a schematic representation of the apparatus for producing pigment nano-particles according to one embodiment of the invention;

[0010] Figure 2 is a cross-sectional view of a portion of the precipitation conduit in which the pigment nano-particles are formed;

[0011] Figures 3(a) and 3(b) are scanning electron microscope images of pigment

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-3-

nano-particle material produced according to the teachings of the present invention;

[0012] Figure 4 is a schematic representation of another embodiment of the apparatus for producing pigment nano-particles;

[0013] Figure 5 is a cross-sectional view of a portion of the precipitation conduit in which the pigment nano-particles are formed according to the embodiment of the apparatus shown in Figure 4; and

[0014] Figure 6 is a schematic representation of another embodiment of the apparatus for producing pigment nano-particles.

Best Mode for Carrying Out the Invention

[0015] Apparatus 10 (Figure 1) is shown and described herein as it may be used to produce pigment nano-particles 12 (Figure 2) from a precursor material 14. Briefly, apparatus 10 for producing pigment nano-particles 12 may comprise a furnace 16 having a vapor region 18. Precursor material 14 is fed into the furnace 16 and vaporized. In one embodiment, the precursor material 14 may be sublimated (i.e., converted directly to a vapor or gas state from a solid state without passing through a liquid state), although the invention is not limited to such an embodiment. A precipitation conduit 20 open to vapor region 18 receives the vapor 22 from the vaporizing precursor material 14'. The vapor 22 condenses in the precipitation conduit 20 and forms the pigment nano-particles 12. Precipitation conduit 20 is connected to a collection system 24 which collects the pigment nano-particles 12.

[0016] Precipitation conduit 20 is shown in more detail in Figure 2. A collection fluid port 30 opens into the precipitation conduit 20 and discharges collection fluid 32 into the precipitation conduit 20, preferably as a fine mist or fluid stream. As will be described in greater detail below, the collection fluid 32 may be used to rapidly cool the vapor 22, causing the vapor 22 to condense and form pigment nano-particle material 12 in the precipitation conduit 20. The pigment nano-particle material 12 is suspended in the collection fluid 32 and carried through the precipitation conduit 20 to the collection system 24.

[0017] Again with reference to Figure 1, the collection system 24 may comprise a collection drum 26 and a pump 28 fluidically connected through the collection drum 26 to the precipitation conduit 20. The pump 28 draws or pumps the vapor 22 from the vapor region 18 into the precipitation conduit 20, where it condenses and forms the pigment nano-particle

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-4-

material 12. The pump 28 then draws or pumps the pigment nano-particle material 12 suspended in the collection fluid 32 into the collection drum 26.

[0018] Apparatus 10 may be operated as follows to produce pigment nano-particles 12. A suitable pigment precursor material 14 is fed into the furnace 16, where it is vaporized to produce vapor 22. The vapor 22 is generally formed in the vapor region 18 of the furnace 16. Depending on various design considerations, a carrier gas 34 may be introduced into vapor region 18 to enhance flow of the vapor 22 into the precipitation conduit.

[0019] Pump 28 may be activated to draw the vapor 22, and the carrier gas 34 where provided, from the vapor region 18 into the precipitation conduit 20. The vapor 22 condenses in the precipitation conduit 20 to form the pigment nano-particle material 12. For example, the vapor 22 flowing into precipitation conduit 20 may come into contact with collection fluid 32, which rapidly cools the vapor 22 (i.e., substantially adiabatically), precipitating the pigment nano-particle material 12. The precipitated pigment nano-particle material 12 is generally suspended within the collection fluid 32, although some of the pigment nano-particle material 12 may also be entrained in the carrier gas 34. The slurry containing the precipitated pigment nano-particle material 12 and carrier gas 34 are carried through the precipitation conduit 20 and ultimately collected by collection system 24.

[0020] Advantages of the present invention include, among others, the ability to produce large quantities of highly-pure pigment nano-particle material at low cost and on a shorter production schedule. The present invention is also relatively simple to construct, easy to operate, and is not overly sensitive to certain process parameters. Consequently, the present invention is ideally suited for use in large-scale (i.e., commercial) applications. Furthermore, the design of apparatus 10 allows ready removal of any pigment nano-particle material which may accumulate on the internal components of the system.

[0021] The pigment nano-particle material itself is a high-quality product that requires little or no additional processing before it may be used, making it particularly useful for use in, among other applications, high-quality inkjet printers. In addition, the purity of the pigment nano-particle material produced according to one embodiment of the invention gives it a "richer" color than what has been conventionally produced.

[0022] Having briefly described the method and apparatus according to one embodiment of the present invention, as well as some of the more significant features and

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-5-

advantages, the various embodiments of the method and apparatus for producing pigment nano-particles of the present invention will now be described in detail.

[0023] Referring to Figure 1, one embodiment of apparatus 10 is shown and described herein as it may be used to produce pigment nano-particles 12 from a precursor material 14. Apparatus 10 may comprise a furnace 16 having a vapor region 18. The furnace 16 is suitable for receiving a supply of the precursor material 14 and vaporizing it.

[0024] In the embodiment shown and described herein, the furnace 16 comprises a rotary tube furnace having one or more electric heating elements 40. Preferably, the furnace 16 has three heating zones 41, 42, 43, although other embodiments are also contemplated as being within the scope of the invention. Electric heating elements 40 are used to elevate and maintain the temperature inside each of the heating zones 41-43 at level(s) sufficient to vaporize the pigment precursor material 14.

[0025] It should be noted that the present invention is not limited to use with a rotary tube furnace. Nor does the invention require the use of electric heating elements. Any of a wide range of other furnaces that are now known in the art or that may be developed in the future that are suitable for vaporizing the pigment precursor material 14 may be used according to the teachings of the invention. Examples of other types of furnaces 16 that could be utilized with the present invention include, but are not limited to, muffle furnaces, induction furnaces, vacuum furnaces, and arc furnaces.

[0026] The pigment precursor material 14 may be delivered to the furnace 16 in any suitable manner. In one embodiment, the pigment precursor material 14 is fed into the furnace 16 in batch mode using a shot feeder 46 (Figure 1). That is, pigment precursor material 14 is loaded into the shot feeder 46 outside of the furnace 16, then delivered into the furnace 16, where the pigment precursor material 14 is emptied from the shot feeder 46. However, delivery of the pigment precursor material 14 may be accomplished using other suitable delivery systems. In addition, the invention is not limited to a batch mode product delivery schedule. In other embodiments, the pigment precursor material 14 may be continuously fed into the furnace 16, for example, using a screw-type conveyor system (not shown). Yet other delivery systems may also be used according to the teachings of the invention, some of which will be discussed below with respect to alternative embodiments.

[0027] As discussed above, the carrier gas 34 may also be delivered into the vapor

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-6-

region 18 of furnace 16. The carrier gas 34 is preferably an inert gas, such as nitrogen. However, other gases may be used based on the properties of the precursor material 14 and the desired properties of the pigment nano-particles 12. The use of carrier gas 34 promotes an even flow of the vapor 22 from vapor region 18 into the precipitation conduit 20, thereby enhancing production of the pigment nano-particles 12.

[0028] Precipitation conduit 20 is open to the vapor region 18 of the furnace 16. The precipitation conduit 20 may comprise a generally elongate, pipe-like inner member 50, and may be supported along at least a portion of its length by a generally elongate, pipe-like outer member 52, as best seen in Figure 1. Pipe-like inner member 50 fluidically connects vapor region 18 of the furnace 16 to the collection system 24.

[0029] In the embodiment shown and described herein, outer member 52 is generally concentrically aligned with inner member 50 and is separated a spaced distance therefrom so that an insulating space or annulus 54 is defined between the inner and outer members 50 and 52. The insulating annulus 54 may be maintained under a vacuum to enhance its insulating properties. The insulating annulus 54 is advantageous in that it helps to maintain the inner member 50 at cooler temperatures, thereby discouraging the re-vaporization of the precipitated pigment nano-particle material 12 flowing through the precipitation conduit 20.

[0030] It is noted that the inner and outer members 50, 52 of precipitation conduit 20 may be fabricated from any of a wide variety of materials (e.g., high-temperature alloys and stainless steels) suitable for the intended application. In addition, the inner and outer members 50, 52 may have dimensions that are commensurate with the size (i.e., desired production capacity) of the apparatus 10 for the desired production of pigment nano-particles 12. In the embodiment shown and described herein, the inner member 50 has an outer diameter of 2.375 inches (6.033 cm) and an inside diameter of about 2.067 inches (5.250 cm) and a wall thickness of about 0.154 inches (0.391 cm). The outer member 52 may have an outer diameter of about 4.5 inches (11.43 cm) and an inside diameter of about 4.26 inches (10.82 cm) and a wall thickness of about 0.12 inches (0.305 cm). Accordingly, the insulating space or annulus 52 will have a thickness of about 0.943 inches (2.395 cm).

[0031] As was briefly described above, the inner member 50 of precipitation conduit 20 is provided with a collection fluid port 30. In the embodiment shown and described herein, the collection fluid port 30 is fluidically connected to a supply of collection fluid 32.

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-7-

The collection fluid port 30 is suitable for discharging the collection fluid 32 into the inner member 50 of precipitation conduit 20, as shown in more detail in Figure 2.

[0032] In one embodiment, collection fluid port 30 comprises one or more nozzles that are configured to discharge a spray or a "curtain" of collection fluid into inner member 50 of the precipitation conduit 20. Preferably the collection fluid 32 is discharged as a fine mist. In addition, the collection fluid 32 preferably sprays through a cross-section of the inner member 50 of precipitation conduit 20 so as to come into contact with most, if not all of the vapor 18 entering the precipitation conduit 20.

[0033] The collection fluid 32 is discharged into the precipitation conduit 20 so that the collection fluid 32 contacts the vapor 22, causing it to cool. As the vapor 22 cools, the pigment nano-particles 12 precipitate and become suspended in the collection fluid 32, as illustrated in Figure 2. Some of the precipitated pigment nano-particles 12 may also become entrained in the carrier gas 34, also as illustrated in Figure 2.

[0034] Collection fluid 32 may comprise any of a wide range of fluids suitable for effecting the rapid (i.e., substantially adiabatic) cooling of the vapor 22. In one embodiment, collection fluid 32 is water. However, the collection fluid 32 may also comprise a mixture of fluids, organic fluids (e.g., ethylene-glycol, kerosene), a base, or other fluids suitable for mixing with the pigment nano-particles 12. The selection of collection fluid 32 may, at least to some extent, be based on the desired characteristics of the pigment nano-particles 12. Design considerations may also include the desired medium in which the product is collected, as may be specified by the end-user of the pigment nano-particles 12, among others.

[0035] The location of the collection fluid port 30 within the precipitation conduit 20 may influence characteristics (e.g., size) of the pigment nano-particles 12 produced by the apparatus 10 according to the present invention. For example, moving the location of the collection fluid port 30 closer to the vapor region 18 of furnace 16 generally results in the production of larger pigment nano-particles 12. Conversely, moving the location of the collection fluid port 30 away from the vapor region 18 generally results in the production of smaller pigment nano-particles 12.

[0036] Other design factors can also affect characteristics of the pigment nano-particles 12. For example, increasing the flow rate of the collection fluid generally results in the production of larger pigment nano-particles 12. Alternatively, extending the precipitation

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-8-

conduit 20 at least partially within vapor region 18 of the furnace 16 and positioning the collection fluid port 30 therein may also affect the production of pigment nano-particles 12. However, we have found that it is generally preferable to position the precipitation conduit 20 and the collection fluid port 30 external to the furnace 16 in the manner shown and described herein.

[0037] The temperature of the precipitation conduit may also affect characteristics of the pigment nano-particle material 12 that is produced. It is generally preferred, but not required, to position a temperature sensor, such as a thermocouple (not shown) within the interior region of the precipitation conduit 20 at a location downstream from the collection fluid port 30. The output signal from the thermocouple may be monitored to maintain the temperature of the suspended pigment nano-particle material 12 within a desired temperature range that is appropriate for the particular pigment nano-particles 12 being produced.

[0038] Since the sizes of the pigment nano-particles produced by apparatus 10 of the present invention are related to several structural and operational parameters of the invention, as described herein, the present invention should not be regarded as limited to any particular parameters or range of parameters for any given structural or operational configuration.

[0039] Pigment nano-particle material 12 exiting the precipitation conduit 20 (e.g., suspended in the collection fluid 32 and/or entrained in the carrier gas 34) is conveyed to a collection system 24. The collection system 24 is best seen in Figure 1 and may comprise a pump 28 and collection drum 26. The pump 28 draws the vapor 22 from the furnace 16 into the precipitation conduit 20, where the pigment nano-particles 12 are formed, as previously described. The pump 28 then draws the carrier gas 34 and the collection fluid 32 with the suspended pigment nano-particles 12 into the collection drum 26. The carrier gas 34 is scrubbed and discharged into the surrounding atmosphere and the pigment nano-particle material 12 is collected in the collection drum 26.

[0040] Pump 28 may comprise any of a wide range of gas-state pumping devices that are well-known in the art and readily commercially available. By way of example, the pump 28 may comprise a Leybold vacuum pump/centrifugal blower having a capacity of about 2407 liters per minute (85 cubic feet per minute), commercially available from Leybold Vacuum USA, Inc. (Export, PA 15632). Of course, the pump 28 may have a larger or smaller capacity depending on the intended production capacity of apparatus 10. In another

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-9-

embodiment, the pump 28 may be provided with a variable capacity to allow the user to vary the flow rate of the pump 28 to more easily effect certain changes in the sizes and/or production quantity of the pigment nano-particle material 12.

[0041] Optional purge valves 60, 61, 62 may be provided for use in conjunction with pump 28 prior to operation to evacuate apparatus 10. According to the embodiment shown in Figure 1, purge valves 61, 62 may be closed and purge valve 60 opened and pump 28 actuated to evacuate the furnace 16 and precipitation conduit 20. Purge valve 60 may then be closed and purge valves 61, 62 opened so that the collection fluid 32 and carrier gas 34 are diverted through the collection drum 26 during operation.

[0042] The collection drum 26 serves to retain the pigment nano-particle material 12 and to scrub the carrier gas 34. During operation, pump 28 draws both the collection fluid 32 and the carrier gas 34 from the precipitation conduit 20 and empties the collection fluid 32 and carrier gas 34 into the collection drum 26. Discharge is preferably below the surface of a liquid provided in the collection drum 26. The liquid may be any of a wide range of liquids, such as a mixture of water and ethylene-glycol. The properties of the liquid may depend on various design considerations, such as the desired characteristics of the product as specified by the end-user of the pigment nano-particles 12, and its properties when mixed with the collection fluid 32, to name only a few.

[0043] In any event, the carrier gas 34 is bubbled through the liquid in the collection drum 26 to scrub any pigment nano-particle material 12 from the carrier gas 34. Carrier gas 34 may then be discharged to the atmosphere, as illustrated by arrow 64 in Figure 1. Collection fluid 32 and the pigment nano-particle material 12 is collected in the collection drum 26, which may be diverted or drained occasionally to retrieve the pigment nano-particle material 12.

[0044] Collection system 24 may also comprise a venturi scrubber 66. Use of a venturi scrubber 66 may increase the removal efficiency of the pigment nano-particles 12 entrained in the carrier gas 34. Operation and design of venturi scrubbers 66 is well-known in the art for removing particulates from gas streams. Briefly, the converging walls of the venturi scrubber 66 create a pressure differential through the throat of the venturi scrubber 66. This, combined with a large surface area for contacting the gas stream (e.g., the carrier gas) with the liquid stream (e.g., the collection fluid) aids in the transfer of particulates from

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-10-

the gas stream to the liquid stream passing therethrough. The higher the pressure drop, the greater the removal efficiency.

[0045] According to one embodiment, the venturi scrubber 66 is provided upstream from the collection drum 26. The collection fluid 32 and carrier gas 34 flow from the precipitation conduit 20 through the venturi scrubber 66 before being discharged into the collection drum 26. Liquid from the collection drum 26 can be recirculated upstream of the venturi scrubber 66 to dilute the collection fluid 32 and increase its ability to entrain more of the pigment nano-particles 12 from the carrier gas 34.

[0046] Other systems could also be used to capture the pigment nano-particle material 12 suspended in the collection fluid 32 and/or entrained in the carrier gas 34. For example, collection system 24 may be provided with a filter (not shown) suitable for removing small particles from the carrier gas 32. The use and selection of such a filter will depend on design considerations, and may also be governed by certain regulatory requirements governing discharge of process gases to the atmosphere. Since filters for capturing such nano-sized particles are well-known in the art and could be easily provided by persons having ordinary skill in the art after having become familiar with the teachings of the present invention, filters that could be used with the present invention will not be described in further detail herein.

[0047] Yet other product collection devices and processes can be readily provided, as would be obvious to persons having ordinary skill in the art after having become familiar with the teachings of the present invention. Consequently, the present invention should not be regarded as limited to the particular product collection system 24 shown and described herein.

[0048] Apparatus 10 may be operated in accordance with the following embodiment of a method for producing pigment nano-particles 12. As a first step, the apparatus 10 may be evacuated. For example, purge valves 61, 62 may be closed and purge valve 60 opened to bypass the collection drum 26, and the pump 28 operated to draw carrier gas 34 through the furnace 16 and precipitation conduit 20. The purge valves 61, 62 may then be opened and purge valve 60 closed to divert flow through the collection drum 26 during operation.

[0049] The pigment precursor material 14 is then fed into the furnace 16 (e.g., in a continuous or batch manner), as discussed above. A pigment precursor material 14 suitable

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-11-

for use with the present invention is copper phthalocyanine crystals, and may be used to produce pigment nano-particles of copper phthalocyanine.

[0050] Of course other pigment precursor materials are available and could also be used in conjunction with the present invention, as would be obvious to persons having ordinary skill in the art after having become familiar with the teachings of the present invention. For example, pigment nano-particles may be made from proprietary pigment precursor material such as PY14 (yellow), PG7 (green), and 57:1 (red), which are commercially available from Heucotech, Ltd. (Fairless Hills, Pennsylvania 19030). These are merely exemplary of other pigment precursor materials that may be used according to the teachings of the invention and are not intended to limit the scope of the invention.

[0051] Regardless of the particular pigment precursor material 14 that is used, the furnace 16 heats the pigment precursor material 14 to a temperature in the range of about 540 to 700°C (with optimum results being obtained within a temperature range of about 680°C), which is sufficient to vaporize, and in one embodiment sublimate, the pigment precursor material 14 and form a vapor 22 in vapor region 18 of the furnace 16.

[0052] The vapor 22 may be combined with a carrier gas 34, such as nitrogen or any other desired atmosphere, to assist in the flow of the vapor 22 into the precipitation conduit 20. The vapor 22 (along with the carrier gas 34) is drawn into precipitation conduit 20, for example, under the influence of pump 28.

[0053] Upon entering the precipitation conduit 20, vapor 22 is brought into contact with collection fluid 32 being discharged from the collection fluid port 30. The collection fluid 32 is considerably cooler (e.g., about 15°C to 50°C) than the vapor 22 and causes rapid (i.e., substantially adiabatic) cooling of the vapor 22 and the formation, or precipitation of the pigment nano-particle material 12. The resulting mixture of precipitate (in the form of the pigment nano-particles 12) and collection fluid 32, along with the carrier gas 34, continues to be carried through the precipitation conduit 20, whereupon it is discharged into the collection system 24.

[0054] The mixture of pigment nano-particles 12 and collection fluid 32, along with the carrier gas 34, which is discharged into the collection system 24 ultimately reaches the collection drum 26. The collection fluid 32 and carrier gas 34 are discharged below the surface of the liquid in the collection drum 26 so that pigment nano-particle material 12

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-12-

which may be entrained in the carrier gas 34 can be scrubbed as it bubbles through the liquid. Discharging the collection fluid 32 beneath the surface of the liquid also reduces the re-entrainment of the pigment nano-particle material 12 in the scrubbed carrier gas 34.

[0055] From time to time, contents of the collection drum 26 may be diverted or otherwise emptied to retrieve the slurry containing the pigment nano-particles 12. The carrier gas 34 may be discharged into the surrounding atmosphere.

[0056] Figures 3(a) and 3(b) are images of pigment nano-particle material 12 produced by a scanning electron microscope in a process that is commonly referred to as scanning electron microscopy (SEM). As is readily seen in Figures 3(a) and 3(b), individual particle of the pigment nano-particle material 12 range from generally cylindrical to generally spherically-shaped configuration. Preferably, most if not all of the pigment nano-particle material is generally spherical in shape. Faster cooling of vapor 18 as it enters the precipitation conduit 20 tends to result in the production of more spherical-shaped pigment nano-particles 12.

[0057] The size of the pigment nano-particle material 12 can be expressed in terms of the mean diameter of the particles. The particle size may be determined using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, or a suitable particle size analyzer, such as the laser diffraction particle size analyzer (model no. LA910) commercially available from Horiba Laboratory Products (Irvine, CA 92614). The preferred pigment nano-particle material 12 has a diameter of less than about 200 nm, and more preferably a diameter of less than about 100 nm.

[0058] An alternative embodiment of apparatus 110 is shown and described with respect Figure 4 and Figure 5. It is noted that one-hundred series reference numbers are used to refer to the like elements of this embodiment.

[0059] According to this embodiment of apparatus 110, inner member 150 of precipitation conduit 120 is provided with a quench fluid port 180, as shown in more detail in Figure 5. The quench fluid port 180 is fluidically connected to a supply of quench fluid 182 (Figure 4) and discharges the quench fluid 182 into the inner member 150 of precipitation conduit 120. Quench fluid 182 may comprise a fluid suitable for effecting the rapid (i.e., substantially adiabatic) cooling of the vapor 122, causing the vapor 122 to condense and form pigment nano-particle precipitate 112.

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-13-

[0060] In the embodiment shown and described herein, the supply of quench fluid 182 may comprise liquid nitrogen. An optional accumulator (not shown) may be provided in order to provide optimal quenching performance between the supply of quench fluid 182 and the quench fluid port 180. The accumulator helps to ensure that the quench fluid 182 is discharged as a liquid, as opposed to a liquid/gas mixture. Alternatively, a liquid/gas mixture can be used if increased flow-rates are desired and the end temperature is maintained within the desired range.

[0061] Although any suitable quench fluid 182 may be used, it is generally preferable that the quench fluid 182 be a cryogenic fluid. As used herein, the term "cryogenic fluid" refers to liquids that boil at temperatures of less than about 110 K (-163.15°C) at atmospheric pressure. Cryogenic fluids include, but are not limited to, hydrogen, helium, nitrogen, oxygen, argon air, and methane.

[0062] Also according to this embodiment, apparatus 110 preferably comprises collection fluid port 130, which may be arranged downstream from quench fluid port 180 to deliver collection fluid 132 into the precipitation conduit 120. Again, collection fluid 132 may be any suitable fluid or mixture thereof, including but not limited to water and ethylene-glycol, as discussed above.

[0063] The collection fluid 132 is discharged into the precipitation conduit 120 in such a manner so that the pigment nano-particles 112 formed by the rapid cooling of vapor 122 by quench fluid 182 become suspended in the collection fluid 132 and can be readily collected by the collection system 124, as described above.

[0064] Another alternative embodiment of the apparatus 210 is shown in Figure 6. It is noted that two-hundred series reference numbers are used to refer to the like elements of this embodiment.

[0065] According to this embodiment of apparatus 210, pigment precursor material 214 is delivered to the furnace 216 on a continuous basis. The pigment precursor material 214 is stored in a storage chamber 290, and the carrier gas 234 is introduced into the storage chamber 290. The pigment precursor material 214 becomes entrained in the carrier gas 234 in storage chamber 290, and when the pump 228 is operated, it draws the carrier gas 234 and entrained pigment precursor material 214 into the furnace 216.

[0066] Of course it is understood that other embodiments and product-delivery

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-14-

schedules may also be used. The embodiment shown in Figure 6 is provided merely as illustrative of another embodiment that is suitable for use according to the teachings of the present invention, and is not intended to limit the scope of the invention.

5

EXAMPLE

[0067] In this example, pigment precursor material comprised 15.3 copper phthalocyanine crystals having a mean size of about 25.9 microns. The pigment precursor material is readily commercially available from Sun Chemical Corporation, Fort Lee, New Jersey 07024. The precursor material was provided to an electrically heated furnace of the type described above having a capacity to sublime or vaporize approximately 5 grams/minute of pigment precursor material.

[0068] A precipitation conduit having the configuration and dimensions of the precipitation conduit described above was mounted adjacent the vapor region of the furnace. The precipitation conduit was fluidically connected to a collection system. The precursor material was fed into the furnace in batch mode using a shot feeder. In the furnace, the precursor material was heated to a temperature of about 680°C which was sufficient to sublime the precursor material.

[0069] Nitrogen carrier gas was provided at about 2-5 liters per minute. A supply of collection fluid (i.e., water and ethylene-glycol mixture) was discharged in accordance with the description provided herein. The pump associated with the product collection apparatus, such as the type described above, was turned on to produce a vacuum of about 10-50 torr.

[0070] The apparatus started to produce the pigment nano-particle material, which was thereafter captured by the collection system. The flow-rate of the collection fluid was such that the temperature of the slurry containing the pigment nano-particle material 12 as measured by the thermocouple positioned within the precipitation conduit was maintained in the range of about 25°C ± 5°C. The apparatus was operated in this manner for a time period of about 16 hours, which resulted in the production of about five gallons of pigment nano-particle material suspended in collection fluid having about 10 wt% pigment nano-particles, 15 wt% ethylene-glycol, and 75 wt% water. The pigment nano-particle material had a mean diameter of less than about 100 nm as determined using a laser diffraction analyzer, such as

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-15-

the type described above.

[0071] It is readily apparent that the apparatus and process discussed herein may be used to produce large quantities of highly-pure pigment nano-particle material. Consequently, the claimed invention represents an important development in nano-particle technology in general and to pigment nano-particle technology in particular. Having herein set forth preferred embodiments of the present invention, it is anticipated that suitable modifications can be made thereto which will nonetheless remain within the scope of the present invention. Therefore, it is intended that the appended claims be construed to include alternative embodiments of the invention except insofar as limited by the prior art.

5

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-16-

WHAT IS CLAIMED IS:

1. Apparatus for producing pigment nano-particles, comprising:
 - a furnace having a vapor region, said furnace vaporizing a pigment precursor material;
 - a precipitation conduit open to the vapor region of said furnace, said precipitation conduit receiving vapor from the vaporized pigment precursor material;
 - a collection fluid port opening into said precipitation conduit, said collection fluid port delivering a collection fluid into contact with the vapor in said precipitation conduit, the vapor condensing to form the pigment nano-particles; and
 - a collection system fluidically connected to said precipitation conduit, said collection system collecting the pigment nano-particles in the collection fluid.
2. The apparatus of claim 1, wherein said furnace sublimates the pigment precursor material.
3. The apparatus of claim 1, further comprising a pump operatively associated with said precipitation conduit, said pump drawing the vapor from said furnace into said precipitation conduit.
4. The apparatus of claim 1, further comprising a pump operatively associated with said furnace, said pump drawing the pigment precursor material into said furnace.
5. The apparatus of claim 1, further comprising a filter provided between the pigment precursor material and said precipitation conduit, said filter blocking the pigment precursor material from entering said precipitation conduit.
6. The apparatus of claim 1, wherein said collection system has a collection drum fluidically connected to said precipitation conduit, the pigment precursor material and the collection fluid delivered to said collection drum.

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-17-

7. The apparatus of claim 6, wherein said collection system has a venturi scrubber operatively associated with said collection drum, said venturi scrubber removing at least a portion of the pigment nano-particles entrained in a carrier gas.
- 5 8. The apparatus of claim 0, wherein at least a portion of the collection fluid from said collection drum is recirculated through said venturi scrubber.
9. The apparatus of claim 1, wherein the collection fluid condenses the vapor to form the pigment nano-particles in said precipitation conduit.
- 10 10. The apparatus of claim 1, further comprising a collection fluid port opening into said precipitation conduit, said collection fluid port delivering a collection fluid into contact with the vapor in said precipitation conduit, the collection fluid condensing the vapor to form the pigment nano-particles.
- 15 11. The apparatus of claim 10, wherein said collection fluid is liquid nitrogen.
12. The apparatus of claim 1, wherein the collection fluid is selected from the group consisting essentially of water and ethylene-glycol.
- 20 13. The apparatus of claim 1, wherein said precipitation conduit is external to said furnace.
14. The apparatus of claim 1, wherein said furnace has at least two temperature zones.
- 25 15. The apparatus of claim 1, wherein said furnace is maintained in a temperature range of about 540-700°C.
16. The apparatus of claim 1, wherein said furnace is heated to about 680°C.

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-18-

17. The apparatus of claim 1, wherein the pigment precursor material is copper phthalocyanine.

18. A method for producing pigment nano-particles, comprising:

- 5 vaporizing a pigment precursor material to form a vapor;
 drawing the vapor into a precipitation conduit;
 rapidly condensing the vapor in the precipitation conduit to form the pigment nano-particles;
 contacting the pigment nano-particles with a collection fluid in the precipitation
10 conduit; and
 collecting the pigment nano-particles in the collection fluid.

19. The method of claim 18, further comprising drawing the pigment precursor material into a furnace, wherein vaporizing the pigment precursor material occurs in the furnace.

- 15 20. The method of claim 18, wherein collecting the pigment nano-particles comprises removing the pigment nano-particles from a carrier gas.

- 20 21. The method of claim 20, wherein the pigment nano-particles are removed from the carrier gas at least partially by bubbling the carrier gas through a collection drum.

22. The method of claim 20, wherein the pigment nano-particles are removed from the carrier gas at least partially by directing the carrier gas through a venturi scrubber.

- 25 23. The method of claim 18, wherein the precursor material is copper phthalocyanine.

24. The method of claim 18, wherein vaporizing the pigment precursor material occurs at a temperature in the range of about 540-700 °C.

WO 03/039716

PCT/US02/35629

-19-

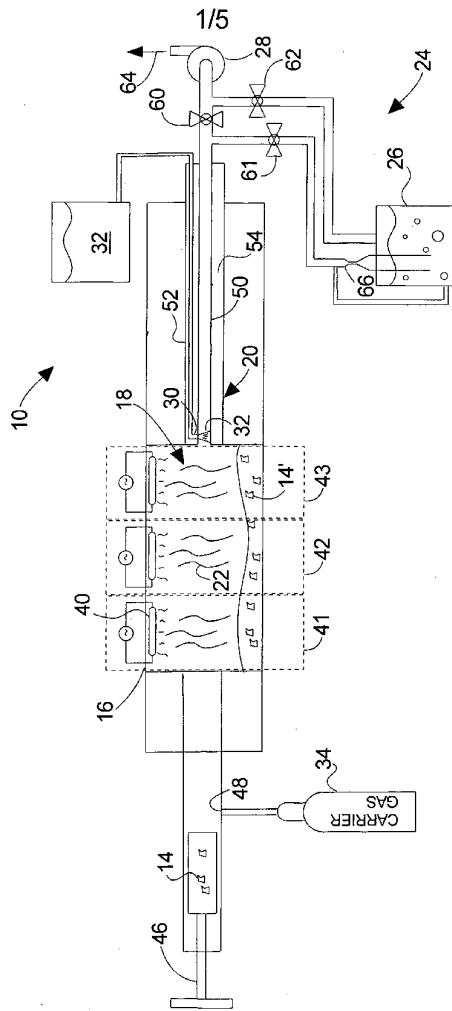
25. A pigment nano-particle and collection fluid mixture produced according to the process of claim 18.

26. The pigment nano-particle and collection fluid mixture of claim 25 characterized as about
5 10 wt% pigment nano-particles, about 15 wt% ethylene-glycol, and about 75 wt% water.

WO 03/039716

PCT/US02/35629

FIG. 1



WO 03/039716

PCT/US02/35629

2/5

FIG. 2

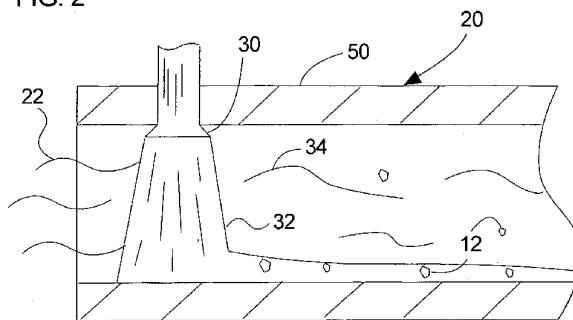
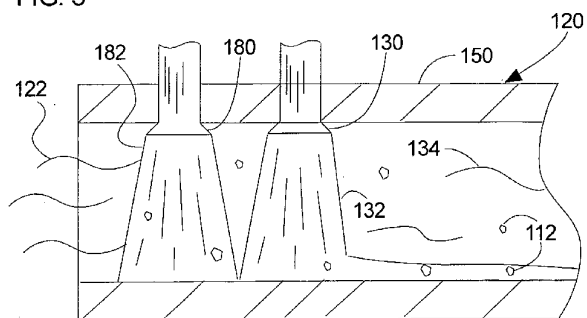


FIG. 5



WO 03/039716

PCT/US02/35629

3/5

FIG. 3(a)



200nm 100000X

FIG. 3(b)

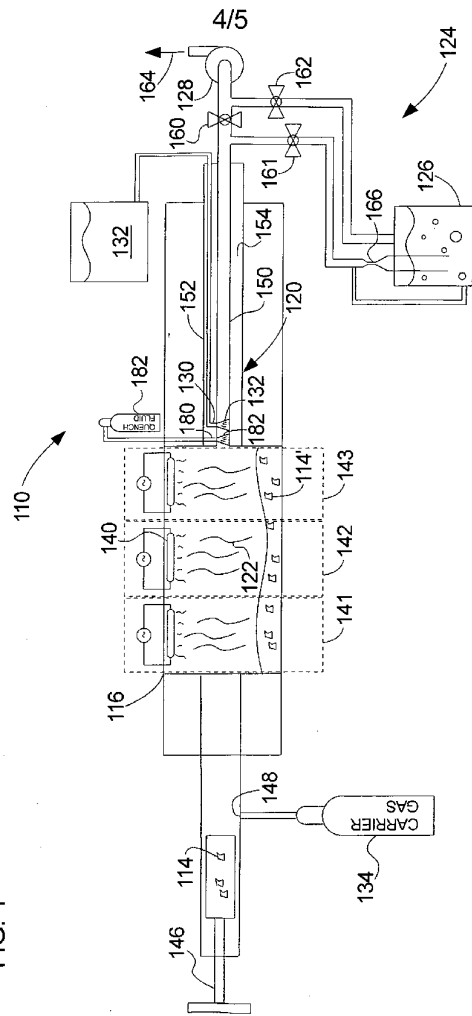


200nm 100000X

WO 03/039716

PCT/US02/35629

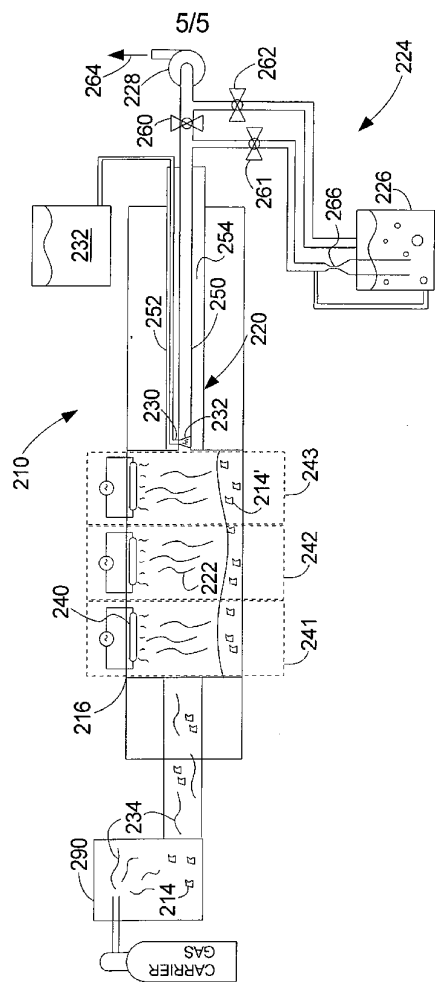
FIG. 4



WO 03/039716

PCT/US02/35629

FIG. 6



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/35629																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : B01D 47/00 US CL : 23/294R; 106/400,401; 95/149; 96/243 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 23/294R; 106/400,401; 95/149; 96/243 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A ✓</td> <td>US 3,939,969 A (SEBENIK et al.) 17 February 1976.</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>A ✓</td> <td>US 4,140,695 A (TAKEUCHI et al.) 20 February 1979.</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>A ✓</td> <td>US 4,654,229 A (MORITA et al.) 31 March 1987.</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>A ✓</td> <td>US 5,318,623 A (AZUMA et al.) 07 June 1994.</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>A ✓</td> <td>US 5,186,872 A (NISHIWAKI et al.) 16 February 1993.</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>A ✓</td> <td>US 6,110,266 A (GONZALEZ-BLANCO et al.) 29 August 2000.</td> <td>1-26</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A ✓	US 3,939,969 A (SEBENIK et al.) 17 February 1976.	1-26	A ✓	US 4,140,695 A (TAKEUCHI et al.) 20 February 1979.	1-26	A ✓	US 4,654,229 A (MORITA et al.) 31 March 1987.	1-26	A ✓	US 5,318,623 A (AZUMA et al.) 07 June 1994.	1-26	A ✓	US 5,186,872 A (NISHIWAKI et al.) 16 February 1993.	1-26	A ✓	US 6,110,266 A (GONZALEZ-BLANCO et al.) 29 August 2000.	1-26
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
A ✓	US 3,939,969 A (SEBENIK et al.) 17 February 1976.	1-26																					
A ✓	US 4,140,695 A (TAKEUCHI et al.) 20 February 1979.	1-26																					
A ✓	US 4,654,229 A (MORITA et al.) 31 March 1987.	1-26																					
A ✓	US 5,318,623 A (AZUMA et al.) 07 June 1994.	1-26																					
A ✓	US 5,186,872 A (NISHIWAKI et al.) 16 February 1993.	1-26																					
A ✓	US 6,110,266 A (GONZALEZ-BLANCO et al.) 29 August 2000.	1-26																					
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 10 March 2003 (10.03.2003)		Date of mailing of the international search report 18 MAR 2003																					
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Duane S. Smith Telephone No. 703-308-0651																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(72)発明者 トーベ, ジョエル・エイ

アメリカ合衆国アイオワ州 5 2 6 2 5, ドンネルソン, ワンハンドレッドアンドフォーティサード
・アベニュー 1 9 6 1

(72)発明者 プットマン, ラリー・ジー

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 7 1 3, トゥーソン, サウス・ベルマー・アベニュー 3 7 4 9

(72)発明者 ジョンソン, ローヤル・エム, ジュニア

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 7 3 7, トゥーソン, ウェスト・ハーディ・ロード 3 0 2

F ターム(参考) 4D076 AA14 AA22 BC12 BD03 BD05 CB05 CD22 DA22 EA02Z EA12Z

FA31 FA34

4G075 AA27 BB02 BB05 BB07 BD14 BD17 CA02 CA03 CA05 CA63

DA02 DA13 EB21 EC04 FB11