

(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

德國

2000 年 11 月 6 日 100 54 981.0

☒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

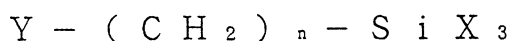
線

五、發明說明 (1)

本發明係關於經疏水性後塗覆的珍珠光澤顏料及其製法。本發明另係關於這些顏料之使用。

E P 0 6 3 2 1 0 9 提出對用於塗覆組成物的珍珠光澤顏料施以後處理以增進其穩定性。此後處理期間內，顏料經包含二氧化矽、氧化鋁、氧化鉻和 / 或氧化鋇的層及包含有機官能性偶合劑（如：親水性矽烷或鋁酸鋇）的層塗覆。

E P 0 6 3 2 1 0 9 中所用的有機官能性矽烷具下列基礎構造：



其中，Y是有機官能基，如：胺基、異丁烯酸基、乙烯基和 / 或環氧基，X是矽官能基，其水解反應之後，與無機基質的活性位址反應或者與其他矽化合物縮合。此處的基團可以包含，如：烷氧基。

親水性基團Y與塗覆組成物中的聚合物反應而形成鍵，含矽官能基X與顏料表面反應。

用於雲母顏料之後塗覆之其他含有Y基團的親水性矽烷偶合劑見於U S 5, 759, 255。

W O 8 9 / 1 3 4 2 6 提出包含以水為基礎的錯合低聚型矽烷系統。

前述親水性有機官能性偶合劑用於含水系統時，這些物劑在顏料表面上累積水層。此使得塗覆材料起泡和溶脹

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (3)

此偶合劑以選自矽烷為佳，這些帶有至少一個官能基的化合物選自具 3 至 18 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，其未經取代或被氟所取代；及芳基，其未經取代或經 C₁ - C₁₀ 烷基和 / 或硝基取代。

前述偶合劑中，特別佳者是經芳基 - 、烷基 - 和氟烷基取代的二 - 和三甲氧基矽烷。這些包括，如：乙氧基苯基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、1 H，1 H，2 H，2 H - 全氟癸基三甲氧基矽烷和 (3，3，3 - 三氟丙基) 甲基二甲氧基矽烷。

另一目的是要提出一種用以得到本發明之珍珠光澤顏料之方法。

藉多階段法達此目的，其中，覆有金屬氧化物的底質懸浮於水中，於 30 至 100 °C 加熱，以 40 至 75 °C 為佳，懸浮液的 pH 調整至 3 至 9，以 6 至 7 為佳，在第一個階段中，添加一或多種水溶性金屬鹽，這些金屬鹽全數或一部分以金屬氫氧化物和 / 或金屬氧化物水合物形式沉積，在第二個階段中，於 pH 3 至 9 (以 6 至 7 為佳) 時，添加至少一種水溶性矽酸鹽、鋁鹽、鈾鹽和 / 或銨鹽，它們的對應的氫氧化物或氧化物水合物沉積，在第三個階段中，於 pH 為 3 至 9 (以 6 至 8 為佳) 時，添加至少一種疏水性偶合劑並與沉積的氧化物水合物層結合。之後，可藉沉積法分離以此方式得到的顏料，清洗和過濾並於 80 至 160 °C (以 120 至 160 °C 為佳) 乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

有須要時，顏料之沉積可以居於第二和第三階段之間的純化步驟進行。

本發明之方法中所用的金屬氫氧化物和 / 或金屬氧化物水合物是鋁、矽、鋯和鈾（以鋁和矽為佳）的氫氧化物和 / 或氧化物水合物。

所用偶合劑以前述者為佳。

根據本發明塗覆的珍珠光澤顏料特別可用於墨水（如：印刷墨水）、塑料（如：聚合物膜）和塗覆組成物（如：塗料）之著色。但是，它們亦可用於前述經改良性質有其重要性的其他應用，如：化粧品著色。

下文中，參考實例地說明本發明。

實例

使用附表 1 中所示疏水性偶合劑，以後處理法塗覆不同的珍珠光澤顏料。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (5)

附表 1：珍珠光澤顏料之後處理

實例	基礎顏料	後處理的無機組份	有機官能性組份
1	Iriodin®504	1.2% AlO(OH) 1.5% SiO ₂	4.5% P01080 烷基矽烷
2	Iriodin®225	1.2% AlO(OH) 1.5% SiO ₂	4.5% P01080 烷基矽烷
3	Iriodin®504	1.2% AlO(OH) 1.5% SiO ₂	3.0% F8261 氟矽烷
4	Iriodin®225	1.2% AlO(OH) 1.5% SiO ₂	3.0% F8261 氟矽烷
5	Iriodin®504	1.2% AlO(OH) 1.5% SiO ₂	3.0% P01080 烷基矽烷
6	Iriodin®225	1.2% AlO(OH) 1.5% SiO ₂	3.0% P01080 烷基矽烷
7	Iriodin®225	1.5% SiO ₂ 1.2% AlO(OH) 0.5% CeO ₂	3.0% F8261 氟矽烷
8	Iriodin®504	1.4% SiO ₂ 1.3% ZrO ₂ 0.5% CeO ₂	2.5% P01080 烷基矽烷

F8261: DYNASYLAN F8261, CAS [51851-37-7],

C₁₄H₁₉F₁₃O₃Si, (ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, 德國)

P01080: 三甲氧基丁基矽烷 (ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, 德國)

Iriodin®504: 以經氧化鐵塗覆之雲母為基礎的紅色珍珠光澤顏料

Iriodin®225: 以經金紅石塗覆之雲母為基礎的藍色珍珠光澤顏料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

凝結試驗

顏料 1 至 6 (附表 1) 摻入以丙烯酸黏合劑為基礎的水性塗覆系統中，藉噴灑製得試驗樣品。

樣品根據 DIN 50017 的凝結試驗測定耐天候性並於外露終了之後一小時評估。

根據 DIN 53209，以肉眼評估起泡情況。“m”是每單位面積的起泡數，“g”是起泡尺寸之測量值。評估標準由 0 (極佳) 至 5 (極差)。

類似地，根據 DIN 53230，以肉眼評估溶脹情況。相對評估標準由 0 (未改變) 至 5 (改變極大)。

根據 DIN 53151，以肉眼評估黏合性，相對評估標準由 0 (極佳) 至 5 (極差)。

附表 2 列出樣品 1 至 6 及比較用樣品 Iriodin® 225 WR II、Iriodin® 504 WR II 及無顏料的盲樣品 (水性透明塗層) 的試驗結果。Iriodin® 225 WR II 和 Iriodin® 504 WR II 與樣品 1 至 6 的不同點在於：“WR II” Iriodin 具有已知的 ZrO_2 後處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

附表 2：經後處理的顏料之耐天候性試驗結果

實例	起泡	溶脹	黏合性
1	m1/g1	Q1	0-1
2	m0/g0	Q0	0
3	m1/g1	Q0-1	1
4	m0/g0	Q0-1	0
5	m1/g1	Q0-1	0
6	m0/g0	Q0	0
7	m0/g0	Q0-1	0-1
8	m1/g1	Q1	0-1
Iriodin®225 WR II	m2/g1	Q1-2	1-2
Iriodin®504 WR II	m3/g4	Q3-4	4
盲樣品	m0/g0	Q0	0

用於下列層結構的製備例（實例 1 - 6）：

層 1：SiO₂；層 2：AlO(OH)；層 3：疏水性矽烷

25 克顏料懸浮於 300 毫升去離子水中。此懸浮液加熱至 75℃ 並使用稀硫酸或稀氫氧化鈉溶液將 pH 調整至 6.5 - 7.0。此處和下文中，pH 值以適當 pH 指示紙測定。之後，1.12 克 AlCl₃·6H₂O 於 10 毫升去離子水中之溶液以兩小時時間加至懸浮液中，使用 2.5% 氫氧化鈉溶液使 pH 維持於 6.5 和 7.0 之間

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (8)

。完全添加之後，於維持相同 pH 的條件下，持續攪拌 10 分鐘。

之後，1.38 克 38.5 % 矽酸鈉溶解於 10 毫升去離子水中之溶液以 2 小時時間加至懸浮液中，使用 5 % 硫酸使 pH 維持介於 6.5 和 7.0 之間。完全添加之後，於維持相同 pH 的條件下，持續攪拌 10 分鐘。之後，使顏料全數沉積及再懸浮。

之後，1 克疏水性偶合劑以 1 小時時間於 pH 6.5 - 7.0 添加，以前述硫酸使 pH 維持穩定。完全添加之後，持續攪拌 30 分鐘。之後，反應器中充填去離子水。顏料沉積，將顏料床上方幾公分處以上的上層清液傾析出來，之後，顏料再懸浮於初體積的去離子水中，懸浮液於 pH 6.5 - 7.0 攪拌 5 分鐘。之後藉過濾分離顏料，以 500 毫升去離子水小心清洗，藉氣流壓濾器過濾，於 150 °C 爐中乾燥一夜。

欲得到不同顆粒尺寸，可藉適當過篩設備分離不同餾份。

用於下列層結構的製備例 (實例 7) :

層 1 : SiO_2 ; 層 2 : $\text{AlO}(\text{OH}) / \text{CeO}_2$;

層 3 : 疏水性矽烷

100 克 Iriodin® 225 Rutile Pearl-blue 懸浮於 900 毫升去離子水中並於劇烈攪拌情況下加熱至 40 °C。此懸浮液以 2.5 % NaOH 溶液調整至 pH 9.0 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

所有所述 pH 值皆使用適當 pH 指示紙測定)。之後，以 30 分鐘時間，將 2.7 毫升矽酸鈉於 150 毫升去離水中之溶液 (370 克 SiO_2 / 升) 逐滴加至顏料懸浮液中。此添加期間內，使用 2.5 % 鹽酸使 pH 維持穩定。添加終了之後，於 40 °C 持續攪拌 15 分鐘。之後，使用 2.5 % 鹽酸，以 10 分鐘時間，將 pH 調整至 6.5，之後，此懸浮液於 40 °C 攪拌 15 分鐘。之後，1.35 克硫酸鈉、2.30 克氯化鋁六水合物和 1.10 克氯化銻 (III) 七水合物 (固體) 加至懸浮液中，pH 降至 4.0。

之後，以 20 分鐘時間，懸浮液加熱至 75 °C 並再於 75 °C 攪拌 75 分鐘，pH 降至 3.3。之後，3.0 克 Dynasilan F 8261 (ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, 德國) 以純物質形式以 10 分鐘時間添加，使用前述鹽酸使 pH 維持穩定。添加終了之後，於 75 °C 持續攪拌 2 小時，此期間內，矽烷完全水解並與顏料表面反應。

之後，使用 2.5 % 氫氧化鈉溶液，以 60 分鐘時間極緩慢地將此系統的 pH 調整至 8.0。此程序期間內，氧化物、氫氧化物和 / 或氧化物水合物沉積，矽烷與沉積的氧化物水合物層結合。

之後，於 75 °C 攪拌 1 小時以進行後反應，pH 降至 7.0。抽氣過濾濾出產物，其以去離子水清洗至無鹽並於 140 °C 乾燥約 16 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

用於下列層結構的製備例 (實例 8) :

層 1 : SiO_2 ; 層 2 : $\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$; 層 3 :
疏水性矽烷

100 克 Iriodin® 504 red 懸浮於 900 毫升去離子水中並於劇烈攪拌情況下加熱至 40°C 。此懸浮液以 2.5 % NaOH 溶液調整至 $\text{pH} 9.0$ (所有所述 pH 值皆使用適當 pH 指示紙測定)。之後,以 30 分鐘時間,將 2.7 毫升矽酸鈉於 150 毫升去離子水中之溶液 (370 克 SiO_2 / 升) 逐滴加至顏料懸浮液中。此添加期間內,使用 2.5 % 鹽酸使 pH 維持穩定。添加終了之後,於 40°C 持續攪拌 15 分鐘。之後,使用 2.5 % 鹽酸,以 10 分鐘時間,將 pH 調整至 6.5, 之後,此懸浮液於 40°C 攪拌 15 分鐘。之後,以 15 分鐘時間,1.35 克硫酸鈉、4.92 克氧氯化鋯 (IV) 八水合物、1.10 克氯化銻 (III) 七水合物和 2 毫升 10 % 鹽酸於 100 毫升去離子水中之溶液逐滴加至懸浮液中, pH 降至 2.5。

之後,以 20 分鐘時間,懸浮液加熱至 75°C 並再於此溫度攪拌 75 分鐘, pH 降至 3.3。之後,3.0 克 Dynasilan P 01080 (三甲氧基丁基矽烷, ABCR GmbH & Co., KG, Kaellsruhe, 德國) 以純物質形式以 10 分鐘時間添加,使用前述鹽酸使 pH 維持穩定。添加終了之後,於 75°C 持續攪拌 2 小時,此期間內,矽烷完

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

全水解並與顏料表面反應。

之後，使用 2 . 5 % 氫氧化鈉溶液，以 6 0 分鐘時間極緩慢地將此系統的 p H 調整至 8 . 0 。氧化物、氫氧化物和 / 或氧化物水合物沉積，矽烷與沉積的氧化物水合層結合。

之後，於 7 5 °C 攪拌 1 小時以進行後反應，p H 降至 7 . 0 。抽氣過濾濾出產物，其以去離子水清洗至無鹽並於 1 4 0 °C 乾燥約 1 6 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

附件 2A: 第

90124950 號專利申請案
中文說明書替換頁

民國 93 年 11 月 15 日修正

I236492

申請日期	90 年 10 月 9 日	修正 年 月 日 93.11.15 補充
案 號	90124950	
類 別	C09C 1/00	

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	以疏水性偶合試劑後塗覆的珍珠光澤顏料及製備彼之方法
	英 文	A pearl lustre pigment aftercoated with a hydrophobic coupling reagent and a process for preparing the same
二、發明 創作人	姓 名	(1) 瑞福 克勞其 Glausch, Ralf
	國 籍	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

，因此降低塗覆組成物與底質之黏合性。

以親水性反應性矽烷施以後塗覆的另一缺點在於：滲透增加會對塗覆組成物造成負面影響。

本發明的一個目的是要克服這些缺點及提出優於以前技藝的顏料，特別是改善它們在塗料中之穩定性及同時改善其他性質，如：減少起泡、潤濕和黏合及溶脹行為。

根據本發明，提出經疏水性偶合劑處理的珍珠光澤顏料而達到此目的，其中，聚合物和有機官能性原子團之間無化學鍵形成。

特定言之，所提供之經後塗覆的珍珠光澤顏料係以經金屬氧化物及頂層塗覆之小片狀底質為基礎物，該頂層位在金屬氧化物層上且具有多層結構，包含：第一層，含有鋁或矽元素的氫氧化物或氧化物水合物，第二層，含有至少一種鋁、矽、鈾或鈳元素的氫氧化物或氧化物水合物，但與形成第一層的氫氧化物和氧化物水合物不同，及第三層，含有至少一種有機疏水性偶合劑。

後塗覆之前的珍珠光澤顏料（底質）包含小片狀材料，如：雲母、高嶺土或玻璃，有一或多個金屬氧化物層沉積於其上。此金屬氧化物層可以包含，如：二氧化鈦、混有氧化鐵（III）的二氧化鈦、氧化鐵（III）、氧化鉻、二氧化鈳、二氧化錫或氧化鋅。此類型的顏料可購自市面上，名稱是 Iriodin®（製造商：E. Merck, Darmstadt，德國）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：以疏水性偶合試劑後塗覆的珍珠光澤顏料及製備彼之方法）

一種以經金屬氧化物及頂層塗覆之小片狀底質為基礎之珍珠光澤顏料，該頂層位在金屬氧化物層上且具有多層結構，包含：第一層，含有鋁或矽元素的氫氧化物或氧化物水合物，第二層，含有至少一種鋁、矽、鈾或鉛元素的氫氧化物或氧化物水合物，但與形成第一層的氫氧化物和氧化物水合物不同，及第三層，含有至少一種有機疏水性偶合劑。亦提出製法及顏料於塗漆、墨水、塑料、塗料和化粧品方面之使用。

英文發明摘要（發明之名稱：

)

A pearl lustre pigment aftercoated with a hydrophobic coupling reagent and a process for preparing the same

Pearl lustre pigments on the basis of a platelet-shaped substrate coated with metal oxides and a top layer which is located on the metal oxide layer and possesses a multilayer structure, comprising a first layer, containing a hydroxide or oxide hydrate of the elements aluminium or silicon, a second layer, containing at least one hydroxide or oxide hydrate of the elements aluminium, silicon, cerium or zirconium, with the exception of the hydroxide or oxide hydrate which forms the first layer, and a third layer, containing at least one organic hydrophobic coupling reagent. Also described are a preparation process and the use of pigments in paints, inks, plastics, coatings and cosmetics.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

六、申請專利範圍 1

附件 二 A：第 90124950 號修正後無劃線之
中文申請專利範圍替換本 民國 94 年 3 月 28 日呈

1 . 一種以經金屬氧化物及頂層塗覆之小片狀底質為基礎之珍珠光澤顏料，其特徵在於位在金屬氧化物層上的頂層具有多層結構，該結構包含：第一層，其含有元素鋁或矽的氫氧化物或氧化物水合物；第二層，其含有元素鋁、矽、銻或鉛的氫氧化物或氧化物水合物中之至少一者，但與形成第一層的氫氧化物和氧化物水合物不同；及第三層，其含有至少一種有機疏水性偶合劑。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之珍珠光澤顏料，其中，偶合劑是矽烷並帶有至少一個官能基，選自具 3 至 18 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，其未經取代或被氟所取代；及芳基，其未經取代或經 $C_1 - C_{10}$ 烷基和 / 或硝基取代。

3 . 一種製造如申請專利範圍第 1 項之珍珠光澤顏料之方法，此珍珠光澤顏料以經金屬氧化物及頂層塗覆的小片狀底質為基礎，該頂層位於金屬氧化物層上，其特徵在於：覆有金屬氧化物的底質懸浮於水中，於 30 至 100℃ 加熱，懸浮液的 pH 調整至 3 至 9，在第一個階段中，添加一或多種水溶性金屬鹽，這些金屬鹽全數或一部分以金屬氫氧化物和 / 或金屬氧化物水合物形式沉積，在第二個階段中，於 pH 3 至 9 時，添加至少一種水溶性矽酸鹽、鋁鹽、銻鹽和 / 或鉛鹽，它們的對應的氫氧化物或氧化

(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 2

物水合物沉積，在第三個階段中，於 pH 為 3 至 9 時，添加至少一種有機疏水性偶合劑並與沉積的氧化物水合物層結合。

4．如申請專利範圍第 3 項之方法，其中覆有金屬氧化物的底質懸浮於水中，於 40 至 75 °C 加熱，懸浮液的 pH 調整至 6 至 7，在第一個階段中，添加一或多種水溶性金屬鹽，這些金屬鹽全數或一部分以金屬氫氧化物和 / 或金屬氧化物水合物形式沉積，在第二個階段中，於 pH 6 至 7 時，添加至少一種水溶性矽酸鹽、鋁鹽、鈾鹽和 / 或銨鹽，它們的對應的氫氧化物或氧化物水合物沉積，在第三個階段中，於 pH 為 6 至 8 時，添加至少一種有機疏水性偶合劑並與沉積的氧化物水合物層結合。

5．如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，第三個階段之後，藉沉積法而將顏料加以分離，清洗、過濾及於 80 至 160 °C 乾燥。

6．如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，第三個階段之後，藉沉積法而將顏料加以分離，清洗、過濾及於 120 至 160 °C 乾燥。

7．如申請專利範圍第 3 至 6 項中任一項之方法，其中，金屬氫氧化物和 / 或金屬氧化物水合物是鋁或矽的氫氧化物和 / 或氧化物水合物。

8．如申請專利範圍第 3 至 6 項中任一項之方法，其中，偶合劑是矽烷並帶有至少一個官能基，選自具 3 至

18 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，其未經取代或被氟所取

(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 3

代；及芳基，其未經取代或經 $C_1 - C_{10}$ 烷基和 / 或硝基取代。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之珍珠光澤顏料，係用於塗漆、墨水、塑料、塗料和化粧品之著色。

10 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之珍珠光澤顏料，其業已著色塗漆、墨水、塑料、塗料和化粧品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂