

申請日期	91 年 10 月 23 日
案 號	91124531
類 別	C09C1/00

公告本

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

583282

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	具有金屬光澤之顏料
	英 文	Pigment having metallic lustre
二、發明人 創作	姓 名	(1) 傑哈德·法夫 Pfaff, Gerhard (2) 史蒂芬·安迪斯 Andes, Stephanie (3) 麥克·尤利格 Uhlig, Michael
	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	(2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
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

申請日期	91 年 10 月 23 日
案 號	91124531
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) 馬丁·佛瑞茲 Friz, Martin (5) 雷勒·佛葛特 Vogt, Reiner (6) 新田勝久 Nitta, Katsuhisa
	國 籍	(4) 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	(5) 德國達木士塔·法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany (6) 德國達木士塔·法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany
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

德國 2001 年 10 月 27 日 101 53 196.6 ☒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)

本發明係關於效果顏料(effect pigment)，其包括小片狀氧化鋁底質和完全環繞底質的金屬層。本發明另係關於顏料之製法及其用途。

多年來，金屬效果顏料用於塗料以製造金屬效果。典型金屬效果顏料由小片狀金屬顆粒構成，此金屬顆粒的光學效果基於入射光於金屬顆粒導向反射，理想的金屬顆粒形狀扁平且在各施用介質上平行排列。

金屬效果顏料的主要應用範圍是汽車和印刷工業。此外，它們亦用於塑膠著色和塗料、用於皮革塗覆、化粧品和陶瓷工業。在汽車塗料工業中，它們主要用以製造金屬效果，此處，它們通常與其他顏料(如：珠光顏料、二氧化鈦、碳黑或有機顏料)併用於塗漆中。

為比較在塗料、印刷墨水和塑膠中之金屬或金屬效果品質，定義某些品質特徵。特別是光輝(閃爍效果和金屬光澤)、亮光和變化(光亮度因觀察角度而改變)、影像清晰度、有色金屬塗層的色澤飽和度和遮飾力。金屬效果基本上受到顏料的顆粒形狀和形式因子(平均顆粒直徑與平均顆粒厚度的比值)及它們的表面平滑度、顆粒尺寸、顆粒尺寸分佈及與塗料或塑膠表面的顏料方向性之類的影響。

由反射光與散射光的比值定出光學表徵。反射相當強時，金屬光輝明顯，光亮度或改善，變化強烈，此發生於形狀一致之相當大顏料顆粒情況，細小顏料具不規則顆粒結構時，散射強烈，此可改善圖案清晰度及獲得良好遮飾力。

(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)

但現要求金屬顏料同時具有高光輝度和良好遮飾力及圖案清晰度。因為二者與顆粒尺寸分佈的關聯性互相抵觸，所以目前可資利用的金屬顏料無法達成此目的。

因此，傳統使用的鋁顏料(以鋁粉作為起始物，藉機械法製得)無法符合這些要求。視起始材料和研磨方法而定，得到散射程度高的非均勻鋁小片或略圓的鋁小片。此圓形小片(所謂的銀元)表面相當平滑，且因為它們的散射小，所以可用以達到改善金屬光澤和發光效果。使用較大顆粒直徑將無法獲得良好遮飾力。可資利用的銀元如 Eckart 提供之名稱為 Stapa®Metallux 2000 者。

但亦發展出藉 PVD(物理蒸鍍)法製得之特別薄的鋁小片。這些詳述於 US3,949,139 和 US4,324,087。傳統鋁顏料的小片厚度超過 100 奈米，PVD 顏料(如：Eckart 提供的 Metallux ®級)厚度遠不及 100 奈米。PVD 鋁顏料有助於改善遮飾力及達到與慣用鋁顏料相仿的金屬箔片狀效果。

但其使用須要非常特定應用方法，以達到再製效果。否則，顏料使用期間會發生問題。因此，由於它們的機械安定性低，它們在摻入施用系統(如：塗漆或塑料)期間內僅能被施以低剪力。此外，因為產製形成的反應性表面大，使得它們用於以水為基礎的施用系統時會有問題。於某些應用(如：粉末塗料)上，它們完全不適用。

也希望能夠藉傳統認知的金屬顏料以外的顏料(如：由透明底質和澱積於其上的金屬氧化物層構成的典型干擾顏料，或有一或多個金屬和 / 或金屬氧化物層位於金屬核心

(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)

上的干擾顏料)達到金屬效果。通常前者可製造出良好金屬光澤。但因為底質和位於其上的所有層的透光度高，所以它們的遮飾力皆低。由金屬核心和一或多個金屬和/或金屬氧化物層構成的顏料通常具有良好遮飾力和明確的顏色變化。但製造這樣的顏料方法相當複雜且昂貴。

EP 0 763 573 提出一種珠光顏料，其由具氧化鈦組份的氧化鋁底質及位於其上的金屬氧化物層構成。此顏料透明且珠光度高，由 Merck KGaA 以 Xirallic® 名稱售於市面上。

EP 1 013 724 提出 Xirallic® 型顏料，其可視情況地塗以金屬代替金屬氧化物，在某些應用中，可以有利地與特定效果顏料(包括金屬顏料)併用。據說此顏料合併提供顯著的深光澤，發光效果和強烈色澤變化，但此與混合物組成有關。只有在此混合物中添加無光澤顏料才能有良好遮飾力。

截至目前未曾提出兼具金屬般光學表徵和強光澤(包括發光效果)和良好遮飾力的顏料。

因此，本發明的目的是要提出一種具有金屬光澤的顏料，其能夠無問題地用於所有應用系統(如：塗漆、塑膠和印刷品)，並使得後者具有不透明閃爍金屬般外觀且不須添加額外顏料。

根據本發明，藉具有金屬光澤的顏料達到此目的，此顏料包含厚度超過 250 奈米並低於 1 微米且完全被金屬層所環繞的小片狀氧化鋁底質。

另藉此顏料之製法達到此目的，其中，於金屬化合物

(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)

存在下，將底質懸浮於水性和 / 或含溶劑的介質中，添加還原劑之後，將金屬澱積於底質上。

亦藉製造此顏料的方法達到此目的，其中，於流化床中將相關揮發性金屬化合物氣相分解而得的金屬塗覆於經流化的底質。

最後，藉由使相關金屬利用噴鍍或熱蒸鍍方式於高真空使相關金屬澱積於底質上且底質在此塗覆操作期間內維持一致運動地製造此顏料的方法達成此目的。

本發明另係關於根據本發明之顏料於塗漆、表面塗料、印刷墨水、塑膠、化粧品調合物、陶瓷材料、玻璃、紙、塑膠雷射標記、保全應用和乾製劑及顏料製劑方面之使用。

根據本發明之顏料所用底質是氧化鋁小片，其完全由氧化鋁構成或可另包含小比例的其他材料(如：氧化鈦)。這些鋁小片製自特別方法，因此具有特別平滑表面。它們的厚度大於 250 奈米且小於 1 微米，以介於 300 奈米和 500 奈米之間為佳。可藉製程中的反應條件調整此顆粒厚度。顆粒厚度低於 250 奈米時，將無法達到所欲顏料發光效果，這是因為不再能辨認出應用介質中的個別顆粒之故。但若顆粒厚度超過 1 微米，無法確保在應用介質中具有平滑高度反射表面，這是因為顏料採用所不欲排列並因此使得表面粗糙之故。

可以使用 JP-B-03-72527 中所述的 α - Al_2O_3 氧化鋁小片，其平均粒徑由 500 奈米至 3 微米。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (5)

也可以使用 JP-A-04-39362 中所述細 Al_2O_3 顆粒，其中，六角形剛玉晶格面以垂直於 c 軸生長為佳，以形成小片狀結構。

較佳 Al_2O_3 底質的結構和產製述於 EP 0 763 573。這些包含介於 0.1 和 4 重量 % 之間的氧化鈦，平均粒徑以 5-60 微米為佳，厚度低於 1 微米，使得因子超過 20。它們的製法自：相關單晶於包含鹼金屬磺酸鹽和磷酸或磷酸鹽的水溶液存在時，藉蒸鍍法自水溶性鋁鹽的水溶液澱積，之後於高溫乾燥。

但特別佳的底質述於 Eur.Coat.J.,04/99,pp.90-96。此類型的 Al_2O_3 底質顆粒也被稱為氧化鋁薄片，其藉晶體生長法自鹽熔融物合成得到。此處，摻有氧化鈦和磷酸鹽的水合氧化鋁與硫酸鈉於水性懸浮液中混合，之後乾燥，得到均勻粉末。此粉末於坩鍋中加熱至 1200°C 。晶體生長機構形成單晶形式的氧化鋁薄片。冷卻之後，移除可溶解構份，過濾分離 Al_2O_3 小片。以此方式形成的小片狀顆粒表面極平滑且晶體形狀非常規則。它們不會形成雙晶體或附聚且分散極為良好。

未限制底質顆粒的平均直徑。其通常在 1 至 250 微米範圍內，以 2 至 200 微米為佳，特別是 5 至 60 微米。

底質顆粒的形式因子大於 20，但以介於 50 和 200 之間為佳。

至於環繞底質顆粒的金屬層，適當金屬是反射力特別強者。較佳者是鋁、鈦、鉻、鎳、銀、鋅、鉬、鉭、鎢、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (6)

鈮、銅、金、鉑及它們的合金，如：Hastelloy。特別佳者是鋁和銀。

金屬層厚度介於 15 和 100 奈米之間。以 20 至 50 奈米為佳。

金屬層可藉已知濕化學法進行：無機或有機金屬化合物在底質顆粒的懸浮液中進行還原反應。但也可藉 CVD(化學蒸鍍)法(如：金屬羰化物的氣相分解反應)或 PVD 法(如：金屬噴鍍或蒸鍍)澱積。

金屬層的濕化學澱積法中，金屬化合物存在時，底質懸浮於水性和 / 或含溶劑的介質中，添加還原劑之後，金屬澱積於底質上。此金屬化合物可以是無機化合物(如：硝酸銀)或有機金屬化合物(如：乙醯乙酮鎳)。可由有機金屬化合物溶解度決定所用溶劑。

US 3,536,520 中所述方法使用水相中的氯化鎳，底質(雲母)經氯化錫和氯化鈮進行前處理。所用還原劑是次磷酸鹽。

EP0 353 544 中，濕化學金屬澱積法所用還原劑是具還原力的化合物，如：醛(甲醛、乙醛或苯甲醛)、酮(丙酮)、羧酸和其鹽(酒石酸或抗壞血酸)、還原酮(異抗壞血酸、丙糖還原酮或還原酸)和具還原力的糖(葡萄糖)。但也可以使用具還原力的醇(烯丙醇)、多元醇和聚酚、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、二亞硫酸鹽、次磷酸鹽、聯氨，硼氮化合物，金屬氫化物及鋁和硼的錯合氫化物。

金屬層的此澱積可進一步藉 CVD 法之助進行。已經知

五、發明說明 (7)

道此類方法。此處以使用流化床反應器為佳。EP 0 741 170 描述在惰性氣流中，使用烴，藉烷基鋁化合物之還原反應而使鋁層澱積。此金屬層可以進一步藉相關金屬羰化物於可加熱的流化床反應器中之氣相分解反應澱積，此述於 EP 045 851。此方法的其他細節述於 WO93/12182。

可用於此處將金屬層施用於底質上之另一澱積金屬薄層的方法是已知之在高度真空中蒸鍍金屬的方法。其詳述於 Vakuu-Beschichtung[真空塗覆], 1-5 卷, Frey, Kienel 和 Löbl 編輯, VDI-Verlag, 1995。

製備根據本發明之光澤顏料時，高真空澱積法所用底質必須為粉末形式。此處，蒸鍍法期間內，底質必須在真空反應器中均勻運動，以確保所有顆粒表面經均勻塗覆。

例如，藉由使用旋轉容器或使用振動裝置可達此目的。

噴鍍法中，在載體和塗料(其為片狀形式，標的物)之間引發氣體放電(電漿)。塗料被來自電漿的高能量離子(如：氬離子)轟擊並因此被移開或霧化。被霧化的塗料的原子或分子澱積於載體上並形成所欲薄層。

噴鍍法中，金屬或合金特別適用。這些可於相當高速率霧化，特別是在所謂的 DC 磁電管程序中。後者是本發明中之將金屬層施用於底質顆粒上之特別佳者。

噴鍍法述於 Vakuu-Beschichtung[真空塗覆]，1-5 卷，Kienel 和 Löbl 編輯, VDI-Verlag, 1995。

顏料具有所欲有色金屬效果時，能夠在金屬層上施用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (8)

其他彩色或無色金屬氧化物層、金屬氮化物、金屬硫化物和 / 或金屬。這些層透明或半透明，使得至少 10% 入射光穿透。

此處，較佳情況中，高折射指數層和低折射指數層交替施用，或者，在層厚度內形成折射指數梯度。此處發生的干擾現象另造成強烈顏色表現和 / 或強烈顏色變化，使得顏料得以有利地用於許多應用範圍。

用於戶外應用，特別是運輸工具塗漆，根據本發明之顏料可以有額外的穩定天候保護層，所謂的後塗層，其同時作為最適合黏合劑系統者。此類型的後塗層述於，如，EP 0 268 918 和 EP 0 632 109。

根據本發明之顏料僅以單一顏料就同時具有強烈金屬光澤和良好遮飾力，經其塗覆、印刷或著色的產物亦具有強烈閃爍，非常希望如此，在用於汽車塗漆上更是如此。尚未確知此效果(亦被稱為“金屬晶體效應”)的成因。但認為所用底質表面特別平滑和晶體形狀規則，也會保留於之後的金屬塗層，提高入射光的反射率，這是與已知以前技術相較之相當小顏料面積就足以獲致高度金屬光澤和高明亮度及良好明亮度變化的原因。但此顏料大至足以被肉眼察覺為個別顆粒，至少在一些情況中是如此，此會造成明亮閃爍光學印象。但顏料的此相對小直徑和顆粒的設定厚度使得有足夠的擴散－散射邊緣存在，此導致散射光比例高並因此造就不透明塗層。

除了所欲光學效果以外，根據本發明之顏料亦具有數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (9)

個其他優點。因此，例如，藉由安定用的非金屬底質，它們的機械安定性大幅改善，相較於 PVD 法製得者更是如此。此可由，如：柔軟度低，得到證實，此確保安定的平滑表面不會於之後變脆。機械安定性確保顏料於各式各樣應用系統中不會被破壞，即使處於顆粒攪拌、研磨之類的機械載量情況下亦然。它們因為沉積程度低，所以亦可以無困難地用於已知幫浦線系統。令人訝異地，根據本發明之顏料即使層厚度相當中等，亦能在施用系統中具有方向性。此外，所述根據本發明之顏料之製法簡單且實施成本相當低。

根據本發明之顏料可與多種著色系統相配伍，以用於表面塗覆、塗漆和印刷墨水範圍者為佳。類似地，它們可用於紙和塑膠及陶瓷材料的雷射標記及用於農業應用。但由於它們的特別效果，它們特別適用於汽車、印刷工業和裝飾品。類似地，它們可被用以製造顏料製劑和乾製劑，所製得者用於印刷墨水和表面塗料。其他較佳應用範圍是安全方面，如：支票、信用卡、簽證、完稅封條之類。

雖然根據本發明之顏料本身具有極佳性質，它們當然也可以與種類廣泛的市售顏料(如：有機或無機染料，慣用透明彩色、黑色或白色顏料(如：經金屬氧化物塗覆的雲母顏料)、全息顏料，LCP(液晶聚合物)或慣用金屬顏料)之摻合物形式使用。此外，它們可以任何比例與市售顏料和填料和 / 或黏合劑混合。

茲將前述所有專利說明書、專利案和文獻列入此申請

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (10)

書中以資參考。

以下列實例說明本發明，但不欲因這些實例而限制本發明。

實例

實例 1：

欲以銀塗覆氧化鋁小片，製得下列濃縮反應溶液：

活化濃縮液：11 克氯化 Sn(II)溶解於 9 克濃鹽酸中並以去礦質水補足 100 克。

還原濃縮液：5 克 D-葡萄糖和 5 克 D-果糖溶解於 100 毫升去礦質水中。

銀溶液：4 克氫氧化鉀小片溶解於 10 毫升去礦質水中，緩慢添加 16 毫升濃氨水。4 克硝酸銀溶解於 1 升去礦質水中。之後，氫氧化鈉溶液 / 氨水溶液於攪拌時逐滴添加至初時的 90%銀溶液中。初時形成的棕色沉澱物再度溶解之後，添加剩餘的銀溶液。之後將 2 毫升藥劑(5 克碘於 95 克乙醇中)添加至透明無色溶液中。

活化作用：

2 克層厚度由 350 至 400 奈米的氧化鋁小片懸浮於 50 毫升活化溶液中並於室溫處理 10 分鐘。此活化溶液包含 0.1 毫升活化濃縮液於 1 升去礦質水中。之後抽氣過濾此材料並以去礦質水清洗。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(1)

塗覆：

用於塗覆，經活化的鋁小片懸浮於 100 毫升去礦質水中，添加 10 毫升還原濃縮液。此懸浮液加至攪拌的銀溶液中，混合物於室溫攪拌 30 分鐘。之後濾除材料，以去礦質水和乙醇清洗，並於 110℃ 乾燥 12 小時。以此方式製得的顏料除了吸引人的銀色光澤和遮飾力以外，並具有明確的晶體效果。

實例 2：

藉真空蒸鍍施用金屬層

200 克層厚由 300 至 350 奈米的氧化鋁小片引至位於配備有磁電管陰極的高真空蒸鍍單元的底質裝置中。塗覆槽抽至 10^{-5} 托耳時，使氫氣流入至 10^{-3} 托耳。以罩覆蓋粉末，鋁標的物表面先以離子轟擊清潔 10 分鐘。之後於工作壓力 10^{-3} 托耳以鋁塗覆約 150 分鐘，此期間內，粉末穩定移動並以罩為中心，塗覆時間長短視所欲層厚度而定。以此方式製得的顏料除了高反射性和高遮飾力以外，並具有明確的晶體效果。

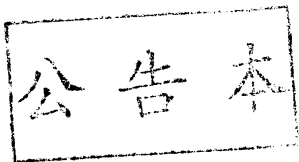
四、中文發明摘要(發明之名稱： 具有金屬光澤之顏料)

一種具有金屬光澤的顏料，包含厚度超過 250 奈米並低於 1 微米且完全被金屬層所環繞的小片狀氧化鋁底質。

英文發明摘要(發明之名稱：)

Pigment having metallic lustre

Pigment having metallic lustre, comprising a platelet-shaped aluminium oxide substrate having a thickness of greater than 250 nm and less than 1 μ m which is completely surrounded by a metal layer.



六、申請專利範圍

附件 2A：

第 91124531 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 12 月 4 日修正

1.一種具有金屬光澤的顏料，其包含厚度超過 250 奈米並低於 1 微米且完全被金屬層所環繞的小片狀氧化鋁底質。

2.如申請專利範圍第 1 項之顏料，其中底質厚度介於 300 和 500 奈米之間。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之顏料，其中底質由含有氧化鈦的氧化鋁單晶所構成。

4.如申請專利範圍第 3 項之顏料，其中氧化鈦比例是 0.1-4 重量 %。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之顏料，其中底質的平均顆粒直徑由 5 至 60 微米，平均顆粒直徑和平均顆粒厚度之間的比值大於 20。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之顏料，其中金屬層由鋁、鈦、鉻、鎳、銀、鋅、鉬、鉭、鎢、鈮、銅、金、鉑或它們的合金構成。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之顏料，其中金屬層厚度是 15 至 100 奈米。

8.一種製造申請專利範圍第 1 項之顏料之方法，其使底質於金屬化合物存在下懸浮於水性和 / 或含溶劑之介質中

六、申請專利範圍

，而於添加還原劑之後，將金屬層澱積於底質上。

9.一種製造申請專利範圍第 1 項之顏料之方法，其將相關揮發性金屬化合物氣相分解而得的金屬，於流化床中塗覆於經流化的底質。

10.一種製造申請專利範圍第 1 項之顏料之方法，其利用噴鍍或熱蒸鍍方式使相關金屬於高真空澱積於底質上，該底質在此塗覆操作期間內維持均勻一致的運動。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之顏料，其係用於塗漆、表面塗料、印刷墨水、塑膠、化粧品調合物、陶瓷材料、玻璃、紙、雷射標記、保全應用和乾製劑及顏料製劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線