

五、發明說明 (/)

本發明係關於新穎的可磁化金屬光澤顏料，它包含有小片狀體般之非鐵磁性的金屬基材，而這些基材上則塗覆有：

- A) 包含有鐵、鈷和 / 或鎳的第一個鐵磁層，而且，如果有必要，還可以再塗覆有：
 - B1) 包含有一種金屬氧化物的另外一層和 / 或
 - B2) 一個鈍化的含磷酸鹽、鉻酸鹽和 / 或鈳酸鹽的外層。

本發明亦係關於這些顏料與矽酸小片狀體的混合物，這些矽酸小片狀體都塗覆有一個包含有鐵、鈷和 / 或鎳的鐵磁層，如果有必要的話，還可以再塗覆有另外一個金屬氧化物層和 / 或一個鈍化的含磷酸鹽、鉻酸鹽和 / 或鈳酸鹽外層，在鐵磁層下可以有，也可以沒有一個金屬氧化物的第一層。

本發明另外亦係關於這些顏料以及顏料混合物的製備方法，和它們在塗料、印刷油墨、塑膠、玻璃和陶瓷產品上的用途。

金屬光澤顏料或效果顏料已愈來愈廣泛地用於各種工業中，例如：應用在汽車塗料、裝潢用塗料、塑膠染色以及印刷油墨中，特別是：不褪色油墨、油漆和化粧品中。

它們的光學效果，主要是由光線在大多都是小薄般之整齊排列金屬或反光效極強的顏料粒子上定向反射所形成。因顏料小薄片組成之不同，所產生的各種光線干涉、反射和吸收現象，會形成與光線角度有關的各種不同顏色和亮度效果。

(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)

定向反射的必要條件，是小薄片的顏料必須在所塗覆的介質中同方向整齊排列。對油漆和印刷油墨而言，通常都是在塗覆的過程中利用在黏合劑中的流動方法來使其中的顏料小薄片整齊排列。例如在薄的油漆膜乾燥時會發生的收縮過程，能夠使顏料小薄片排列得更整齊。

然而，也可以藉由改變在塗覆介質的不同區域內的顏料的排列方法，而獲致特殊的光學效果。例如在射出模製方法的過程中為塑膠染色時會產生流動線條，它們就是因為顏料小薄片的排列方式不同才會突顯出來。

有趣的是，例如運用可磁化的顏料小薄片，在塗覆的過程之中或之後，藉由於靜止的液態塗覆介質中的磁場作用，便可獲致三度空間的光學效果。因此，特別是對許多種用途而言，例如：安全印刷受磁後才可讀取的密碼，或是為達到藝術或裝潢目的而言，可磁化金屬光澤顏料都很有用。適合的可磁化金屬光澤顏料原則上都是那些包含有小片體般的鐵磁性基質粒子的顏料，它們例如是由外層塗覆有金屬氧化物，或是並未塗覆有金屬氧化物的鐵或鎳所構成，或是由一種非鐵磁性的小片體般基質，在外層塗覆上一層可磁化層所構成。

DE-A-2 313 331號和DE-A-3 938 055號揭示了主要成分
是塗覆有磁鐵的雲母的可磁化金屬光澤顏料。相類似地，
美國專利US-A-3 536 526號和日本專利JP-A-161
055/1982 號也揭示了塗覆有鎳的雲母。

只有在更早，但尚未被公告的一份專利文件DE-A 4217

(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)

511 號中，揭示了主要成分是小片體般的非鐵磁性金屬基質的可磁化金屬光澤顏料。然而，其中的金屬基質，特別是鋁，一開始是先被塗覆上第一層非鐵磁性金屬氧化物，之後才再塗上一層可磁化的磁鐵、鐵、鈷或鎳，然後，如果有必要的話，可再塗上一個氧化表層。

由於基質物質是透明的，使得主要成分是塗覆有可磁化物質的雲母的可磁化金屬光澤顏料，有隱藏效果較差的缺點。雖然，有更多的磁鐵、鎳或鈷層實際真得能夠提高這些顏料的隱藏效果，但是，當鐵磁層的厚度增加時，金屬金屬光澤和顏色的強度便會減弱。

若要用鐵磁性基質，例如：鎳或鐵的小薄片，來製備可磁化金屬光澤顏料，則會因鐵磁性基質取得不易的問題，因而很難進行符合經濟效益的大規模生產。此外，由於這些顏料的比重較高，要處理它們也很困難。

本發明的一個目的，就是要提供沒有前述各項缺點，而卻具有有利的塗覆性質的新穎可磁化金屬光澤顏料。

我們已發現藉由在本文開始時所定義的可磁化金屬光澤顏料，和它們與塗覆有可磁化物質的雲母顏料的混合物，可達到此項目的。

我們也已發現一種製備這些顏料的方法，此方法包括在一個流體化床中為金屬基質塗覆下列物質：

- a) 在一種惰性氣體存在下，藉由氣相分解鐵、鈷和 / 或鎳碳醜，塗覆上包含有鐵、鈷和 / 或的鐵磁性第一層，接著，如果有必要的話，

(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)

- b1) 再在氧氣和 / 或水蒸汽存在下，藉由氣相分解可揮發的金屬化合物，塗覆上一層金屬氧化物和 / 或
- b2) 在水蒸汽存在下，藉由氣相分解可汽化的磷化物、鉻化物和 / 或釩化物，再塗覆上另外一個鈍化的含磷酸鹽、鉻酸鹽和 / 或釩酸鹽層。

我們也進一步地發現了一種製備金屬光澤顏料混合物的方法，此方法包括：利用如步驟 a)，或步驟 a) 加上步驟 b 和 / 或 b2) 中的氣相分解方法，在一個流體化床中，同時為金屬基質和未塗覆有金屬氧化物或塗覆有金屬氧化物的矽酸小薄片，塗覆上所期有的各層。

同時，我們也發現一種為油漆、印刷油墨、塑膠、玻璃和陶瓷產物染色的方法，此方法包括了採用本發明的金屬光澤顏料或金屬光澤顏料混合物。

我們也另外發現了本發明方法的一個特別的具體實施例，此具體實施例包括在塗覆過程之中或之後，讓在靜止的液態塗覆介質中的金屬光澤顏料，曝露在一個磁場中。

適合作為本發明顏料的基質，都是在金屬效果顏料中已知的小片狀非鐵磁性金屬和合金。除了銅和它的合金，如：黃銅和青銅之外，例如特別是鋁和它的合金，例如：鋁青銅合金。

它們之中以鋁小薄片較為理想，因為它們可以利用以模子打印鋁箔，或是利用已知的霧化和碾磨技術等簡單的方法製得。

基質粒子的大小本身並不重要，而且可以依塗覆的特定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

面積大小來調整。一般來說，粒子平均最大直徑是在大約 1 到 200 微米之間，特別是在大約 5 到 100 微米之間，其厚度則是在大約 0.1 至 5 微米之間。

也可以採用在市面上可購得的產品。但是，鋁粒子的表面基本上應該是沒有油脂或其他塗層。可以利用溶劑處理的方式去除掉一部份的這些物質，或特好的是如在一項稍早提出申請，但尚未公告的專利文件 DE-A-4 223 384 號中所揭示的方法，以氧化處理來除去這些物質。

在本發明的可磁化金屬光澤顏料中，基質上塗覆有一個包含有：鐵，鈷和 / 或鎳的鐵磁層 (A)。可以藉由在惰氣下氣相分解相對應的金屬碳醜之方式，有利地將層 (A) 塗覆到基質上。如此可形成平滑，均勻的塗覆，平均地覆蓋在基質上。層 (A) 的厚度本身並不重要，一般則都是在 1 到 500 nm 之間，較好則是在 5 到 200 nm 之間。

本發明的顏料可以另外再塗覆有包含有一種金屬氧化物的層 (B1)。適用於此的金屬氧化物是那些傳統上用來塗覆金屬光澤顏料的金屬化合物。例如有：無色的氧化物，如：二氧化矽、二氧化鋯和較好的二氧化鈦，以及有色的氧化物，如：氧化鉻 (III)，特別是氧化鐵，如：磁鐵，特別是氧化鐵 (III)。

層 (B1) 的厚度同樣地也不是很重要，通常則是在 1 到 500 nm 之間，較好則是在 5 到 300 nm 之間。

金屬氧化物層 (B1) 可以用來保護層 (A)，讓它不受到外界的影響。但是，特別地是用它來測定經塗層的顏料的干

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(七)

擾顏色，此干擾顏色是塗層厚度的函數。有色的金屬氧化物會更進一步地改變顏料的主要色澤。

舉例來說，如果期望製得銀色的金屬光澤顏料，則將一種適合的金屬基質，例如：鋁，塗覆上一層鐵磁層(A)便足夠。層(A)幾乎不會改變基質的外觀。只有單層(A)的厚度大到一般大於100 nm時，顏料才會變得較暗。

藉由將鋁塗覆上厚度適中的一層(A)和一層(B)，便可有利地製備得金色的可磁化顏料，而這兩層則基本上都是由氧化鐵，特別是氧化鐵(III)所製得。

相類似地，可以藉由將鋁塗覆上厚度適中的鐵磁性金屬和氧化鐵(III)，製得紅金或紅色的顏料。然而，這些顏料存在有極易點燃的問題，特別是在製備本發明的顏料的過程中，會因引發鋁熱反應而起火。(同樣地請參閱較早提出申請，但尚未公布的專利文件DE-A-4 209 242號)。

因此，藉由為鋁小薄片和矽酸鹽小薄片的混合物塗覆，可以製備得紅金色或甚至是紅色的可磁化顏料，但卻能避免掉著火的問題。

適合的矽酸鹽基質特別是淡色或白色的雲母，較好的溼地白雲母的小薄片則又是特別理想的一種基質。當然，也可以採用其他的天然雲母，例如：金雲母和墨雲母，以及人造雲母或滑石或玻璃小薄片。

所採用的矽酸鹽基質粒子可以是已經被塗覆上一個第一層物質，此層中包含有：金屬氧化物，例如：氧化鉻、氧化錫、氧化鋅、氧化鋁、氧化矽、氮氧化鈹，較好則是包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

含有：氧化鐵(Ⅲ)和二氧化鋯，若包含有二氧化鈦則又是特別理想。這些顏料通常都是已知的，而且也都是可以在市面上購得的，如商標名稱如下的產品：Iriodin[®] (位於Darmstadt的Merck公司的產品)、Flonac[®] (位於Pori的Kemira Oy的產品)或Mearlin[®] (位於紐約的Mearlin公司)。

本發明的金屬光澤顏料混合物中可磁化金屬金屬光澤顏料(I)，和可磁化矽酸鹽金屬光澤顏料的組成比例本身並不重要，但卻是視對顏料混合物所期望的顏色特性而定。此外，兩種成分中每一種所佔的比例至少都要有5重量%，目的不僅是要確保隱藏的效果，同時，也是為了安全。

例如為鋁含量高達50%的鋁/白雲母混合物塗覆上厚度適中(大約70至140 nm)的一層鐵磁物質(A)和氧化鐵(特別是氧化鐵(Ⅲ))(B1)，便可製備具有金屬金屬光澤和良好的隱藏能力的紅色可磁化顏料。

此外，當組分(Ⅱ)包含有能產生干擾顏色效果的一種塗覆有金屬氧化物的雲母時，本發明的金屬光澤顏料會產生特殊的顏色效果。

若這些雲母顏料和鋁小薄片的基質的混合物只被塗覆一個鐵磁層，鋁小片體能維持它們金屬外觀的大部分，同時，雲母顏料的主要色澤也會被提昇，這是因為黑色塗層(A)使顏料所反射的白光比例大幅地減少所造成的結果。

例如，可以藉由同時為鋁小片體和具有綠色干擾顏色的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

雲母顏料先塗上一層鐵磁物質，然後，再塗覆上一層氧化鐵以達到所希望有的金色色澤之方式，製備得綠金色可磁化顏料。

可以利用氣相鈍化的方法，為塗覆有一層(A)和一層(B)，或是只塗覆有一層(A)的顏料，另外再塗覆上包含有磷酸鹽、鉻酸鹽和/或釩酸鹽的一層(B2)，來提高本發明的金屬光澤顏料在水溶液物系中的穩定性。特別是對要用於水溶液物系中的鋁顏料，例如：防水塗料而言，可以採用鈍化法。

當以本發明的方法來製備可磁化的金屬光澤顏料時，在氣相下進行的各個塗層操作，都是在要被塗層的基質粒子存在下，藉由分解適合的起始物質來完成。不同的塗料需要有不同的起始化合物和反應條件。

例如像歐洲專利EP-A-45 581所揭示的方法，塗層可以有利地在一個可加熱的流熱化反應器中進行。基質粒子(金屬小片體或是它們與矽酸鹽小片體的混合物)可以先被以氣體流體化，然後，再加熱到分解各種金屬化合物所需要的溫度，通常是在70-350℃之間。然後，經由不同的噴嘴，將進行分解時所可能需要的汽化了的金屬化合物和各種氣體送入。

若要澱積鐵磁性金屬層(A)，較好則是採用金屬碳鹵，其中較理想的有：四碳鹵鎳和八碳鹵二鈷，以及特別理想的五碳鹵鐵，它們會在例如：氮或氫氣等也是用於流體化基質粒子的保護性氣體中受熱分解成各種金屬。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

在塗層已經結束之後，較有利地是藉由讓少量的空氣混入流體化的氣體中之方式來讓反應器冷卻，以便能藉由氧化來鈍化塗層的表面。

如果除了鐵磁層(A)以外，還要另外再塗覆上一個金屬氧化物層(B1)和/或一個鈍化層(B2)，則在各塗層操作之間，必須將產物分離；相反地，可以在略微降低溫度，或是沒有降低溫度的情況下，如果有必要的話，在更換過流體化氣體後，緊接著前一個塗層操作，立即在相同的反應器中有利地塗覆上另外一層。

若要澱積上包含有金屬氧化物的另外一層(B1)，則所採用的揮發性金屬化合物較好是碳醴和醇鹽，不僅包括了芳香族醇鹽，如：酚鹽和苄基醇鹽，同時也包括了脂肪族醇鹽，特別是： C_1-C_4 醇鹽，如：正-、異-和特-丁醇鹽，較好則是甲醇鹽和乙醇鹽，而特別理想的則是正-和異-丙醇鹽。

較佳的金屬化合物例如是：五碳醴鐵、四碳醴鎳、八碳醴二鈷、六碳醴鉻、四-正-丙醇鈦、四異丙醇鈦、四正丙醇鋯、四異丙醇鋯和四乙醇矽。

較有利地是使用與氮氣相混合在一起的氧氣(例如：空氣)來氧化碳醴，同時可以是在有或沒有氧氣(或空氣)存在下，以水蒸汽來水解醇鹽。所供給的氧氣或水蒸汽量，必須至少是要形成所期望的氧化物；或是對碳醴而言，形成二氧化碳時，化學計量上所需的量，但是，也可以採用少許過量。在此塗層操作中所採用的流體化氣體，除了可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

以是氮氣外，也可以是空氣。

所有的塗層操作較有利地都是以如下之方式進行：先在反應器的蒸發氣上游中氣化金屬化合物，然後，藉由一種載體氣體，一般都是使用空氣或氮氣，實際上則是視反應所需的條件而定，將所形成的氣體輸送到反應器中。

若要形成平均而且完全覆蓋住基質的均勻層，則金屬化合物的氣體量應該都不超過在反應器中的氣體總體積的5%，較好則是不超過2%。

特別是對要用於水溶液物系中的顏料而言，較好是藉由在已塗覆有層(A)和層(B1)或是只有層(A)的顏料上，再塗覆上包含有磷酸鹽、鉻酸鹽和/或鈾酸鹽的另外一層(B2)的方式來加以鈍化。

鈍化的程序，較有利地是依稍早公告的德國專利申請案P 4236332.2號中所揭示的方法，以在水蒸汽存在下，利用氣相分解法分解可氣化的磷化合物、鉻化合物和/或鈾化合物之方式進行。

利用水解分解特別是從磷的氧酸衍生得的可氣化含磷化合物，便可獲致極佳的防水性。

在這些含磷化合物，特別理想的是：磷酸的三-和二-(C₁-C₄烷基)酯；以及磷酸的三-和二-(C₁-C₂烷基)酯。例如下列各種酯： $(RO)_3PO$ ，其中R是甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基； $(RO)_2PO(OH)$ ，其中R是甲基或乙基；以及 $(RO)_3P$ 和 $(RO)_2P(OH)$ ，在兩個化學式中R都可以是甲基或乙基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

同樣也是極為合適的有：磷鹵鹵 POX_3 ，式中的 X 可以是完全相同的鹵，也可以是不同的鹵。較佳的例子有：

$POCl_3$ 、 $POBrCl_2$ 、 $POBr_2Cl$ 和 $POBr_3$ 。

採用其他金屬的可氯化氮氧化物，特別是鉻鹵氮 (CrO_2Cl_2)以及氯化氮錒 ($VOCl_3$)，也可獲致極佳的結果。

氣相純化的過程通常是依下列方式進行：先以例如是氮氣的一種惰性氣體來流體化基質粒子，接著，再經由反應器的蒸發器上游，將適合的磷化合物、鉻化合物和 / 或錒化合物加入到一部分的流體化氣體中，同時，也透過一個裝有水的蒸發器，將水蒸汽加到另外一部分的流體化氣體中。

磷化合物，鉻化合物和 / 或錒化合物的氣體量，一般都應該不超過在反應器中的氣體總體積的 3% ，較好則是在 0.001到 0.5% 之間。

經測量而輸入的水蒸汽量，是視所要純化的物質的濃度而定，而且必須至少相當於化學計量上所需要的量；水蒸汽的量較好是莫耳量的 10到 100 倍。

純化程序一般都是在 100到 350℃ 之間的溫度下進行。在以磷鹵氮為起始物質的磷酸化反應中，反應溫度較好例如是在 130到 220℃ 之間。

已經塗覆有一個純化層的顏料，通常都可以在冷卻之後將它由反應器中移出。

本發明的方法讓我們可以製備得新穎的金屬光澤顏料和金屬光澤顏料混合物，更特定言之，即以一種簡單而且可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

再製的方法製備得這些金屬光澤顏料和金屬光澤顏料混合物。所製得的顏料很明顯地都具有高品質的塗層，亦即有像薄膜一般地覆蓋著基質粒子的均勻塗層。

本發明的可磁化金屬光澤顏料和金屬光澤顏料混合物，可有利地運用於多種用途中，例如用於：油漆、印刷油墨、塑膠、玻璃和陶瓷產物的染色或著色中。它們都表現出高度的增亮和隱藏能力，而且，由於它們的鐵磁特性，使得它們適合於一些特殊的用途，例如：在塗覆過程之中或之後，透過磁場的作用，在靜止的液態塗覆介質中形成三度空間的光學效果。例如：安全保密印刷和印刷有價值的文件；在識別卡上的親筆跡，便例如可以用由受磁而排列整齊的金屬光澤顏料所形成的較便宜，但相似的效果來取代。

實施例

製備根據本發明的可磁化金屬光澤顏料和金屬光澤顏料混合物

所例舉的各個為基質粒子塗層的程序，都是在一個由玻璃製成可由外部加熱的流體化床反應器中進行，此反應器的直徑為8公分，高度為80公分，其中還裝配有一個由頂部向下懸空吊著的多孔玻璃底部和多個過濾套，反應器已經噴射氮氣沖洗乾淨，在兩側的多孔玻璃底部上方，也裝配有兩個氣體噴嘴。

利用一部振動磁性分析儀測定所製備得的顏料的飽和磁化強度 M_s [nTm³/克]、剩餘磁感應 M_r [nTm³/克]和矯頑磁場

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

強度 H_0 [kA/米]，以評估它們的磁性。

對每一種顏料樣品，取 0.4 克懸浮在固體含量佔 21 重量 % 的 3.6 克混合聚酯清漆中，並且在一個 Red Devil 中讓它分散 2 分鐘。然後，使用一支拉引棒（溼薄膜厚度 160 微米），在一張黑白卡板上拉引出攜有顏料的清漆的一層薄膜。在薄膜已經乾燥之後，利用一部由 Oprtonik（位於柏林市）製造的多重閃光 (Multiflash) M 45 測角光譜照相機，在相對於金屬光澤角度相差 $20^\circ - 115^\circ$ 的角度差下，測量其 CIELAB 值。所測得的座標 (L, a^*, b^*) 與標準照明劑 D 65 和 25° 的視角有關。L 代表亮度， a^* 代表紅色 / 綠色含量，而 b^* 則是代表藍色 / 黃色含量。H 是色調角度，而 C^* 則是色層。在薄膜與一個白色的背景物之間所形成的角度之下進行測量。

為了要評估青銅印刷的顏色特定，一開始就以包含有佔 95 重量 % 的亞麻子油清漆和經酚改良的松香酯，以及 5 重量 % 的聚乙烯甲苯的一種未添加顏料的黏著清漆（鍍青銅清漆），為紙片進行膠板印刷，然後，立即放到鍍青銅位置上進行鑄製，並在此處灑上各種顏料。過多的顏料粉末則以絨毛刮刀除去。

實施例 1

在由總流量為 800 公升 / 小時的氮氣流所形成的流體化條件下，於流體化床反應器中，將由 100 克的一種 BET 表面積為 4.5 公尺² / 克，平均粒徑大小為 20 微米的商用鋁顏料，和 100 克的一種顆粒較大的商用鋁顏料 (BET 表面積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

1.5公尺²/克，平均粒子直徑60微米)所組成的混合物加熱至190℃，同時，有一半的氮氣通過一個維持在室溫下的五碳醯鐵貯存槽。以這樣的方式在8小時內輸入123克的Fe(CO)₅。

在後續的反應器冷卻過程中，讓流體化氣體與少量的空氣混合，以鈍化所形成的鐵層的易起火部分。

所製得的顏料表現出很強的金屬光澤，並且具有14.5重量%的鐵含量，以及下列各磁性值：飽和磁化強度 $M_s = 29.0 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 、剩餘磁感應， $M_r = 3.5 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 和矯頑磁場強度 $H_c = 15.3 \text{ kA}/\text{公尺}$ 。

在將顏料小片體加入到清漆中，再將靜止的溼漆薄膜曝露在一個磁場的作用下時，顏料小片體都沿著磁場線整齊地排列。因而在乾燥後的漆中形成三度空間的結構。

實施例2

利用實施例1中的方法，以145克的五碳醯鐵，來為200克之相同的鋁顏料混合物塗上一層鐵。

為了要鈍化塗覆鐵的鋁小片體，接著在由總流量為800公升/小時的氮氣所形成的流體化狀態下，將它加熱至190℃，同時，有一半的氮氣會通過溫度控制在70℃的一個磷醯氮貯存槽，另一半的氮氣則通過溫度控制在50℃的一個儲水槽。以這種方式在大約15小時內輸入70毫升的POCl₃。

所製備得的顏料的磷含量為2重量%，並且具有下列各磁性質： $M_s = 31.0 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 、 $M_r = 3.6 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 和 $H_c = 15.4$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

kA / 公尺。

依照 DE-A-4 030 727 所揭示的沸騰測試方法，利用在一個密不透氣的裝置中加熱由 1.5 克的顏料和 150 克的水所構成的混合物至沸騰的方式，來測試其防水性。24 小時之後，顏料已釋出 400 毫升的氫氣，這顯示它有良好的防水性。

實施例 3

重覆實施例 1 的方法，為 200 克之相同的鋁顏料混合物塗覆上一層鐵。

在隨後冷卻反應器至大約 100°C 的過程中，讓流體化的氣體與少量的空氣混合，以鈍化所形成的鐵層的易起火部分。

然後，在由總流量為 1000 公升 / 小時的氣體所形成的流體化狀態下，讓溫度回升至 190°C，這些氣體中包括有 400 公升 / 小時的氮氣通過一個維持在室溫之下的五碳鐵貯存槽；400 公升 / 小時的氮氣通過一個溫度維持在 50°C 下的儲水槽；以及 200 公升 / 小時的空氣。依照這樣的方式在 24 小時內輸入 363.2 克的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，並且分解成氧化鐵(III)。

所製備得的紅色金屬光澤顏料含鐵量為 33 重量%，並且具有下列各項磁性數值： $M_s = 13.0 \text{ nTm}^3 / \text{克}$ 、 $M_r = 1.7 \text{ nTm}^3 / \text{克}$ 和 $H_c = 31.0 \text{ kA} / \text{公尺}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

量測角度	20°:	$a^* = 23.8, b^* = 23.1, L = 70.9,$ $H = 44.2^\circ, C^* = 33.2$
量測角度	45°:	$a^* = 13.0, b^* = 12.1, L = 30.6,$ $H = 42.9^\circ, C^* = 17.8$
量測角度	115°:	$a^* = 5.8, b^* = 4.5, L = 12.8,$ $H = 37.8^\circ, C^* = 7.3.$

實施例 4

利用實施例 1 的方法，以 116 克的五碳醴鐵，來為由 60 克的鋁顏料 (IET 表面積 1.5 公尺²/克，平均粒徑 60 微米) 和 140 克具有綠干擾色 (Merck 公司的 Iriodin[®] 9235 金紅石珍珠綠) 之塗覆有二氧化鈦的雲母所組成的混合物塗覆上一層鐵。

所製得的有金屬光澤的綠色顏料的鐵含量為 14.4 重量%，而且具有如下的磁性數值： $M_s = 29.7 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 、 $M_r = 4.5 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 和 $H_c = 11.9 \text{ kA}/\text{公尺}$

量測角度	20°:	$a^* = -6.0, b^* = 9.8, L = 73.6,$ $H = 121.3^\circ, C^* = 11.5$
量測角度	45°:	$a^* = -1.9, b^* = 0.5, L = 28.1,$ $H = 163.5^\circ, C^* = 2.0$
量測角度	115°:	$a^* = -0.8, b^* = -3.7, L = 17.2,$ $H = 258.6^\circ, C^* = 3.8.$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

實施例 5

將在實施例 4 中製備得的顏料混合物，在由總流量為 1000 公升 / 小時的氣體所形成的流體化狀態下加熱至 180 °C，而這些氣體中有 400 公升 / 小時的氮氣通過一個維持在室溫下的五碳醯鐵貯存槽；400 公升 / 小時的氮氣通過一個溫度維持在 50 °C 的貯水槽；以及 200 公升 / 小時的空氣。依照這樣的方式在 4 小時內輸入了 50.9 克的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，它們並分解成氧化鐵(III)。

所製備得的綠金色顏料的鐵含量是 16.7 重量%，而且在塗覆的狀態下，產生下列的 CIELAB 值：

測量角度 20° : $a^*=8.2$, $b^*=36.0$, $L=88.2$,
 $H=77.1^\circ$, $C^*=36.9$

測量角度 45° : $a^*=5.3$, $b^*=17.5$, $L=45.4$,
 $H=73.1^\circ$, $C^*=18.3$

測量角度 115° : $a^*=6.2$, $b^*=12.8$, $L=34.8$,
 $H=64.2^\circ$, $C^*=14.2$

其磁性值為： $M_s=23.0 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 、 $M_r=3.5 \text{ nTm}^3/\text{克}$ 和 $H_c=12.7 \text{ kA}/\text{公尺}$

利用青銅印刷方式塗覆時，顏料顯現出很強的光澤。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

可磁化金屬光澤顏料)

本發明揭示了新穎的可磁化金屬光澤顏料，它包含有小片狀體般之非鐵磁性的金屬基材，而這些基材上則塗覆有：

- A) 包含有鐵、鈷和 / 或鎳的第一個鐵磁層，而且，如果有必要，還可以再塗覆有：
 - B1) 包含有一種金屬氧化物的另外一層和 / 或
 - B2) 一個鈍化的含磷酸鹽、鉻酸鹽和 / 或釩酸鹽的外層；
- 以及它們與經塗層的矽酸小片狀體的混合物，同時，本發明也揭示了這些顏料的製備方法及其用途。

英文發明摘要(發明之名稱：

"MAGNETIZABLE LUSTER PIGMENTS")

There are described novel magnetizable luster pigments comprising plateletlike, nonferromagnetic, metallic substrates coated with

- A) a first, ferromagnetic layer comprising iron, cobalt and/or nickel, and if desired
 - B1) a further layer, this time comprising a metal oxide, and/or
 - B2) an outer, passivating, phosphate-, chromate- and/or vanadate-containing layer,
- mixtures thereof with coated, silicatic platelets, and the preparation and use of the pigments.

附註：本案已向

國(地區) 申請專利、申請日期：

案號：

德

1993.4.24 P43 13 541.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局印製

公告本

293837

修正
年月日
83.11.-2補充 (全本)

申請日期	83.03.18
案號	83102379
類別	C09C 1/2

A4
C4
(83年11月修正本)

293837

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	可磁化金屬光澤顏料
	英文	"MAGNETIZABLE LUSTER PIGMENTS"
二、發明人 創作	姓名	1. 雷穆德·史奇密 2. 諾伯特·曼加 3. 哈洛德·歐克曼
	國籍	均德國
三、申請人	住、居所	1. 德國奈斯達市法肯霍斯特路1號 2. 德國多森海因市林街2號 3. 德國丹斯達史邱恩海因市威倫街17號
	姓名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市卡爾-波斯街38號
	代表人姓名	1. 雷恩哈德·威克 2. 海莫特·馬希亞士

裝
訂
線

六、申請專利範圍

1. 一種可磁化金屬光澤顏料，它包含有小片狀體般之非鐵磁性的鋁片狀物或其合金金屬基材，而這些基材上則塗覆有：

A) 基本上由鐵所組成之第一個鐵磁層，及

B1) 包含有一種選自氧化鐵、氧化鎳、氧化鈦、氧化矽及氧化鋅之金屬氧化物的另外一層和 / 或

B2) 一個含磷酸鹽的鈍化外層。

2. 根據申請專利範圍第1項的金屬光澤顏料，其中該非鐵磁性金屬基材基本上是由鋁所組成。

3. 一種可磁化的金屬光澤顏料混合物，它們包含有下列主要組分：

I) 可磁化金屬光澤顏料，它包含有小片狀體般之非鐵磁性的鋁片狀物或其合金金屬基材，而這些基材上則塗覆有：

A) 基本上由鐵所組成之第一個鐵磁層，及

B1) 包含有一種選自氧化鐵、氧化鎳、氧化鈦、氧化矽及氧化鋅之金屬氧化物的另外一層和 / 或

B2) 一個含磷酸鹽的鈍化外層，及

II) 塗覆有一個含鐵的鐵磁層之矽酸小片狀體，及另外一個選自氧化鐵、氧化鎳、氧化鈦、氧化矽及氧化鋅之金屬氧化物層和 / 或一個含磷酸鹽的鈍化外層，在鐵磁層下係具或不具一選自氧化鈦

(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

、氧化鋯、氧化錫、氧化鋅、氧化鋁、氧化矽、
或氧氯化鈹之金屬氧化物第一層。

4. 一種製備根據申請專利範圍第1項的金屬光澤顏料的方法，此方法包括在一個流體化床中為金屬基質塗覆下列物質：

a) 在一種惰性氣體存在下，於70至350℃之溫度下，藉由氣相分解鐵碳鹽，而塗覆上包含有鐵的鐵磁性第一層，其中，金屬化合物之氣體量，以體積計，係小於或等於反應器內氣體總量的5%，接著

b1) 再在氧氣和/或水蒸汽存在下，於70至350℃之溫度下，藉由氣相分解可揮發的金屬化合物，而塗覆上一層選自氧化鐵、氧化鉻、氧化鈦、氧化矽或氧化鋯之金屬氧化物，其中，金屬化合物之氣體量，以體積計，係小於或等於反應器內氣體總量的5%，和/或

b2) 在水蒸汽存在下，於100至350℃之溫度下，藉由氣相分解可汽化的磷化物，而塗覆上另外一個純化的含磷酸鹽層，其中，磷化物之氣體量，以體積計，係小於或等於反應器內氣體總量的3%。

5. 一種製備根據申請專利範圍第3項的金屬光澤顏料混合物的方法，此方法包括：在一個流體化床中，同時為金屬基材和未塗覆或已塗覆金屬氧化物的矽酸鹽小片體塗覆上下列各層物質：

(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

- a) 在一種惰性氣體存在下，於70至350℃之溫度下，藉由氣相分解鐵碳鹽，而塗覆上包含有鐵的鐵磁性第一層，其中，金屬化合物之氣體量，以體積計，係小於或等於反應器內氣體總量的5%，接著
- b1) 再在氧氣和/或水蒸汽存在下，於70至350℃之溫度下，藉由氣相分解可揮發的金屬化合物，而塗覆上一層選自氧化鐵、氧化鉻、氧化鈦、氧化矽或氧化鋅之金屬氧化物，其中，金屬化合物之氣體量，以體積計，係小於或等於反應器內氣體總量的5%，和/或
- b2) 在水蒸汽存在下，於100至350℃之溫度下，藉由氣相分解可汽化的磷化物，而塗覆上另外一個純化的含磷酸鹽層，其中，磷化物之氣體量，以體積計，係小於或等於反應器內氣體總量的3%。
6. 根據申請專利範圍第1項的金屬光澤顏料，用於為塗料、印刷油墨、塑膠、玻璃和陶瓷產品著色的方法中。
7. 根據申請專利範圍第6項的金屬光澤顏料，其另外在其應用過程之中或之後，於靜止的液態塗覆介質中，曝露在磁場下。
8. 根據申請專利範圍第1項之金屬光澤顏料，用於在安全保密印刷中製造三度空間(3D)效果的方法中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

第八三一〇二三七九號專利申請案
中文補充說明書 (八十三年十一月)

實例 6

使用實例 1 之方法，以 30.3 克五碳醴鐵，於 2 小時內塗覆 100 克具有 4.5 平方公尺 / 克之 BET 表面積及 20 微米平均顆粒直徑之鋁顏料，使之塗覆鐵。

所得之顏料，呈現強烈金屬光澤，其具有以重量計，5.5% 之鐵含量。

然後以六碳醴鉻貯料槽取代 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 貯料槽，溫度控制於 70°C 。然後將反應器之溫度升至 220°C ，於 10 小時期間導入 40.0 克之 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (仍使用每小時 400 升的氮氣)，其分解為氧化鉻 (III)。

所得之綠金黃色金屬光澤顏料，以重量計，具有 6.1% 之鉻含量，且產生以下之 CIELAB 值：

量測角度	20°:	$a^* = 0.4$, $b^* = 28.9$, $L = 104.8$, $H = 89.1^\circ$, $C^* = 28.9$
量測角度	45°:	$a^* = 0.3$, $b^* = 17.4$, $L = 57.4$, $H = 88.9^\circ$, $C^* = 17.4$
量測角度	115°:	$a^* = 1.3$, $b^* = 12.0$, $L = 26.1$, $H = 84.0^\circ$, $C^* = 12.1$.

磁性值為 $M_s = 3.5 \text{ nTm}^3/\text{g}$, $M_r = 0.3 \text{ nTm}^3/\text{g}$,
 $H_c = 8.5 \text{ kA/m}$.

實例 7

300 克具有 1.5 平方公尺 / 克之 BET 表面積及 60 微米之平均顆粒直徑的鋁顏料，於稍大之相同流化床反應器中，在以 1200 升 / 小時之總氣體速率的氮流化作用下，加熱至 190°C ，三分之一的氮通

過維持在室溫下的五碳醯鐵貯料槽。在此情況下，109.0克之 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 於6小時期間導入。

所得顏料，呈現強烈金屬光澤，其鐵含量，以重量計為8.0%。

然後以四異丙氧化鈦貯料槽取代 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 貯料槽，溫度控制在180°C。於以1800升/小時之總氣體速率的氮流化作用下，將溫度升回190°C，400升/小時之氮通過 $\text{Ti}(\text{異-OC}_3\text{H}_7)_4$ 之貯料槽，且400升/小時之氮通過溫度控制在50°C之貯水槽。在此情況下，200.0克之四異丙氧化鈦於24小時期間導入，並分解成二氧化鈦。

所得之青紅顏料具有以重量計，27.0%之二氧化鈦含量，並產生以下之CIELAB值：

量測角度	20°:	$a^* = 7.8$, $b^* = 15.8$, $L = 93.9$, $H = 63.7^\circ$, $C^* = 17.7$
量測角度	45°:	$a^* = 4.6$, $b^* = 6.6$, $L = 47.4$, $H = 55.4^\circ$, $C^* = 8.0$
量測角度	115°:	$a^* = 2.9$, $b^* = 1.7$, $L = 20.2$, $H = 30.5^\circ$, $C^* = 3.3$.

磁性值為 : $M_S = 14.2 \text{ nTm}^3/\text{g}$, $M_T = 2.8 \text{ nTm}^3/\text{g}$,
 $H_C = 10.1 \text{ kA/m}$.