

8.10.18

申請日期	86 年 11 月 11 日
案 號	86116847
類 別	603C 8/14, (01) 67 (3) 4

A4
C4

434197

(以上各欄由本局填註)

民國 89 年 10 月修正

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	圓粒狀著色顏料，其製法及其用途
	英 文	Spherical coloured pigments, process for their production and the use thereof
二、發明 創作人	姓 名	(1) 安卓斯·舒茲 Schulz, Andreas (2) 霍克·傑克伯森 Jacobsen, Hauke (3) 喬格·史柏利 Sperlich, Jorg
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國紐艾森堡·史汀格林特街十六號 Stieglitzstrasse 16, D-63263 Neu-Isenburg Germany (2) 德國倫飛登雪佛路四 c 號 Scheffelstrasse 4c, D-79618 Rheinfelden, Germany (3) 德國歐芬貝古斯塔史崔斯曼街四號 Gustav-Stresemann-Strasse 4, D-63073 Offenbach, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 胡勃特·包伯 Bopp, Hubert 瑞恩哈德·賀曼 Herrmann, Reinhard
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙金屬觸媒賽德股份有限公司 dmc ² Degussa Metals Catalysts Cerdec AG
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國漢諾－渥夫剛羅登貝克路四號 Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau- Wolfgang, Germany

裝

訂

線

申請日期	86 年 11 月 11 日
案 號	86116847
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

民國 89 年 10 月修正

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) 羅菲·布蘭迪 Brandes, Ralph (5) 史蒂芬·卡圖席 Katusic, Stipan
	國 籍	(4) 德國 (5) 德國 (4) 德國波爾罕公園路六號 Parkstrasse 6, D-35415 Pohlheim, Germany
	住、居所	(5) 德國凱爾罕柏林路二十號 Berliner Ring 20, D-65779 Kelkheim, 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

434197

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

1996 年 11 月 14 日 196 47 037.4

☒有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於著色顏料，其係由平均粒子直徑小於10微米以氧化物、混合氧化物或矽酸鹽為底質之幾乎完全圓粒狀顏料粒子所組成。尤其，其正是一種以尖晶石為底質的著色顏料。其另一目的係關於一種製造本發明之著色顏料的方法及其用途。

無機顏料的傳統製法一般而言包括，使適當原料均勻化，將混合物置入燒磨土坩鍋內，將原料混合物退火，打斷白熱的材料，單階段或多階段濕磨至著色物質精細度和乾燥等步驟。為了要製造那些原料，可能需要例如沉澱程序的額外步驟。製法因而隨顆粒直徑減小而非常地增高技術程度。顆粒直徑從數微米以下到次微米的顏料實務上不再可以經由傳統粉碎技術而得；除此之外，還有由於所用之研磨助器及壓榨機而影響顏料顏色的風險。

陶瓷的彩繪和琺瑯的製法迄今仍一直必需將著色顏料與原料（例如玻璃原料）共同研磨，通常進行濕磨，以達到網版印刷所需的精細度及為了能夠在彩燒時的顯色良好。因此本發明之目的係包括製造可供陶瓷應用的著色顏料，其係為一種可以簡單乾燥混合取代研磨方法的形式和粒化方法。

由傳統方法所獲得的顏料係展現出具有破碎邊緣的不規則形狀。在紡織以其著色的材料的過程中，該類型的顏料造成問題，即使平均顆粒直徑夠小而且顆粒大小範圍夠狹窄；舉例來說，在熔融紡織的過程中，在紡織機上發生腐蝕現象或例如由於紡織機阻斷的結果而引起其他的錯誤

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

。迄今如此的問題一直限制著非圓粒狀傳統顏料在製造旋染纖維上的用途。

儘可能細分的顏料（較佳為除展現非常狹窄顆粒大小範圍之外的顏料）在顏料物質以非常薄彩層，箔或織物塗覆的所有領域裡特別地重要。也對幾乎完全圓粒狀顏料感到興趣，以避免由迄今不規則形狀的顏料粒子所引起的塗覆問題。

從 E S 專利 2 0 7 4 3 9 9 知道一種製造以鋇矽酸鹽為底質之圓粒狀細分顏料的方法：該方法裡，由例如 $Zr(O-正-C_3H_7)_4$ 之烷氧化鋇及例如 $Si(OC_2H_5)_4$ 之烷氧化矽所組成的混合物係經由潮溼空氣預先水解。在加入氯化氧釩 - V / Zr 莫耳比為 0.02 到 0.04 和將如此獲得預冷凝的混合物轉化成氣溶膠之後，冷凝步驟係經由潮溼的空氣完成。然後將無定形粉末在 1500℃ 煅燒 24 小時。該方法的缺點是預水解及煅燒的反應時間長；除此之外，如同尖晶石顏料及 ZrO_2 顏料所測定的，在煅燒的過程中，最初圓粒狀粒子一起變成塊，迫使需要接著研磨處理，因此損害顏料粒子的圓粒形狀。

數微米以下到次微米的陶瓷圓粒狀粒子係經由所謂的噴覆－熱解技術得到。使用該技術，將由可形成欲製造之細粉的物質溶液或懸浮液所組成的氣溶膠導入可加熱的反應器中，藉此使溶劑或懸浮劑蒸發並形成能依次藉由分解反應或其它化學反應轉化成所要產物的固體殘餘粒子。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(3)

藉由使用包含 Mg 硝酸鹽和 Al 硝酸鹽的溶液，Mg - Al 尖晶石可以利用噴覆熱解技術製得，其形式為具有粒子直徑 1 到 10 微米的中空圓粒 (Ceramic International 第 8 冊 (1982) 17-21)。經由使用易燃氣體以使溶液霧化，可以獲得 Mg Al₂O₄ 還有其他以 Mg、Y、Al 和 Zr 為底質具有 0.1 到 3 微米粒子大小的無色氧化物陶瓷粉末 (EP - B 0 3 7 1 2 1 1)。上述引證案文件其中任何一份既未提到也未提議關於噴覆 - 熱解技術裡單獨或組合使用傳授顏色元素的金屬化合物以達獲得著色氧化物或混合氧化物及其當做著色顏料目的。

根據 EP - A 0 6 8 1 9 8 9，為了經由前驅物利用噴覆熱解法產生高溫超傳導性陶瓷所用之多元素金屬氧化物，將氣溶膠導入獨立地操作的氫氧氣火焰，其中可調節較低的火焰溫度，即 800 到 1100℃，因此混合的氧化物不僅可在較不適合所述目的之的高溫操作情況裡，而且可以在其他的操作情況裡獲得。

為了得到重型陶瓷所用之金屬氧化物粉末的另一噴覆熱解法改良操作係描述於 DE - OS 4 3 0 7 3 3 3；根據該專利，由有機相和金屬化合物分散其中之水溶液所組成的微乳膠係以氣溶膠形式飼進熱解反應器。雖然傳授顏色元素，例如 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 也稱為金屬氧化物粉末來源的元素，但在該情況裡值得爭論的是元素，如 DE - OS 4 3 0 7 3 3 3 的實施例也顯示，包含在本身為無色之基質裡數量小。有關溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

裡單獨使用傳授顏色元素的化合物本身或與其它化合物組合使用以氣溶膠形式產生強烈顏色粉末之數量飼進的建議及關於使用後者當做著色顏料的建議係無法從上面最後所提的引證案推論而得。

因此本發明之目的係提供由幾乎完全圓粒狀顏料粒子所組成以氧化物、混合氧化物或矽酸鹽為底質的顏料(以下簡稱為圓粒狀顏料)。

傾發現平均粒子直徑小於10微米以氧化物、混合氧化物或矽酸鹽為底質的顏料。

所謂'著色顏料'係視為包括亮彩顏料及灰色到黑色顏料，但是不包括白色。本發明的顏料可以包含一或多種金屬，尤其是二或三種金屬。氧化物、混合氧化物或矽酸鹽可以是不同的結晶結構。結晶結構一方面視存在的金屬原子而定，另一方面視反應溫度和粒子在熱解反應器火焰裡的居留時間而定，而且也視冷卻那些顏料粒子的方式而定。

顏料至少包含一種傳授顏色金屬，最好佔領晶格，例如尖晶石晶格的規則位置規則分佈。傳授顏色元素也可以佔領主晶格裡的位置。這些例子是摻雜釩的或摻雜鎳的以 ZrO_2 ， $ZrSiO_4$ 和 SnO_2 為底質的顏料，其屬於主晶格顏料。

本發明的較佳顏料係為通式 AB_2O_4 尖晶石，其中佔領氧晶格裡四面體空缺的金屬原子A係代表一或多個選自一群包括 Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} ， Ba^{2+} ， Mn^{2+} ， Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的二價元素

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

，而佔領八面體空缺的金屬原子 B 則代表一或多個選自一群包括 Al^{3+} ， Ga^{3+} ， In^{3+} ， Sc^{3+} ， Ln^{3+} ， Ti^{3+} ， V^{3+} ， Cr^{3+} ， Fe^{3+} ， Ni^{3+} 和 Co^{3+} 的三價元素，而且至少一個傳授顏色金屬的數量為足以當作顏料的有效量。所謂'當做顏料的有效量'係指在尖晶石的情況裡至少 2.5 莫耳 % 相對於金屬的數量存在於顏料裡。其也可以是通式 $B(A_B)O_4$ 的反尖晶石，其中一半的金屬原子 B 佔領四面體空缺，而且八面體空缺由 A 原子及另一半的 B 原子佔領。最後，也可以所謂的 4, 2 - 尖晶石，其中 A 代表四價元素，特別是 Ti^{4+} 或 Zr^{4+} ，而 B 代表二價元素，特別是 Fe^{2+} ， Co^{2+} 或 Ni^{2+} 。具有尖晶石的較佳顏料係包含一或多個選自一群包括 Mg^{2+} ， Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Cu^{2+} 的 A 元素及一或多個選自一群包括 Al^{3+} ， Cr^{3+} ， Fe^{3+} ， Co^{3+} 的元素 B。這些尖晶石之中特別較佳的顏料係為著黃色，藍色，綠色，棕色和灰色到深黑色。這些顏料的例子係為化學式 $Co(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ 的藍色到綠色顏料，化學式 $Cu(Cr_{2-x}Fe_x)O_4$ 的黑色顏料和化學式 $(Ni_{2-x}Co_x)TiO_4$ 的綠色顏料，其中 x 為 0 和 2 之間的數字。

根據本發明之簡單金屬氧化物的例子是 Cr_2O_3 。也可經由本發明方法獲得的是選自例如一群包括 SnO_2 ， SiO_2 ， ZrO_2 ， $ZrSiO_4$ D_{50} 值小於 1.0 微米之圓粒狀摻雜釩的和摻雜鎳的金屬氧化物和矽酸鹽。另一方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(6)

面，E S 專利 2 0 7 4 3 9 9 的方法裡，在煅燒開始獲得之摻雜矽酸鋇的圓粒狀初始產物期間，粒子變成結塊，因此粒子大小驟增，以致於最始的圓粒形狀消失，而在某些情況下必須將燒結的材料研磨。

從圖 1 顯然可見本發明之著色顏料的圓粒形狀，其顯示相當於實施例 3 裡化學式 $Cu(CrFe)O_4$ 之黑色尖晶石顏料的 SEM 相片。

然而，所謂‘幾乎完全圓粒狀’也包括具有些微變形之圓粒形狀的粒子，例如由於粒子上形成個別結晶面然而卻大量地保有圓粒特性，而且也包括圓粒體碎片。

本發明顏料的平均粒子直徑 (D_{50}) 小於 10 微米，較佳為 0.5 和 5 之間，特別是在 1 和 3 微米之間的範圍。顏料的粒子大小範圍最好是非常狹窄。較佳地，幾乎完全 100% 的顏料粒子小於 10 微米。特別地較佳的情況裡，至少 80% 粒子的粒子直徑為 0.5 到 5 微米。

本發明的著色顏料係以其均勻度，其圓粒形狀或近似圓粒的形狀，而且也以其精細度和狹窄的顆粒大小範圍分等。這在將其用來著色塑料，例如尤其是織物及箔和漆的時候得到令人驚訝的優點，同樣地在製造彩繪顏色和琺瑯及經由網版印刷將其塗覆的時候也是如此。

除本發明之著色顏料以外，也可獲得供上述用途所用的是的可由屬於噴霧熱解技術的方法獲得的幾乎完全圓粒白色顏料。

在熔融紡織能夠紡織而且能以本發明之著色顏料著色

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

的熱塑性聚合物，例如聚烯烴，聚醯胺和多元酯過程中，不再引起由非圓粒狀顏料所造成的操作次序錯亂。

本發明的著色顏料也可以是深黑色。該類型的顏料係顯示光固性比有機黑色更好。因此能夠製造耐光的黑色織物。

在製造彩繪顏色，琺瑯和著色玻璃的過程中，迄今仍為傳統的研磨步驟是多餘，因為本發明的著色顏料可以以乾形式與特定用途組成物之顏色的其它組份摻合。另一優點是網版印刷包含本發明著色顏料之顏色漿糊的能力獲得改良，只要顏料是圓粒形狀，顆粒大小的範圍狹窄和廣無直徑超過10微米或甚至超過5微米的過大物質，即可獲得經改良的網版產物。

本發明的圓粒狀顏料可以經由包括下列步驟的方法獲得：

(i) 製備一包含一或多種形成氧化物或形成矽酸鹽之金屬化合物的溶液，懸浮液或乳膠，其包括至少一種足以當做顏料之有效量的傳授顏色金屬化合物，

(ii) 將溶液，懸浮液或乳膠轉化成氣溶膠，

(iii) 將氣溶膠導入直接或間接加熱的熱解反應器，

(iv) 在高於金屬化合物之分解溫度的溫度下進行熱解，和

(v) 從熱解氣體分離顏料。

根據本發明方法所進行的熱解反應，文獻中稱為噴覆

五、發明說明(8)

，火焰或氣溶膠熱解，本身係為已知，如同從一開始引述之技藝的說明顯然可知，但是令人驚訝地，以前從來沒有用來製造本發明包含至少一當做顏料是有效量之傳授顏色金屬的圓粒狀顏料。在主晶格顏料的情況裡，大體上大約1到5莫耳%相對於金屬的主晶格數量係足以當做顏料。在其他的著色顏料情況裡，著色金屬的數量一般而言為顏料裡相對於金屬至少25莫耳%，主要地大約30到50莫耳%。如果方法裡所用之最初的形成氧化物和形成矽酸鹽產物沒有包含傳授顏色金屬原子，則獲得無色至白色的產物，其可以視需要地依本發明著色顏料的相同方式當做白色顏料使用。

在熱解反應器裡，將形成氧化物和矽酸鹽之前驅物分解的步驟，將視需要地存在之有機成份氧化的步驟，形成氧化物或矽酸鹽及燒結的步驟係同時地或連續地在每個各別的粒子裡面進行。結果，獲得具低表面積比的圓粒狀粒子。所獲得之顏料粒子的大小分配係幾乎完全直接由飼進反應器之氣溶膠的滴粒大小範圍及由所用之溶液的濃度所致，或在懸浮液飼進反應器情況，也幾乎完全直接由分散的程度所致。

反應器的加熱可以直接進行，也就是說經由火焰，或也可以從外面，例如經由電爐間接地加熱。就間接加熱情況裡所需由外而內的溫度梯度而論，火爐必須保持實質上高於熱解所需的溫度。間接的加熱需要溫度穩定的火爐材料和精細的反應器設計，另一方面氣體總量低於在火焰反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

應器情況裡的數量。可以使用傳統易燃氣體以達直接加熱之目的，但是較佳地使用氫（氫／空氣火焰達最高溫度 2045℃）。反應器裡的溫度可以經由到易燃氣體數量對氣體總量的比例來控制。爲了要保持氣體總量低而且因此達到儘可能高的溫度，以氧氣代替空氣以燃燒易燃氣體，氧氣也可以飼進反應器。氣體總量也包括氣溶膠所用的載體氣體和由蒸發氣溶膠之溶劑（例如 H₂O）所產生的氣體。爲了直接加熱式火爐的設計更簡化，該具體實施例係爲較佳。欲飼進反應器的氣溶膠最好直接通入火焰內。雖然空氣主要以氣溶膠所用的載體氣體爲較佳，然而也可以使用氮，CO₂或易燃氣體，例如氫，甲烷，丙烷或丁烷。

反應器裡的溫度係高於金屬化合物的分解溫度，更定言之，該溫度足以形成氧化物或矽酸鹽，通常在 500 到 2000℃，較佳在 800 到 1300℃ 的範圍內。溫度梯度在反應器裡面產生，反應器通常是管狀的設計。因火焰的溫度而定，不同改質和因而不同顏色之顏料可以利用相同的氣溶膠組成物獲得：從包含二價 Co 離子和選自一群包括 Al 及／或 Cr 之三價離子（原子數比爲 1 到 2）的氣溶膠，在低火焰溫度時可獲得土耳其藍顏料，而在較高的火焰溫度可獲得土耳其綠顏料。熱解氣體通常在分離包含於其中的顏料粒子前部分地冷卻。實際反應器裡的溫度曲線和冷卻熱解氣體的方式可能影響已形成之顏料粒子的改質。由於迅速冷卻的結果，可能使最初已經形成之高溫度改質作用凍結。最好熱解氣體在分離粒子之前冷卻至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(10)

排除粒子發生結塊可能性的程度。在分離粒子之前的最高溫度是材料物性比(material-specific)。一般而言,冷卻到溫度大約500℃係已足夠。

在形成圓粒狀顏料粒子之後,後者可以在必要時進行後處理,以改良表面性質。舉例來說,如此的後處理可以是一種直接在粒子形成後進行,適需要地在熱解氣體之粒子冷卻後進行,或粒子分離後進行的斥水性處理。

形成氧化物和矽酸鹽的前驅物,也就是說金屬化合物,可以以溶液形式轉化成氣溶膠,懸浮液或乳膠。當未溶解之粒子的大小比氣溶膠滴的粒子大小顯然更小的時候,只有使用懸浮液才具意義。如果乳膠轉化成氣溶膠,則就乳膠情況裡的水性有機系統而論,形成氧化物或矽酸鹽的前驅物最好溶解在水相。與本發明之特別地較佳的具體實施例—將包含形成氧化物或矽酸鹽之前驅物的溶液轉化成氣溶膠—比較,當欲製造粒子大小為次微米的產物時,唯有使用上述乳膠是有利的。

爲了要製造欲轉化成氣溶膠之溶液,懸浮液或乳膠,可以使用有機和水性溶劑系統兩者。較佳的是水性溶劑系統,例如水和水溶性醇,酮,羧酸或醚所組成的混合物。然而,特別地較佳的是幾乎完全由水所組成的溶劑系統。幾乎完全由水作為溶劑的好處,除明顯的經濟效益以外,也由依如此方式可避免有關由來自有機溶劑之未經燃燒的碳(某些情況下可能包含)所造成之顏料脫色問題的事實彰顯。

五、發明說明(11)

爲了要製造欲轉化成氣溶膠之溶液，係將一或多種能在熱解條件下形成著色氧化物、混合氧化物或矽酸鹽的金屬化合物溶解。在包含多於一種金屬之顏料的情況裡，實質上使用二或多種金屬化合物（形成氧化物或矽酸鹽的前驅物）—其中金屬必須是色精（chromogenic）—，其原子數比相當於欲製造之混合氧化物或矽酸鹽的原子數比。爲了要製造符合化學式 $A B_2 O_4$ 的較佳尖晶石還有反尖晶石，A 和 B 因此的原子數比爲大約 1 到 2。如果尖晶石裡有各種不同的元素 A 或 / 及 B，例如（A，A'）

（B，B'） $_2 O_4$ ，A 加上 A' 總和爲大約 1 而 B 加上 B' 總和爲大約 2。

製造水溶液所用的最好化合物是，特別是二價和三價金屬的硝酸鹽。也可以部分地使用鹵化物，低碳數羧酸鹽，硫酸鹽或螯合錯合物形式之形成氧化物的金屬。有關溶液的製造，應小心地選擇金屬化合物以確定金屬鹽的陰離子不致使視需要地加入使用之第二金屬鹽的陽離子沉澱。

$Zr O_2$ 的適當前驅物是 $Zr O C l_2$ 水和物或

$Zr (N O_3)_4$ ，適合當做 $S n O_2$ 前驅物的是 $S n C l_4$ 或 $S n$ 硫酸鹽；適合當做 $T i O_2$ 前驅物的是，特別是氯化氧鈦和硫酸氧鈦適合當做 $T i_2 O_3$ 前驅物的是

$T i_2 (C_2 O_4)_3 \cdot 10 H_2 O$ 。適合當做包含屬於第五主族及次族之金屬氧化物，例如 $S b_2 O_3$ ， $B i_2 O_3$ 和

$T a_2 O_5$ 的混合氧化物前驅物的是，尤其是

$S b (N O_3)_3$ ， $B i (N O_3)_3$ ， $T a F_5$ 或 $T a_2 O_5$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (12)

• $x \text{ H}_2\text{O}$ (鉬酸) 。適合當做包含 MO_3 或 WO_3 , 或二者擇一地包含鉬酸鹽和鎢酸鹽之混合氧化物前驅物的分別是鉬酸, 鎢酸或二氧二氯化鉬。

可以作為 SiO_2 和矽酸鹽前驅物使用的矽化合物係包括可溶解在有機溶劑裡的有機矽烷, 和 SiCl_4 以低碳數醇類或低碳數羧酸類轉化的產物。至於水溶性矽來源, 可以使用包括至少一個可以使其溶解於水之官能基的水溶性有機矽烷。較佳地使用符合下列通式的水溶性有機矽烷或有機矽烷醇: $(\text{RO})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_n - \text{X}$ 或 $[(\text{RO})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_m - \text{NR}'_3]^+ \text{A}^-$, 其中 R 和 R' 可以相同或不同並且較佳為氫, 甲基或乙基, n 表示數字 1, 2 或 3, m 表示數字 2 或 3, X 表示 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或其鹽類而 A^- 表示陰離子, 尤其是氯化物。在有機矽烷或有機矽烷醇的情況裡, 其也可以是上述化合物的水溶性預冷凝產物。

爲了要製造具有矽質載體材料的顏料, 欲轉化成氣溶膠的溶液係包含 SiO_2 的來源和至少一傳授顏色金屬氧化物的來源兩者。關於這一點, 早先命名的金屬氧化物和 SiO_2 的來源發現可以應用。 SiO_2 的來源和額外的金屬氧化物或氧化物係以所需的化學計量比例使用於水溶液或水性 / 有機溶液裡。

有關欲轉化成氣溶膠之水溶液的製法, 熟習此項技藝者將選擇各別的組份, 使得含於溶液裡之形成氧化物及形成矽酸鹽前驅物以均勻溶解形式存在, 直到將水溶液噴霧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(13)

。如果各別的成份以懸浮形式存在於溶液，則應該小心確定在噴霧過程中粒子大小比所得的液滴更小。

進行本發明方法所用之裝置的較佳具體實施例的原則可以從圖2的概示圖顯然可知。裝置的實質元件係為欲噴霧之液體所用的儲存容器(2)，與超音波震盪器(5)併用的高頻產生器(6)，點滴分離器(9)，預乾器(11與12)，具預乾氣溶膠所用之進料管線(13和14)，易燃氣體的管線(20)和空氣或氧的管線(18)的實際熱解反應器(15)，氣體／固體分離所用的裝置(21)－包括過濾器元素(22)和排出固體的裝置(23與24)－，已無固體之反應氣體所用的洗滌裝置－包括球體和填充物(27)的洗滌管柱(26)，具循環泵的循環管線(29)及廢棄氣體的出口。至於另外的細節，請參考下列的元件標號對照表。

元件標號對照表

1	進料管線
2	儲存容器
3	泵
4	超音波震盪器(具容器及連接到控制震盪器之控制管線的轉換器)
5	連接至震盪器之控制管線
6	高頻產生器
7	轉子流量計

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

- 8 載體氣體所用的氣體管線
- 9 點滴分離器
- 1 0 收集管
- 1 1 預乾器
- 1 2 加熱單元
- 1 3 至反應器的氣溶膠進料
- 1 4 噴嘴
- 1 5 熱解反應器
- 1 6 火焰
- 1 7 , 1 9 轉子流量計
- 1 8 空氣或 O_2 所用的氣體管線
- 2 0 H_2 所用的氣體管線
- 2 1 分離器
- 2 2 過濾元件
- 2 3 排出裝置
- 2 4 顏料排放部
- 2 5 球體
- 2 6 管柱
- 2 7 管柱填充物
- 2 8 循環泵
- 2 9 循環管線
- 3 0 廢氣管線

爲了要將包含金屬化合物的溶液轉化成細霧，可以使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

用為噴霧目的所用之傳統裝置，然而可能獲得不同的點滴大小，點滴大小分佈，通過料量，流體／推進劑比例及流出速率。二流體式噴嘴能夠推進大量的液體穿越；可得的最小平均點滴大小通常總計為大約 10 微米；為要產生特別地精細的顏料粉末，在某些情況下比需使用更濃的稀釋溶液。經由超音波協助的噴嘴，可以獲得更精細的點滴，以致於也可獲得顆粒直徑小於 1 微米的粉末。經由氣體驅動的氣溶膠產生器，例如 Collison® 噴霧器，獲得在 3 微米之範圍的非常精細點滴大小，但是載體氣體對液體數量的比例是不利的，以致於只有低輸出量才能達成。經由靜電噴霧方法，可以產生次微米範圍的霧粒，但是以現在已知的系統而言只有低通過料量可以進行使用。較佳的噴霧器是超音波噴霧器，其可以無問題地獲得粒子大小為大約 3 到 4 微米的霧粒。除此之外，就超音波噴霧器而言可以無問題地自由改變氣體對液體的比例。為要達成充份的通過料量，可以將數個超音波震盪器彼此連接。超音波噴霧器的操作原則係以機械（聲波）能量轉換成溶劑表面能量的轉換率為基礎。超音波震盪器（轉化器）——一種由加壓陶瓷材料做成的平圓盤——係藉由高頻感應作用而刺激厚度震盪。震盪係傳送到位於圓帽上面的液體柱及其表面上，其中由於空洞作用的結果而形成分解成極小點滴的噴泉狀。必須小心地選擇震盪器，以確定酸性溶液不時常發生腐蝕現象；塗上矽層的震盪器已經證明是可靠的。震盪器係安裝在彼此連接之容器底面上數個角度（為了清楚起見，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(16)

圖 2 所示的超音波震盪器(具容器的轉換器)之間的連接線未顯示出)。已經耗盡的液體數量由於噴霧的結果從儲存體容器(2)再補足,保持液面一定。每個氣溶膠產生器分別地經由轉子流量計(7)和管線(8)供應載體氣體。將氣溶膠產生器的各別氣溶膠物流合併於收集管(10)裡。如果包含小滴之氣溶膠的點滴大小範圍,其中某些情況太大而且將造成過大的固體粒子,則最好經由點滴分離器(9)除去過大的點滴。以下列的方式設計點滴分離器:分離直徑超過10微米之點滴及視需要地分離具最大點滴直徑5-10微米之點滴,而且將溶液循環進入產生器。點滴分離器的功能基本上為加速氣溶膠及接著使流動偏斜,其中大量的點滴係在垂直於流體的板子上分離。視所需的最大點滴直徑而定,分離率可總計高達50%及更高。

為了獲得儘可能是圓粒狀的固體粒子,已證明在氣溶膠進入反應器之前在例如置於其附近具加熱單元(12)的流動管(11)裡將氣溶膠預乾是有利的。在點滴裡進行的方法步驟,即溶劑的蒸發步驟,藉由將形成氧化物或形成矽酸鹽材料前驅物沉澱的分離步驟,乾燥步驟,分解步驟及接著的燒結步驟,需要長短不一的時間,溶劑的蒸發步驟是最慢的步驟。因此最好將氣溶膠在置於火焰反應器上物流處的乾燥裝置,例如加熱管裡,完全地或部分地預乾。如果省略了預乾步驟,則會有所得之產物的顆粒大小範圍較寬,尤其太多精細材料的風險。預乾機的溫度係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(17)

視已溶解前驅物的濃度而定而且也視前驅物的選擇而定。傳統上，預乾機裡的溫度係高於溶劑的沸點，最高可達 250°C ；在水當做溶劑的情況裡，預乾機裡的溫度較佳為 120 到 250°C ，尤其是 150 到 200°C 。

經由管線(13)飼進熱解反應器(15)的已預乾氣溶膠係經由出口孔(14)進入反應器。在如圖所示的具體實施例裡，經由轉子流量計(19)和管線(20)飼進的氫氣係通過放置於氣溶膠進料管線周圍的向心環。經由轉子流量計(17)和管線(18)飼進的補給空氣係經由另外的向心環導入。這樣的安排係造成動力流出密度均衡。然而，氣溶膠、易燃氣體和補給空氣的輸送方式，不限於圖形所示的具體實施例。爲了要產生火焰(16)，反應器係包含，除此之外，未示於圖式裡的點燃裝置。爲了要產生均衡的溫度曲線，燃燒室一較佳爲管狀設計的燃燒室一是絕緣的(未示出)。直接連接到反應器的燃燒室是冷卻區域—在根據圖2所示的反應器裡，冷卻的地域是反應器的下(無焰)室。

在以部份冷卻的形式離開反應器之後，包含固體粒子的反應氣體係進入用來自反應氣體分離固體粒子的裝置(21)。該分離裝置係包括過濾器元件(22)和連接至顏料排放部(24)的排出裝置(23)。有利的過濾器元件是燒結金屬過濾器和陶瓷過濾器，而以後者爲特別地較佳，因爲其能在高達 500°C 的溫度下使用可以避免冷卻區段太長。將通過過濾器元件的廢棄氣體在洗滌裝置(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

25 到 29) 裡沖洗並且經由廢物氣體管線 (30) 輸送。如果所有的固體粒子皆不可能經由去離裝置止住，則這些物質係收集在洗滌液體裡而且可以供應到處理階段。

本發明方法可以製造由可以依程序參數容易地調節之平均顆粒大小和顆粒大小分佈的幾乎完全圓粒狀粒子所組成的顏料，因此傳統一直沿用的研磨方法是多餘的。

本發明係以下列實施例為基礎，更加詳細地闡明。

實施例

在圖 2 所示的裝置裡製造各種不同顏料，所以不再描述裝置一次。在所有的實施例裡，使用金屬鹽的水溶液。反應器在其上端，中央和下端 (T_o , T_m , T_u) 包含溫度探針。

實施例 1 : $Co (AlCr) O_4$ 的製造

從 9.83 克 $Al(NO)_3 \cdot 9H_2O$ ，10.46 克 $Cr(NO)_3 \cdot 9H_2O$ 和 7.60 克 $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 製造水溶液 ($Al : Cr : Co = 1 : 1 : 1$ (莫耳比)；相對總金屬含量 3.62%)。

將該溶液經由超音波技術轉化成氣溶膠並且噴霧 (載體氣體 1000 升/小時空氣)，在通過點滴分離器 (大約 8 微米) 之後以 150 °C 預乾燥，接著在反應器裡於氫氧焰裡反應。溫度為 $T_o : 678^\circ C$ ， $T_m : 755^\circ C$ ， $T_u : 517^\circ C$ 。在 90 分鐘裡獲得 13.6 克的產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

獲得的產物係為一種均質超細、土耳其綠色、具有圓粒狀微晶的結晶性粉末。相純度係經由 X R D 查證。係得到下列的粒子分佈值： $D_{50} = 1.0$ 微米， $D_{90} = 0.5$ 微米， $D_{10} = 3.5$ 微米。

在將反應器裡的溫度降低到 $T_o = 613^\circ\text{C}$ ， $T_m = 563^\circ\text{C}$ 和 $T_u = 388^\circ\text{C}$ 之後，獲得土耳其藍色。

實施例 2：FeAl₂O₄ 的製造

從 735.3 克 Fe(NO₃)₃•9H₂O 和 682.8 克 Al(NO₃)₃•9H₂O 及 5.4 公斤水，製造水溶液 (Fe : Al = 1 : 2)。以 1600 升/小時空氣噴霧該溶液，並在 150°C 預乾燥預之後將氣溶膠進入氫氧焰。獲得棕色結晶性顏料。顏料具有尖晶石構造並且由圓粒狀粒子所組成； $D_{50} = 0.77$ 微米， $D_{90} = 0.4$ 微米， $D_{10} = 1.55$ 微米。

實施例 3：CuCrFeO₄ 的製造

將 1.41 升水加入 139.2 克 Cu(NO₃)₂•3H₂O 和 233.0 克 Fe(NO₃)₃•9H₂O 及 230.7 克 Cr(NO₃)₃•9H₂O (Cu : Cr : Fe = 1 : 1 : 1 (莫耳比))。將該溶液經由超音波噴霧並且在通過點滴分離器及預乾器 (150°C) 之後以氮氣當做載體氣體輸送進入氫氧焰內。在該方法裡，獲得具尖晶石結構的結晶性顏料。圖 1 係顯示 SEM 照片，從該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(20)

照片顯然可見完美的圓粒形狀。

顆粒分佈 $D_{50} = 1.3$ 微米， $D_{90} = 0.6$ 微米， $D_{10} = 2.7$ 微米。

實施例 4： $\text{SnO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的製造

將包括 292 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，7.68 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1700 毫升水的溶液根據實施例 1 反應 ($\text{Sn} : \text{Cr} = 99 : 1$ (重量比))。形成粉紅色顏料。

實施例 5： $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$ 的製造

將包括 585.95 克醋酸氧鋯 (ZrO_2 含量 22.5%)，4.6 克 NH_4VO_3 和 1.4 升水的醋醕溶液根據實施例 1 反應 ($\text{Zr} : \text{V}$ 重量比 = 98 : 2)。形成由圓粒粒子所組成的黃色顏料。 $D_{50} = 0.9$ 微米， $D_{90} = 0.4$ 微米， $D_{10} = 1.9$ 微米。

比較實施例 1

研究摻雜釩的氧化鋯在如同 ES - PS 2074399 之方法所需範圍內的煅燒溫度裡的影響：

將 4 克顏料加熱高達 1500℃ 並保持在 1500℃ 6 分鐘。將結塊的產物壓碎。經由雷射繞射 (CILAS) 像往常一樣地測定顆粒大小分佈，爲了該目的，係經由超音波混合器在焦磷酸鈉的存在下將樣品懸浮於水中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(21)

初始產物的狹窄顆粒大小範圍變得非常寬： $D_{10} = 2.2$ 微米， $D_{20} = 1.5$ 微米， $D_{30} = 9.8$ 微米， $D_{50} = 5.2$ 微米， $D_{70} = 2.7$ 微米， $D_{90} = 0.9$ 微米。由於燒結之故，係形成只可能藉由研磨而粉碎的固體聚集體。

實施例 6

藉由類似實施例 1 到 3 的方法製備符合化學式 CoNiCrFeO_4 (FK 第 402 號) 的黑色尖晶石著色物質，每個情況裡皆使用金屬硝酸鹽。研究本發明之著色物質在各種不同的應用裡與傳統方法以相同組成物 (FK 第 24137 號，Cerdec AG) 所製得之非圓粒狀著色物質有何不同。

a) Inglaze 彩繪顏色應用 (高溫快速煨燒)

將 3.75 克玻璃原料 (第 10115 號，Cerdec AG) 和介質 (80820，Cerdec AG) 一起與 1.25 克著色物質分散，而不預先在裱塗機裡混合。在間接印刷 (轉移技術) 之後，在 1220°C 煙道氣燒窯裡磁皿上燃燒 (流動時間 90 分鐘)。下表係包含根據 CIE LAB 公式 ($DIN 6174$) 的 $L^*a^*b^*$ 值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (22)

F K 號碼	系統	L *	a *	b *
24137	CoNiCrFeO ₄	8.47	0.77	0.50
402	CoNiCrFeO ₄	6.36	1.05	0.86

本發明的著色物質係得到較深的黑色 (= 較低的 L * 值) 。

b) Onglaze 彩繪顏色應用

將 4 克玻璃原料 (第 1 0 1 5 0 號 , Cerdec AG) 和介質一起與 1 克著色物質分散 , 而不預先在裱塗機裡混合。在間接印刷 (轉移技術) 之後 , 在 8 2 0 °C 電室燒窯裡磁皿上燃燒 , 加熱時間為 1 2 0 分鐘而滯留時間為 1 0 分鐘。

FK 號碼	系統	L*	a*	b*
24137	CoNiCrFe O ₄	19.43	0.30	-0.10
402	CoNiCrFe O ₄	17.64	0.52	0.11

c) 塑膠的著色

將 0 . 7 5 克著色物質以 2 克 P V C 漿糊做成漿糊 , 擠型成滑溜間隔 3 0 0 微米的箔並且接著乾燥。

FK 號碼	系統	L*	a*	b*
24137	CoNiCrFe O ₄	5.26	0.83	0.54
402	CoNiCrFe O ₄	4.68	0.76	0.92

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：圓粒狀著色顏料，其製法及其用途)

本發明係關於著色顏料，其係由平均粒子直徑小於10微米以氧化物、混合氧化物或矽酸鹽為底質之幾乎完全圓粒狀顏料粒子所組成。

顏料係經由噴覆-熱解技術得到：將包含一或多種形成氧化物或形成矽酸鹽之金屬化合物的溶液轉化成氣溶膠，將氣溶膠(較佳在預乾之後)導入熱解反應器；從熱解氣體分離顏料。

本發明的著色顏料適合製造陶瓷彩繪及適合塑料，合成箔，織物及漆的著色。由於圓粒形狀之故，達成不尋常的技術應用性質。

英文發明摘要(發明之名稱：Spherical coloured pigments, process for their production and the use thereof)

The invention relates to spherical coloured pigments having an average particle diameter of less than 10 μm on the basis of an oxide, a mixed oxide or a silicate.

The pigments are obtainable by means of spray-pyrolysis technology: a solution containing oxide-forming or silicate-forming metal compounds is converted into an aerosol and the latter is fed, preferably after predrying, to a pyrolysis reactor; the pigment is separated from the pyrolysis gas.

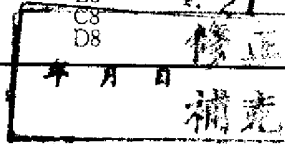
The coloured pigments according to the invention are suitable for the production of ceramic decorations and for the colouring of plastics, synthetic foils, fibres and also lacquers. By reason of the spherical shape, unusual technical application properties are achieved.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



六、申請專利範圍

附件 1 a：第 8 6 1 1 6 8 4 7 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 9 年 4 月修正

1. 一種用於製造圓粒狀著色顏料之方法，該圓粒狀著色顏料的平均粒子直徑為 $0.5 \mu\text{m}$ 至小於 $10 \mu\text{m}$ 且係選自

(a) 如通式 AB_2O_4 、 $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ 、及 4, 2 - 尖晶石之尖晶石，其中 A 係選自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、及 Zn^{2+} 之群組，B 係選自 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ln^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 、及 Co^{3+} 之群組，而對於 4, 2 - 尖晶石而言，A 係選自 Zr^{4+} 及 Ti^{4+} 之群組而 B 係選自 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、及 Ni^{2+} 之群組；

(b) 著色金屬氧化物；以及

(c) 以 ZrO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、或 ZrSiO_4 及傳授顏色之元素為底質的主晶格顏料，此方法包括

(i) 製備一含有形成顏料之金屬化合物的溶液，包括至少一種傳授顏色之金屬化合物以及該形成顏料之化合物的溶劑，

(i i) 將該溶液轉化成氣溶膠，

(i i i) 令該氣溶膠於該溶劑沸點以上至 250°C

(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

之溫度下預先乾燥，

(i v) 將該氣溶膠導入一直接或間接加熱的熱解反應器，

(v) 在該金屬化合物分解溫度以上的溫度下進行熱解而產生熱解氣體，以及

(v i) 從該熱解氣體中收取顏料。

2 . 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用水或主要含水之溶劑混合物當做溶劑。

3 . 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中熱解反應器係直接地加熱，較佳地藉由氫氧氣焰 (H_2 / O_2 或 $H_2 /$ 空氣) 直接加熱。

4 . 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中金屬化合物係以水溶性鹽的型式使用，其陰離子不致使選擇性同時存在之第二陽離子沉澱。

5 . 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中爲了製造具尖晶石結構的著色顏料，係使用選自一群包括 Mn^{2+} ， Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的二價金屬化合物和選自一群包括 Al^{3+} ， Cr^{3+} ， Fe^{3+} 和 Co^{3+} 的三價金屬化合物。

6 . 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中：爲了得到實質上是水性的氣溶膠，係以硝酸鹽型式使用二價和三價金屬，使用四硝酸鋇或 $ZrOCl_2$ 水合物當做 ZrO_2 的前驅物，使用四氯化錫水合物當做 SnO_2 的前驅物。

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中使用符合通式 $(R O)_3 S i - (C H_2)_n - X$ 或 $[(R O)_3 S i - (C H_2)_m - N R'_3]^+ A^-$ 的實質上為水溶性有機矽烷或有機矽烷醇或這些化合物的水溶性縮合物當做形成 $S i O_2$ 或形成矽酸鹽之金屬化合物，其中 R 和 R' 可以相同或不同並且表示氫，甲基或乙基，n 表示數字 1，2 或 3，m 表示數字 2 或 3，X 表示 $-C O O H$ 或 $-S O_3 H$ 或其鹽類而 A^- 表示陰離子，尤其是氯離子。

8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中包含一或多種水溶性形成氧化物或形成矽酸鹽之金屬化合物之實質上是水溶性的溶液係藉由超音波噴霧器轉化成氣溶膠，後者在通過點滴分離器以去除直徑大於約 10 微米的點滴後，通過加熱至 120 到 200 °C 的預乾器之後，將已預乾的氣溶膠喂進經由氫氧氣焰直接加熱的熱解反應器並將著色顏料藉由燒結金屬過濾器或陶瓷過濾器自熱解氣體中分離出來。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

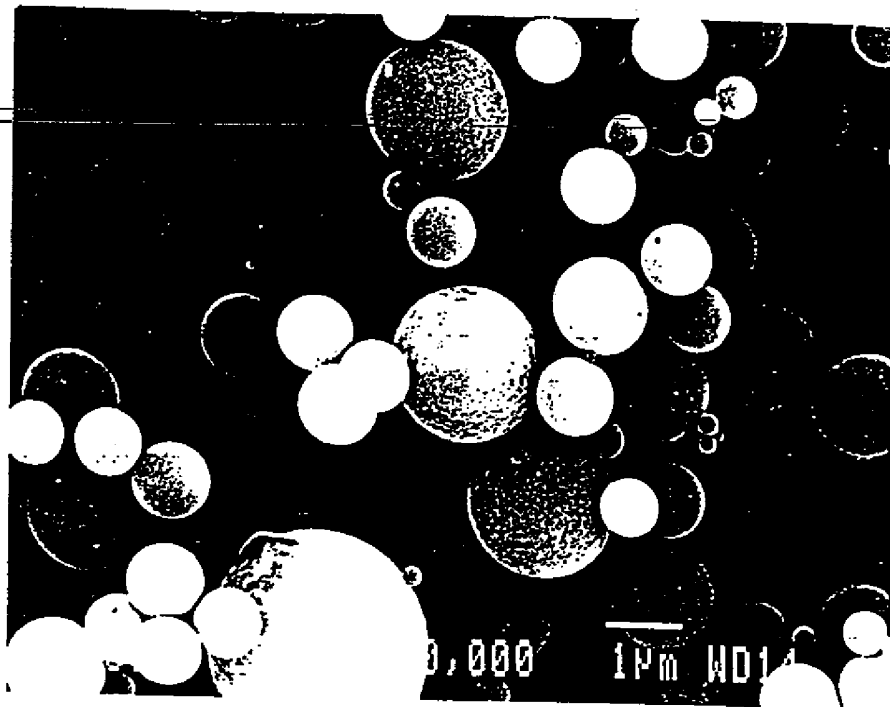


圖 1

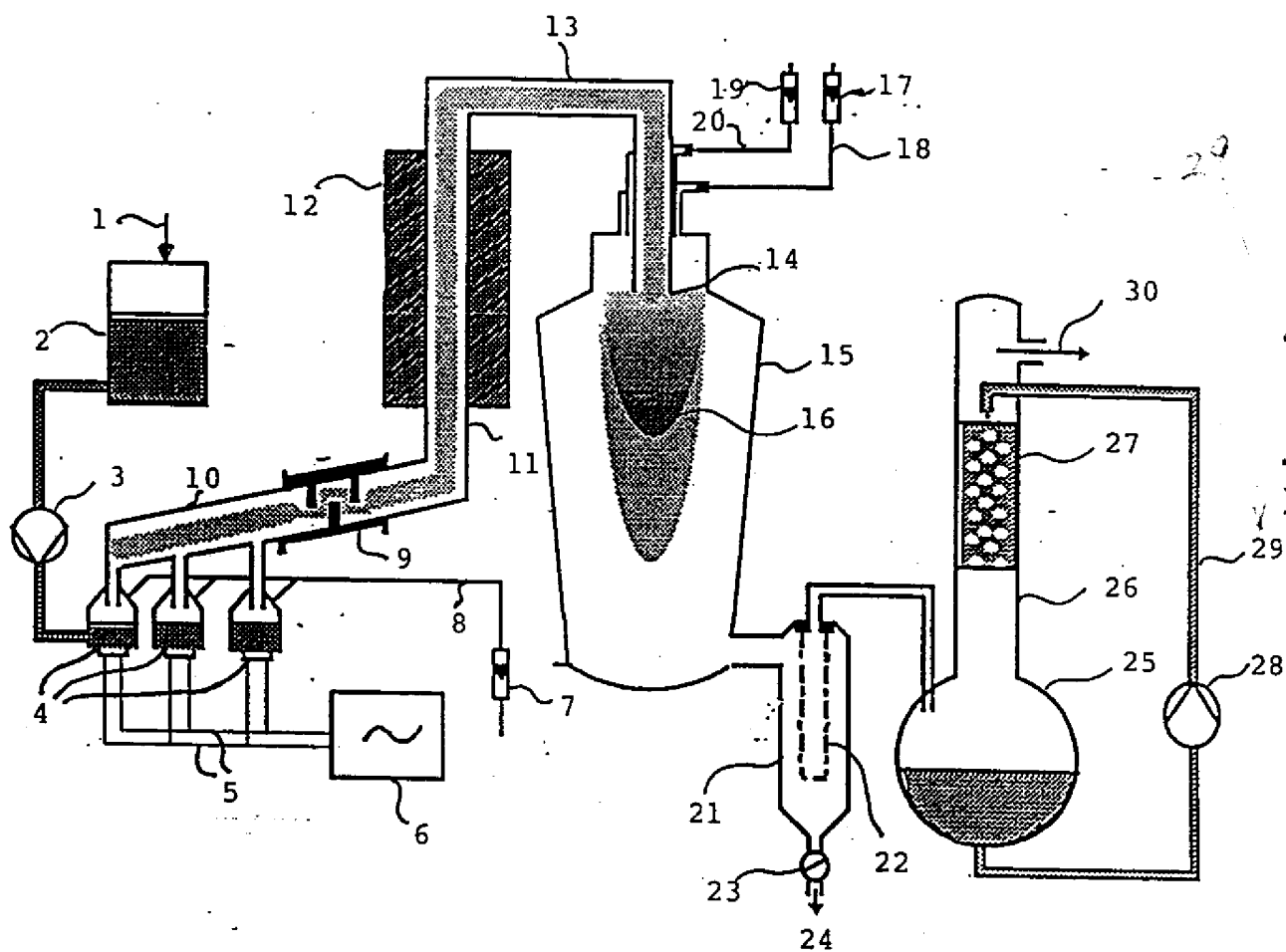


圖 2

8.10.18

申請日期	86 年 11 月 11 日
案 號	86116847
類 別	603C 8/14, (016) (3) 4

A4
C4

434197

(以上各欄由本局填註)

民國 89 年 10 月修正

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	圓粒狀著色顏料，其製法及其用途
	英 文	Spherical coloured pigments, process for their production and the use thereof
二、發明 創作人	姓 名	(1) 安卓斯·舒茲 Schulz, Andreas (2) 霍克·傑克伯森 Jacobsen, Hauke (3) 喬格·史柏利 Sperlich, Jorg
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國紐艾森堡·史汀格林特街十六號 Stieglitzstrasse 16, D-63263 Neu-Isenburg Germany (2) 德國倫飛登雪佛路四 c 號 Scheffelstrasse 4c, D-79618 Rheinfelden, Germany (3) 德國歐芬貝古斯塔史崔斯曼街四號 Gustav-Stresemann-Strasse 4, D-63073 Offenbach, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 胡勃特·包伯 Bopp, Hubert 瑞恩哈德·賀曼 Herrmann, Reinhard
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙金屬觸媒賽德股份有限公司 dmc ² Degussa Metals Catalysts Cerdec AG
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國漢諾－渥夫剛羅登貝克路四號 Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau- Wolfgang, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 胡勃特·包伯 Bopp, Hubert 瑞恩哈德·賀曼 Herrmann, Reinhard

裝

訂

線

申請日期	86 年 11 月 11 日
案 號	86116847
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

民國 89 年 10 月修正

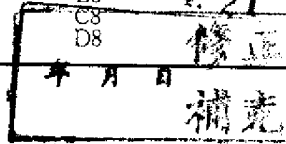
發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 羅菲·布蘭迪 Brandes, Ralph (5) 史蒂芬·卡圖席 Katusic, Stipan
	國 籍	(4) 德國 (5) 德國
	住、居所	(4) 德國波爾罕公園路六號 Parkstrasse 6, D-35415 Pohlheim, Germany
		(5) 德國凱爾罕柏林路二十號 Berliner Ring 20, D-65779 Kelkheim, 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



六、申請專利範圍

附件 1 a : 第 8 6 1 1 6 8 4 7 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 9 年 4 月修正

1. 一種用於製造圓粒狀著色顏料之方法，該圓粒狀著色顏料的平均粒子直徑為 $0.5 \mu m$ 至小於 $10 \mu m$ 且係選自

(a) 如通式 AB_2O_4 、 $B(AB)O_4$ 、及 4, 2 - 尖晶石之尖晶石，其中 A 係選自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、及 Zn^{2+} 之群組，B 係選自 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ln^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 、及 Co^{3+} 之群組，而對於 4, 2 - 尖晶石而言，A 係選自 Zr^{4+} 及 Ti^{4+} 之群組而 B 係選自 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、及 Ni^{2+} 之群組；

(b) 著色金屬氧化物；以及

(c) 以 ZrO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、或 $ZrSiO_4$ 及傳授顏色之元素為底質的主晶格顏料，此方法包括

(i) 製備一含有形成顏料之金屬化合物的溶液，包括至少一種傳授顏色之金屬化合物以及該形成顏料之化合物的溶劑，

(i i) 將該溶液轉化成氣溶膠，

(i i i) 令該氣溶膠於該溶劑沸點以上至 $250^\circ C$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線