

申請日期	85年7月12日
案號	85108479
類別	C09C 1/36 C08K 9/02 C08L 101/00

A4  
C4

396194

Int.-Cl. 6

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	新穎的珍珠顏料及其製造方法
	英文	Novel pearl pigment and production method for same
二、發明 創作人	姓名	(1) 西間木敦子 Nishimagi, Atuko (2) 矢澤昌彦 Yazawa, Masahiko (3) 新田勝久 Nitta, Katuhisa
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 德國達木士塔·法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔·法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔·法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany
	姓名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
三、申請人	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 StraBe 250, Darmstadt, Germany
	代表人 姓名	(1) 克利斯汀·佛萊明 Flamig, Christian

裝

訂

線

(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

日本 1995年8月4日 JP 95-218303 無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

### 發明領域

本發明有關一種使用片狀基質充作基材之新穎珍珠顏料，尤其是一種新穎珍珠顏料，其抗光致和熱致褪色性，以及與樹脂親合性（分散性）良好，該珍珠顏料之製造方法，和一種樹脂組成物，可以上述珍珠顏料塗刷和上色在該樹脂上。

### 發明背景

久為人知且廣泛使用之珍珠顏料中，片狀基質係以具有高度折射指數之金屬氧化物塗覆，例如氧化鈦和氧化鋅，藉由光線反射干擾造成之干擾色彩，造成欲揭露之珍珠光色彩，以及珍珠顏料中，著色金屬氧化物，例如氧化鐵和氧化鉻，或者將經染色顏料和染料浸入該塗覆層中，造成欲顯露之染色珍珠光澤。

其中，關於白色（包括一種干擾色）珍珠顏料，廣為人知者係一種塗覆層使用氧化鈦充作基材構成之珍珠顏料。該氧化鈦已知為一種光學活性材料（參考，例如，Susumu Okazaki, “著色材料（coloring material）”，60〔6〕，333至341（1987）），且報告指出，當其混入塗料和墨水，並捏合成塑料時，隨著時間流逝，以光或熱能為引發劑，接觸氧化鈦之樹脂組份變質（粉化；白化）（參照，例如，Susumu Okazaki, “著色材料”，60〔6〕，333至341（1987）及Hiroshi Tsubomura, “光電化學與轉化（Optical Electrochemic

（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)

al and Conveccion) " Tokyo Kagaku Dohjin (1980), 198頁)。此外，當該氧化鈦捏合成一種包括聚烯烴之塑料時，氧化鈦與酚衍生物(例如，BHT等)或苯胺衍生物光安定劑反應形成一種配位複合物或一種配位化合物，其造成褪色(參見，例如，D.A. Holzen, "TI-PURE" 技術報告，日本杜邦，84-003(1)號)。使用以氧化鈦塗覆表面之珍珠顏料時，同樣會發生這種問題。

本發明者先前已提出一種珍珠顏料，其中上述缺點已經改良，且具有良好分散性，不會造成褪色，以及有顆粒凝結(參考JP-A-6-16964)。該珍珠顏料係使用一種事先於雲母顏料塗覆氧化鈦，並以濕式方法分別塗覆矽，鋁和鋅之金屬氧化物(或水合物)製備之白色珍珠顏料充作基材，其中以上述外層減少氧化鈦曝於外來光和熱能下，並加強顏料本身之分散性。然而，該製造方法必須重複二次個別之水解反應處理操作和乾燥處理(乾燥和煨燒)，且在製程上係一種有缺點之製造方法。

另一方面，當金屬氧化物使用氧化鈦充作基材之慣用珍珠顏料塗覆於一種與樹脂系統結合之片狀基質時，該顏料經常移至樹脂組成物表面，且其污染模塑機之捏合輥和研光輥表面，造成一種稱作覆蓋(plate out)之現象，其造成產品和批次之品質差異。為解決覆蓋之問題，提出一種方法，其中樹脂組成物之捏合組份經改良(參考，例如JP-A-63-317557)，除此之外，若是一

(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 )

種珍珠顏料，該顏料之表面以特殊聚合物處理，諸如，例如，一種以具有季胺基之聚酯－聚胺甲酸酯嵌段共聚物直接塗覆之珍珠顏料（參考 J P - A - 6 3 - 4 6 2 6 6 ）。

然而，使用這些珍珠顏料之問題欲使用之樹脂種類受限。

此外，存在一個問題，當一種塗覆金屬氧化物（氧化鈦）片狀基質顏料本身充作墨水基材時，增加顏料含量特別加強套板印刷之珍珠色會導致印刷板數量增加時印刷不均勻。其係因用於墨水介質之顏料親合性（分散性）低和剝離現象之故，剝落現象中，顏料與介質分離，並堆積在輥，板和掩蓋物上。

本發明欲解決慣用技術造成之問題。即，本發明目的之一係提出一種珍珠顏料，其抗褪色性經改良，減少製造中之覆蓋（plate out）作用，和該珍珠顏料與塗料和墨水混合或混入塑料時其染色印刷特色，該珍珠顏料之便利製造方法，以及含有使用上述製造方法製得珍珠顏料之樹脂，塗料和墨水組成物。

#### 發明摘要

本發明者複研究金屬氧化物之磷酸化合物種類及其組合，以達成上述目的，所得之結果顯示一種珍珠顏料之抗褪色性，其與樹脂之親合性（分散性），以及以墨水印刷性可藉由依序塗覆氧化鈦和一種磷酸金屬化合物，或氧化鈦，一種磷酸金屬化合物和其它金屬氧化物於片狀基質表

（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 )

面，且維持所欲之珍珠光澤而得到顯著改善。

換言之，本發明提出一種新穎珍珠顏料，其包括一種片狀基質，其表面塗覆氧化鈦和一種磷酸金屬化合物，或一種磷酸金屬化合物與一種塗覆在以氧化鈦塗覆之顆粒上之金屬氧化物。

本發明亦提出一種新穎之珍珠顏料，其中氧化鈦塗覆於片狀基質表面後，於其上塗覆一種物質：

a) 其中，構成欲塗覆磷酸金屬化合物之磷酸組份數量比例佔氧化鈦 (  $TiO_2$  基礎 ) 0.1 至 5 重量%，為  $P_2O_5$  形式；構成磷酸金屬化合物和金屬氧化物之金屬元素種類至少是由 Zn, Al, Zr, Mg 和 Bi 中選出之一；且其數量比例佔氧化鈦 (  $TiO_2$  基礎 ) 0.5 至 10 重量%，為金屬氧化物形式，或者

b) 其中構成欲塗覆磷酸金屬化合物之磷酸組份數量比例佔氧化鈦 (  $TiO_2$  基礎 ) 0.1 至 5 重量%，為  $P_2O_5$  形式；構成磷酸金屬化合物和金屬氧化物之金屬種類係 Zn, Al 和 Si，且該金屬化合物依序塗覆；其數量比例分別是， $ZnO_2$  形式佔氧化鈦 (  $TiO_2$  基礎 ) 0.5 至 10 重量%， $Al_2O_3$  形式佔氧化鈦 (  $TiO_2$  基礎 ) 0.5 至 10 重量%，以及  $SiO_2$  佔氧化鈦 (  $TiO_2$  基礎 ) 0.5 至 5 重量%。

此外，本發明提出：

( 1 ) 一種珍珠顏料之製造方法，其包括：

製備一種片狀基質之水性懸浮液，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 5 )

將水解鈦鹽製得之氧化鈦水合物塗覆於該基質表面，添加磷酸或一種磷酸鹽化合物與至少一種由 Zn, Al, Zr, Mg 和 Bi 選出之金屬鹽，然後以鹼形成該金屬鹽之水解產物和磷酸金屬鹽，將其塗覆於表面經塗覆顆粒上，以及

過濾並清洗經塗覆顆粒，隨後乾燥並煨燒之，或者

( 2 ) 一種珍珠顏料之製造方法，其包括：

製備一種片狀基質之水性懸浮液，

將水解鈦鹽製得之氧化鈦塗覆在基質表面，

添加磷酸或一種磷酸鹽和一種鋅鹽於經塗覆顆粒表面，以形成鋅鹽之水解產物，且該磷酸金屬鹽具有鹼，然後使用一種鋁鹽和鹼形成其中和水解產物，另外添加一種矽酸化合物形成一種水解產物，並將其依序塗覆，以及

過濾並清洗經塗覆顆粒，隨後乾燥並煨燒之。

另外，本發明提出一種珍珠顏料，其係將該製得珍珠顏料以至少一種由矽烷偶合劑，有機矽氧烷化合物和脂族羧酸選出者進行表面處理製得。此外，本發明提出可摻入本發明珍珠顏料之塗料，墨水和樹脂組成物。

本發明之新穎珍珠顏料抗褪色性，捏入樹脂性以及當其用於塑料，塗料和墨水充作珍珠顏料時之印刷性極佳。

此外，本發明製造方法非常便利，而且因為製備一種片狀基質懸浮液後，中間過程諸如過程中之乾燥和煨燒不必進行，而且該反應和處理可於懸浮液狀態（濕式）連續

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

一貫進行，所以其於製造管理與節約能源上是一種有利之方法。

### 發明之詳細說明

下文將詳細解釋本發明。

本發明使用之片狀基質包括原黏土材料，諸如雲母，高嶺土和滑石，金屬片狀氧化物，其由鈦，鋁，矽和鐵選出，以及玻璃片。特別是因易於取得之故而廣泛充作珍珠顏料片狀基質之雲母較佳。

其顆粒大小係平均顆粒直徑 2 至 200  $\mu$ ，並依其應用在此範圍內適當選擇之。例如，當其用於墨水時，最好使用平均顆粒直徑為 10  $\mu$  或更小者。厚度為 2  $\mu$  或更小者，1  $\mu$  或更小者更佳之雲母適於顯示珍珠光澤。

本發明塗覆之氧化鈦數量可於 15 至 200 重量% (以片狀基質為基準) 範圍內選擇。因為片狀基質直徑小時，其單位表面積大，塗覆量增加，反之，片狀基質直徑大時，單位表面積小，塗覆量減少。當顯示平擾色時，該光學厚度基本上必須增加，且塗覆量增加得比銀色調之塗覆量多。因此，依照所需之色調適當決定氧化鈦之塗覆量。

至於本發明基質上塗覆氧化鈦水合物之方法，可使用已知之方法，例如，中和水解法，其中維持 (大約 pH 2) 同時，加入氧化鈦水溶液和一種鹼溶液，或一種熱水解方法，其中事先加入鈦鹽，然後加熱之。該實例中，可使用一種紅化劑 (rutilizing agent)，例如一種錫鹽使氧

(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 )

化鈦結晶轉變成一種金紅石。最好使用四氯化鈦，三氯化鈦和硫酸氧鈦，因其較易取得。

該水解反應（塗覆氧化鈦水合物）後，將磷酸或一種磷酸鹽化合物和一種所需金屬鹽加入該懸浮液系統，形成一種磷酸金屬化合物。該實例中，磷酸或該磷酸鹽化合物包括磷酸，冷凝磷酸和其鹼金屬鹽。為了混合起見，使用磷酸，磷酸二鈉，磷酸一鈉，磷酸二鉀，磷酸一鉀，焦磷酸鉀，焦磷酸鈉，三聚磷酸鉀和三聚磷酸鈉。由取得便利性和成本觀點來看，使用磷酸，磷酸二鈉和磷酸二鉀較佳。使用之磷酸或磷酸鹽數量佔最終產物中氧化鈦數量 0.1 至 5 重量%，以 1 至 4 重量% 較佳，為  $P_2O_5$  形式。數量少於上述水準則效果較低，即使數量多於上述水準，其抗褪色性效果增加程度很小。該實例中，添加磷酸化合物後，若 pH 超過 3，該反應最好以酸（諸如磷酸）降低 pH 至 3 或更低後才進行，在該範圍內欲連續添加之金屬鹽不會水解。

上述方法（1）中，使用至少一種由 Zn, Al, Zr, Mg 和 Bi 選出之金屬鹽充作構成磷酸金屬化合物和金屬氧化物之金屬。該金屬鹽數量為 0.5 至 10 重量%（以  $TiO_2$  為基準），最好為 1 至 4 重量%，為金屬氧化物形式。其數量太少，無法得到充分效果，數量太大則造成顆粒本身凝結，其依次造成珍珠光澤之喪失。該金屬原素之原材料係考量其便利性而由氯化物，硫酸鹽，硝酸鹽和氮氧化物中適當選擇使用。

（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 )

上述方法 ( 2 ) 中，使用之方法係為改善抗褪色性並避免製造和煨燒中顆粒因熔結而凝結，依序塗覆 A  $\alpha$  鹽和 S i 鹽，其數量分別為佔氧化鈦 ( T i O <sub>2</sub> ) 0 . 5 至 1 0 重量 % 之 A  $\alpha$  <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和佔氧化鈦 ( T i O <sub>2</sub> ) 0 . 5 至 5 重量 % 之 S i O <sub>2</sub> 。使用 A  $\alpha$  鹽之特殊貢獻係因產物於煨燒時之燒結預防作用而使凝結效果減少。數量 0 . 5 重量 % 或更少之金屬氧化物 ( A  $\alpha$  <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 大幅降低其效果，但是數量多於 1 0 重量 % 不僅不會增加其效果，反而亦造成該顏料珍珠光彩減少。雖然用量受片狀基質之單位表面積影響，但是較佳用量通常為 1 至 4 重量 % 。使用 S i 鹽改善抗褪色效果，且其較佳用量雖受片狀基質單位表面積影響，是 1 至 3 重量 % 之金屬氧化物 ( S i O <sub>2</sub> ) 。該數量減少無法加強抗褪色效果，而數量增加造成煨燒時之熔結，造成凝結作用，且無法提供具有充分分散性之顏料，使珍珠光澤減少。

如上述，本發明所述之“磷酸金屬化合物”和“磷酸金屬化合物及其金屬氧化物”表示最終狀態，其係黏附於片狀基質之磷酸或一種磷酸化合物和不同金屬鹽水解產物，乾燥並煨燒之形成，且該分析並非必要。然而，一般認為其存在狀態構成一種磷酸金屬鹽，該磷酸金屬鹽和金屬氧化物之混合物，P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 和其它金屬氧化物之混合物，P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 和其它金屬氧化物之混合物依照欲使用之磷酸 ( 或磷酸鹽化合物 ) 對金屬鹽之數量比率。

下文將更詳細解釋本發明之製造方法。

(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 )

第一種製造方法 ( 上述製造方法 ( 1 ) ) :

第一步驟：塗覆氧化鈦水合物

將具有所需顆粒大小之片狀基質分散於水中製備之懸浮液加熱至 70 °C 或更高，並將一種濃度經調整之鈦鹽水溶液加入懸浮液中，調整 pH 至大約 2。此外，其次添加該鈦鹽水溶液，並與一種鹼溶液攪拌在一起，維持上述 pH 水準。添加上述數量後，該懸浮液再攪拌大約 10 分鐘。

第二步驟：添加磷酸或一種磷酸鹽化合物和一種金屬鹽，並將其塗覆該水解產物：

另外依序添加磷酸或一種磷酸鹽化合物，其數量相當於佔氧化鈦數量 0.1 至 5 重量%之  $P_2O_5$ ，該氧化鈦數量係由第一步驟加入之鈦化合物數量計算，以及 Zn, Al, Zr, Mg 或 Bi 中至少一種金屬鹽，其數量相當於上述計算氧化鈦數量之 0.5 至 10 重量%之金屬氧化物，其中攪拌進行大約 10 分鐘，但是沒有特別控制 pH。該實例中，本步驟使用之磷酸鹽係，例如磷酸二鈉和三聚磷酸鈉，該 pH 增加到某種程度。當 pH 增加至 3 或更高時，以無機酸諸如氫氯酸將其降低至 3 或更低。然後，將一種鹼溶液逐滴滴入懸浮液中，將 pH 升至 7.0。

第三步驟：後處理步驟

將第二步驟製得之懸浮液過濾，並以水清洗去除可溶

(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 )

性自由鹽。乾燥之後，將製得之顏料於 700 至 1200 °C 下煨燒，如此製得所要之珍珠顏料。

第二種製造方法 ( 上述製造方法 ( 2 ) ) :

將第一製造方法之第二步驟改成下列操作。

添加磷酸或一種磷酸鹽化合物，其數量相當於氧化鈦數量之 0.1 至 5 重量%之  $P_2O_5$ ，該氧化鈦係由第一步驟添加之鈦鹽數量計算，與一種 Zn 鹽，其數量相當於上述計算之氧化鈦數量 0.5 至 10 重量%之氧化物，其中攪拌進行約 10 分鐘，不需特別控制 pH。該實例中，本步驟使用之磷酸鹽化合物係，例如磷酸二鈉或三聚磷酸鈉，pH 增加至某種程度。當 pH 增至 3 或更高時，以無機酸諸如氫氟酸將其降至 3 或更低。然後將一種鹼溶液逐滴滴入懸浮液中使 pH 升至 5.5。添加一種 Al 金屬化合物水溶液，其數量佔氧化鈦數量 0.5 至 10 重量%之  $Al_2O_3$ ，同時以鹼溶液使 pH 維持 5.5。然後，逐漸加入一種矽酸鹽化合物之水溶液，其數量係佔氧化鈦數量 0.5 至 5 重量%之  $SiO_2$ ，不需控制 pH。添加作用完成後，再進行攪拌 10 分鐘。

之後，進行上述第一種製造方法第三步驟之處理，製得所要之珍珠顏料。

本發明另外包括將分別由上述第三步驟製得之珍珠顏料以表面處理劑，諸如矽烷偶合劑，有機矽氧烷化合物和脂族羧酸進行表面處理製得之顏料。這些表面處理增加對

(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)

樹脂之親合性和抗褪色性。該實例中，具有 8 或更多碳原子脂族鏈之烷基三甲氧基矽烷係充作矽烷偶合劑之較佳者。另外，甲基氫聚矽氧烷係充作有機矽氧烷之較佳者。本發明使用之表面處理方法係將第一種製造方法或第二種製造方法第三步驟製得之珍珠顏料裝入一攪拌混合器，諸如漢謝爾混合器和 Worling Co., Ltd. 所製之高速摻和攪拌器中，於攪拌時與添加之表面處理劑混合之方法，或是將組份裝成一個批次並混合之，其中使用一種工具，該熱處理係依需要由攪拌提供，或事先將一種表面處理劑混入有機溶劑中並添加之，隨後加熱去除該溶劑。

其次，本發明將參照實例，對照實例和許多試驗實例更具體解釋，但是本發明不受這些實例限制。

### 實施例 1

( a - 1 ) 將 80 g 白雲母 ( 顆粒直徑：大約 10 至 60  $\mu$  m ) 懸浮於 1 公升去礦物質水中，並將該懸浮液加熱至 75  $^{\circ}$ C 並攪拌之。將每公升中溶解 4.14 g 四氯化鈦之四氯化鈦水溶液加入該懸浮液中，並將 pH 調整至 2.2，隨後維持 5 分鐘。然後，再逐滴加入上述四氯化鈦水溶液，並以 32% 氫氧化鈉水溶液使其 pH 維持 2.2。將 188 ml 之四氯化鈦水溶液全數加入，如此製得一種具有銀色光澤且經氫氧化鈦塗覆之雲母懸浮液。

( b - 1 ) 將 1.1 g 85% 磷酸和 2.0 g 氯化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 12)

鋅加入該製得之懸浮液，並攪拌維持 10 分鐘。然後，將 32% 氫氧化鈉水溶液緩慢逐滴加入，調整 pH 至 7.0。

(c-1) 此外，由該懸浮液過濾經塗覆之顏料，之後以去礦物質水清洗並乾燥之，該顏料於 900°C 煅燒，如此製得一種具有銀色光澤之珍珠顏料。

### 實施例 2

以同實施例 1 之相同方法製得一種具有銀色光澤之珍珠顏料，但是以數量為 3.5 g 之氫磷酸二鈉代替實施例 1 步驟 (b-1) 所使用之磷酸，其中該 pH 增加至某種程度，但是維持之並攪拌約 10 分鐘，然後以氫氯酸水溶液將 pH 調至 2.2，隨後添加 2.0 g 之氯化鋅 (ZnCl<sub>2</sub> 粉末)。

### 實施例 3

以同實施例 1 之方法製得一種珍珠顏料，但是以 2.4 g 之氯化鋁 6 水合物代替實施例 1 步驟 (b-1) 之氯化鋅。

### 實施例 4

以同實施例 1 之方法製得一種珍珠顏料，但是以 3.0 g 氯化鎂 6 水合物代替實施例 1 步驟 (b-1) 中

(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 )

使用之氯化鋅。

### 實施例 5

一種同實施例 1 之方法製得之珍珠顏料，但是該操作中，於 20 分鐘內逐滴加入以去礦物質水將氯氧化鋯水溶液（含量：20%  $ZrO_2$ ）稀釋成 60 g 之水溶液代替實施例 1 步驟（b-1）中使用之氯化鋅，該懸浮液維持 10 分鐘並攪拌之，然後緩慢添加氫氧化鈉水溶液，調整 pH 值至 7。

### 實施例 6

實施例 1 步驟（a-1）後，步驟（b-1）操作之最終 pH 調成 5.5，隨後於 30 分鐘內滴入 94.8 g 之 6% 氯化鋁 6 水合物水溶液，並以氫氧化鈉水溶液維持 pH 在 5.5。然後該步驟中再加入 1.67 g 以水稀釋成 11.1 g 之矽酸鈉（ $SiO_2$ : 36%），逐滴加入該溶液約 10 分鐘。然後進行實施例 1 操作（c-1），如此製得具有銀色光澤之珍珠顏料。

### 實施例 7

（a-2）將 60 g 白雲母（顆粒直徑：大約 5 至 20  $\mu m$ ）懸浮於 1 公升去礦物質水中，並將該懸浮液加熱至 75  $^{\circ}C$  並攪拌之。將每公升中溶解 414 g 四氯化鈦之四氯化鈦水溶液加入該懸浮液中，並將 pH 調整至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 14 )

2 . 2 , 隨後維持 5 分鐘。然後, 再逐滴加入上述四氯化鈦水溶液, 並以 3 2 % 氫氧化鈉水溶液使其 p H 維持

2 . 2 。將 1 8 8 m l 之四氯化鈦水溶液全數加入, 如此製得一種具有銀色光澤且經氫氧化鈦塗覆之雲母懸浮液。

( b - 2 ) 將數量為 1 . 3 g 之 8 5 % 磷酸和 2 . 3 g 氯化鋅加入該製得之懸浮液中, 並攪拌維持 1 0 分鐘。然後, 緩慢逐滴加入 3 2 % 氫氧化鈉水溶液, 調整 p H 至 5 . 5 。其次, 於 3 0 分鐘內逐滴加入 1 2 4 g 之 6 % 氯化鋁 6 水合物水溶液, 並維持 p H 為 5 . 5 。然後將

2 . 2 g 矽酸鈉 ( S i O <sub>2</sub> : 3 6 % ) 以水稀釋成 1 4 . 7 g 水溶液, 於大約 1 0 分鐘內逐滴加入, 並維持大約 1 0 分鐘。

( c - 2 ) 另外, 由懸浮液中濾出該顏料, 以去礦物質水清洗後乾燥之, 於 9 3 0 ° C 煅燒該顏料, 如此製得一種具有銀色光澤之珍珠顏料。

### 實施例 8

( a - 3 ) 將 6 0 g 白雲母 ( 顆粒直徑 : 大約 5 至 2 0 μ m ) 懸浮於 1 公升去礦物質水中, 並將該懸浮液加熱至 7 5 ° C 並攪拌之。製備一種 2 2 . 6 m l 之水溶液, 其中每公升溶解 4 1 4 g 四氯化錫 5 水合物充作紅化劑, 並將該溶液逐滴加入, 並以 3 2 % 氫氧化鈉水溶液維持

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

### 五、發明說明 ( 15)

p H 爲 2 . 0 . 維持 1 5 分鐘並攪拌之後，將一種每公升含有 4 1 4 g 四氯化鈦之溶液逐滴加入，並以 3 2 % 氫氧化鈉水溶液使其 p H 維持 2 . 2 . 將 2 2 0 m l 之四氯化鈦水溶液全數加入，如此製得一種具有銀色光澤且經氫氧化鈦塗覆之雲母懸浮液。

( b - 3 ) 將數量爲 1 . 3 g 之 8 5 % 磷酸和 2 . 3 g 氯化鋅加入該製得之懸浮液中，並攪拌維持 1 0 分鐘。然後，緩慢逐滴加入 3 2 % 氫氧化鈉水溶液，調整 p H 5 . 5 . 其次，於 3 0 分鐘內逐滴加入 1 2 7 g 之 6 % 氯化鋁 6 水合物水溶液，並維持 p H 爲 5 . 5 . 然後將 2 . 2 g 矽酸鈉 ( S i O <sub>2</sub> : 3 6 % ) 以水稀釋成 1 4 . 7 g 水溶液，於大約 1 0 分鐘內逐滴加入，並維持大約 1 0 分鐘。

( c - 3 ) 然後，進行同實施例 7 步驟 ( c - 2 ) 之操作，如此製得一種珍珠顏料。

#### 對照實例 1

進行同實施例 1 步驟 ( a - 1 ) 操作後，進行實施例 1 步驟 ( c - 1 ) 之操作，如此製得一種氧化鈦塗覆之顏料。

#### 對照實例 2

(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 )

進行同實施例 7 步驟 ( a - 2 ) 操作用，進行實施例 7 步驟 ( c - 2 ) 操作，如此製得一種氧化鈦塗覆之顏料。

#### 對照實例 3

進行同實施例 8 步驟 ( a - 3 ) 操作後，進行實施例 7 中步驟 ( c - 2 )，如此製得一種金紅石型氧化鈦塗覆顏料。

#### 實施例 9

( a - 4 ) 將 1 4 0 g 白雲母 ( 顆粒直徑：大約 2 至 8  $\mu$  m ) 懸浮於 1 . 7 5 公升去礦物質水中，並將該懸浮液加熱至 7 5  $^{\circ}$ C 並攪拌之。將每公升中溶解 4 1 4 g 四氯化鈦之四氯化鈦水溶液加入該懸浮液中，並將 p H 調整至 2 . 2，隨後維持 5 分鐘。然後，再逐滴加入上述四氯化鈦水溶液，並以 3 2 % 氫氧化鈉水溶液使其 p H 維持 2 . 2。將 8 1 0 m l 之四氯化鈦水溶液全數加入，如此製得一種具有銀色光澤且經氫氧化鈦塗覆之雲母懸浮液。

( b - 4 ) 將 5 . 2 g 8 5 % 磷酸和 2 . 0 g 氯化鋅加入該製得之懸浮液，並攪拌維持 1 0 分鐘。然後，將 3 2 % 氫氧化鈉水溶液緩慢逐滴加入，調整 p H 至 5 . 5。

(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 )

( c - 4 ) 另外，由懸浮液中濾出該顏料，以去礦物質水清洗後乾燥之，於 880 °C 煨燒該顏料，如此製得一種具有銀色光澤之珍珠顏料。

### 實施例 10

以同實施例 9 之方法製得一種具有銀色光澤之珍珠顏料，但是以氯化鋁取代實施例 9 步驟 ( c - 4 ) 中使用之氯化鋅，並使用 8.2 g 之 85 % 磷酸和 17.2 g 氯化鋁 6 水合物。

### 實施例 11

( a - 5 ) 將 140 g 白雲母 ( 顆粒直徑：大約 2 至 8  $\mu$  m ) 懸浮於 1.75 公升去礦物質水中，並將該懸浮熱至 75 °C 並攪拌之。將每公升中溶解 414 g 四氯化鈦之四氯化鈦水溶液加入該懸浮液中，並將 pH 調整至 2.2，隨後維持 5 分鐘。然後，再逐滴加入上述四氯化鈦水溶液，並以 32 % 氫氧化鈉水溶液使其 pH 維持 2.2。將 810 ml 之四氯化鈦水溶液全數加入，如此製得一種具有銀色光澤且經氫氧化鈦塗覆之雲母懸浮液。

( b - 5 ) 將 3.8 % 以 241 g 硝酸稀釋之硝酸鉍 5 水合物水溶液加入製得之懸浮液中，並維持攪拌 5 分鐘。然後將 8.5 % 磷酸緩慢逐滴加入調整 pH 至 5.5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

( c - 5 ) 另外，由該懸浮液濾出該顏料，以去礦物質水清洗後乾燥之，測得 55 g 之顏料，並置於一瓷坩鍋 ( 容積：250 ml ) 中，然後於 880 °C 煨燒 20 分鐘，如此製得一種具有銀色光澤之珍珠顏料。

### 對照實例 4

進行同實施例 9 步驟 ( a - 4 ) 後，進行實施例 9 之步驟 ( c - 4 ) 操作，如此得到一種氧化鈦塗覆之顏料。

### 對照實例 5

實施例 9 步驟 ( b - 4 ) 中僅使用 85 % 磷酸，如此以同實施例 9 之方法製得一種氧化鈦塗覆顏料。

### 實施例 12

將實施例 6 製得之 98 g 珍珠顏料和 2 g 充作有機矽氧烷化合物之 SH 1107 ( 由 Toray Dow Corning Co., Ltd 所製 ) 置於一容積 1200 ml 之混合器 ( 由 Worling Co., Ltd 所製之高速摻和混合器 ) 並攪拌混合之。另外，該懸浮液於 130 °C 下進行熱處理，如此製得一種具有良好粉末流動性之表面處理珍珠顏料。

### 實施例 13

將 98 g 實施例 6 製得之珍珠顏料與 2 g 硬脂酸置於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紵

## 五、發明說明 ( 19 )

一容積 1 2 0 0 m l 混合器 ( 由 Worling Co., Ltd 所製之高速攪和混合器 ) 中並攪拌混合之，同時於 7 0 °C 加熱，如此製得一種具有良好粉末流動性之表面經處理珍珠顏料。

抗褪色性試驗：

### ( 1 ) 以五倍子酸正丙酯評估

五倍子酸正丙酯係一種與氧化鈦接觸褪色之酚衍生物安定劑，其係用於比較並評估本發明實例中所述顏料和對照實例中所述顏料之褪色特性。

[ 製備試樣 ]

A：將實例和對照實例製得之顏料每種各 1 g 與 9 g 墨水介質 ( Dainichi Seika Co., Ltd 所製之 US Medium ) 置於一燒杯中，並以攪拌充分混合至均勻。

B：將實例和對照實例製得之顏料每種各 1 g 與 9 g 含有 1 % 比例五倍子酸正丙酯墨水介質 ( 由 Daiuichi Sei ka Co., Ltd 所製之 US Medium ) 置於一燒杯，並攪拌充分混合均勻。

[ 試驗方法 ]

將試樣 A 與 B 以 2 0 號條狀塗料器塗於黑色和白色掩蔽試紙上。乾燥後，以色彩計 ( 由 Minolta Camera Co., Ltd 所製之 C R - 2 0 0 ) 測量二種 b 值 ( 黃色 ) 。然後計算這些 b 值之差異  $\Delta b$  值 ( 試樣 B 之 b 值 - 試樣 A 之 b

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 20)

值) 。結果示於表 1 。

表 1

試樣	$\Delta b$
實施例 1	+0.2
實施例 2	+0.8
實施例 3	+0.6
實施例 4	+0.6
實施例 5	+0.7
實施例 6	+0.3
實施例 7	+0.4
實施例 8	+0.3
對照實例 1	+5.9
對照實例 2	+6.7
對照實例 3	+4.8

如表 1 所示，已發現本發明所有顏料之  $\Delta b$  值小，因此其抗褪色性優良。

( 2 ) 黑色燈評估

以一種主要光源為紫外線區之黑色燈評估耐光性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21)

### [ 製備試樣 ]

將 1 g 樣本顏料與 0.1 g 抗氧化劑 (Yoshitomi Pharmaceutical Co., Ltd所製之 B H T, Yoshinox) 加入由 98.8 g H D P E (由 Mitsui Petrochemical Co., Ltd所製之 Hizex 2100J) 與濕潤劑 (由 Nippon Petroleum Co., Ltd所製之液態石蠟, Hi. White) 摻和製成之物質中, 並充分混合。將該混合物注模模塑成高 14.8 cm, 寬 7.5 cm 且厚 0.2 cm 之試樣。

### [ 評估方法 ]

製備一個具有黑色燈 (Nippo Co., Ltd所製, 20 W) 之燈櫥, 其發出紫外線為其光源, 並將上述試樣距該光源 20 cm, 於室溫下照射 2 週。以色差計測量照射前後 b 值, 並計算其差異  $\Delta b$ 。結果示於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22)

表 2

試 樣	$\Delta b$
實 施 例 2	+1.7
實 施 例 6	+0.7
實 施 例 7	+0.7
實 施 例 8	+1.1
Iriodine 100	+5.1*
Iriodine 120	+5.4*

\* 係由 Merck Japan Co., Ltd 所製

表 2 中彙整之結果明顯表示，已觀察到本發明珍珠顏料之  $\Delta b$  值小，因此其與 Iriodine 100 (由 29 wt % 氧化鈦塗覆在 10 至 60  $\mu$  顆粒大小之雲母構成之珍珠顏料) 及 Iriodine 120 (由 38 wt % 氧化鈦塗覆於 5 至 20  $\mu$  顆粒大小雲母構成之珍珠顏料) 相較，其抗褪色性良好。

( 3 ) 以光照射和沾露循環評估

以 UV 線和沾露 (淋濕) 進行循環試驗。

[ 製備試樣 ]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

### 五、發明說明 ( 23)

以同上述方法製備試樣，但是使用 Hizex 6200 B (由 Mitsui Petrochemical Co., Ltd所製) 代替 H D P E (H izex 2100J)。

#### [ 評估方法 ]

以一種候化計 (由 Suga Testing Machine Co., Ltd 所製之露水板光控制候化計) 使用 U V 螢光燈充作光源進行照射和沾露循環試驗，其中放置該試樣曝光 2 0 0 小時；並以色彩計測量曝光前後之 b 值，以計算  $\Delta b$  值。其結果示於表 3。

表 3

試 樣	$\Delta b$
實施例 6	+2.3
實施例 7	+2.6
實施例 8	+1.0
Iriodine 100	+5.3
Iriodine 120	+6.7

由表 3 彙整結果看出，本發明所有顏料之褪色程度低。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 24)

### ( 4 ) 氨氣氛中之曝光評估

於氨氣氛中以螢光燈照射該試樣以評估之。

#### [ 製備試樣 ]

將 9 8 0 g H D P E (由 Mitsui Petrochemical Co., Ltd 所製之 Hizex 2100J) 和 2 0 g 顏料裝入漢謝爾混合器中並完全混合之。以注模製得同上述之試樣。

#### [ 評估方法 ]

於一乾燥器 (中間板直徑: 2 1 0 0 m m) 中放置該試樣並緊靠之, 於其中裝入 5 0 0 m l 之 2 8 % 氨水。調整燈使試樣表面之照明變成 2 0 0 0 勒克司, 並於室溫下以螢光燈照射 1 0 0 小時。以色彩計測量曝光前後之 b 值以計算  $\Delta b$  值。結果示於表 4。

表 4

試樣	$\Delta b$
實施例 7	+1.0
實施例 8	+1.0
Iriodine 100	+5.4
Iriodine 120	+7.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 25)

由表 4 總結結果顯示本發明所有顏料之褪色程度低。  
套板印刷試驗。

### 〔製備墨水〕

將 36 g 珍珠顏料加入 64 g 墨水介質 (TK Mark 5, 新穎之超光澤介質 M: 由 Toyo Ink Co., Ltd 所製), 該混合物以 Kodaira Seisakusho Co., Ltd 所製之三輥 (NS-400B) 捏合均勻, 如此製得評估用之墨水。

### 〔顏料可移動性評估〕

將 0.4 ml 用於評估之墨水置於 Arika Seisakusho Co., Ltd 所製之 RI 測試機 (RI-2) 橡膠輥之三個點, 然後捏和該墨水 3 分鐘。在覆蓋層上固定一張轉印顏料之美術紙, 並以每分鐘 1000 轉之速度轉動該覆蓋層使橡膠輥上之顏料轉印於其上。該美術紙表面以一種冶金顯微鏡照相, 然後由相片單位面積顏料測量佔用面積。顏料轉印數量由佔用面積定義, 且該值愈大時被判斷為顏料移動性愈佳。此外, 觀察顏料轉印後 RI 測試機之金屬及橡膠輥周圍累積。並未發現顏料累積, 故判斷其與墨水介質具有高度親合性 (分散性)。結果示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 26)

表 5

試 樣	顏 料 轉 印 量 (cm <sup>2</sup> )	累 積
實 施 例 9	114	無
實 施 例 10	108	無
實 施 例 11	102	無
對 照 實 例 4	88	有
對 照 實 例 5	90	無

由表 5 總結結果顯示本發明顏料之顏料轉印量大而且沒有累積，與對照實例顏料比較下，其套板印刷性良好。

實施例 9 和實施例 10 製得之顏料以一種市售 Ryobi Co., Ltd. 所製之套板印刷機 (Ryobi: 3 3 0 2 M) 評估其套板印刷性。其結果經確認不會發生累積。

抗覆蓋 (plate out) 性評估試驗：

當顏料與塑料結合時有顏料覆蓋之問題，以下列方法進行評估。

〔試樣製備〕

將 5 份顏料與一種軟性聚氯乙烯化合物 (每 100 份 PUC 含 80 份 DOP) 100 份摻和，以雙輥捏合 3 分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

## 五、發明說明 ( 27 )

鐘加熱至  $150^{\circ}\text{C}$  製備一種化合物。將包裹該輥之板去除，並於相同溫度再捏合該聚氯乙稀化合物 3 分鐘。將黏附於該輥表面之顏料（覆蓋顏料）去除，並製成厚約 1.5 mm 之板。將該板與輥面分離，再加工於  $170^{\circ}\text{C}$ ， $20\text{ kg/cm}^2$  加壓條件下製成 0.5 mm 厚之板，如此製得一評估樣本。

## 〔 覆蓋特性評估 〕

將評估用樣本上分佈於任 12 點之顏料數量於 100 倍冶金顯微鏡下計算，以平均數定義覆蓋量。該值愈小則其抗覆蓋量愈佳。結果示於表 6。

表 6

試樣	覆蓋量
實施例 6	122
實施例 12	39
實施例 13	102
對照實例 1	338

由表 6 總結結果得知本發明所有顏料之覆蓋量少，因此其抗覆蓋性優良。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：)

## 新穎的珍珠顏料及其製造方法

本發明揭示一種抗褪色性以及與樹脂親合性(分散性)優良之新穎珍珠顏料，其製造方法，以及結合上述珍珠顏料塗刷和上色之樹脂組成物。該珍珠顏料包括表面塗覆氧化鈦之片狀基質，和一種磷酸金屬化合物，或一種磷酸金屬化合物以及塗覆於以氧化鈦塗覆之顆粒表面之金屬氧化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

## 英文發明摘要(發明之名稱：)

## Novel pearl pigment and production method for same

Disclosed are a novel pearl pigment which is excellent in discoloration resistance and in affinity (dispersibility) with resins, a production method for the same, and a resin composition, paint and ink into which the above pearl pigment is incorporated. The pearl pigment comprises a flake substrate, titanium oxide coated on the surface thereof, and a phosphoric acid metal compounds, or a phosphoric acid metal compounds and a metal oxides coated on the surface of particles coated with titanium oxide.

訂

線

## 六、申請專利範圍

附件 (A):

第 85108479 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 10 月 修正

1. 一種珍珠顏料，其包括表面塗覆有氧化鈦之片狀基質，和一種磷酸金屬化合物，或一種磷酸金屬化合物及一種塗覆於塗有氧化鈦之顆粒表面之金屬氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之珍珠顏料，其中構成該磷酸金屬化合物之磷酸組份數量比例係佔氧化鈦 0.1 至 5 重量 % 之  $P_2O_5$ ；構成該磷酸金屬化合物和該金屬氧化物之金屬元素種類係至少一種由 Zn, Al, Zr, Mg 和 Bi 選出者，其數量比例係佔氧化鈦 0.5 至 10 重量 % 之金屬氧化物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之珍珠顏料，其中構成該磷酸金屬化合物之磷酸組份數量比例係佔氧化鈦 0.1 至 5 重量 % 之  $P_2O_5$ ；構成該磷酸金屬化合物和金屬氧化物之金屬元素種類係 Zn, Al 和 Si，且其金屬氧化物依序塗覆；其數量比例分別係佔氧化鈦 0.5 至 10 重量 % 之  $ZnO_2$ ，佔氧化鈦 0.5 至 10 重量 % 之  $Al_2O_3$ ，以及佔氧化鈦 0.5 至 5 重量 % 之  $SiO_2$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之珍珠顏料，其中該珍珠顏料以至少一種由矽烷偶合劑，有機矽氧烷化合物以及脂族羧酸選出者進行表面塗覆處理。

5. 一種製備珍珠顏料之方法，包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 六、申請專利範圍

附件 (A):

第 85108479 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 10 月 修正

1. 一種珍珠顏料，其包括表面塗覆有氧化鈦之片狀基質，和一種磷酸金屬化合物，或一種磷酸金屬化合物及一種塗覆於塗有氧化鈦之顆粒表面之金屬氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之珍珠顏料，其中構成該磷酸金屬化合物之磷酸組份數量比例係佔氧化鈦 0.1 至 5 重量 % 之  $P_2O_5$ ；構成該磷酸金屬化合物和該金屬氧化物之金屬元素種類係至少一種由 Zn, Al, Zr, Mg 和 Bi 選出者，其數量比例係佔氧化鈦 0.5 至 10 重量 % 之金屬氧化物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之珍珠顏料，其中構成該磷酸金屬化合物之磷酸組份數量比例係佔氧化鈦 0.1 至 5 重量 % 之  $P_2O_5$ ；構成該磷酸金屬化合物和金屬氧化物之金屬元素種類係 Zn, Al 和 Si，且其金屬氧化物依序塗覆；其數量比例分別係佔氧化鈦 0.5 至 10 重量 % 之  $ZnO_2$ ，佔氧化鈦 0.5 至 10 重量 % 之  $Al_2O_3$ ，以及佔氧化鈦 0.5 至 5 重量 % 之  $SiO_2$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之珍珠顏料，其中該珍珠顏料以至少一種由矽烷偶合劑，有機矽氧烷化合物以及脂族羧酸選出者進行表面塗覆處理。

5. 一種製備珍珠顏料之方法，包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 六、申請專利範圍

將片狀基質分散於水中及將懸浮液加熱至  $70^{\circ}\text{C}$  或更高，

將鈦鹽水溶液加至該懸浮液中及同時加入鹼溶液以維持  $\text{pH}$  約為 2，及塗覆氧化鈦水合物於基質表面，該氧化鈦水合物的數量係以片狀基質為基準且以  $\text{TiO}_2$  形式計從 1.5 至 200 重量%，

加入磷酸或磷酸鹽化合物及至少一種選自  $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mg}$  及  $\text{Bi}$  之金屬鹽，該磷酸或磷酸鹽化合物的數量係以已完成產物形式的氧化鈦為基準且以  $\text{P}_2\text{O}_5$  形式計從 0.1 至 5 重量%，該金屬鹽的數量係以氧化鈦為基準且以金屬氧化形式計從 0.5 至 10 重量%，及同時加入無機酸以維持  $\text{pH}$  為 3 或更低，將鹼溶液加至懸浮液以增加  $\text{pH}$  至 7.0，形成金屬鹽的水解產物及磷酸金屬鹽，將其塗覆於經氧化鈦水合物塗覆之基質的表面，及

過濾及清洗經塗覆的顆粒，接著於  $700$  至  $1200^{\circ}\text{C}$  間乾燥及鍛燒之。

6. 一種製備珍珠顏料之方法，包括：

將片狀基質分散於水中及將懸浮液加熱至  $70^{\circ}\text{C}$  或更高，

將鈦鹽水溶液加至該懸浮液中及同時加入鹼溶液以維持  $\text{pH}$  約為 2，及塗覆氧化鈦水合物於基質表面，該氧化鈦水合物的數量係以片狀基質為基準且以  $\text{TiO}_2$  形式計從 1.5 至 200 重量%，

加入磷酸或磷酸鹽化合物及一  $\text{Zn}$  鹽，該磷酸或磷酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後