



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202440459 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：112146640 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl. : C01B33/14 (2006.01) C01B33/143 (2006.01)
C09C1/28 (2006.01) C09D17/00 (2006.01)
C09D7/61 (2018.01) C09D11/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/30 日本 2022-191958

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：関口和敏 SEKIGUCHI, KAZUTOSHI (JP)；奥永友貴 OKUNAGA, TOMOKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：9 共 114 頁

(54)名稱
摻雜過渡金屬之二氧化矽溶膠及其製造方法

(57)摘要

本發明的課題為提供透明性、耐光性及著色性優良的於膠體二氧化矽粒子中摻雜了過渡金屬的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠。

其解決手段，本發明之二氧化矽溶膠，為一種摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其特徵為滿足下述(1)~(4)。(1)過渡金屬 T 相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為 0.0001 以上且 0.05 以下；(2)以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 D1 為 5nm 以上且未達 50nm；(3)由氮吸附法所算出的 BET 粒子徑 D2 為 5nm 以上且未達 50nm；(4)個數平均粒子徑/BET 粒子徑(D1/D2)比為 1.5 以下。又，本發明係以含有前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物、塗料、墨水、釉藥、膜、成形體為對象。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

摻雜過渡金屬之二氧化矽溶膠及其製造方法

【中文】

本發明的課題為提供透明性、耐光性及著色性優良的於膠體二氧化矽粒子中摻雜了過渡金屬的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠。

其解決手段，本發明之二氧化矽溶膠，為一種摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其特徵為滿足下述(1)~(4)。(1)過渡金屬 T 相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為 0.0001 以上且 0.05 以下；(2)以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 D1 為 5nm 以上且未達 50nm；(3)由氮吸附法所算出的 BET 粒子徑 D2 為 5nm 以上且未達 50nm；(4)個數平均粒子徑/BET 粒子徑(D1/D2)比為 1.5 以下。又，本發明係以含有前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物、塗料、墨液、黏藥、膜、成形體為對象。

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

摻雜過渡金屬之二氧化矽溶膠及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於含有膠體二氧化矽粒子之著色二氧化矽溶膠，其中該膠體二氧化矽粒子係摻雜過渡金屬而成(以下稱摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠)，及其製造方法。

【先前技術】

【0002】以往，顏料係廣為使用作為墨液、塗料、塑膠、橡膠、纖維及調色劑(toner)等之用途的著色劑。該顏料粗略分類為有機顏料與無機顏料2種。一般而言有機顏料相較於無機顏料而言，係有顏色的清晰度、著色力及耐化學藥品性較優，但耐光性、耐熱性及耐溶劑性較低的傾向(參照非專利文獻1)。其他，於彩色濾光片或噴墨墨液之用途中，亦要求作為著色劑之顏料的高透明性，藉由以各種手法減小有機顏料之粒子徑，而減小光的散射，提高透明性(參照非專利文獻2、3)。

【0003】而作為將以二氧化矽為主成分的玻璃著色的手法之一，已知有於玻璃摻雜過渡金屬之手法。如此之著色玻璃多為耐光性高者，例如，係利用於如鑲嵌玻璃或雕花玻璃之設計性高的工藝品、裝飾品、容器、家具及建材

等(參照非專利文獻4)。

【0004】同樣地，提出有各種提供含有過渡金屬之二氧化矽粒子的技術。例如專利文獻1中揭示於在矽酸鈉水溶液中添加有活性矽酸水溶液及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的二氧化矽/鹼(莫耳比)為44.9之溶池液中，添加活性矽酸水溶液作為饋料液，而得到Cu相對於二氧化矽之質量比(Cu/二氧化矽)為約0.0007之二氧化矽溶膠的方法。專利文獻2中揭示以不含過渡金屬的平均粒子徑76nm之二氧化矽溶膠為芯，藉由使用含有 CuSO_4 之活性矽酸水溶液被覆於二氧化矽中分散有Cu的混合層，而得到Cu相對於二氧化矽之質量比(Cu/二氧化矽)為約0.0005之平均粒子徑89nm的二氧化矽溶膠之方法。專利文獻3中揭示藉由於氧存在的環境中燃燒金屬矽及Fe源，而得到Fe相對於二氧化矽之質量比(Fe/二氧化矽)為約0.009之體積平均粒子徑 $0.15\mu\text{m}$ 的非晶質二氧化矽粒子之方法。專利文獻4中揭示藉由使以溶膠凝膠法製作的平均粒徑 $0.75\mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子與 CuSO_4 水溶液接觸，而得到Cu相對於二氧化矽之質量比(Cu/二氧化矽)為約0.04之二氧化矽粒子之方法。專利文獻5中揭示得到Co相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)為約0.01之比表面積超過 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔質二氧化矽粉末之方法。專利文獻6中揭示藉由使平均粒子徑61nm之中空二氧化矽溶膠與 CuSO_4 水溶液接觸，而得到Cu相對於二氧化矽之質量比(Cu/二氧化矽)為約0.05之二氧化矽粒子之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特公平8-005657號公報

[專利文獻2]日本特開2022-106677號公報

[專利文獻3]日本專利第5389374號公報

[專利文獻4]日本專利第3400826號公報

[專利文獻5]日本特開2017-132687號公報

[專利文獻6]日本特開2022-115605號公報

[非專利文獻]

【0006】

[非專利文獻1]松浦 勝彥，“無機顏料(II)有彩色顏料”，色材，55(8), p590-599(1982)

[非專利文獻2]船倉 省二，“彩色濾光片用顏料”，色材協會誌，84(5), p179-183(2011)

[非專利文獻3]岡田 恭一，“噴墨用有機顏料之現狀”，日本影像學會誌，49(1), p40-47(2010)

[非專利文獻4]加藤 紘一，“藝術的玻璃之材料學(改訂版)”(2017)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 一般而言已知有機顏料藉由減小粒子徑而透

明性提高，但此時耐光性亦容易降低，難以兼顧透明性與耐光性。另一方面，上述專利文獻1及2中提出的含有過渡金屬之二氧化矽粒子，係過渡金屬量少而著色力不充分。上述專利文獻3及4中提出的含有過渡金屬之二氧化矽粒子，由於粒子徑大，故光的散射增大而透明性不充分。上述專利文獻5及6中提出的含有過渡金屬之二氧化矽粒子，於多孔質結構或中空結構之空孔部分，無法存在作為著色成分的過渡金屬，著色力容易變得不充分。

【0008】本發明係為了解決上述課題而為者，其目的為提供透明性、耐光性及著色性優良的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠及其製造方法，以及至少含有摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之顏料組成物、塗料、墨液、黏藥、膜或成形體。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明者等人為了解決上述課題而深入探討的結果，完成了以下之本發明。亦即，本發明如以下所述。

本發明的第1觀點為一種摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其特徵為滿足下述(1)~(4)；

(1)過渡金屬T相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為0.0001以上且0.05以下；

(2)以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的前述二氧化矽溶膠中之粒子的個數平均粒子徑(D1)為5nm以上且未

達 50nm；

(3)由氮吸附法所算出的前述二氧化矽溶膠中之粒子的 BET 粒子徑 (D2) 為 5nm 以上且未達 50nm；

(4)前述個數平均粒子徑/前述 BET 粒子徑 (D1/D2) 比為 1.5 以下。

第 2 觀點為如第 1 觀點之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述過渡金屬 T 為選自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及 Cu 的 1 種或 2 種以上。

第 3 觀點為如第 1 觀點或第 2 觀點之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，由氮吸附法所得到的前述二氧化矽溶膠中之粒子的比表面積 SSA，為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

第 4 觀點為如第 1 觀點至第 3 觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子的粒子密度 PD，至少為 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

第 5 觀點為如第 1 觀點至第 4 觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中將前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠於大氣下 100°C 乾燥而得的乾燥粉為非晶質。

第 6 觀點為如第 1 觀點至第 5 觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子係以二氧化矽濃度 1 質量 % 以上且 50 質量 % 以下而分散於水分散介質中。

第7觀點為如第1觀點至第6觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，以動態光散射法所得之前述二氧化矽溶膠中之粒子的平均粒子徑(D3)為5nm以上且未達100nm。

第8觀點為如第1觀點至第7觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠的分散介質中所存在之過渡金屬T的現狀濃度為未達0.002質量%。

第9觀點為如第1觀點至第8觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，於以UVA-340型燈，以UV照射強度 0.89W/m^2 、溫度 50°C 、照射時間500h之條件所進行的UV照射試驗之前後，於造成該著色二氧化矽溶膠之著色的吸收波長中，以可見紫外光譜分析所得之下述式(3)表示之吸光度變化率為50~100%：

吸光度變化率(%)=[UV照射後之吸光度/UV照射前之吸光度] $\times 100$ (3)。

第10觀點為一種摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其包含下述(a)步驟、(b)步驟、(c)步驟、(d)步驟及(e)步驟；

(a)使矽酸鹼水溶液與陽離子交換樹脂接觸，而調製活性矽酸水溶液之步驟、

(b)將選自矽酸鹼水溶液、活性矽酸水溶液、鹼水溶液及過渡金屬鹽化合物的1種或2種以上混合，而調製二氧

化矽/鹼(莫耳比)為未達30之溶池液之步驟、

(c)調製由選自活性矽酸水溶液、過渡金屬鹽化合物及鹼水溶液的1種或2種以上所構成的饋料液之步驟、

(d)一邊將容器內之溶池液保持於60℃以上且105℃以下，一邊將饋料液添加於溶池液中，以合成

過渡金屬T相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為0.0001以上且0.05以下；且以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑D1為5nm以上且未達50nm；且由氮吸附法所算出的BET粒子徑D2為5nm以上且未達50nm；且個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.5以下

的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠粒子之步驟、

(e)於(d)步驟之後，於60℃以上且105℃以下之任意溫度維持一定時間而得到整粒液之步驟，

惟，前述過渡金屬鹽化合物，係於前述溶池液之調製時、前述饋料液之調製時，或兩者之製造時添加，及/或前述過渡金屬鹽化合物係於前述矽酸鹼水溶液、前述活性矽酸水溶液及前述鹼水溶液之至少一者中被含有。

第11觀點為如第10觀點之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中於前述(e)步驟之後，進一步具有濃縮摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠而得到濃縮液之步驟(f)。

第12觀點為如第10觀點或第11觀點之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述矽酸鹼水溶液，為選自矽酸鋰水溶液、矽酸鈉水溶液及矽酸鉀水溶液的1

種或2種以上。

第13觀點為如第10觀點至第12觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述鹼水溶液，為選自氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氨之水溶液的1種或2種以上。

第14觀點為如第10觀點至第13觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述過渡金屬鹽化合物之金屬，為選自V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu的1種或2種以上。

第15觀點為如第10觀點至第14觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，由氮吸附法所得到的前述二氧化矽溶膠中之粒子的比表面積，為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

第16觀點為如第10觀點至第15觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子的粒子密度，至少為 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

第17觀點為如第10觀點至第16觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中將前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠於大氣下 100°C 乾燥而得的乾燥粉為非晶質。

第18觀點為如第10觀點至第17觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過

渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子係以二氧化矽濃度1質量%以上且50質量%以下而分散於水分散介質中。

第19觀點為如第10觀點至第18觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，以動態光散射法所得之前述二氧化矽溶膠中之粒子的平均粒子徑(D3)為5nm以上且未達100nm。

第20觀點為如第10觀點至第19觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之分散介質中所溶解的過渡金屬T之現狀濃度為未達0.002質量%。

第21觀點為一種顏料組成物，其至少含有如第1觀點至第9觀點中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠。

第22觀點為一種塗料、墨液或釉藥，其至少含有如第21觀點之顏料組成物。

第23觀點為一種印刷物、膜或成形體，其至少含有如第21觀點之顏料組成物。

第24觀點為如第10觀點之製造方法，其中於前述(d)步驟之將饋料液添加於溶池液中以合成摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠粒子之步驟後，且於前述(e)步驟之前，進一步包含一邊將容器內之溶池液保持於60℃以上且105℃以下，一邊將活性矽酸水溶液添加於溶池液中，以於摻雜

過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中的二氧化矽粒子表面形成殼層之步驟。

[發明之效果]

【0010】依據本發明，可提供透明性、耐光性及著色性優良的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠及其製造方法。

【0011】進一步地，本發明之該摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，可成為作為各種用途之著色劑的顏料組成物。該顏料組成物，藉由與樹脂等摻合，可製造塗料、墨液、釉藥、印刷物、膜或成形體等。又，本發明之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠由於耐光性高，故不易變色或褪色，可期待於各種用途長期使用。

【圖式簡單說明】

【0012】

[圖1]圖1為實施例1所得之摻雜Co之著色二氧化矽溶膠、實施例13所得之摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠、實施例14所得之摻雜Mn之著色二氧化矽溶膠、實施例15所得之摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠、實施例16所得之摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠，及比較例1所得之二氧化矽溶膠的穿透型電子顯微鏡像(觀察倍率100,000倍)。

[圖2]圖2為實施例1所得之摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液、實施例13所得之摻雜Cr之著色二氧化矽

溶膠、實施例 14 所得之摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠、實施例 15 所得之摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠、實施例 16 所得之摻雜 Ni 之著色二氧化矽溶膠，及比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液的外觀。

[圖 3]圖 3 為將實施例 1 所得之摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液、實施例 13 所得之摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠、實施例 14 所得之摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠、實施例 15 所得之摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠、實施例 16 所得之摻雜 Ni 之著色二氧化矽溶膠，及比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥而得的粉末的外觀。

[圖 4]圖 4 為將實施例 1 所得之摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液、實施例 13 所得之摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠、實施例 14 所得之摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠、實施例 15 所得之摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠、實施例 16 所得之摻雜 Ni 之著色二氧化矽溶膠，及比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥而得的粉末之 X 射線繞射圖型。

[圖 5]圖 5 為實施例 1 所得之摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液、實施例 13 所得之摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠、實施例 14 所得之摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠、實施例 15 所得之摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠、實施例 16 所得之摻雜 Ni 之著色二氧化矽溶膠，及比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液之可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收

光譜。

[圖6]圖6為實施例1至4所得之各摻雜Co之著色二氧化矽溶膠、實施例13所得之摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠、實施例14所得之摻雜Mn之著色二氧化矽溶膠、實施例15所得之摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠、實施例16所得之摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之耐光性評價，其係進行UV照射500小時後之於各吸收波長之吸光度的變化率之轉變。

[圖7]圖7為比較例2至5之各PGME稀釋有機顏料分散液之耐光性評價，其係進行UV照射500小時後之於各吸收波長之吸光度的變化率之轉變。

[圖8]圖8為含有實施例18所得之摻雜Co之著色二氧化矽溶膠的著色膜之a)外觀、b)截面SEM像(倍率2000倍)，及c)可見紫外穿透光譜。

[圖9]圖9為含有實施例20所得之摻雜Co之著色二氧化矽溶膠的成形體、含有比較例14所得之二氧化矽溶膠的成形體，及比較例15所得之成形體的外觀。

【實施方式】

【0013】以下詳細說明本發明。

[摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠]

本發明係以滿足下述(1)~(4)的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠為對象。

(1)過渡金屬T相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)

為 0.0001 以上且 0.05 以下；

(2) 以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的前述二氧化矽溶膠中之粒子的個數平均粒子徑(D1)為 5nm 以上且未達 50nm；

(3) 由氮吸附法所算出的前述二氧化矽溶膠中之粒子的 BET 粒子徑(D2)為 5nm 以上且未達 50nm；

(4) 前述個數平均粒子徑/前述 BET 粒子徑(D1/D2)比為 1.5 以下。

【0014】關於前述(1)，本發明之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，為摻雜過渡金屬 T 於膠體二氧化矽粒子中而成的粒子之溶膠，其係以過渡金屬 T 相對於該二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為 0.0001 以上且 0.05 以下而摻雜之二氧化矽溶膠。較佳為質量比(T/二氧化矽)為 0.001 或 0.005 以上，且 0.02 以下。質量比(T/二氧化矽)未達 0.0001 時，著色性成為不充分，大於 0.05 時，難以順利地摻雜於二氧化矽粒子中，故不佳。該過渡金屬 T 之摻雜量，可於將前述二氧化矽溶膠進行已知之適當的前處理後，藉由感應耦合電漿發光分光分析(ICP-OES)或感應耦合電漿質譜分析(ICP-MS)、原子吸光分析(AA)、螢光 X 射線分析(XRF)等分析而定量。再者，過渡金屬 T 可於膠體二氧化矽粒子中不均勻存在地摻雜、亦可均勻分布地摻雜。

【0015】關於前述(2)，就前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中之粒子之粒子徑而言，以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 5nm 以上且未

達 50nm。較佳為個數平均粒子徑(D1)為 7nm 以上且 30nm 以下。個數平均粒子徑(D1)小於 5nm 時，粒子彼此容易凝集，故作為分散液時之分散性差，大於 50nm 時，因如雷利散射或米氏散射之光的散射增強而透明性惡化，故不佳。前述二氧化矽溶膠中之粒子的個數平均粒子徑(D1)可藉由以下流程得到。亦即，將前述二氧化矽溶膠進行已知之適當的前處理後，藉由穿透電子顯微鏡(TEM)、掃描電子顯微鏡(SEM)或掃描穿透電子顯微鏡(STEM)等進行觀察，由所得之前述二氧化矽溶膠之電子顯微鏡像，以影像解析法求得粒子之面積，得到與其面積相等的正圓之直徑即等效圓直徑。可將該等效圓直徑之個數平均值作為個數平均粒子徑(D1)。

【0016】關於前述(3)，就前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中之粒子之粒子徑而言，進一步由氮吸附法(BET法)所算出的 BET 粒子徑(D2)為 5nm 以上且未達 50nm。較佳為 BET 粒子徑(D2)為 7nm 以上且 30nm 以下。BET 粒子徑(D2)小於 5nm 時，粒子彼此容易凝集，故作為分散液時之分散性差，大於 50nm 時，因如雷利散射或米氏散射之光的散射增強而透明性惡化，故不佳。前述二氧化矽溶膠中之粒子的 BET 粒子徑，為從藉由氮吸附法(BET法)所測定之粒子的比表面積 $SSA(m^2/g)$ 及粒子密度 $PD(g/cm^3)$ ，以下述式(1)所計算之粒子徑，其意指換算為具有相同比表面積之球狀粒子的直徑；

BET 粒子徑 $D_2(\text{nm}) = 6000 / [\text{粒子密度 } PD(\text{g/cm}^3) \times \text{比表面積 } SSA(\text{m}^2/\text{g})] (1)$

【0017】關於前述(4)，前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，前述個數平均粒子徑/前述 BET 粒子徑 (D_1/D_2) 比為 1.5 以下。較佳為 D_1/D_2 為 1.3 以下。又， D_1/D_2 之下限值可由 0.1 以上，或 0.3 以上，或 0.5 以上，或 0.8 以上，或 1.0 以上之範圍選擇。

前述二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子，較佳為非多孔質結構且非中空結構，且實質上為實心粒子。 D_1/D_2 大於 1.5 時，二氧化矽粒子之多孔性或中空性變高，於多孔質結構或中空結構之空孔部分無法存在作為著色成分的過渡金屬，著色力容易變得不充分，故不佳。可認為個數平均粒子徑/BET 粒子徑 (D_1/D_2) 比越小，越成為實心的粒子。

【0018】其他，就實心粒子，與多孔質粒子或中空粒子之區別而言，亦可在以穿透電子顯微鏡 (TEM) 進行觀察時，由粒子之對比的不同來判別。

【0019】再者前述二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之粒子形狀不特別限定。例如可列舉球狀、橢球體(橄欖球)狀、繭狀、金平糖(多角球)狀、鏈狀、骰子狀等。其中尤以球狀粒子因分散性高、光之散射小，故較佳。

【0020】再者前述二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之粒子徑分布不特別限定。例如，可列舉一個高峰之粒子徑分布，或二個高峰以上之粒子徑分布、半值寬窄的粒子徑

分布，及半值寬寬廣的粒子徑分布等。其中尤以一個高峰且半值寬窄的粒子徑分布，由於光之散射小，故較佳。

【0021】前述過渡金屬T，較佳為選自存在於週期表之第3族元素至第11族元素之間的元素之1種或2種以上，可配合吸收波長區域而適當選擇。過渡金屬T，可於二氧化矽溶膠中之膠體二氧化矽粒子中單獨摻雜1種、亦可於二氧化矽溶膠中之膠體二氧化矽粒子中同時摻雜複數種元素的過渡金屬T。或者，亦可於製造於膠體二氧化矽粒子中單獨摻雜1種過渡金屬T的二氧化矽溶膠後，混合複數種摻雜別種過渡金屬T的二氧化矽溶膠。過渡金屬T較佳為選自第一過渡系之過渡金屬的1種或2種以上；更佳為選自V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu的1種或2種以上。

【0022】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，由氮吸附法所得到的前述二氧化矽溶膠中之粒子的比表面積SSA，較期望為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面積SSA較佳為 $90\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面積小於 $50\text{m}^2/\text{g}$ 時，將前述二氧化矽溶膠用於樹脂複合物材料等時，容易喪失透明性。另一方面，比表面積大於 $550\text{m}^2/\text{g}$ 時，對分散介質或樹脂之分散性容易降低，難以高濃度地添加受到顧慮。此外，亦有成為多孔質結構之二氧化矽粒子之虞。

【0023】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子的粒子密度PD，較期望至少為 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。又，粒子密度PD之上限值可由 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，或 $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ ，或 $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ ，或 $2.60\text{g}/\text{cm}^3$ ，或 $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ ，或

2.40g/cm^3 ，或 2.30g/cm^3 ，或 2.25g/cm^3 之範圍選擇。整體 (bulk) 之二氧化矽的真密度，一般而言為 $2.2\sim 2.3\text{g/cm}^3$ ，因此小於 2.10g/cm^3 時，存在有源自多孔質結構或中空結構之閉氣孔，作為著色成分之過渡金屬無法存在，著色力容易變得不充分，故不佳。該粒子密度 PD，例如係將前述二氧化矽溶膠於大氣中 100°C 進行熱處理 (乾燥) 後，於乾式自動密度計 (Micromeritics 製，AccuPycII 1340TEC) 使用 He 氣進行測定而得到。

【0024】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，將其於大氣下 100°C 進行熱處理 (乾燥) 而得的乾燥粉較佳為非晶質。該乾燥粉之結晶性可藉由 X 射線繞射法確認，以 X 射線繞射無法確認到源自過渡金屬 T 之結晶相時，可認為過渡金屬 T 係摻雜於二氧化矽粒子中。又，作為源自二氧化矽之結晶相，已知有方矽石或鱗矽石、石英等，但結晶性二氧化矽其毒性受到顧慮，由安全性之觀點，較佳為無法確認到此等結晶相 (非晶質) 者。

【0025】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，較期望為經摻雜過渡金屬之膠體二氧化矽粒子以二氧化矽濃度 1 質量 % 以上且 50 質量 % 以下分散於水分散介質而得的二氧化矽溶膠。二氧化矽濃度較佳為 2 質量 % 以上且 40 質量 % 以下。低於 1 質量 % 時，生產性低或由輸送成本觀點而言經濟性可能變低，又，大於 50 質量 % 時，因粒子個數增大，分散性可能容易惡化。二氧化矽濃度，例如可從將前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠以特定溫度、時間進

行過熱處理(乾燥)之固體殘留物，將過渡金屬T等之金屬元素以氧化物換算去除藉以算出。水可使用離子交換水、超微過濾水、逆滲透水、蒸餾水等之純水，或超純水等，可依用途等適當選擇。

【0026】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，以動態光散射法所得之前述二氧化矽溶膠中之粒子的平均粒子徑(D3)較期望為5nm以上且未達100nm。平均粒子徑(D3)較佳為10nm以上且未達80nm。以動態光散射法所進行的平均粒子徑(D3)之測定，為測定原理基於動態光散射法者。例如，可於將前述二氧化矽溶膠進行已知之適當的前處理後，以動態光散射法粒子徑測定裝置(Spectris製，Zetasizer Nano)進行測定。小於5nm時，對分散介質或樹脂之分散性容易降低。另一方面，大於100nm時，因如雷利散射或米氏散射之光的散射增強而透明性惡化，故不佳。

【0027】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其pH較期望為2以上且12以下。較佳為pH為2以上且4以下、8以上且11以下。該二氧化矽溶膠之pH小於2時，分散性可能容易惡化，此外，過渡金屬T有變得容易溶出於分散介質之虞。又，pH高於12時，二氧化矽可能容易溶解而凝膠化，此外，因二氧化矽溶解，係有過渡金屬T容易溶出於分散介質之虞。

【0028】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其分散介質中所溶解的過渡金屬T之現狀濃度較期望為未達

0.002 質量 % (未達 20 質量 ppm)。現狀濃度較佳為未達 0.0002 質量 % (未達 2 質量 ppm)。更佳為未達 0.0001 質量 % (未達 1 質量 ppm)。現狀濃度大於 0.002 質量 % 時，對身體之安全性或對環境之影響受到顧慮。前述二氧化矽溶膠之分散介質中所溶解的過渡金屬 T 之現狀濃度，可於對將前述二氧化矽溶膠以具有適當之截止分子量的超微過濾 (UF) 膜或逆滲透 (RO) 膜等處理而得的濾液進行已知之適當的前處理後，藉由感應耦合電漿發光分光分析 (ICP-OES) 或感應耦合電漿質譜分析 (ICP-MS)、原子吸光分析 (AA) 等進行分析而定量。

【0029】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，於以 UVA-340 型燈，以 UV 照射強度 0.89W/m^2 、溫度 50°C 、照射時間 500h (相當於太陽光 3.6 個月) 之條件所進行的 UV 照射試驗之前後，於造成該著色二氧化矽溶膠之著色的吸收波長中，以可見紫外光譜分析所得之下述式 (3) 表示之吸光度變化率較期望為 50~100%。

吸光度變化率 (%) = $[\text{UV 照射後之吸光度} / \text{UV 照射前之吸光度}] \times 100$ (3)

前述 UV 照射試驗前後之吸光度變化率，較佳為 60~100%、70~100%、75~100%、80~100%。

前述 UV 照射試驗，例如可將該摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠置入於光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機 (Q-Lab(股) 製，商品名 QUV/se)，

並使用 UVA-340 型燈來實施。

又，比較吸光度變化之吸收波長，係依著色二氧化矽溶膠呈現的顏色而異，亦即依摻雜於二氧化矽粒子之過渡金屬 T 的種類而異。再者源自過渡金屬 T 之吸收波長存在有複數個時，只要考慮其他要因所致之吸收的影響少或吸收的大小等，而適當選擇所比較的吸收波長即可。例如，若為 Co 則能夠以 640nm 左右、若為 Cr 則能夠以 590nm 左右、若為 Mn 則能夠以 455nm 左右、若為 Cu 則能夠以 640nm 左右、若為 Ni 則能夠以 670nm 左右、若為 V 則能夠以 425nm 左右及 625nm 左右、若為 Fe 則能夠以 400nm 左右之吸收波長來進行吸光度的比較，惟不限定於此。

再者，可由所得之吸光度，使用下述式(3)求得吸光度變化率。

吸光度變化率(%)之值越接近 100%，意指越不藉由 UV 照射而變化吸光度，可判斷為耐光性高的二氧化矽溶膠。本發明中，藉由使摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之吸光度變化率為 50~100%，成為即使於暴露在太陽光的環境使用，亦可維持著色之適合的二氧化矽溶膠。

【0030】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子，亦可為於粒子表面形成殼層的態樣(此時，有時將二氧化矽粒子稱為芯粒子)。殼層為經不意圖含有過渡金屬 T(不可避雜質除外)之金屬氧化物被覆的殼層。再者，「於粒子表面形成殼層的態樣」中，包含經殼層被覆二氧化矽粒子之表面的態樣，此外亦包含構成殼層

之成分結合於二氧化矽粒子之表面的態樣。

前者之「經殼層被覆二氧化矽粒子之表面的態樣」，只要係殼層被覆二氧化矽粒子表面之至少一部分的態樣即可，亦即，為包含殼層被覆二氧化矽粒子表面之一部分的態樣(殼層存在於二氧化矽粒子之表面的一部分之態樣)，或殼層被覆二氧化矽粒子之表面全體的態樣(殼層存在於二氧化矽粒子之表面的整面態樣)者。該態樣中，不問殼層與二氧化矽粒子表面有無結合。

又，後者之「構成殼層之成分結合於二氧化矽粒子之表面的態樣」，只要係構成殼層之成分結合於二氧化矽粒子表面之至少一部分的態樣即可，亦即，包含構成殼層之成分結合於二氧化矽粒子之表面的一部分而成之態樣、構成殼層之成分結合於二氧化矽粒子之表面的一部分，且被覆表面之至少一部分的態樣、進而構成殼層之成分結合於二氧化矽粒子之表面全體，且被覆表面全體的態樣等者。

【0031】前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中，二氧化矽粒子為於粒子表面具有殼層之態樣時，該殼層之厚度(殼厚)例如可為0.3nm以上且5nm以下，又，例如殼厚可為0.4nm以上且4nm以下。藉由使殼厚例如為0.3nm以上，可充分被覆摻雜有過渡金屬之芯區域，可造成耐光性提高的實現。又，藉由使殼厚例如為5nm以下，可確保摻雜於芯區域的過渡金屬之著色力，可造成著色性優良的溶膠之實現。

【0032】再者，如前所述，本態樣中前述二氧化矽粒

子，表面可經殼層部分地被覆、亦可全部被覆，較佳為全部被覆而為非多孔質結構。

本態樣中之前述著色二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之殼厚，可由下述式(2)計算而得到；

殼厚 = (形成有殼層的二氧化矽粒子之個數平均粒子徑(D1) - (具有殼層的二氧化矽粒子之製造所使用的)芯粒子(未具有殼層之二氧化矽粒子)之個數平均粒子徑(D1)) ÷ 2(2)

前述殼厚，可使用 BET 粒子徑(D2)算出，以取代個數平均粒子徑(D1)。

【0033】

[摻雜過渡金屬之二氧化矽溶膠之製造方法]

本發明之摻雜過渡金屬之二氧化矽溶膠，一般而言可基於稱為水玻璃法的二氧化矽溶膠之製造方法來製造。具體而言，可包含下述(a)步驟、(b)步驟、(c)步驟、(d)步驟及(e)步驟；

(a)使矽酸鹼水溶液與陽離子交換樹脂接觸，而調製活性矽酸水溶液之步驟、

(b)將選自矽酸鹼水溶液、活性矽酸水溶液、鹼水溶液及過渡金屬鹽化合物的1種或2種以上混合，而調製二氧化矽/鹼(莫耳比)為未達30之溶池液之步驟、

(c)調製由選自活性矽酸水溶液、過渡金屬鹽化合物及鹼水溶液的1種或2種以上所構成的饋料液之步驟、

(d)添加容器內之溶池液，一邊將溶池液保持於60℃以上且105℃以下，一邊將饋料液添加於溶池液中，以合成

過渡金屬T相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為0.0001以上且0.05以下；且以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑D1為5nm以上且未達50nm；且由氮吸附法所算出的BET粒子徑D2為5nm以上且未達50nm；且個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.5以下

的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠粒子之步驟、

(e)於(d)步驟之後，於60℃以上且105℃以下之任意溫度維持一定時間而得到整粒液之步驟，且以

惟，前述過渡金屬鹽化合物，係於前述溶池液之調製時、前述饋料液之調製時，或兩者之調製時添加，及/或前述過渡金屬鹽化合物係於前述矽酸鹼水溶液、前述活性矽酸水溶液及前述鹼水溶液之至少一者中被含有的條件來製造。

【0034】(a)步驟所使用之矽酸鹼水溶液，較佳為選自矽酸鋰水溶液、矽酸鈉水溶液，及矽酸鉀水溶液的1種或2種以上。矽酸鹼水溶液，可1種單獨使用、亦可混合2種以上使用。就經濟性之觀點，較佳為稱為水玻璃的矽酸鈉水溶液。此等矽酸鹼水溶液，可依需要以水稀釋來使用。

【0035】(a)步驟所使用之陽離子交換樹脂，可適當選擇公知者來使用，不特別限制。較佳為強酸性陽離子交換樹脂。例如，於使矽酸鹼水溶液與陽離子交換樹脂接觸之

步驟中，可使經水稀釋矽酸鹼水溶液而以二氧化矽計成為濃度1質量%以上且未達10質量%的濃度之水溶液，與強酸性陽離子交換樹脂接觸而進行去陽離子(去鹼)。亦可依需要於對陽離子交換樹脂之接觸前後，與強鹼性陰離子交換樹脂接觸而進行去陰離子。前述接觸條件之詳情，自以往起已有各種提案，本發明中亦可採用該等公知之任意條件。

【0036】強酸性陽離子交換樹脂之具體例子，可列舉商品名Amberlite IR-120B、商品名Amberjet 1020(Organo(股)製)、商品名DOWEX MARATHON GH(陶氏化學公司製)、商品名DIAION SK104、商品名DIAION PK208(三菱化學集團(股)製)、商品名DUOLITE C20J(Sumika Chemtex(股)製)等。

【0037】強鹼性陰離子交換樹脂之具體例子，可列舉商品名Amberlite IRA400J、商品名Amberlite IRA410J、商品名Amberjet 4400(Organo(股)製)、商品名DIAION SA10A、商品名DIAION SA20A(三菱化學集團(股)製)、商品名DUOLITE UBA120(Sumika Chemtex(股)製)等。

【0038】(a)步驟所得之活性矽酸水溶液之濃度，以二氧化矽計較佳為1質量%以上且6質量%以下之濃度、更佳為3質量%以上且4質量%以下之濃度。以二氧化矽計若未達1質量%則生產性惡化，若高於6質量%則活性矽酸水溶液變得不安定而容易凝膠化。活性矽酸水溶液之pH較佳為1以上且5以下，或pH7以上且12以下、更佳為2以上且4以

下或pH8以上且11以下。若在該pH範圍之外，則活性矽酸水溶液成為不安定，容易凝膠化。

【0039】(b)步驟所得之溶池液，係將選自矽酸鹼水溶液、活性矽酸水溶液、鹼水溶液，及過渡金屬鹽化合物的1種或2種以上混合，調製成二氧化矽/鹼(莫耳比)未達30。二氧化矽/鹼(莫耳比)若大於30則前述二氧化矽溶膠於粒子合成中粒子彼此容易熔合，分散性容易降低，故不佳。溶池液調製時，此等水溶液等之混合/添加順序，只要對本發明之效果沒有不良影響則無特別限定。

再者(b)步驟中之矽酸鹼水溶液、活性矽酸水溶液，可與前述(a)步驟中使用/調製者相同亦可相異。

【0040】(b)步驟所使用之鹼水溶液，較佳為選自氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀，及氨之水溶液的1種或2種以上。鹼水溶液，可1種單獨使用、亦可混合2種以上使用。鹼水溶液係以各種濃度市售，亦可使用該市售品，可依需要以水稀釋來使用。

【0041】(b)步驟所使用之過渡金屬鹽化合物中，有機鹽、無機鹽等無特別限定，較佳為選自氯化物鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、硼酸鹽及磷酸鹽的至少1種。過渡金屬鹽化合物可1種單獨使用、亦可使用2種以上。過渡金屬鹽化合物，較佳溶解於水來使用。

【0042】(b)步驟所使用之過渡金屬鹽化合物之金屬，較佳為選自V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu的1種或2種以上。此等過渡金屬鹽化合物之金屬可1種單獨使用、

亦可混合使用2種以上。

【0043】(c)步驟所得之饋料液，係由選自活性矽酸水溶液、過渡金屬鹽化合物及鹼水溶液的1種或2種以上所構成。可單獨使用、亦可混合使用2種以上。饋料液調製時，此等水溶液等之混合順序，只要對本發明之效果無不良影響則無特別限定。可依需要進一步添加如鹽酸、硝酸及硫酸之酸水溶液或前述鹼水溶液而調整為活性矽酸水溶液容易安定的pH。

再者(c)步驟中之活性矽酸水溶液，可與前述(a)步驟及/或(b)步驟中所使用/調製者相同亦可相異。又，(c)步驟中之鹼水溶液及過渡金屬鹽化合物，可與(b)步驟中所使用者分別相同亦可相異。

再者前述過渡金屬鹽化合物，可於溶池液或饋料液之調製時添加，可原本就被含有於前述矽酸鹼水溶液、前述活性矽酸水溶液、前述鹼水溶液中，亦可為其兩者。亦即前述過渡金屬鹽化合物，係於(b)步驟之溶池液之調製時、(c)步驟之饋料液之調製時，或其兩者之調製時添加，及/或前述過渡金屬鹽化合物係於前述矽酸鹼水溶液、前述活性矽酸水溶液、前述鹼水溶液之至少一者中被含有而成。

【0044】(d)步驟中之溶池液之液溫為60℃以上且105℃以下。較佳為70℃以上且100℃以下。未達60℃時，粒子合成之反應性低而不佳。

本步驟中，使用複數種饋料液時，可分別單獨添加1

種、亦可同時添加2種以上。饋料液對溶池液添加的速度，可各自適當設定。

【0045】又，於(d)步驟之將饋料液添加於溶池液中而合成摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠粒子的步驟之後，後述(e)步驟之前，可進一步包含一邊將容器內之溶池液保持於60℃以上且105℃以下，一邊將活性矽酸水溶液添加於溶池液中，而於摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中之粒子表面形成二氧化矽的殼層之步驟。

於形成殼層之步驟中，溶池液之液溫為60℃以上且105℃以下、較佳為70℃以上且100℃以下。若未達60℃，則有活性矽酸之反應性低，難以於粒子表面形成殼層之虞。前述活性矽酸水溶液對溶池液添加之速度，可各自適當設定。到前述(d)步驟為止結束以後，可一度冷卻至室溫後，進行再度加熱而形成殼層之步驟。亦可依需要進一步添加前述酸水溶液或前述鹼水溶液，調整為於粒子表面容易形成殼層的pH後，進行形成殼層之步驟。

【0046】(e)步驟中，係於(d)步驟之後於60℃以上且105℃以下之任意溫度維持一定時間而得到整粒液。維持時間較佳為0.5小時至24小時之間。短於0.5小時時，未反應之活性矽酸殘存於系統內，分散性容易惡化，故不佳。長於24小時時，就生產性之觀點不佳。於進行(e)步驟之前，亦可依需要進一步添加如鹽酸、硝酸及硫酸之酸水溶液或前述鹼水溶液來調整pH。

【0047】進一步地於前述(e)步驟之後，可包含將前述

二氧化矽溶膠濃縮而得到濃縮液之步驟(f)。該濃縮步驟(f)例如可藉由使用了超微過濾(UF)膜之濃縮，或於減壓下或常壓下的蒸發濃縮，將二氧化矽濃度調整為1質量%以上且50質量%以下。

【0048】

[顏料組成物]

本發明之顏料組成物，只要至少含有本發明之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠則無特別限制。該顏料組成物，可直接使用摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中之摻雜過渡金屬之著色膠體二氧化矽粒子作為顏料，而作為分散液狀之顏料組成物，亦可使用將摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠以適當之處理溫度及適當之處理時間熱處理(乾燥)而得的固體成分殘渣，而作為粉末狀之顏料組成物。該粉末能夠以公知技術粉碎，進而分級來使用。又，顏料組成物，可藉由將元素不同的複數種類之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠以任意混合比混合而調色、亦可藉由進一步添加別的種類之顏料而調色。

【0049】作為別的種類之顏料，可使用無機顏料、有機顏料。作為上述顏料，可列舉氧化鈦、氧化鋅、雲母等之無機白色顏料；碳黑、石墨、鐵黑、銅/鉻黑、鈷/鉻黑、銅/錳/鐵黑等之無機黑色顏料；紅色氧化鐵(Bengala)等之無機紅/橙色顏料；黃色氧化鐵、鈦黃、鈦/銻/鉻黃等之無機黃色顏料；鉻綠、三氧化二鉻、鈷綠、鈷/鈦/鎳/鋅系綠、鈷/鋁/鉻系藍綠等之無機綠色顏料；群青藍、柏林

藍、鈷藍等之無機藍色顏料；永久紅4R、亮洋紅FB、永久紅F5RK、吡唑啉酮橙、吡唑啉酮紅、苯并咪唑酮橙、永久紅2B、色澱紅R、波爾多10B、BON Maroon Light、硫靛波爾多、蔥醌紅、蔥嵌蔥醌紅、茈紅、茈猩紅、茈暗紅、喹吡酮紅、二氯喹吡酮品紅、喹吡酮品紅等之有機紅/橙色顏料；Fast Yellow FGL、苯并咪唑酮黃H3G、苯并咪唑酮黃H4G、二芳基黃HR、異吡啶啉黃、蔥噻啶黃、鎳偶氮黃、喹啉黃等之有機黃色顏料；氯化酞花青綠、溴化酞花青綠等之有機綠色顏料；酞花青藍 α 、無金屬酞花青藍、士林藍等之有機藍色顏料；二噁烷紫、喹吡酮紫等之有機紫色顏料；碳酸鈣、高嶺土、矽藻土、二氧化矽、滑石、硫酸鋇、碳酸鋇等之體質顏料等。就耐光性之觀點，特佳為無機系顏料。

【0050】進一步地，顏料組成物可依需要混合水及/或水溶性有機溶劑等之分散介質、樹脂(塑膠)、玻璃原料、添加劑等。混合順序只要不影響本發明之效果則能夠以任意順序添加。混合後之顏料組成物，可在維持分散液之狀態(液狀)下使用、亦能夠以適當之處理溫度及處理時間進行熱處理(乾燥)而以粉末狀使用。

或者，亦可於使摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠先成為粉末狀後，混合前述樹脂、添加劑等，維持粉末狀下使用、亦可於其中添加前述分散介質等進行分散處理而作為分散液使用。

顏料組成物，就透明性之觀點，特佳為在維持分散液

之狀態下使用。

【0051】前述水溶性有機溶劑，可使用醇、醚、酯或酮。前述水溶性有機溶劑，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、*tert*-丁醇、二丙酮醇等之單元醇系溶劑；乙二醇、丙二醇等之多元醇系溶劑；呋喃甲醇等之芳香族醇系溶劑；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單異丙基醚、乙二醇單*tert*-丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丙基醚、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二甲基醚、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、乙二醇單甲基醚乙酸酯、2-羥基丙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,4-二噁烷等之醚/酯系溶劑；丙酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等之酮系溶劑；及N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等之含氮系溶劑等。此等可單獨使用、亦可混合2種以上使用。

【0052】前述樹脂(塑膠)，可使用公知之樹脂。例如，可列舉熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等。熱可塑性樹脂，可列舉氯乙烯(PVC)樹脂、聚乙烯(PE)樹脂、聚丙烯(PP)樹脂、聚苯乙烯(PS)樹脂、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)樹脂、丙烯腈/苯乙烯(AS)樹脂、熱可塑性丙烯酸(例如聚甲基丙烯酸甲酯：PMMA)樹脂、聚

乙烯醇(PVA)樹脂、乙酸乙烯酯(PVAc)樹脂、聚偏二氯乙烯(PVDC)樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)樹脂、聚醯胺(PA)樹脂、聚縮醛(POM)樹脂、聚碳酸酯(PC)樹脂、改質聚苯醚(m-PPE)樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)樹脂、超高分子量聚乙烯(U-PE)樹脂、聚偏二氟乙烯(PVDF)樹脂、聚砜(PSU)樹脂、聚醚砜(PESU)樹脂、聚苯硫醚(PPS)樹脂、聚芳酯(PAR)樹脂、聚醯胺醯亞胺(PAI)樹脂、聚醚醯亞胺(PEI)樹脂、聚醚醚酮(PEEK)樹脂、熱可塑性聚醯亞胺(TPI)樹脂、液晶聚合物(LCP)樹脂、聚四氟乙烯(PTFE)樹脂、聚甲基萘烯(PMP)樹脂、聚苯醚(Noryl、PPO)樹脂、熱可塑性聚胺基甲酸酯(TPU)樹脂、香豆酮樹脂、離子聚合物(ION)樹脂、聚酯系熱可塑性彈性體、松香、乙酸纖維素(CA)樹脂、聚乳酸(PLA)樹脂、聚琥珀酸丁二酯(PBS)樹脂、聚己內酯(PCL)樹脂、聚乙醇酸(PGA)樹脂、聚羥基烷酸(PHA)樹脂、聚乙烯縮丁醛樹脂(PVB)、聚丙烯腈(PAN)樹脂等。熱硬化性樹脂，可列舉酚(PF)樹脂、脲(UF)樹脂、三聚氰胺(MF)樹脂、不飽和聚酯(UP)樹脂、環氧(EP)樹脂、聚矽氧(SI)樹脂、聚胺基甲酸酯(PU)樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯(PDAP)樹脂、聚醯亞胺(PI)樹脂、熱硬化性丙烯酸(TPA)樹脂、液狀聚丁二烯、聚矽氧橡膠、蟲膠、呋喃樹脂、酪蛋白樹脂等。光硬化性樹脂，可列舉乙烯基系光硬化性樹脂、丙烯酸系光硬化性樹脂、環氧系光硬化性樹脂、胺基甲酸酯系光硬化性樹脂、聚酯系光硬化性樹脂等。此等之樹脂可單獨使用、可組合2種

以上使用、亦可作為2種以上之共聚物或改質體來使用。

【0053】前述樹脂較佳為溶解於水及/或水溶性有機溶劑的溶解型樹脂，或經膠體或乳液分散的分散型樹脂。

【0054】玻璃原料，可使用公知之玻璃原料。例如可列舉矽砂、長石、玻璃屑、矽酸鈉、碳酸鈣、碳酸鋰、碳酸鈉、硫酸鈉、硝酸鈉、碳酸鉀、硝酸鉀、碳酸鋇、硝酸鋇、石灰石、白雲石、氧化鎂、硼砂、硼酸、磷酸、氫氧化鋁、鉛丹、密陀僧、螢石、冰晶石、矽氟化鈉、氧化鋅、氧化鈦、氧化鋯等。此等可單獨使用、亦可混合2種以上使用。玻璃原料亦可作為釉藥之原料使用。

【0055】前述添加劑，可使用公知之添加劑。前述添加劑可列舉濕潤劑、分散劑、滲透劑、乾燥劑、乾燥抑制劑、消泡劑、黏度調整劑、pH調整劑、鉗合劑、可塑劑、交聯劑、硬化觸媒、自由基產生劑、酸產生劑、增感劑、聚合防止劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、調平劑、潤滑劑、難燃劑、抗靜電劑、防鏽劑、防腐劑、防藻劑、抗菌劑、抗黴劑、抗病毒劑等。此等之添加劑可單獨使用、亦可組合2種以上使用。

【0056】此等混合或分散處理之步驟，可於容器中使用攪拌翼或塗料振盪器、珠磨機、球磨機、溶解器、捏合機等之混合分散機進行。於常溫下混合性或分散性不良時，亦可依需要加熱。

【0057】進一步地，該顏料組成物，可於混合前後進行以篩之分級處理、離心分離處理或過濾處理等將不要的

異物去除。

【0058】顏料組成物中之顏料(摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠中之摻雜過渡金屬之著色膠體二氧化矽粒子，及依期望之其他顏料)之濃度，當使用顏料組成物作為分散液時，於顏料組成物100質量%中，可為1質量%以上且50質量%以下。較佳為2質量%以上且40質量%以下。顏料組成物(分散液)中之顏料濃度未達1質量%時，著色成分少故著色性低，又，大於50質量%時，因粒子個數之增大，分散性容易惡化而不佳。

另一方面，使用顏料組成物作為粉末時，顏料之濃度，於顏料組成物100質量%中，可為1質量%以上且100以下。較佳為5質量%以上且90質量%以下。顏料組成物(粉末)中之顏料濃度未達1質量%時，著色成分少故著色性低，而不佳。

【0059】關於顏料組成物中之水及水溶性有機溶劑等之分散介質的比例，當使用顏料組成物作為分散液時，於顏料組成物100質量%中，可為50質量%以上且99質量%以下。另一方面，使用顏料組成物作為粉末時，較佳儘可能不含有此等分散介質。

【0060】顏料組成物中之樹脂的比例不特別限定，於顏料組成物100質量%中，為0質量%以上且50質量%以下。較佳為1質量%以上且50質量%以下。再者，顏料組成物中摻合樹脂時，較佳為1質量%以上。

【0061】顏料組成物含有樹脂時，顏料相對於樹脂之

質量比(顏料/樹脂)為1/99以上且99/1以下。較佳為5/95以上且95/5以下。

【0062】顏料組成物中之添加劑的比例，為顏料組成物100質量%中之剩餘部分，具體而言，於顏料組成物100質量%中，為0質量%以上且10質量%以下。

【0063】

[塗料、墨液、釉藥]

本發明之顏料組成物，可作為塗料、墨液或釉藥使用。亦即本發明亦以至少含有前述顏料組成物之該塗料、墨液或釉藥為對象。

【0064】

[印刷物、膜、成形體]

又，本發明係以至少含有前述顏料組成物之印刷物、膜或成形體為對象。

【0065】本發明之印刷物或膜，只要至少含有本發明之顏料組成物則無特別限制。

此處印刷物意指藉由墨液而於基材印刷文字，或圖畫及照片等之影像之物。

又，膜可為於基材塗佈而得的塗佈膜、亦可為自立膜。此處塗佈膜意指藉由於基材上塗佈塗料等所形成之膜，自立膜意指不以基材的支撐為必要之膜。

【0066】前述膜之厚度無特別限制，可由 $0.01\mu\text{m}$ ~ 10mm 左右之範圍選擇。例如，塗佈膜之厚度，為 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。又，自

立膜之厚度，為 $5\mu\text{m}$ 以上且 10mm 以下。較佳為 $50\mu\text{m}$ 以上且 1mm 以下。

【0067】將本發明之顏料組成物塗佈於基材之方法，可列舉刷毛塗覆、輥塗覆、抹刀塗覆、氣溶膠、空氣噴灑塗裝、無氣噴灑塗裝、浸漬塗裝、電沉積塗裝、靜電塗裝、粉體塗裝、流動塗佈法、淋幕塗佈法、沖淋塗佈(shower coating)法、噴霧塗佈法、輥塗佈法、棒塗佈法、凹版塗佈法、狹縫塗佈法、浸漬法、旋轉塗佈法、流延法、網版印刷法、噴墨法等。顏料組成物之塗佈次數可為1次、亦可塗佈2次以上。塗佈時，可一邊加熱顏料組成物及/或基材一邊塗佈、亦可於塗佈後加熱。實施乾燥後，經塗佈顏料組成物之基材，亦可進行加熱處理(後烘烤)。使用光硬化性樹脂時，亦可將適當波長之光源照射特定強度、特定時間。

【0068】前述基材可使用公知之基材。前述基材可列舉金屬、陶瓷、玻璃、陶器、瓷器、耐火物、混凝土、灰泥、石板灰(slate)、木材、紙、綿、麻、絲、羊毛、塑膠等。較佳為玻璃、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、乙酸纖維素樹脂、氯乙烯樹脂、聚乙烯樹脂、聚烯烴樹脂、氟樹脂、聚醯亞胺樹脂等之於可見光區域為透明之基材。

【0069】前述基材之形狀無特別限定，不管任何形狀者均包含在內。例如可列舉纖維、網布、編布、織布、不織布、薄膜、薄片、板、棒、管、盤、碗、杯、箱等之形

狀。

【0070】本發明之成形體，只要至少含有本發明之顏料組成物則無特別限制。

此處，成形體意指由將原料加工為所期望之形狀、表面或設計之步驟所得到的物質。例如可為包含樹脂或金屬、玻璃等的各種成形體，又，不限定於此等。

【0071】將本發明之顏料組成物成形之方法，作為一例，可列舉射出成形、吹製成形、擠出成形、鑄模成形、手積層成形、壓製成形、壓縮成形、真空成形、加壓成形、T模法、充氣法、壓光成形、液滴成形法、直接熔解法、玻璃球熔融法、溢流法、浮製玻板法等。

【0072】前述成形體之形狀無特別限定，不管任何形狀者均包含在內。例如可列舉纖維、網布、編布、織布、不織布、薄膜、薄片、板、棒、管、盤、碗、杯、箱等之形狀。

[實施例]

【0073】以下針對本發明，基於實施例進一步詳述。惟，本發明不受此實施例之任何限定。

再者，以下之實施例的流程等之說明上，無關二氧化矽粒子中之殼層的有無，或過渡金屬之摻雜的有無，有時僅記載為「二氧化矽粒子」或「二氧化矽溶膠」來說明。

【0074】實施例及比較例中的物性等之測定流程/測定裝置等係如以下所述。

【 0075】**<pH>**

試樣之 pH，係使用 pH 計(東亞 DKK(股)製)於室溫(20±5℃)測定。

【 0076】**<二氧化矽濃度>**

試樣之二氧化矽濃度係使用質量法測定。具體而言，以從將測定對象之特定質量的二氧化矽溶膠於 1000℃ 之電爐燒成後的燒成殘餘物的質量，減去下述金屬元素分析中所測定之無機元素當中將二氧化矽(分析上係作為矽而測定，轉換為氧化物)以外的 0.0001 質量 % 以上(1 質量 ppm 以上)之金屬元素以氧化物換算時之質量而得的值，作為二氧化矽質量，以 $[(\text{二氧化矽質量} / \text{二氧化矽溶膠質量}) \times 100]$ 算出二氧化矽濃度(%)。

【 0077】**<金屬元素分析(無機元素分析)>**

金屬元素分析(亦含二氧化矽)，係使用感應耦合電漿發光分光分析裝置(ICP-OES、安捷倫科技(股)製，商品名 Agilent 5110)測定。具體而言，將試樣以微波分解裝置處理，之後適當稀釋並以 ICP-OES 測定。校正曲線係使用以 0-1 質量 ppm 之範圍製作的校正液來作成。由所測定之金屬元素量與上述二氧化矽質量，算出過渡金屬 T 相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)。

【 0078】

<以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)>

使用多機能電子顯微鏡(日本電子(股)製，商品名JEM-F200)，得到粒子之電子顯微鏡像。觀察條件係以TEM模式、加速電壓200kV進行。接著，使用小型通用影像處理解析系統((股)NIRECO製，商品名Luzex AP)，由所得之電子顯微鏡像以影像解析法求得粒子之面積，算出與其面積相等之正圓的直徑即等效圓直徑。個數平均粒子徑(D1)，係設為至少500個以上之任意粒子的等效圓直徑之個數平均值。標準差為 1σ ，以平均值 $\pm$ 標準差的形式求得個數平均粒子徑(D1)。

【0079】

<由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)>

使用氮吸附法比表面積測定裝置(Yuasa Ionics(股)製，商品名Monosorb MS-22)，以氮吸附法(BET法)測定比表面積SSA(m^2/g)。試樣係使用使測定對象之二氧化矽溶膠與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸之後，以大氣下300℃、1小時進行乾燥，之後以研鉢粉碎而得的粉末。接著，使用以氮吸附法(BET法)測定之比表面積SSA(m^2/g)及下述粒子密度PD(g/cm^3)之值由式(1)算出BET粒子徑D2(nm)。

BET粒子徑D2(nm)=6000/[粒子密度PD(g/cm^3) $\times$ 比表面積SSA(m^2/g)](1)

【 0080】

<個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比>

個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比，係取上述個數平均粒子徑(D1)及BET粒子徑(D2)之比而算出。

【 0081】

<以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)>

以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)，係使用動態光散射法粒子徑測定裝置(Spectris(股)製，商品名Zetasizer NanoS)測定。

【 0082】

<殼厚>

於粒子表面形成有殼層的態樣中，殼厚係使用殼層形成前之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之個數平均粒子徑(D1)及殼層形成後之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之個數平均粒子徑(D1)之值，由下述式(2)算出。

殼厚=(殼層形成後之粒子之個數平均粒子徑(D1)-殼層形成前之粒子之個數平均粒子徑(D1))÷2(2)

再者，前述殼厚亦可使用BET粒子徑(D2)算出，以取代個數平均粒子徑(D1)。

【 0083】

<分散性>

對評價對象之二氧化矽溶膠照射波長532nm之綠色雷射指示器，目視確認是否產生廷得耳效應，評價二氧化矽

粒子之分散性。觀察到廷得耳效應且未生成沉降物時評價為分散性：○；未觀察到廷得耳效應或產生沉降物時評價為分散性：×。

【0084】

<粒子密度PD>

粒子密度(g/cm^3)係使用乾式自動密度計(Micromeritics公司製，商品名AccuPyc 1340 TEC)測定。測定條件係以He氣、導入壓力134kPaG、測定次數10次之平均值來進行。試樣係使用於大氣下100℃乾燥，之後以研鉢粉碎而得的粉末。

【0085】

<結晶相之鑑定>

結晶相係使用桌上型X射線繞射裝置(XRD、(股)Rigaku製，商品名MiniFlex600)鑑定。測定條件係以CuK α 線(=0.15418nm)、 θ -2 θ 法、測定範圍3°-80°進行。試樣係使用於大氣下100℃乾燥，之後以研鉢粉碎而得的粉末。

【0086】

<可見紫外光譜分析>

使用紫外可見近紅外分光光度計((股)島津製作所製，商品名UV-3600)，測定測定對象的二氧化矽溶膠之可見紫外光譜。具體而言，係使用光徑長10mm之有蓋石英槽，對照組係使用水或丙二醇單甲基醚(PGME)。於測定波長250-800nm之範圍測定可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收

光譜。

【0087】

<耐光性評價>

使用 QUV 加速耐候試驗機 (Q-Lab(股)製，商品名 QUV/se)，評價摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之耐光性。具體而言，將作為試樣之對象的二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內。測定條件係以 UVA-340 型燈、UV 照射強度 0.89W/m^2 、溫度 50°C 、照射時間 500h 進行(相當於太陽光 3.6 個月)。再者，UV 照射 500h 後之試樣的質量減少率為未達 1%，有蓋石英槽之密閉性並無問題。又，僅將 UV 照射時間以設為 100 小時或 250 小時的條件，同樣地實施對於對象的二氧化矽溶膠之 UV 照射。

針對特定時間(100 小時、250 小時、500 小時)UV 照射後之二氧化矽溶膠，以可見紫外光譜分析測定吸收光譜，由下述式(3)算出在任意吸收波長之 UV 照射前後之吸光度變化率。

$$\text{吸光度變化率(\%)} = [\text{UV 照射後之吸光度} / \text{UV 照射前之吸光度}] \times 100 \quad (3)$$

吸光度變化率(\%)之值越接近 100%，意指經 UV 照射，吸光度越未變化，判斷為耐光性高。

【0088】

<活性矽酸水溶液之調製>

於純水 2196g 中添加市售之 JIS3 號矽酸鈉水溶液(二氧化矽濃度 28.8 質量 %、 Na_2O 濃度 9.5 質量 %、二氧化矽/ Na_2O 莫耳比 3.1) 304g 並均勻混合，製作稀釋為二氧化矽濃度 3.5 質量 % 的矽酸鈉水溶液 2500g。將該經稀釋之矽酸鈉水溶液，於填充有氫型強酸性陽離子交換樹脂 (Organo(股)製，商品名 Amberlite IR-120B) 1L 的管柱中以 250mL/min 之速度通液，藉以與陽離子交換樹脂接觸，調製二氧化矽濃度 3.5 質量 %、pH2.9 之活性矽酸水溶液 1684g。該活性矽酸水溶液中之 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni，及 Cu 之濃度均為未達檢測下限值(未達 0.0001 質量 %)。

所得之活性矽酸水溶液，於以下所示之各二氧化矽溶膠之製造步驟中，適當地在饋料液或溶池液之調製時，或在二氧化矽粒子之被覆(殼層)時使用。

【0089】

[實施例 1]

<摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之製造>

於純水 780g 中添加市售之 JIS3 號矽酸鈉水溶液(二氧化矽濃度 28.8 質量 %、 Na_2O 濃度 9.5 質量 %、二氧化矽/ Na_2O 莫耳比 3.1) 28g 並均勻混合，調製二氧化矽濃度 1.0 質量 %、 Na_2O 濃度 0.33 質量 %、二氧化矽/ Na_2O 莫耳比 3.1、pH11.0 之溶池液 808g。

接著將預先於純水中混合、溶解 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末所製作之 10 質量 % CoSO_4 水溶液 7.9g，添加於前述活性矽酸水溶液 1684g 中且均勻混合，調製饋料液 1692g。

於附有攪拌機及冷凝器之3L的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液808g，於油浴中將容器內之液溫保持於80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液1692g花費100分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於80℃維持6小時而得到摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液2500g。

【0090】所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為pH10.4、二氧化矽濃度2.7質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)13nm、Co濃度0.012質量%(120質量ppm)、Co相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.0044。以TEM模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該電子顯微鏡像示於圖1。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $9.3\pm 2.8\text{nm}$ 。

【0091】接著將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液2300g，使用截止分子量20萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液238g及無色透明的UF濾液2062g。該摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液的外觀示於圖2。

所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液，

為 pH9.9、二氧化矽濃度 26.1 質量 %、Co 濃度 0.12 質量 % (1200 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0046。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH10.4、Co 濃度 0.0004 質量 % (4 質量 ppm)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。該摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末外觀示於圖 3。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.17g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬 (broad)，因此粉末之結晶性為非晶質。該 XRD 圖型示於圖 4。

【0092】接著使所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到 pH2.6、二氧化矽濃度 22.1 質量 % 的酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300℃ 乾燥 1 小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積 SSA 為 $377\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式 (1) 由氮吸附法所算出的 BET 粒子徑 (D2) 為 7.3 nm，個數平均粒子徑 / BET 粒子

徑(D1/D2)比為1.27。

【0093】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑0.45 μ m之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長540nm、590nm及640nm可確認到源自Co之吸收。該可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收光譜示於圖5。

【0094】

<耐光性評價>

將實施例1所得之摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長640nm的UV照射500h後之吸光度變化率為78%。結果示於表2及圖6。

【0095】

[實施例2]

<摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之製造>

結束饋料液供給之後，將於攪拌下將容器內之液溫於80℃維持6小時之步驟變更為1小時，除此以外係以與實施例1相同之操作，得到摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液2500g。

【0096】所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性

良好。該所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 pH10.5、二氧化矽濃度 2.7 質量 %、以動態光散射法所得之平均粒子徑 (D3) 13nm、Co 濃度 0.012 質量 % (120 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0045。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 (D1) 為 $9.5 \pm 2.6 \text{ nm}$ 。

【0097】接著將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2300g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾 (UF) 膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 220g 及無色透明的 UF 濾液 2080g。

所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH9.9、二氧化矽濃度 28.2 質量 %、Co 濃度 0.13 質量 % (1300 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0046。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH10.4、Co 濃度 0.0003 質量 % (3 質量 ppm)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100°C 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.13 g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結

果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0098】接著使所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.4、二氧化矽濃度22.1質量%的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為372m²/g。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為7.6nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.26。

【0099】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑0.45μm之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長540nm、590nm及640nm可確認到源自Co之吸收。

【0100】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長640nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為96%、88%及83%。結果示於表2及圖6。

【0101】

[實施例 3]

<摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之製造>

將溶池液變更為添加純水 544g、前述活性矽酸水溶液(二氧化矽濃度 3.5 質量 %、pH2.9)231g、氨水(氨濃度 27 質量 %)33g 並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽濃度 1.0 質量 %、 NH_3 濃度 1.1 質量 %、二氧化矽/ NH_3 莫耳比 0.28、pH10.9)808g，除此以外係以與實施例 1 相同之操作，得到摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2500g。

【0102】所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 pH10.4、二氧化矽濃度 2.7 質量 %、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)17nm、Co 濃度 0.013 質量 %(130 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.0049。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $11.6 \pm 4.3 \text{ nm}$ 。

【0103】接著將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2300g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 201g 及無色透明的 UF 濾液 2099g。

所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，

為 pH9.8、二氧化矽濃度 30.9 質量 %、Co 濃度 0.14 質量 % (1400 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0045。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH10.5、Co 濃度為未達檢測下限值 (未達 0.0001 質量 %)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100°C 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.18g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0104】接著使所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到 pH2.4、二氧化矽濃度 25.2 質量 % 的酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300°C 乾燥 1 小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積 SSA 為 $271\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式 (1) 由氮吸附法所算出的 BET 粒子徑 (D2) 為 10.1 nm，個數平均粒子徑 / BET 粒子徑 (D1/D2) 比為 1.14。

【0105】所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照

組，測定摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液之可見紫外光譜。結果，於波長 525nm、580nm 及 640nm 可確認到源自 Co 之吸收。

【0106】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內來評價耐光性。以 UV 照射前為 100% 時，於吸收波長 640nm 之 UV 照射 100h 後、250h 後及 500h 後之吸光度變化率，分別為 84%、81% 及 76%。結果示於表 2 及圖 6。

【0107】

[實施例 4]

<摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之製造>

使用將調製饋料液時之 10 質量 % CoSO_4 水溶液 7.9g 變更為 35.3g 所調製的饋料液 1719g，除此以外係以與實施例 3 相同之操作，得到摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2527g。

【0108】所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 pH10.3、二氧化矽濃度 2.7 質量 %、以動態光散射法所得之平均粒子徑 (D3) 27nm、Co 濃度 0.054 質量 % (540 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.020。

以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $9.6 \pm 3.0 \text{ nm}$ 。

【0109】接著將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2300g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 190g 及無色透明的 UF 濾液 2110g。

所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH9.6、二氧化矽濃度 27.5 質量 %、Co 濃度 0.56 質量 % (5600 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.020。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH10.2、Co 濃度為未達檢測下限值 (未達 0.0001 質量 %)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.21 g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0110】接著使所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到 pH2.8、二氧化矽濃度 20.0 質量 % 的酸性摻雜 Co 之著色二氧

化矽溶膠。將該酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300℃ 乾燥 1 小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積 SSA 為 282m²/g。使用式(1)由氮吸附法所算出的 BET 粒子徑 (D2) 為 9.6nm，個數平均粒子徑 / BET 粒子徑 (D1/D2) 比為 1.00。

【0111】將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液以孔徑 0.45μm 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液之可見紫外光譜。結果，於波長 525nm、580nm 及 640nm 可確認到源自 Co 之吸收。

【0112】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內來評價耐光性。以 UV 照射前為 100% 時，於吸收波長 640nm 之 UV 照射 100h 後、250h 後及 500h 後之吸光度變化率，分別為 94%、90% 及 87%。結果示於表 2 及圖 6。

【0113】

[實施例 5]

<摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之製造>

將溶池液變更為添加純水 765g、市售之 JIS3 號矽酸鈉水溶液 28g、氨水 15g 並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽

濃度 1.0 質量 %、 Na_2O 濃度 0.32 質量 %、 NH_3 濃度 0.50 質量 %、二氧化矽 / 鹼莫耳比 0.48、 $\text{pH} 11.2$) 808g，除此以外係以與實施例 1 相同之操作，得到摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2500g。

【0114】所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 $\text{pH} 10.7$ 、二氧化矽濃度 2.7 質量 %、以動態光散射法所得之平均粒子徑 (D_3) 20nm、Co 濃度 0.012 質量 % (120 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0045。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 (D_1) 為 $9.2 \pm 3.0 \text{ nm}$ 。

【0115】接著將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2300g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾 (UF) 膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 216g 及無色透明的 UF 濾液 2084g。

所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 $\text{pH} 10.3$ 、二氧化矽濃度 28.8 質量 %、Co 濃度 0.13 質量 % (1300 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0045。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 $\text{pH} 10.8$ 、Co 濃度為未達檢測下限值 (未達 0.0001 質量 %)。Co 幾乎不存

在於UF濾液側，而存在於UF濃縮液側，故可確認Co摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液於大氣下100℃乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度PD的結果，為 2.18g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0116】接著使所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.5、二氧化矽濃度19.4質量%的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為 $332\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為8.3nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.11。

【0117】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液之可見紫外光譜。結果，於波長525nm、580nm及640nm可確認到源自Co之吸收。

【0118】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內來評價耐光性。以 UV 照射前為 100% 時，於吸收波長 640nm 之 UV 照射 100h 後、250h 後及 500h 後之吸光度變化率，分別為 77%、69% 及 64%。結果示於表 2。

【0119】

[實施例 6]

<摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之製造>

於純水 284g 中添加市售之 JIS3 號矽酸鈉水溶液 10g 並均勻混合，調製二氧化矽濃度 1.0 質量 %、 Na_2O 濃度 0.33 質量 %、二氧化矽/ Na_2O 莫耳比 3.1、pH11.0 之溶池液 294g。接著將 10 質量 % CoSO_4 水溶液 10.3g，添加至前述活性矽酸水溶液 2205g 中並均勻混合，調製饋料液 2215g。

於附有攪拌機及冷凝器之 3L 的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液 294g，於油浴中將容器內之液溫保持於 80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液 2215g 花費 360 分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於 80℃ 維持 6 小時而得到摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2509g。

【0120】所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，

為 pH9.4、二氧化矽濃度 3.2 質量 %、以動態光散射法所得之平均粒子徑 (D3) 16 nm、Co 濃度 0.0066 質量 % (66 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0020。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 (D1) 為 9.7 ± 3.2 nm。

【0121】接著將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2233 g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾 (UF) 膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 216 g 及無色透明的 UF 濾液 2017 g。

所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH8.6、二氧化矽濃度 32.6 質量 %、Co 濃度 0.066 質量 % (660 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0020。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH9.2、Co 濃度為未達檢測下限值 (未達 0.0001 質量 %)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100°C 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.17 g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬，

因此粉末之結晶性為非晶質。

【0122】接著使所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.1、二氧化矽濃度23.2質量%的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為313m²/g。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為8.8nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.10。

【0123】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑0.45μm之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長540nm、590nm及640nm可確認到源自Co之吸收。

【0124】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長640nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為100%、100%及100%。結果示於表2。

【0125】

[實施例 7]

<摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之製造(有殼層)>

以與實施例 1 相同之條件實施摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粒子合成。

亦即，首先於純水 284g 中添加市售之 JIS3 號矽酸鈉水溶液 10g 並均勻混合，調製二氧化矽濃度 1.0 質量 %、 Na_2O 濃度 0.32 質量 %、二氧化矽/ Na_2O 莫耳比 3.1、pH11.0 之溶池液 294g。

接著將預先於純水中混合、溶解 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末所製作之 10 質量 % CoSO_4 水溶液 2.9g，添加至前述活性矽酸水溶液 613g 中並均勻混合，調製饋料液 616g。

於附有攪拌機及冷凝器之 3L 的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液 294g，於油浴中將容器內之液溫保持於 80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液 616g 花費 100 分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。

之後，於 80℃，進一步將前述活性矽酸水溶液 1593g 花費 260 分鐘以一定速度連續供給，於粒子表面形成殼層。

結束該活性矽酸水溶液之供給後，於攪拌下將容器內之液溫於 80℃ 維持 6 小時而得到摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠(有殼層)之整粒液 2503g。

【0126】所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性

良好。該所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 pH9.7、二氧化矽濃度 3.1 質量 %、以動態光散射法所得之平均粒子徑 (D3) 14 nm、Co 濃度 0.0043 質量 % (43 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0014。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 (D1) 為 12.9 ± 3.8 nm。

【0127】使用實施例 1 之粒子之個數平均粒子徑 (D1) 9.5 ± 2.6 nm 之值由式 (2) 算出殼厚後，殼厚為 1.7 nm。

【0128】接著將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2300 g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾 (UF) 膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 217 g 及無色透明的 UF 濾液 2082 g。所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH8.9、二氧化矽濃度 32.8 質量 %、Co 濃度 0.046 質量 % (460 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0014。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH9.7、Co 濃度 0.0001 質量 % (1 質量 ppm)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定

粒子密度PD的結果，為 2.21g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0129】接著使所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.2、二氧化矽濃度26.2質量%的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300°C 乾燥1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為 $255\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為 10.6nm ，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.21。

【0130】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長 540nm 、 590nm 及 640nm 可確認到源自Co之吸收。

【0131】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長 640nm 之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分

別為100%、100%及100%。藉由於粒子表面以二氧化矽形成殼層，較實施例1耐光性提高。結果示於表2。

【0132】

[實施例8]

<摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之製造(有殼層)>

於實施例7合成粒子後，為了於粒子表面形成殼層，將以一定速度連續供給前述活性矽酸水溶液時的容器內之液溫由80℃變更為100℃，進一步於結束活性矽酸水溶液供給之後，將容器內之液溫亦由80℃變更為100℃，除此以外係與實施例7同樣地進行操作，得到摻雜Co之著色二氧化矽溶膠(有殼層)之整粒液2503g。

【0133】 所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為pH9.7、二氧化矽濃度3.3質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)12nm、Co濃度0.0044質量%(44質量ppm)、Co相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.0013。以TEM模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 12.7 ± 2.9 nm。

【0134】 使用實施例1之粒子之個數平均粒子徑(D1) 9.5 ± 2.6 nm之值，由式(2)算出殼厚後，殼厚為1.6nm。

【0135】 接著將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠

之整粒液 2300g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾 (UF) 膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 258g 及無色透明的 UF 濾液 2042g。

所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH8.9、二氧化矽濃度 29.4 質量 %、Co 濃度 0.038 質量 % (380 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0013。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH9.5、Co 濃度 0.0001 質量 % (1 質量 ppm)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.22g/cm³。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0136】接著使所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到 pH2.1、二氧化矽濃度 27.9 質量 % 的酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300℃ 乾燥 1 小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為 $252\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為 10.7nm ，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.19。

【0137】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長 540nm 、 590nm 及 640nm 可確認到源自Co之吸收。

【0138】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長 640nm 之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為100%、100%及100%。藉由於粒子表面以二氧化矽形成殼層，較實施例1耐光性提高。結果示於表2。

【0139】

[實施例9]

<摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之製造(有殼層)>

於附有攪拌機及冷凝器之3L的玻璃製反應容器中給入實施例1所製作的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液 343g 及10質量%的NaOH水溶液 9.2g ，於油浴中將容器內之液溫保持於 80°C 。接著，於攪拌下之該容器內，將前述活

性矽酸水溶液2029g花費900分鐘以一定速度連續供給，於粒子表面形成殼層。

結束該活性矽酸水溶液之供給後，於攪拌下將容器內之液溫於80℃維持6小時而得到摻雜Co之著色二氧化矽溶膠(有殼層)之整粒液2381g。

【0140】所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為pH10.0、二氧化矽濃度3.4質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)17nm、Co濃度0.0017質量%(17質量ppm)、Co相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.0005。以TEM模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $16.8\pm 3.7\text{nm}$ 。

【0141】使用實施例1之粒子之個數平均粒子徑(D1) $9.5\pm 2.6\text{nm}$ 之值，由式(2)算出殼厚後，殼厚為3.7nm。

【0142】接著將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液2300g，使用截止分子量20萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液238g及無色透明的UF濾液2062g。

所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液，為pH9.4、二氧化矽濃度32.8質量%、Co濃度0.016質量

% (160質量 ppm)、Co相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0005。再者 UF濃縮時所得之 UF濾液，為 pH9.8、Co濃度 0.0001質量 % (1質量 ppm)。Co幾乎不存在於 UF濾液側，而存在於 UF濃縮液側，故可確認 Co摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co之著色二氧化矽溶膠之 UF濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD的結果，為 2.23g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0143】接著使所得到的摻雜 Co之著色二氧化矽溶膠之 UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到 pH2.2、二氧化矽濃度 25.4質量 % 的酸性摻雜 Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜 Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300℃ 乾燥 1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜 Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積 SSA為 $186\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式 (1) 由氮吸附法所算出的 BET粒子徑 (D2) 為 14.5nm，個數平均粒子徑 / BET粒子徑 (D1/D2) 比為 1.16。

【0144】將所得到的摻雜 Co之著色二氧化矽溶膠之 UF濃縮液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純

水為對照組，測定摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長 540nm、590nm 及 640nm 可確認到源自 Co 之吸收。

【0145】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內來評價耐光性。以 UV 照射前為 100% 時，於吸收波長 640nm 之 UV 照射 100h 後、250h 後及 500h 後之吸光度變化率，分別為 100%、100% 及 100%。藉由於粒子表面以二氧化矽形成殼層，較實施例 1 耐光性提高。結果示於表 2。

【0146】

[實施例 10]

<摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之製造(有殼層)>

於實施例 9 中，為了於粒子表面形成殼層，將以一定速度連續供給前述活性矽酸水溶液時的容器內之液溫由 80℃ 變更為 100℃，進一步於結束活性矽酸水溶液供給之後，將容器內之液溫亦由 80℃ 變更為 100℃，除此以外係與實施例 9 同樣地進行操作，得到摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠(有殼層)之整粒液 2381g。

【0147】所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，

為 pH10.1、二氧化矽濃度 3.6 質量 %、以動態光散射法所得之平均粒子徑 (D3) 25 nm、Co 濃度 0.0017 質量 % (17 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0005。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 (D1) 為 17.3 ± 4.1 nm。

【0148】使用實施例 1 之粒子之個數平均粒子徑 (D1) 9.5 ± 2.6 nm 之值，由式 (2) 算出殼厚後，殼厚為 3.9 nm。

【0149】接著將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2300 g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾 (UF) 膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 268 g 及無色透明的 UF 濾液 2032 g。

所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH9.6、二氧化矽濃度 30.9 質量 %、Co 濃度 0.014 質量 % (140 質量 ppm)、Co 相對於二氧化矽之質量比 (Co/二氧化矽) 0.0005。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH10.0、Co 濃度為未達檢測下限值 (未達 0.0001 質量 %)。Co 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Co 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定

粒子密度PD的結果，為 2.24g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0150】接著使所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.1、二氧化矽濃度24.2質量%的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300°C 乾燥1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為 $174\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為 15.4nm ，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.13。

【0151】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長 540nm 、 590nm 及 640nm 可確認到源自Co之吸收。

【0152】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長 640nm 之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分

別為100%、100%及100%。藉由於粒子表面以二氧化矽形成殼層，較實施例1耐光性提高。結果示於表2。

【0153】

[實施例11]

<摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之製造>

調製添加純水745g、前述活性矽酸水溶液317g、氨水46g並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽濃度1.0質量%、 NH_3 濃度1.1質量%、二氧化矽/ NH_3 莫耳比0.26、pH10.8)1108g。

接著將預先於純水中混合、溶解 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末所製作之10質量% CoSO_4 水溶液29.0g、前述活性矽酸水溶液1384g予以均勻混合，調製饋料液1413g。

於附有攪拌機及冷凝器之3L的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液1108g，於油浴中將容器內之液溫保持於80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液1413g花費60分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於80℃維持6小時而得到摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液2521g。

【0154】所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為pH10.4、二氧化矽濃度2.4質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)27nm、Co濃度0.045質量%(450質量

ppm)、Co相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.019。以TEM模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $10.5\pm 3.3\text{nm}$ 。

【0155】接著將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液2360g，使用截止分子量20萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液193g及無色透明的UF濾液2167g。

所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液，為pH9.7、二氧化矽濃度29.4質量%、Co濃度0.57質量%(5700質量ppm)、Co相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.019。再者UF濃縮時所得之UF濾液，為pH10.4、Co濃度為未達檢測下限值(未達0.0001質量%)。Co幾乎不存在於UF濾液側，而存在於UF濃縮液側，故可確認Co摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液於大氣下100℃乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度PD的結果，為 2.21g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0156】接著使所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到

pH2.0、二氧化矽濃度20.5質量%的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為 $296\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為9.2nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.14。

【0157】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液之可見紫外光譜。結果，於波長525nm、580nm及640nm可確認到源自Co之吸收。

【0158】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長640nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為89%、80%及74%。結果示於表2。

【0159】

[實施例12]

<摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之製造(有殼層)>

以與實施例11相同的條件實施摻雜Co之著色二氧化矽

溶膠之粒子合成。

亦即，首先調製添加純水315g、前述活性矽酸水溶液134g、氨水19g並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽濃度1.0質量%、 NH_3 濃度1.1質量%、二氧化矽/ NH_3 莫耳比0.26、 $\text{pH}10.8$)468g。

接著將預先於純水中混合、溶解 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末所製作之10質量% CoSO_4 水溶液12.3g、前述活性矽酸水溶液585g予以均勻混合，調製饋料液597g。

於附有攪拌機及冷凝器之3L的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液468g，於油浴中將容器內之液溫保持於80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液597g花費60分鐘以一定速度連續供給，進行粒子之合成。

之後，於80℃，進一步將前述活性矽酸水溶液1454g花費144分鐘以一定速度連續供給，於粒子表面形成殼層。

結束該活性矽酸水溶液之供給後，於攪拌下將容器內之液溫於80℃維持6小時而得到摻雜Co之著色二氧化矽溶膠(有殼層)之整粒液2519g。

【0160】摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍紫色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 $\text{pH}10.1$ 、二氧化矽濃度3.0質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)24nm、Co濃度0.019質量%(190質量ppm)、Co相對

於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.0063。以TEM模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $11.1\pm 3.8\text{nm}$ 。

【0161】使用比較例2之粒子之個數平均粒子徑(D1) $10.5\pm 3.3\text{nm}$ 之值，由式(2)算出殼厚後，殼厚為 0.3nm 。

【0162】接著將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液2340g，使用截止分子量20萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍紫色的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液232g及無色透明的UF濾液2108g。

所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液，為pH9.4、二氧化矽濃度30.3質量%、Co濃度0.19質量%(1900質量ppm)、Co相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)0.0063。再者UF濃縮時所得之UF濾液，為pH10.2、Co濃度為未達檢測下限值(未達0.0001質量%)。Co幾乎不存在於UF濾液側，而存在於UF濃縮液側，故可確認Co摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液於大氣下 100°C 乾燥，而得到透明之藍紫色的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度PD的結果，為 $2.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。同樣地，將該經粉碎

之粉末以X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

【0163】接著使所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.2、二氧化矽濃度21.5質量%的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之藍紫色的酸性摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為 $275\text{m}^2/\text{g}$ 。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為9.9nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.12。

【0164】將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之整粒液之可見紫外光譜。結果，於波長525nm、580nm及640nm可確認到源自Co之吸收。

【0165】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Co之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長640nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為95%、92%及90%。藉由於粒子表面形成二氧化矽之

殼層，較實施例11耐光性提高。結果示於表2。

【0166】

[實施例13]

<摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之製造>

調製添加純水543g、前述活性矽酸水溶液(二氧化矽濃度3.5質量%、pH2.9)231g、氨水(氨濃度27質量%)34g並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽濃度1.0質量%、NH₃濃度1.1質量%、二氧化矽/NH₃莫耳比0.26、pH10.9)808g。

接著將預先於純水中混合、溶解Cr(NO₃)₃·9H₂O所製作之10質量%Cr(NO₃)₃水溶液13.9g，添加於前述活性矽酸水溶液1684g中且均勻混合，調製饋料液1698g。

於附有攪拌機及冷凝器之3L的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液808g，於油浴中將容器內之液溫保持於80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液1698g花費100分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於80℃維持6小時而得到摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之整粒液2506g。

【0167】所得到的摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且藍綠色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為pH10.4、二氧化矽濃度2.7質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)23nm、Cr濃度0.012質量%(120質量ppm)、Cr相對於二氧化矽之質量比(Cr/二氧化矽)0.0044。

以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該電子顯微鏡像示於圖 1。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑 (D1) 為 $9.3 \pm 3.0 \text{ nm}$ 。

【0168】接著將所得到的摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2340g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾 (UF) 膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且藍綠色的摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 210g 及無色透明的 UF 濾液 2130g。該摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液的外觀示於圖 2。

所得到的摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH9.7、二氧化矽濃度 30.1 質量 %、Cr 濃度 0.13 質量 % (1300 質量 ppm)、Cr 相對於二氧化矽之質量比 (Cr/二氧化矽) 0.0043。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH10.5、Cr 濃度為未達檢測下限值 (未達 0.0001 質量 %)。Cr 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Cr 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，得到透明之藍綠色的摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠之粉末。該摻雜 Cr 之著色二氧化矽溶膠之粉末外觀示於圖 3。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.16 g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。該 XRD 圖型

示於圖4。

【0169】接著使所得到的摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.5、二氧化矽濃度21.2質量%的酸性摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之藍綠色的酸性摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為307m²/g。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為9.0nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.07。

【0170】將所得到的摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑0.45μm之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長425nm及590nm可確認到源自Cr之吸收。該可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收光譜示於圖5。

【0171】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長590nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為99%、98%及97%。結果示於表2及圖6。

【 0172 】

[實施例 14]

<摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之製造>

調製添加純水 543g、前述活性矽酸水溶液(二氧化矽濃度 3.5 質量%、pH2.9)231g、氨水(氨濃度 27 質量%)34g 並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽濃度 1.0 質量%、NH₃濃度 1.1 質量%、二氧化矽/NH₃莫耳比 0.26、pH10.9)808g。

接著將預先於純水中混合、溶解 MnSO₄·5H₂O 所製作之 10 質量%MnSO₄水溶液 8.3g，添加於前述活性矽酸水溶液 1684g 中且均勻混合，調製饋料液 1692g。

於附有攪拌機及冷凝器之 3L 的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液 808g，於油浴中將容器內之液溫保持於 80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液 1692g 花費 100 分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於 80℃ 維持 6 小時而得到摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2500g。

【 0173 】所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且紅棕色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 pH10.4、二氧化矽濃度 2.7 質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)19nm、Mn 濃度 0.012 質量%(120 質量 ppm)、Mn 相對於二氧化矽之質量比(Mn/二氧化矽)0.0045。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心

的球狀粒子。該電子顯微鏡像示於圖 1。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $10.0 \pm 2.8 \text{ nm}$ 。

【0174】接著將所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2340g，使用截止分子量 20 萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且紅棕色的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液 238g 及無色透明的 UF 濾液 2102g。該摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液的外觀示於圖 2。

所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液，為 pH9.8、二氧化矽濃度 26.5 質量 %、Mn 濃度 0.12 質量 % (1200 質量 ppm)、Mn 相對於二氧化矽之質量比 (Mn/二氧化矽) 0.0045。再者 UF 濃縮時所得之 UF 濾液，為 pH10.5、Mn 濃度為未達檢測下限值 (未達 0.0001 質量 %)。Mn 幾乎不存在於 UF 濾液側，而存在於 UF 濃縮液側，故可確認 Mn 摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥，得到透明之紅棕色的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之粉末。該摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之粉末外觀示於圖 3。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度 PD 的結果，為 2.18 g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。該 XRD 圖型示於圖 4。

【0175】接著使所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到 pH2.3、二氧化矽濃度 19.6 質量 % 的酸性摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠於大氣下 300℃ 乾燥 1 小時，得到透明之紅棕色的酸性摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積 SSA 為 271 m²/g。使用式 (1) 由氮吸附法所算出的 BET 粒子徑 (D2) 為 10.2 nm，個數平均粒子徑 / BET 粒子徑 (D1/D2) 比為 0.98。

【0176】將所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液以孔徑 0.45 μm 之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長 455 nm 可確認到源自 Mn 之吸收。該可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收光譜示於圖 5。

【0177】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜 Mn 之著色二氧化矽溶膠置入光徑長 10 mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內來評價耐光性。以 UV 照射前為 100% 時，於吸收波長 455 nm 之 UV 照射 100h 後、250h 後及 500h 後之吸光度變化率，分別為 100%、100% 及 100%。結果示於表 2 及圖 6。

【0178】

[實施例 15]

<摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠之製造>

調製添加純水 543g、前述活性矽酸水溶液(二氧化矽濃度 3.5 質量%、pH2.9)231g、氨水(氨濃度 27 質量%)34g 並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽濃度 1.0 質量%、NH₃濃度 1.1 質量%、二氧化矽/NH₃莫耳比 0.26、pH10.9)808g。

接著將預先於純水中混合、溶解 CuSO₄·5H₂O 所製作之 10 質量%CuSO₄水溶液 7.6g，添加於前述活性矽酸水溶液 1684g 中且均勻混合，調製饋料液 1692g。

於附有攪拌機及冷凝器之 3L 的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液 808g，於油浴中將容器內之液溫保持於 80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液 1692g 花費 100 分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於 80℃ 維持 6 小時而得到摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠之整粒液 2500g。

【0179】所得到的摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且天藍色，未產生沉降物。進一步照射波長 532nm 之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜 Cu 之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為 pH10.4、二氧化矽濃度 2.7 質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)19nm、Cu 濃度 0.011 質量%(110 質量 ppm)、Cu 相對於二氧化矽之質量比(Cu/二氧化矽) 0.0041。以 TEM 模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該電子顯微鏡像示於圖 1。該粒子之以影像解

析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $9.7\pm 2.9\text{nm}$ 。

【0180】接著將所得到的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之整粒液2340g，使用截止分子量20萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且天藍色的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液207g及無色透明的UF濾液2133g。該摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液的外觀示於圖2。

所得到的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液，為pH9.7、二氧化矽濃度30.5質量%、Cu濃度0.13質量%(1300質量ppm)、Cu相對於二氧化矽之質量比(Cu/二氧化矽)0.0043。再者UF濃縮時所得之UF濾液，為pH10.6、Cu濃度為未達檢測下限值(未達0.0001質量%)。Cu幾乎不存在於UF濾液側，而存在於UF濃縮液側，故可確認Cu摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液於大氣下100℃乾燥，得到透明之天藍色的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之粉末。該摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之粉末外觀示於圖3。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度PD的結果，為 2.17g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。該XRD圖型示於圖4。

【0181】接著使所得到的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠

之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.2、二氧化矽濃度19.8質量%的酸性摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之天藍色的酸性摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為280m²/g。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為9.9nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為0.98。

【0182】將所得到的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑0.45μm之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長640nm可確認到源自Cu之吸收。該可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收光譜示於圖5。

【0183】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Cu之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長640nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為99%、99%及99%。結果示於表2及圖6。

【0184】

[實施例16]

<摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之製造>

調製添加純水284g、市售之JIS3號矽酸鈉水溶液10g、氫氧化鈉水溶液(NaOH濃度10質量%)10g並均勻混合而得的溶池液(二氧化矽濃度1.0質量%、 N_2O 濃度0.57質量%、二氧化矽/ N_2O 莫耳比1.8、pH12.0)304g。

接著將預先於純水中混合、溶解 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 所製作之10質量% $NiSO_4$ 水溶液19.6g，添加至前述活性矽酸水溶液2205g中並均勻混合，調製饋料液2225g。

於附有攪拌機及冷凝器之3L的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液304g，於油浴中將容器內之液溫保持於80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液2225g花費100分鐘以一定速度連續供給，之後昇溫至100℃，花費260分鐘以一定速度連續供給，而進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於100℃維持6小時而得到摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之整粒液2529g。

【0185】所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之整粒液為高透明且綠色，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。該所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之整粒液，為pH9.4、二氧化矽濃度3.1質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)14nm、Ni濃度0.031質量%(310質量ppm)、Ni相對於二氧化矽之質量比(Ni/二氧化矽)0.0099。以TEM模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該電子顯微鏡像示於圖1。該粒子之以影像解析法由

電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $11.3 \pm 2.4 \text{ nm}$ 。

【0186】接著將所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之整粒液2340g，使用截止分子量20萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收高透明且綠色的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液236g及無色透明的UF濾液2104g。該摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液的外觀示於圖2。

所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液，為pH8.8、二氧化矽濃度30.7質量%、Ni濃度0.29質量%(2900質量ppm)、Ni相對於二氧化矽之質量比(Ni/二氧化矽)0.0095。再者UF濃縮時所得之UF濾液，為pH9.1、Ni濃度為0.0002質量%(2質量ppm)。Ni幾乎不存在於UF濾液側，而存在於UF濃縮液側，故可確認Ni摻雜於膠體二氧化矽粒子而經著色。

將所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液於大氣下100℃乾燥，得到透明之綠色的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之粉末。該摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之粉末外觀示於圖3。之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度PD的結果，為 2.17 g/cm^3 。同樣地，將該經粉碎之粉末以X射線繞射法進行測定的結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。該XRD圖型示於圖4。

【0187】接著使所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠

之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.3、二氧化矽濃度24.0質量%的酸性摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠。將該酸性摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到透明之綠色的酸性摻雜Cr之著色二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為262m²/g。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為10.6nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.07。

【0188】將所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑0.45μm之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜。結果，於波長395nm、670nm及750nm可確認到源自Ni之吸收。該可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收光譜示於圖5。

【0189】

<耐光性評價>

將所得到的摻雜Ni之著色二氧化矽溶膠置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長670nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為100%、100%及100%。結果示於表2及圖6。

【0190】

[比較例1]

以與<活性矽酸水溶液之調製>相同之操作，調製活性矽酸水溶液2300g。

【0191】

<二氧化矽溶膠之製造>

於純水284g中添加市售之JIS3號矽酸鈉水溶液(二氧化矽濃度28.8質量%、 Na_2O 濃度9.5質量%、二氧化矽/ Na_2O 莫耳比3.1)10g並均勻混合，調製二氧化矽濃度1.0質量%、 Na_2O 濃度0.33質量%、二氧化矽/ Na_2O 莫耳比3.1、pH11.0之溶池液294g。

未添加過渡金屬化合物，以前述活性矽酸水溶液2206g為饋料液。

於附有攪拌機及冷凝器之3L的玻璃製反應容器中給入所調製之溶池液294g，於油浴中將容器內之液溫保持於80℃。接著，於攪拌下之該容器內，將饋料液2206g花費360分鐘以一定速度連續供給。於饋料液供給途中，將容器內之液溫昇溫，變更為100℃進行粒子合成。結束該饋料液供給後，於攪拌下將容器內之液溫於100℃維持6小時而得到二氧化矽溶膠之整粒液2500g。

【0192】所得到的二氧化矽溶膠之整粒液為高透明，未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。膠體色雖可少許確認，但為無色透明而未著色。該所得到的二氧化矽溶膠之整粒液，為pH10.1、二氧化矽濃度3.3質量%、以動態光散射法所得之平均粒子徑(D3)20nm。過渡金屬化合物為未達

檢測下限值(未達0.0001質量%)。以TEM模式之電子顯微鏡觀察粒子後，為實心的球狀粒子。該電子顯微鏡像示於圖1。該粒子之以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑(D1)為 $12.5\pm 3.7\text{nm}$ 。

【0193】接著將所得到的二氧化矽溶膠之整粒液2300g，使用截止分子量20萬之超微過濾(UF)膜，於室溫、攪拌下以壓縮空氣進行加壓過濾而濃縮，回收無色透明的二氧化矽溶膠之UF濃縮液265g及無色透明的UF濾液2034g。該二氧化矽溶膠之UF濃縮液的外觀示於圖2。

所得到的二氧化矽溶膠之UF濃縮液，為pH9.5、二氧化矽濃度28.6質量%。過渡金屬T為未達檢測下限值(未達0.0001質量%)。

於所得到的二氧化矽溶膠之UF濃縮液未產生沉降物。進一步照射波長532nm之綠色雷射指示器後，觀察到廷得耳效應，分散性良好。再者UF濃縮時所得之UF濾液，為pH9.9。過渡金屬T為未達檢測下限值(未達0.0001質量%)。

將所得到的二氧化矽溶膠之UF濃縮液於大氣下100℃乾燥，得到無色透明的二氧化矽溶膠之粉末。該二氧化矽溶膠之粉末外觀示於圖3。

之後，進一步將經研鉢粉碎的粉末以乾式密度計測定粒子密度PD的結果，為 2.26g/cm^3 。同樣地將該粉末以X射線繞射法進行測定之結果，XRD圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。該XRD圖型示於圖4。

【0194】接著使所得到的二氧化矽溶膠之UF濃縮液與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸，得到pH2.4、二氧化矽濃度24.1質量%的酸性二氧化矽溶膠。將該酸性二氧化矽溶膠於大氣下300℃乾燥1小時，得到無色透明的酸性二氧化矽溶膠之粉末。

進一步將經研鉢粉碎的粉末以氮吸附法進行測定之結果，比表面積SSA為224m²/g。使用式(1)由氮吸附法所算出的BET粒子徑(D2)為11.9nm，個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.05。

【0195】將二氧化矽溶膠之UF濃縮液以孔徑0.45μm之耐綸製膜濾器過濾後，使用純水為對照組，測定二氧化矽溶膠之UF濃縮液之可見紫外光譜，結果，於測定波長250nm至800nm之範圍，除了波長400nm以下之膠體二氧化矽粒子的光散射所致之吸收以外，並無法確認到。該可見紫外穿透光譜及可見紫外吸收光譜示於圖5。

【0196】

[比較例2]

將紅色系有機顏料分散液((股)Tokushiki製，商品名MT-120紅、顏料紫19、顏料濃度15質量%)以丙二醇單甲基醚(PGME)稀釋至顏料濃度0.01質量%，調製PGME稀釋紅色系有機顏料分散液。再者，經純水稀釋的紅色系有機顏料分散液，因粒子凝集而產生沉降物，因此不適於耐光性評價。

使用PGME為對照組，測定該PGME稀釋紅色系有機

顏料分散液之可見紫外光譜。結果，於波長 490nm、525nm 及 560nm 可確認到吸收。

<耐光性評價>

將該 PGME 稀釋紅色系有機顏料分散液置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內來評價耐光性。以 UV 照射前為 100% 時，於吸收波長 560nm 之 UV 照射 100h 後、250h 後及 500h 後之吸光度變化率，分別為 35%、0.3% 及 0.2%。結果示於表 3 及圖 7。

【0197】

[比較例 3]

將黃色系有機顏料分散液((股)Tokushiki 製，商品名 MT-150 黃、顏料黃 110、顏料濃度 15 質量%)以丙二醇單甲基醚 (PGME) 稀釋至顏料濃度 0.01 質量%，調製 PGME 稀釋黃色系有機顏料分散液。再者，經純水稀釋的黃色系有機顏料分散液，因粒子凝集而產生沉降物，因此不適於耐光性評價。

使用 PGME 為對照組，測定該 PGME 稀釋黃色系有機顏料分散液之可見紫外光譜。結果，於波長 325nm 及 440nm 可確認到吸收。

<耐光性評價>

將該 PGME 稀釋黃色系有機顏料分散液置入光徑長 10mm 之有蓋石英槽中，設置於 QUV 加速耐候試驗機內來

評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長440nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為35%、0.4%及0.4%。結果示於表3及圖7。

【0198】

[比較例4]

將綠色系有機顏料分散液((股)Tokushiki製，商品名MT-160綠、顏料綠7、顏料濃度25質量%)以丙二醇單甲基醚(PGME)稀釋至顏料濃度0.01質量%，調製PGME稀釋綠色系有機顏料分散液。再者，經純水稀釋的綠色系有機顏料分散液，因粒子凝集而產生沉降物，因此不適於耐光性評價。

使用PGME為對照組，測定該PGME稀釋綠色系有機顏料分散液之可見紫外光譜。結果，於波長320nm、365nm及650nm可確認到吸收。

<耐光性評價>

將該PGME稀釋綠色系有機顏料分散液置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長650nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為74%、33%及5%。結果示於表3及圖7。結果示於表3及圖7。

【0199】

[比較例5]

將藍色系有機顏料分散液((股)Tokushiki製，商品名MT-170藍、顏料藍15、顏料濃度15質量%)以丙二醇單甲基醚(PGME)稀釋至顏料濃度0.01質量%，調製PGME稀釋藍色系有機顏料分散液。再者，經純水稀釋的藍色系有機顏料分散液，因粒子凝集而產生沉降物，因此不適於耐光性評價。

使用PGME為對照組，測定該PGME稀釋藍色系有機顏料分散液之可見紫外光譜。結果，於波長345nm、630nm及710nm可確認到吸收。

<耐光性評價>

將該PGME稀釋藍色系有機顏料分散液置入光徑長10mm之有蓋石英槽中，設置於QUV加速耐候試驗機內來評價耐光性。以UV照射前為100%時，於吸收波長630nm之UV照射100h後、250h後及500h後之吸光度變化率，分別為77%、31%及6%。結果示於表3及圖7。

【0200】如表3及圖7所示，比較例2-比較例5之有機顏料，於UV照射500h後，吸光度變化率為0.2-6%，吸收幾乎消失，相對於此，如表2及圖6所示，實施例1-實施例16之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，於UV照射500h後，吸光度變化率為64-100%，其係完全不降低(100%)或者僅降低約4成左右，明顯可知本發明之摻雜過渡金屬之二氧化矽溶膠其耐光性優良。特別是如實施例7-實施例10及實施例12所示，確認到藉由於粒子表面形成殼層，耐光性提高。

【 0201】

[表 1]

粒子合成		整粒液						UF濃縮液						UF濾液			
鹼種類	二氧化矽/鹼莫耳比	過渡金屬化合物	二氧化矽濃度	過渡金屬/二氧化矽質量比	分散性	粒子徑D1	殼厚	粒子徑D3	二氧化矽濃度	過渡金屬/二氧化矽質量比	粒子密度	比表面積	粒子徑D2	D1/D2	結晶性	過渡金屬T	
			質量%	質量%		nm	nm	nm	質量%	質量%	g/cm ³	m ² /g	nm			質量%	
實施例1	Na	3.1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	2.7	0.0044	○	9.3±2.8	—	13	26.1	0.0046	2.17	377	7.3	1.27	非晶質	0.0004
實施例2	Na	3.1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	2.7	0.0045	○	9.5±2.6	—	13	28.2	0.0046	2.13	372	7.6	1.26	非晶質	0.0003
實施例3	NH ₃	0.28	CoSO ₄ ·7H ₂ O	2.7	0.0049	○	11.6±4.3	—	17	30.9	0.0045	2.18	271	10.1	1.14	非晶質	未達0.0001
實施例4	NH ₃	0.28	CoSO ₄ ·7H ₂ O	2.7	0.020	○	9.6±3.0	—	27	27.5	0.020	2.21	282	9.6	1.00	非晶質	未達0.0001
實施例5	Na、NH ₃	0.48	CoSO ₄ ·7H ₂ O	2.7	0.0045	○	9.2±3.0	—	20	28.8	0.0045	2.18	332	8.3	1.11	非晶質	未達0.0001
實施例6	Na	3.1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	3.2	0.0020	○	9.7±3.2	—	16	32.6	0.0020	2.17	313	8.8	1.10	非晶質	未達0.0001
實施例7	Na	3.1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	3.1	0.0014	○	12.9±3.8	1.7	14	32.8	0.0014	2.21	255	10.6	1.21	非晶質	0.0001
實施例8	Na	3.1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	3.3	0.0013	○	12.7±2.9	1.6	12	29.4	0.0013	2.22	252	10.7	1.19	非晶質	0.0001
實施例9	Na	3.1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	3.4	0.0005	○	16.8±3.7	3.7	17	32.8	0.0005	2.23	186	14.5	1.16	非晶質	0.0001
實施例10	Na	3.1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	3.6	0.0005	○	17.3±4.1	3.9	25	30.9	0.0005	2.24	174	15.4	1.13	非晶質	未達0.0001
實施例11	NH ₃	0.26	CoSO ₄ ·7H ₂ O	2.4	0.019	○	10.5±3.3	—	27	29.4	0.019	2.21	296	9.2	1.14	非晶質	未達0.0001
實施例12	NH ₃	0.26	CoSO ₄ ·7H ₂ O	3.0	0.0063	○	11.1±3.8	0.3	24	30.3	0.0063	2.20	275	9.9	1.12	非晶質	未達0.0001
實施例13	NH ₃	0.26	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.7	0.0044	○	9.3±3.0	—	23	30.1	0.0043	2.16	307	9.0	1.03	非晶質	未達0.0001
實施例14	NH ₃	0.26	MnSO ₄ ·5H ₂ O	2.7	0.0045	○	10.0±2.8	—	19	26.5	0.0045	2.18	271	10.2	0.98	非晶質	未達0.0001
實施例15	NH ₃	0.26	CuSO ₄ ·5H ₂ O	2.7	0.0041	○	9.7±2.9	—	19	30.5	0.0043	2.17	280	9.9	0.98	非晶質	未達0.0001
實施例16	Na	1.8	NiSO ₄ ·6H ₂ O	3.1	0.0099	○	11.3±2.4	—	14	30.7	0.0095	2.17	262	10.6	1.07	非晶質	0.0002
比較例1	Na	3.1	無	3.3	0	○	12.5±3.7	—	20	28.6	0	2.26	224	11.9	1.05	非晶質	未達0.0001

【 0202 】

[表2]

	耐光性評價				
	吸收波長	吸光度變化率			
		UV照射前	UV照射	UV照射	UV照射
		(0h)	100h	250h	500h
	nm	%	%	%	%
實施例1	640	100	—	—	78
實施例2	640	100	96	88	83
實施例3	640	100	84	81	76
實施例4	640	100	94	90	87
實施例5	640	100	77	69	64
實施例6	640	100	100	100	100
實施例7	640	100	100	100	100
實施例8	640	100	100	100	100
實施例9	640	100	100	100	100
實施例10	640	100	100	100	100
實施例11	640	100	89	80	74
實施例12	640	100	95	92	90
實施例13	590	100	99	98	97
實施例14	455	100	100	100	100
實施例15	640	100	99	99	99
實施例16	670	100	100	100	100

【 0203 】

[表3]

	耐光性評價				
	吸收波長	吸光度變化率			
		UV照射前	UV照射	UV照射	UV照射
		(0h)	100h	250h	500h
	nm	%	%	%	%
比較例2	560	100	35	0.3	0.2
比較例3	440	100	35	0.4	0.4
比較例4	650	100	74	33	5
比較例5	630	100	77	31	6

【 0204】**[比較例 6]**

於比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 28.6 質量 %)10g 中，以 Co 相對於二氧化矽之質量比(Co/二氧化矽)成為 0.005 的方式，攪拌下添加 10 質量 %CoSO₄ 水溶液 0.46g 後，二氧化矽奈米粒子凝集而產生沉降物，之後凝膠化。

【 0205】**[比較例 7]**

於比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 28.6 質量 %)10g 中，以 Cr 相對於二氧化矽之質量比(Cr/二氧化矽)成為 0.005 的方式，攪拌下添加 10 質量 %Cr(NO₃)₃ 水溶液 0.80g 後，立即凝膠化。

【 0206】**[比較例 8]**

於比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 28.6 質量 %)10g 中，以 Mn 相對於二氧化矽之質量比(Mn/二氧化矽)成為 0.005 的方式，攪拌下添加 10 質量 %MnSO₄ 水溶液 0.48g 後，二氧化矽奈米粒子凝集而產生沉降物，之後凝膠化。

【 0207】**[比較例 9]**

於比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 28.6 質量 %)10g 中，以 Cu 相對於二氧化矽之質量比

(Cu/二氧化矽)成為 0.005 的方式，攪拌下添加 10 質量 %CuSO₄ 水溶液 0.44g 後，二氧化矽奈米粒子凝集而產生沉降物，之後凝膠化。

【0208】

[比較例 10]

於比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 28.6 質量 %)10g 中，以 Ni 相對於二氧化矽之質量比(Ni/二氧化矽)成為 0.005 的方式，攪拌下添加 10 質量 %NiSO₄ 水溶液 0.54g 後，二氧化矽奈米粒子凝集而產生沉降物，之後凝膠化。

【0209】如比較例 6-比較例 10 所示，即使對比較例 1 所得之二氧化矽溶膠(未對二氧化矽粒子摻雜過渡金屬化合物)，於之後添加過渡金屬化合物，分散安定性亦低，因構成之後添加的過渡金屬化合物之陽離子性過渡金屬離子使二氧化矽溶膠中含有的陰離子性之二氧化矽粒子凝集，而成為產生沉降物或凝膠化的結果。另一方面，前述實施例 1-實施例 16 的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，主要藉由將過渡金屬摻雜於二氧化矽粒子內部，不會凝集而產生沉降物或凝膠化，得到分散安定性高的結果。

【0210】

[實施例 17]

<含有摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物之製造>

將實施例 1 所得之摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液於大氣下 100℃ 乾燥後，於 600℃ 進行 1 小時熱處理，

藉以得到透明之藍紫色的摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之粉末。之後，進一步以研鉢粉碎而成為粉末。再者，將該經粉碎之粉末以 X 射線繞射法進行測定的結果，XRD 圖型為寬，因此粉末之結晶性為非晶質。

將該經粉碎之粉末 1g 與市售之 JIS3 號矽酸鈉水溶液 4g 混合，得到顏料組成物。

<含有摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠的著色玻璃之製造>

以所得之顏料組成物 0.5g 為釉藥，置入磁坩堝中，於 100℃ 乾燥 30 分鐘後，藉由於 1000℃ 進行熱處理 60 分鐘，得到藍紫色之著色玻璃。

【0211】

[比較例 11]

以市售之 JIS3 號矽酸鈉水溶液 0.5g 為釉藥，置入磁坩堝中，於 100℃ 乾燥 30 分鐘後，藉由於 1000℃ 進行熱處理 60 分鐘，得到無色透明的玻璃。

【0212】

[實施例 18]

<含有摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物之製造>

將實施例 4 所得之摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 27.5 質量%)2.7g、水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂(商品名 HYDRAN HW-171、DIC 公司製，固體成分 35 質量%)2.1g 及水 0.2g 混合，得到於顏料組成物 100 質量% 中，由二氧化矽濃度 15 質量%、水性聚酯系胺基甲酸酯樹

脂之固體成分15質量%、總固體成分30質量%的藍紫色之分散液所構成的顏料組成物5.0g。

<含有摻雜Co之著色二氧化矽溶膠的著色膜之製造>

以所得的顏料組成物2g為塗料，於青板玻璃基板上以刮刀塗佈，藉由於100℃進行熱處理5分鐘，形成藍紫色之具透明性的膜。外觀示於圖8(a)。將膜以切割器切斷，對該膜之截面以掃描電子顯微鏡(SEM、日本電子(股)製，商品名JSM-6010LV)測定膜厚後，膜厚為14μm。SEM像示於圖8(b)。以空氣為對照組，測定所得之膜之可見紫外光譜。結果，於波長525nm、580nm及640nm可確認到吸收。穿透光譜示於圖8(c)。

【0213】

[比較例12]

將水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂(商品名HYDRAN HW-171、DIC公司製，固體成分35質量%)4.3g及水0.7g混合，得到於顏料組成物100質量%中，水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂之固體成分30質量%、總固體成分30質量%的無色透明之顏料組成物5.0g。以所得的顏料組成物2g為塗料，於青板玻璃基板上以刮刀塗佈，藉由於100℃進行熱處理5分鐘，形成無色透明的膜。

【0214】

[實施例19]

<含有摻雜Co之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物之製造>

將實施例3所得之摻雜Co之著色二氧化矽溶膠之UF濃縮液(二氧化矽濃度30.9質量%)2.4g、水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂(商品名HYDRAN AP-40N、DIC公司製，固體成分35質量%)2.1g及水0.5g混合，得到於顏料組成物100質量%中，由二氧化矽濃度15質量%、水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂之固體成分15質量%、總固體成分30質量%的藍紫色之分散液所構成的顏料組成物5.0g。

<含有摻雜Co之著色二氧化矽溶膠的著色薄膜之製造>

以所得的顏料組成物3g為塗料，以棒塗佈器以4m/s塗佈於厚度125 μ m之PET薄膜上，使濕膜厚成為150 μ m，藉由於100℃進行熱處理5分鐘，形成藍紫色之具透明性的膜。以掃描電子顯微鏡(SEM)測定膜厚後，膜厚為35 μ m。以空氣為對照組，測定所得之膜之可見紫外光譜。結果，於波長525nm、580nm及640nm可確認到吸收。

【0215】

[比較例13]

將水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂(商品名HYDRAN AP-40N、DIC公司製，固體成分35質量%)4.3g及水0.7g混合，得到於顏料組成物100質量%中，水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂之固體成分30質量%、總固體成分30質量%的無色透明之顏料組成物5.0g。以所得的顏料組成物3g為塗料，以棒塗佈器以4m/s塗佈於厚度125 μ m之PET薄膜上，使濕膜厚成為150 μ m，藉由於100℃進行熱處理5分鐘，形成無色

透明的膜。以掃描電子顯微鏡(SEM)測定膜厚後，膜厚為34 μ m。

【0216】

[實施例 20]

<含有摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物之製造>

將實施例 3 所得之摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 30.9 質量%)2.4g、水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂(商品名 HYDRAN AP-40N、DIC 公司製，固體成分 35 質量%)2.1g 及水 0.5g 混合，得到於顏料組成物 100 質量%中，由二氧化矽濃度 15 質量%、水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂之固體成分 15 質量%、總固體成分 30 質量%的藍紫色之分散液所構成的顏料組成物 5.0g。

<含有摻雜 Co 之著色二氧化矽溶膠的成形體之製造>

將所得的顏料組成物 3g 置入鐵氟龍(註冊商標)製盤中，藉由於 60℃ 乾燥 24 小時而形成藍紫色之具透明性的成形體。外觀示於圖 9。以游標卡尺測定成形體之厚度後，膜厚為 1mm。

【0217】

[比較例 14]

<含有二氧化矽溶膠的顏料組成物之製造>

將比較例 1 所得之二氧化矽溶膠之 UF 濃縮液(二氧化矽濃度 28.6 質量%)2.6g、水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂(商品名 HYDRAN AP-40N、DIC 公司製，固體成分 35 質量%)2.1g 及

水0.3g混合，得到於顏料組成物100質量%中，由二氧化矽濃度15質量%、水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂之固體成分15質量%、總固體成分30質量%的白色之分散液所構成的顏料組成物5.0g。

<含有二氧化矽溶膠的成形體之製造>

將所得的顏料組成物3g置入鐵氟龍(註冊商標)製盤中，藉由於60℃乾燥24小時而形成無色透明的成形體。外觀示於圖9。以游標卡尺測定成形體之厚度後，膜厚為1mm。

【0218】

[比較例15]

將水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂(商品名HYDRAN AP-40N、DIC公司製，固體成分35質量%)4.3g及水0.7g混合，得到於顏料組成物100質量%中，水性聚酯系胺基甲酸酯樹脂之固體成分30質量%、總固體成分30質量%的無色透明之顏料組成物5.0g。

將所得的顏料組成物3g置入鐵氟龍(註冊商標)製盤中，藉由於60℃乾燥24小時而形成無色透明的成形體。外觀示於圖9。以游標卡尺測定成形體之厚度後，膜厚為1mm。

【0219】如圖9所示，實施例20所得之成形體係經著色，相對於此，比較例14或15所得之成形體未著色。以上，明顯可知本發明之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶

膠，其著色性優良。

[產業上之可利用性]

【0220】摻合了本發明之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物，可列舉自行車、機車、汽車、鐵道車輛、船舶、航空機、火箭、建物、建材、屋頂材、外壁材、壁材、地板材、天花板材、基底材、看板、布告板、標誌、交通號誌、電線桿、電線、街燈、郵筒、道路、橋梁、窗玻璃、玻璃工藝、產業用電氣產品、家庭用電氣產品、家具、廚房裝置、衛生設備裝置、調理器具、餐具、容器、文具、衣服、裝飾品等。特佳使用於要求透明性或耐光性之用途。

又，可藉由將摻合了本發明之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物塗佈於玻璃後加熱/冷卻，或添加於玻璃原料並熔融、冷卻、玻璃化而製造著色玻璃。

其他，摻合了本發明之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠的顏料組成物，能夠以著色為目的而應用於各種產品。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其特徵為滿足下述(1)~(4)；

(1)過渡金屬T相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為0.0001以上且0.05以下；

(2)以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的前述二氧化矽溶膠中之粒子的個數平均粒子徑(D1)為5nm以上且未達50nm；

(3)由氮吸附法所算出的前述二氧化矽溶膠中之粒子的BET粒子徑(D2)為5nm以上且未達50nm；

(4)前述個數平均粒子徑/前述BET粒子徑(D1/D2)比為1.5以下。

【請求項2】如請求項1之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述過渡金屬T為選自V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu的1種或2種以上。

【請求項3】如請求項1或請求項2之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，由氮吸附法所得到的前述二氧化矽溶膠中之粒子的比表面積SSA，為50m²/g以上且550m²/g以下。

【請求項4】如請求項1至請求項3中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子的粒子密度PD，至少為2.10g/cm³以上。

【請求項5】如請求項1至請求項4中任一項之摻雜過

渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中將前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠於大氣下 100℃ 乾燥而得的乾燥粉為非晶質。

【請求項 6】如請求項 1 至請求項 5 中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子係以二氧化矽濃度 1 質量 % 以上且 50 質量 % 以下而分散於水分散介質中。

【請求項 7】如請求項 1 至請求項 6 中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，以動態光散射法所得之前述二氧化矽溶膠中之粒子的平均粒子徑(D3)為 5nm 以上且未達 100nm。

【請求項 8】如請求項 1 至請求項 7 中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠的分散介質中所存在之過渡金屬 T 的現狀濃度為未達 0.002 質量 %。

【請求項 9】如請求項 1 至請求項 8 中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，

於以 UVA-340 型燈，以 UV 照射強度 0.89W/m^2 、溫度 50℃、照射時間 500h 之條件所進行的 UV 照射試驗之前後，

於造成該著色二氧化矽溶膠之著色的吸收波長中，以可見紫外光譜分析所得之下述式 (3) 表示之吸光度變化率為 50~100%；

吸光度變化率(%)=[UV照射後之吸光度/UV照射前之吸光度] $\times 100$ (3)。

【請求項10】一種摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其包含下述(a)步驟、(b)步驟、(c)步驟、(d)步驟及(e)步驟；

(a)使矽酸鹼水溶液與陽離子交換樹脂接觸，而調製活性矽酸水溶液之步驟、

(b)將選自矽酸鹼水溶液、活性矽酸水溶液、鹼水溶液及過渡金屬鹽化合物的1種或2種以上混合，而調製二氧化矽/鹼(莫耳比)為未達30之溶池(heel)液之步驟、

(c)調製由選自活性矽酸水溶液、過渡金屬鹽化合物及鹼水溶液的1種或2種以上所構成的饋料(feed)液之步驟、

(d)一邊將容器內之溶池液保持於60℃以上且105℃以下，一邊將饋料液添加於溶池液中，以合成

過渡金屬T相對於二氧化矽之質量比(T/二氧化矽)為0.0001以上且0.05以下；且以影像解析法由電子顯微鏡像所算出的個數平均粒子徑D1為5nm以上且未達50nm；且由氮吸附法所算出的BET粒子徑D2為5nm以上且未達50nm；且個數平均粒子徑/BET粒子徑(D1/D2)比為1.5以下

的摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠粒子之步驟、

(e)於(d)步驟之後，於60℃以上且105℃以下之任意溫度維持一定時間而得到整粒液之步驟，

惟，前述過渡金屬鹽化合物，係於前述溶池液之調製時、前述饋料液之調製時，或兩者之調製時添加，及/或

前述過渡金屬鹽化合物係於前述矽酸鹼水溶液、前述活性矽酸水溶液及前述鹼水溶液之至少一者中被含有。

【請求項 11】如請求項 10 之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中於前述 (e) 步驟之後，進一步具有濃縮摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠而得到濃縮液之步驟 (f)。

【請求項 12】如請求項 10 或請求項 11 之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述矽酸鹼水溶液，為選自矽酸鋰水溶液、矽酸鈉水溶液及矽酸鉀水溶液的 1 種或 2 種以上。

【請求項 13】如請求項 10 至請求項 12 中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述鹼水溶液，為選自氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氨之水溶液的 1 種或 2 種以上。

【請求項 14】如請求項 10 至請求項 13 中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述過渡金屬鹽化合物之金屬，為選自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及 Cu 的 1 種或 2 種以上。

【請求項 15】如請求項 10 至請求項 14 中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，由氮吸附法所得到的前述二氧化矽溶膠中之粒子的比表面積，為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項 16】如請求項 10 至請求項 15 中任一項之摻雜

過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子的粒子密度，至少為 2.10g/cm^3 以上。

【請求項17】如請求項10至請求項16中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中將前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠於大氣下 100°C 乾燥而得的乾燥粉為非晶質。

【請求項18】如請求項10至請求項17中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，該溶膠中之粒子係以二氧化矽濃度1質量%以上且50質量%以下而分散於水分散介質中。

【請求項19】如請求項10至請求項18中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠，以動態光散射法所得之前述二氧化矽溶膠中之粒子的平均粒子徑(D3)為5nm以上且未達100nm。

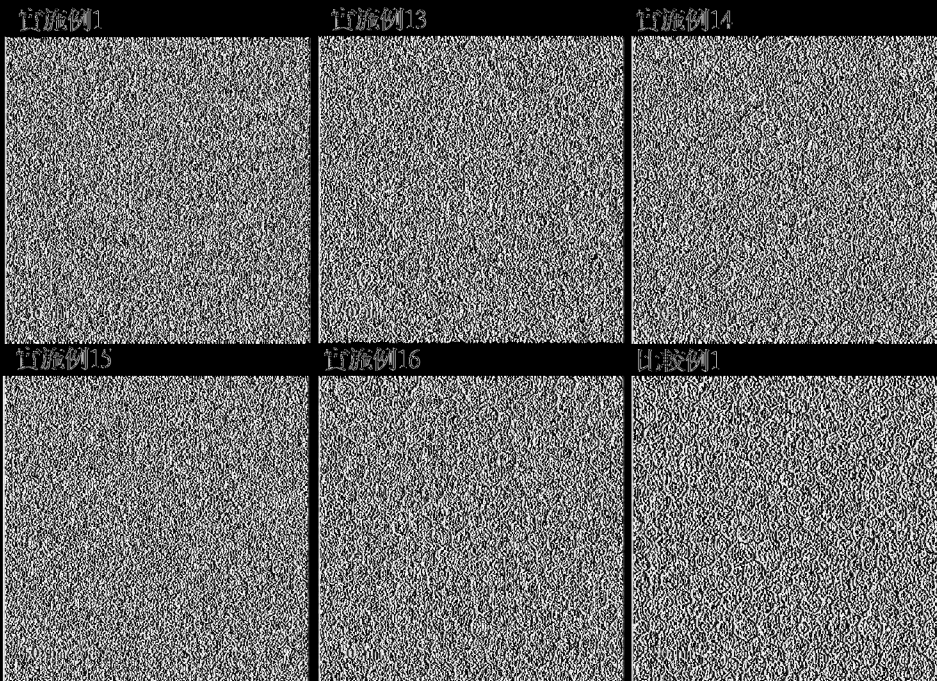
【請求項20】如請求項10至請求項19中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠之分散介質中所溶解的過渡金屬T之現狀濃度為未達0.002質量%。

【請求項21】一種顏料組成物，其至少含有如請求項1至請求項9中任一項之摻雜過渡金屬之著色二氧化矽溶膠。

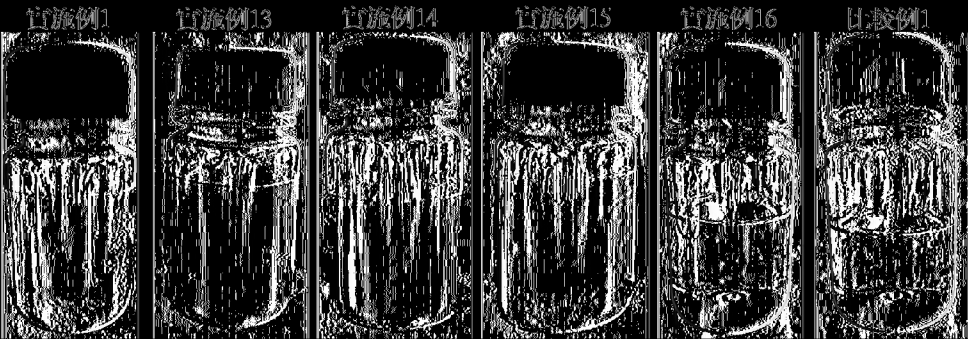
【請求項22】一種塗料、墨液或釉藥，其至少含有如請求項21之顏料組成物。

【請求項23】一種印刷物、膜或成形體，其至少含有如請求項21之顏料組成物。

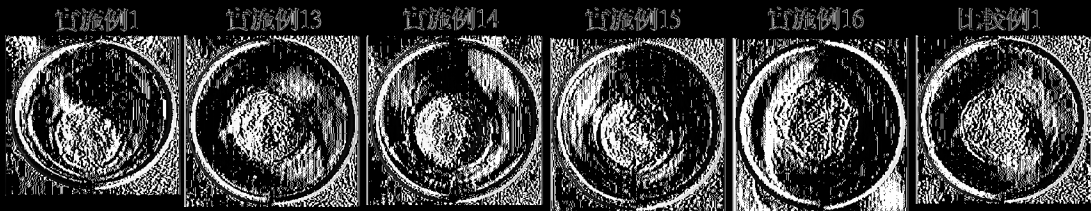
|(發明圖式)|



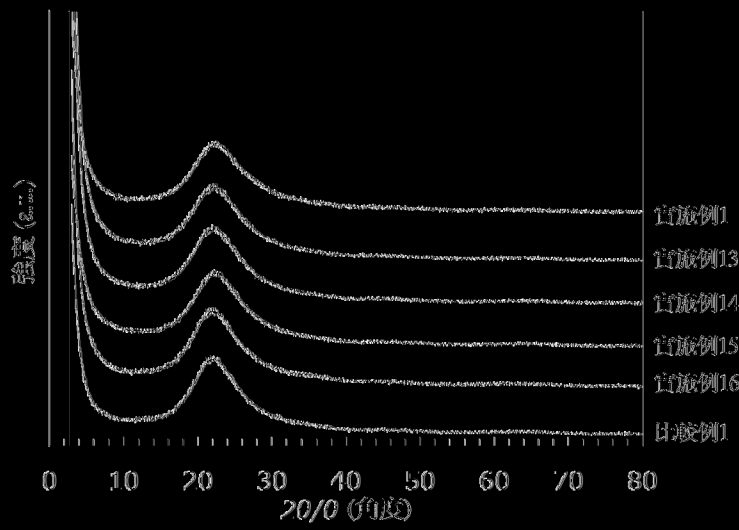
|(圖 1)|



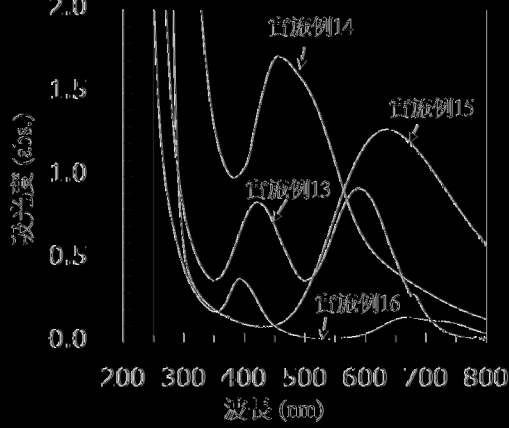
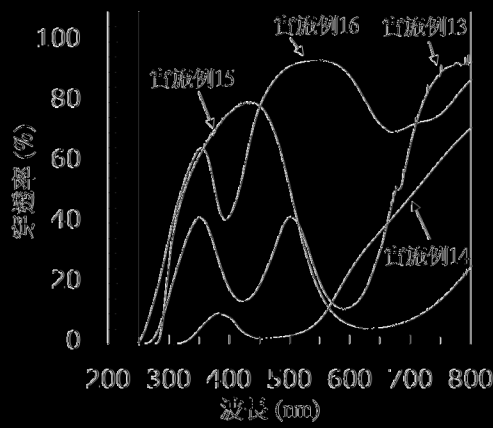
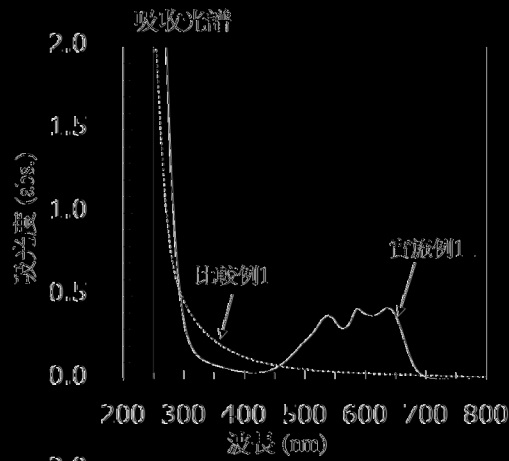
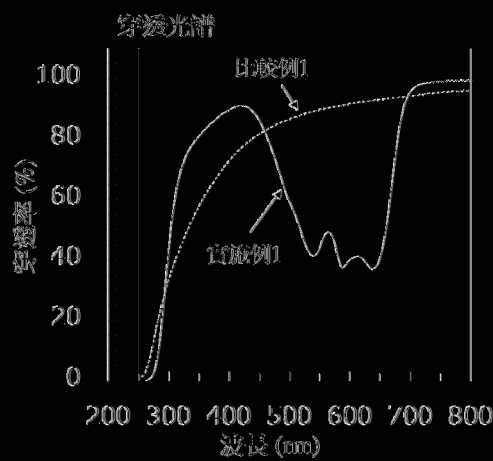
|(圖 2)|



|(圖 3)|



|(1.4)| 4)



|(1.4)| 5)

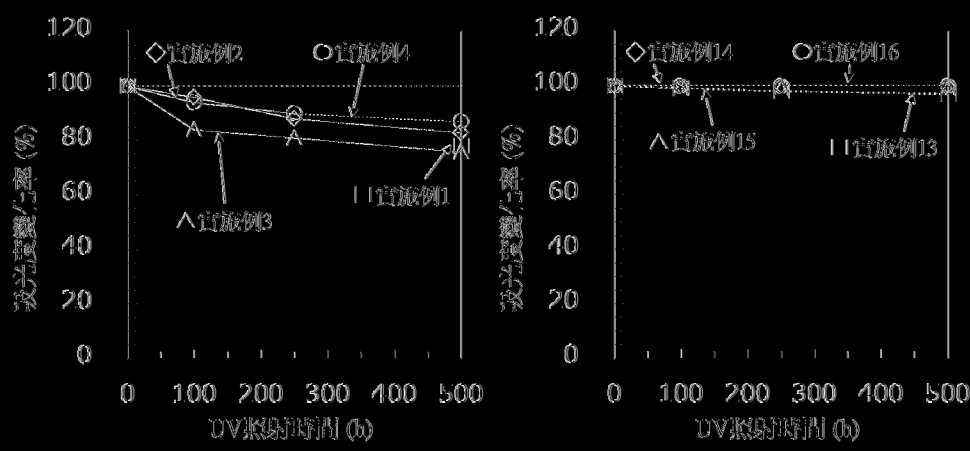


圖 6

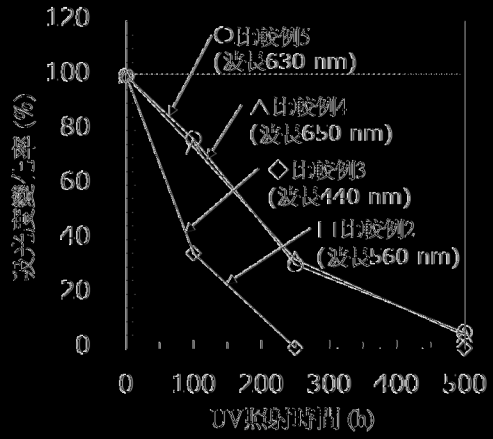
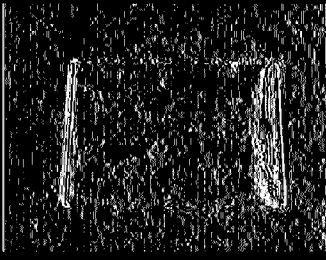


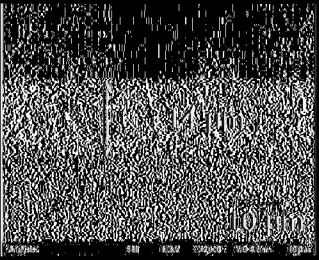
圖 7

實施例18

a) 外觀



b) SEM



c) 穿透光譜

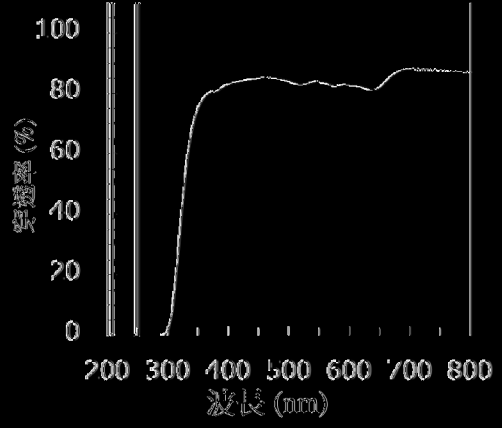


圖 8



(Fig. 9)