

# 公 告 本

申請日期	91 年 10 月 21 日
案 號	91124218
類 別	C09C 3/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

575641

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	帶有金屬光澤的顏料
	英 文	Pigments having metallic lustre
二、發明 創作人	姓 名	(1) 傑哈德·法夫 Pfaff, Gerhard (2) 史蒂芬·安迪斯 Andes, Stephanie (3) 麥克·尤利格 Uhlig, Michael
	國 籍	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	住、居所	(2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany  (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,

裝

訂

線

(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 2001年10月27日 101 53 197.4 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 1 )

發明說明：

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

近幾十年來，金屬效果顏料用於塗料以製造金屬效果。其由小片狀金屬顆粒構成，此金屬顆粒的光學效果基於入射光於金屬顆粒導向反射，金屬顆粒主要形狀扁平且在各施用介質上平行排列。

因歷史因素，金屬效果顏料亦常被稱為“黃銅類”。但就冶金觀點，它們並非黃銅，而是鋁顏料(銀黃銅)、銅和銅/鋅顏料(金黃銅)和鋅顏料(Roempp Lexikon - Lacke und Druck-farben [Roempp Lexikon - 塗漆和印刷墨水]，Grog Theiem Verlag 1998,p.378。

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

所謂金屬質或金屬效果是指藉由光於小片狀金屬顆粒上之反射而在，如：塗漆、印刷墨水和塑料，上引發的效果。此效果的標準是光輝(閃爍)、變化(亮度變化)、影像清晰度、金屬色濃淡強度和遮飾力。金屬效果基本上受到顏料的顆粒形狀和形式因子(平均顆粒直徑與平均顆粒厚度的比值)及它們的表面平滑度、顆粒尺寸、顆粒尺寸分佈及特

(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)

別是顏料方向是否平行於塗料或印刷墨水膜表面之影響。顆粒相當大者會因為光反射提高而提高閃爍程度，相當小顆粒則有較佳遮飾力。

此外，對於使得施用系統(如：塗漆、塑膠和印刷品)具有與液態金屬表面相仿外觀的顏料有需求存在。此所欲效果亦被稱“液態金屬效果”。

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

另一發展是特別薄的鋁小片，其這些詳述於 US3,949,139和 US4,324,087，其藉 PVD(化學蒸鍍)法製得。傳統鋁顏料的小片厚度超過100奈米，PVD 顏料(如：Eckart 提供的 Metallux ®級)厚度遠不及100奈米。PVD 鋁顏料有助使得光澤效果優於慣用鋁顏料所能獲致者(J.Seubert, High Performance Pigments Conference(高效顏料研討會), Miami Beach,1999)。

但其使用須要非常特定應用方法，以達到再製效果。否則，顏料使用期間會發生問題。因此，由於它們的機械安定性低，它們在摻入施用系統(如：塗漆或塑料)期間內僅能被施以低剪力。此外，因為產製形成的反應性表面大，

(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)

使得它們用於以水為基礎的施用系統時會有問題。於某些應用(如：粉末塗料)上，它們完全不適用。

因此，本發明的目的是要提出一種顏料，其能夠用於所有應用系統(如：塗漆、塑膠和印刷品)，並提供後者液態金屬外觀且沒有 PVD 鋁顏料的前述缺點。

根據本發明，藉包含厚度低於 200 奈米且完全被金屬層環繞的小片狀非金屬底質達到此目的。

另藉此顏料之製法達到此目的，其中，金屬化合物存在時，底質懸浮於水性和 / 或含溶劑的介質中，添加還原劑之後，金屬澱積於底質上。

亦藉製造此顏料的方法達到此目的，其中，藉由對應的藉揮發性金屬化合物之氣相分解作用而使金屬塗覆於流動於流化床中的底質。

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

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

根據本發明之顏料所用底質是小片狀非金屬材料，其表面特別平滑且厚度低於 200 奈米，以低於 150 奈米為佳。較佳者是氧化鋁、氮氧化鈹和鹼性碳酸鉛的單晶及  $\text{SiO}_2$  薄片和  $\text{TiO}_2$  薄片及玻璃薄片。特別佳者是氧化鋁和氮氧化鈹

(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)

，這是因為它們表面極平滑且製造成本不高之故。

SiO<sub>2</sub>薄片可製自，如，International Application WO 93/08237所述者，水玻璃溶液於連續帶上之水解反應。TiO<sub>2</sub>薄片可製自，如：W97/43346所述方法。

單晶氮氧化鈹底質製自鈹鹽水溶液的控制沉澱反應。可藉沉澱條件和添加特定添加物地影響尺寸、厚度和晶體形式。氮氧化鈹本身是一種顏料，有時可自市面購得。

氧化鋁底質可類似地製自各式各樣已知方法，如 JP-A-57-111239、JP-A-04-39362或 JP-B-03-72527所述者。

較佳的氧化鋁底質述於 US5,702,519，其中，除了主要組份 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外，亦包含小比例氧化鈦。但特別佳的底質是被稱為氧化鋁薄片者，其製備述於 Eur.Coat.J.,04/99,pp.90-96。

至於玻璃薄片，可以利用具有不同組成及以一般方法製得之所有類型的玻璃薄片，只要它們具有所須厚度即可。

對於底質顆粒尺寸沒有嚴格限制。平均直徑通常在1至250微米範圍內，以2至200微米為佳，特別是5至50微米。

底質顆粒形式因子以大於20為佳，介於50和300之間更佳。

至於環繞底質顆粒的金屬層，適當金屬是反射力特別強者。較佳者是鋁、鈦、鉻、鎳、銀、鋅、鉬、鉭、鎢、鈮、銅、金、鉑及它們的合金，如：Hastelloy。特別佳者是鋁和銀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 5 )

金屬層厚度介於 10 和 100 奈米之間。以 20 至 50 奈米為佳。

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

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

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

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

金屬層的此澱積可進一步藉 CVD 法之助進行。已經知道此類方法。此處以使用流化床反應器為佳。EP 0 741 170 描述在惰性氣流中，使用烴，藉烷基鋁化合物之還原反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 6 )

而使鋁層澱積。此金屬層可以進一步藉對應的金屬碳化物於可加熱的流化床反應器中之氣相分解反應澱積，此述於 EP 045 851。此方法的其他細節述於 WO93/12182。

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

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

例如，藉由使用旋轉容器或使用振動裝置可達此目的。

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

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

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

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄



## 五、發明說明( 7 )

EP 0 268 918和 EP 0 632 109。

相較於 PVD 鋁顏料，根據本發明之顏料具有數個優點，大部分歸因於所用底質。這些具有明顯較佳的機械安定性，此可由，如：顏料的柔軟度降低和易碎性降低得到證實。此外，根據本發明之顏料在施用系統中的方向性較佳。此外，底質顆粒的理想平滑表面甚至可維持至它們金屬化之後，因此，所得顏料具有完美表面。此外，它們很薄，使得它們在施用系統中不會被察覺為個別顆粒，因此邊緣處不會有所不欲的散射中心。這些有利性質使得觀察者觀察到所欲液態金屬效應。此外，根據本發明之顏料之製法簡單且實施成本不高。

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

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

款

## 五、發明說明( 8 )

茲將前述所有專利說明書、專利案和文獻列入此申請書中以資參考。

以下列實例說明本發明，但不欲因這些實例而限制本發明。

### 實例

#### 實例 1：

100克氮氧化鈹小片(層厚度約50-70奈米)以150毫升包含1.7克氯化 Sn(II)和10毫升濃鹽酸的活性溶液處理30分鐘。之後抽氣濾除此材料並以去礦質水清洗。15克硝酸銀溶解於500毫升去礦質水中，製得硝酸銀溶液。之後添加3毫升濃氨水，0.6克 NaOH 溶解於溶液中。10克葡萄糖溶解於300毫升去礦質水中製得還原溶液。添加1毫升稀硝酸，此混合物以去礦質水補足500毫升。

用於塗覆，經活化的氮氧化鈹小片懸浮於100毫升去礦質水中。添加銀溶液和還原溶液，反應混合物於攪拌時溫熱至50°C。

反應1小時之後，使物質沉澱之後濾除。以水和乙醇清洗之後，經銀塗覆的氮氧化鈹小片於110°C 乾燥。

#### 實例 2

200克二氧化矽小片(層厚度約100奈米)，引至位於配備有磁電管陰極的高真空蒸鍍單元的底質裝置中。塗覆槽抽至 $10^{-5}$ 托耳時，使氫氣流入至 $10^{-3}$ 托耳。以罩覆蓋粉末，鋁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

### 五、發明說明( 9 )

標的物表面先以離子轟擊清潔10分鐘。之後於工作壓力 $10^{-3}$ 托耳以鋁塗覆約120分鐘，塗覆時間長短視所欲層厚度而定，此期間內穩定攪動粉末。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

帶有金屬光澤的顏料

一種具有金屬光澤的顏料，包含厚度低於200奈米且完全被金屬層所環繞的小片狀非金屬底質。

(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：

**Pigment having metallic lustre**



Pigment having metallic lustre, comprising a platelet-shaped, non-metallic substrate having a thickness of less than 200 nm which is completely surrounded by a metal layer.

訂

線

## 六、申請專利範圍 1

1.一種具有金屬光澤的顏料，其特徵為其包含厚度低於200奈米且完全被金屬層所環繞的小片狀非金屬底質。

2.如申請專利範圍第1項之顏料，其中底質厚度低於150奈米。

3.如申請專利範圍第1或2項之顏料，其中底質由氧化鋁、氮氧化鈹或鹼性碳酸鉛的單晶構成。

4.如申請專利範圍第1或2項之顏料，底質由SiO<sub>2</sub>薄片、TiO<sub>2</sub>薄片或玻璃薄片構成。

5.如申請專利範圍第1項之顏料，其中金屬層由鋁、鈦、鉻、鎳、銀、鋅、鉛、鉍、鎢、鈮、銅、金、鉑或包含它們的合金構成。

6.如申請專利範圍第1或5項之顏料，其中金屬層厚度由10至100奈米。

7.一種製造如申請專利範圍第1項之顏料之方法，其特徵在於在金屬化合物存在的情況下，使底質懸浮於水性和/或含溶劑介質中，添加還原劑之後，使金屬層澱積於底質上。

8.一種製造如申請專利範圍第1項之顏料之方法，其特徵在於藉由對應的揮發性金屬化合物之氣相分解作用而使之金屬塗覆於流動於流化床中的底質。

9.一種製造如申請專利範圍第1項之顏料之方法，其特徵在於利用噴鍍或熱蒸鍍方式使對應的金屬於高真空澱積於底質上且底質在此塗覆操作期間內維持一致運動地製造此顏料。

(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 2

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

11.一種塗漆、表面塗料、印刷墨水、塑膠、化粧品調合物、陶瓷材料、玻璃、紙、乾製劑、顏料製劑和用於保全應用的材料,其特徵為其包含如申請專利範圍第1至6項中任一項之顏料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂