



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102597131 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201080049230. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 18

C09D 5/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/255514 2009. 10. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/065581 2010. 10. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02011/051122 EN 2011. 05. 05

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R · 施米特 N · 姆龙加 P · 比雅尔

S · 琼斯 P · 曹

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有改进闪光效应的颜料

(57) 摘要

本发明涉及具有改进的和 / 或可调节的闪光效应的颜料，其包含 A) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属的片状珍珠岩基料；和 B) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属的片状云母基料；以及其生产方法及其在漆、喷墨印刷、纺织品染色、着色涂料（漆）、印刷油墨、塑料、化妆品、用于陶瓷和玻璃的釉料中的用途。该颜料显示了改进的闪光效应；尤其是有吸引力的高闪光强度。

1. 一种颜料,其包含如下组分 :

- A) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属的片状珍珠岩基料 ; 和
- B) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属层的片状云母基料。

2. 根据权利要求 1 的颜料,其中涂覆的片状珍珠岩基料 (基于珍珠岩的颜料) 的含量基于所述基于珍珠岩的颜料和涂覆的片状云母基料 (基于云母的颜料) 的总和为 5-80 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的颜料,其中将中值粒径为 12-30 μm 的基于云母的颜料与中值粒径为 12-30 μm 的基于珍珠岩的颜料组合。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的颜料,其中所述片状珍珠岩基料涂覆有选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 、 ZnO 的金属氧化物或所述金属氧化物的混合物。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料,其中所述片状云母基料涂覆有选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 、 ZnO 的金属氧化物或所述金属氧化物的混合物。

6. 根据权利要求 1-3 和 5 中任一项的颜料,其中所述片状云母基料为天然云母,特别是白云母。

7. 根据权利要求 1-3 和 5 中任一项的颜料,其中所述片状云母基料为合成云母,特别是氟金云母。

8. 根据权利要求 1-3、6 和 7 中任一项的颜料,其中所述片状珍珠岩和 / 或云母基料涂覆有至少 3 层交替的具有高和低折光指数的层,如 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 或 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

9. 根据权利要求 1-3、6 和 7 中任一项的颜料,其中所述颜料具有以下层结构 :

珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	TiO_2
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	$(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$
珍珠岩 / 云母	$(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$	SiO_2	TiO_2
珍珠岩 / 云母	Fe_2O_3	SiO_2	$(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$
珍珠岩 / 云母	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	MoS_2
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	Cr_2O_3
珍珠岩 / 云母	Cr_2O_3	SiO_2	TiO_2
珍珠岩 / 云母	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2

珍珠岩 / 云母	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
珍珠岩 / 云母	Fe ₂ TiO ₅	SiO ₂	TiO ₂
珍珠岩 / 云母	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ /TiO ₂
珍珠岩 / 云母	TiO 低价氧化物	SiO ₂	TiO 低价氧化物
珍珠岩 / 云母	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂₊ 普鲁士蓝
珍珠岩 / 云母	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂
珍珠岩 / 云母	TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂
珍珠岩 / 云母	(SnO ₂)TiO ₂	SiO ₂	(SnO ₂)TiO ₂

10. 根据权利要求 1-5 和 7 中任一项的颜料, 其中所述颜料包含 d_{50} 为约 25 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 20 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的珍珠岩的颜料, 或所述颜料包含 d_{50} 为约 20 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 20 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的珍珠岩的颜料, 或所述颜料包含 d_{50} 为约 40-60 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 20-30 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的珍珠岩的颜料, 或所述颜料包含 d_{50} 为约 12 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的云母的颜料和 d_{50} 为约 17 μm 的基于 TiO₂ 涂覆的珍珠岩的颜料。

11. 根据权利要求 1-5 和 7 中任一项的颜料, 其中所述颜料包含 d_{50} 为约 20-25 μm 的基于 Fe₂O₃ 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 20 μm 的基于 Fe₂O₃ 涂覆的珍珠岩的颜料, 或所述颜料包含 d_{50} 为约 40-60 μm 的基于 Fe₂O₃ 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 20-30 μm 的基于 Fe₂O₃ 涂覆的珍珠岩的颜料。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的颜料在漆、喷墨印刷、纺织品染色、着色涂料、印刷油墨、塑料、化妆品、用于陶瓷和玻璃的釉料中的用途。

13. 用根据权利要求 1-11 中任一项的颜料着色的漆、印刷油墨、塑料、化妆品、陶瓷和玻璃。

14. 一种生产根据权利要求 1 的颜料的方法, 其包括将涂覆有介电材料和 / 或金属的片状珍珠岩基料以及涂覆有介电材料和 / 或金属的片状云母基料共混; 或将未涂覆的片状珍珠岩和云母基料共混, 并且以化学气相沉积 (CVD) 或湿化学法为其涂覆一层或多层介电材料和 / 或金属层, 其中还可用基料中的一种开始涂覆工艺并在后一阶段加入另一种基料, 或用涂覆有介电材料和 / 或金属的片状基料开始涂覆工艺。

15. 涂覆有介电材料和 / 或金属的片状珍珠岩基料在生产具有改进闪光效应的颜料中的用途。

具有改进闪光效应的颜料

[0001] 本发明涉及具有可调节的和 / 或改进的闪光效应的颜料，其包含 A) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属的片状珍珠岩基料；和 B) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属的片状云母基料；以及其生产方法及其在漆、喷墨印刷、纺织品染色、着色涂料（漆）、印刷油墨、塑料、化妆品、用于陶瓷和玻璃的釉料中的用途。该颜料显示了改进的闪光效应；尤其是有吸引力的高闪光强度。

[0002] 对物体的闪光效应可如下定义：其中与直射光下相邻区域相比，观察到较高强度的光。

[0003] 它们通过掺入物体表面上涂层的反光颜料或通过用反光颜料将物体本体染色而引起。

[0004] 颜料的反光性能取决于粒度、颗粒形状和化学组成。当直径 $< 5 \mu m$ 的薄片反射入射光时，感知到弱的反光。人类眼睛强烈感知到由直径 $20 \mu m$ 或更大的薄片引起的反光。

[0005] 当掺入漆或塑料时，基于天然或合成的颜料引起闪光效应。

[0006] 在过去，颜料的闪光效应仅在口头上描述。取决于薄片直径，闪光效应被感知且描述为“微弱的”（薄片直径 $\sim 5 \mu m - 15 \mu m$ ），“强烈的”（薄片直径 $\sim 15 - 25 \mu m$ ），“耀眼的”（薄片直径 $\sim 25 - 100 \mu m$ ）和最后的“过度的”（薄片直径 $> 100 \mu m$ ）。

[0007] 由于该分类在定量描述闪光效应方面不够好，在过去 10 年间已经开发了测量装置。一个实例为来自 Byk-Gardner GmbH (Lausitzer Straße 8, 82538 Geretsried, 德国) 的 Byk-mac。该装置允许测量用于薄片表征的闪光和颗粒性。对于三个不同照射角，薄片的闪光行为用以下参数表征：

[0008] – 相应于给定测量中的反光数的闪光面积 (S_a)；

[0009] – 相应于反光强度的闪光强度 (S_i)。

[0010] 在散射光下不能观察到闪光效应。在散射光条件下闪光颜料的外观用纹理、粗糙度或粒状口头描述。Byk-mac 测定描述该效应的颗粒性评价值 G_{diff} 。

[0011] 最普通的闪光效应颜料基于金属氧化物涂覆的玻璃薄片或金属氧化物涂覆的氧化铝片。这类随角异色效应颜料提供了特征闪光效应。

[0012] DE102005025609 公开了具有高的金属亮度的非金属颜料混合物，其例如用于化妆品、漆和颜料中，包含金色干涉颜料和具有银白色、银灰色和黑灰色干涉颜料的其它颜料。

[0013] EP1218455 涉及包含至少两种组分的呈分散体或粉末形式的颜料混合物。组分 A 代表呈粉末或分散体形式的涂覆或未涂覆的 BiOCl 颜料，组分 B 代表珠光颜料、片晶状、针状或球状染料和 / 或填料。组分 B 与 BiOCl 颜料的混合能将增加的金属光泽赋予施用体系，增加颜色效应并获得新的颜色效应。

[0014] EP1469042 公开了一种包含含有基于玻璃薄片的随角异色效应颜料的组分 A 和含有有机和 / 或无机薄片状、针状、球状或晶状着色剂和 / 或填料的组分 B。一种或多种着色剂在涂覆玻璃薄片上的混合能将彩虹效应赋予施用体系，增加颜色效应并获得新的颜色效应。

[0015] WO2004085530 涉及含有一种或数种基料和颜料混合物的高光无毒的珠光颜料制

剂,其中所述颜料混合物以 20 : 80 至 80 : 20 的比例包含至少两种组分 A 和 B,其中组分 A 代表 BiOCl 颜料,组分 B 代表珠光颜料。

[0016] US7,387,669 公开了具有明显闪光的发光颜料,其基于已涂覆有氧化铁且在预涂覆态下平均片晶尺寸为 8-30 μm ,平均片晶厚度为 300-600nm,纵横比为 15-70 的铝片晶。

[0017] US6517628(EP1045014) 涉及包含以下的颜料混合物:组分 A 包含涂覆有两个或更多层的云母、 SiO_2 薄片、玻璃薄片、 Al_2O_3 薄片或聚合物薄片基料,其中所述层包括至少一个与至少一个低折光指数层相邻的高折光指数层,组分 B 包含不在组分 A 定义内的片晶状、针状或球状着色剂和 / 或填料。组分 B 可包含珠光颜料、着色的玻璃颗粒、炭黑、有机颜料和 / 或无机颜料。US6517628 的目的为提供以较高的遮盖力为特点且本身非常适合掺入其所使用的各体系的颜料混合物。

[0018] US6294010 涉及包含组分 A 和组分 B 的颜料混合物,其中组分 A 包含涂覆有一种或多种金属、金属氧化物或金属硫化物的 Al_2O_3 薄片,组分 B 包含一种或多种功能颜料。优选涂覆有 TiO_2 、 Fe_2O_3 ,或 TiO_2 和 Fe_2O_3 的组合的 Al_2O_3 薄片。组分 B 包含导电颜料、磁性颜料、IR 反射颜料、可激光标记的颜料或其混合物。US6294010 提供了一种具有由组分 B 额外引起的功能(电导率、磁性、IR 反射)的颜料混合物。

[0019] US6267810 涉及一种包含组分 A 和组分 B 的颜料混合物,其中组分 A 包含涂覆有一种或多种金属、金属氧化物或金属硫化物的 Al_2O_3 薄片,且组分 B 包含特定效应的颜料。组分 B 可包含 i) 一种或多种涂覆有一种或多种金属氧化物的金属片晶, ii) 石墨片晶, iii) 铝片晶, iv) 页状硅酸盐, v) 未涂覆或涂覆有一种或多种金属氧化物的 Fe_2O_3 薄片、 SiO_2 薄片或 TiO_2 薄片, vi) 玻璃片晶和 / 或 vii) 陶瓷片晶。术语“特定效应的颜料”还可包含珠光颜料,即涂覆有一种或多种金属氧化物的云母薄片颜料,其例如可以商品名 **Iridin®**、**Afflair®** 和 **Timiron®** 得自 Merck KGaA, Darmstadt。US6267810 描述了涂覆的 Al_2O_3 薄片(=已知用于闪光)与当时已知的所有其它随角异色效应颜料的共混物。基于 Al_2O_3 薄片的颜料的缺点为复杂且昂贵的生产方法。

[0020] WO2006110359 涉及一种包含涂覆有半透明金属氧化物膜的合成片晶的随角异色效应颜料,其中所述合成片晶具有以至少 9.5 μm 的 D10,约 20 μm 至小于 40 μm 的 D50,超过 35 μm 至小于 85 μm 的 D90 为特征的尺寸分布。金属氧化物膜可包含二氧化钛或氧化铁。合成片晶选自氧化铝、二氧化硅、氯氧化铋、氮化硼和玻璃。WO2006110359 教导了怎样改变颜料的粒度分布以使闪光效应最优化。

[0021] WO2004061012 公开了包含至少两种不同材料的涂覆混合物的随角异色效应颜料,其中所述至少两种不同材料各自以基于所述至少两种不同材料的总量至少约 5 重量%至约 95 重量%存在且所述随角异色效应颜料显示视觉上的均匀性。随角异色效应颜料为涂覆的层状片晶,优选金属氧化物涂覆的层状片晶的混合物,其中所述片晶为不同材料,如玻璃和云母的混合物,且其中所述随角异色效应颜料显示了通过在不同片晶涂覆之前将其共混而产生的视觉上的均匀性。WO2004061012 教导通过在将不同基料涂覆之前将其共混而制备的随角异色效应颜料共混物的色彩性能(色度)远好于通过将已预先涂覆过的基料共混而获得的随角异色效应颜料共混物。

[0022] US2008305184 涉及一种包含至少两种成分的颜料混合物,其中成分 A 为未涂覆,单一涂覆或多层涂覆的玻璃薄片,且成分 B 为基于页状硅酸盐、 SiO_2 薄片、 Fe_2O_3 薄片或 Al_2O_3

薄片的珠光颜料。玻璃薄片完全或部分由 TiO_2 和 / 或 Fe_2O_3 涂覆。组分 B 可为基于由 TiO_2 和 / 或 Fe_2O_3 涂覆的页状硅酸盐的珠光颜料。页状硅酸盐优选为天然或合成的云母。颜料混合物显示了强的闪光和高的亮度。

[0023] 金属氧化物涂覆的玻璃薄片或金属氧化物涂覆的氧化铝薄片的缺点为合成代价高（高的能量浪费）和高的价格。

[0024] 当用 Byk-mac 测量时，基于金属涂覆或氧化物涂覆的天然或合成云母的常规珠光颜料显示了在 15° 照射角下高的闪光强度。在较高照射角下，闪光强度显示了较低的值。例如，金属氧化物涂覆的合成云母颜料显示高的闪光强度 S_i 和在面角下高的闪光面积 S_a 。在随角异色（=在较高的角度下）中，反光的数目 (S_a) 及其强度 (S_i) 低得多。金属氧化物涂覆的珍珠岩基料在随角异色（=在较高的角度下）中显示了高的 S_a 和 S_i 值。参考图 1-4。人们期望金属氧化物涂覆的合成云母基料和金属氧化物涂覆的珍珠岩基料的共混将导致在纯的颜料的界限之间的 S_a 和 S_i 值。

[0025] 现在令人惊讶的是，已经发现基于金属涂覆或氧化物涂覆的天然或合成云母和金属涂覆或氧化物涂覆的珍珠岩的颜料共混物可显示不受单个组分边界限制的闪光行为；即，共混物的特征可在所有角度下出人意外的有吸引力的较高的闪光强度。所述“协同”效应是令人惊讶的且不可预测。此外，可调节闪光面积 S_a 以及 S_a 的角度依赖性。

[0026] 因此，本发明提供了具有改进的闪光效应的（干涉）颜料，其包含 A) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属的片状珍珠岩基料；和 B) 涂覆有 (a) 介电材料和 / 或金属的片状云母基料；以及其生产方法及其在在漆、喷墨印刷、纺织品染色、着色涂料（漆）、印刷油墨、塑料、化妆品、用于陶瓷和玻璃的釉料中的用途。

[0027] 介电材料特别为（金属）氧化物，其具有高或低的折光指数。实例在下文中给出。

[0028] 术语“涂覆有介电材料和 / 或金属”指基料可涂覆有一层介电材料或金属层；或其可涂覆有两层或多层介电材料和 / 或金属层。所谓的“多层”颜料的实例在下文中给出。金属层特别为薄的半透明金属层。

[0029] 就设计观点而言，希望具有更多的在角度依赖性的闪光效应方面定制设计且不被迫使用昂贵颜料的可能。所述目的已通过具有改进且可调节的闪光效应的本发明随角异色效应颜料解决。

[0030] 原则上，只要获得本发明的效应，可以任何量含有涂覆的片状珍珠岩基料（基于珍珠岩的颜料）。通常而言，涂覆的片状珍珠岩基料（基于珍珠岩的颜料）的含量基于基于珍珠岩的颜料和涂覆的片状云母基料（基于云母的颜料）的总和为 1-80 重量%，特别是 5-80 重量%。如果基于珍珠岩的颜料的含量为 10-50 重量%，尤其是 10-40 重量%，则获得突出的效应。

[0031] 如果需要 S_a 的强的角度依赖性，则基于珍珠岩的颜料的量应为 5-30 重量%。如果需要 S_a 的低的角度依赖性，则珍珠岩基料的量应优选为 30-80 重量%。

[0032] 图 1 为显示本发明颜料（产物 1-4）和对比颜料（对比产物 1 和对比产物 4）的闪光强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) 的图。

[0033] 图 2 为显示本发明颜料（产物 5-8）和对比颜料（对比产物 2 和对比产物 3）的闪光强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) 的图。

[0034] 图 3 为本发明颜料（产物 9-12）和对比颜料（对比产物 1 和对比产物 4）的闪光

强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) 的图。

[0035] 图 4 为本发明颜料 (产物 17-20) 和对比颜料 (对比产物 6 和对比产物 7) 的闪光强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) 的图。

[0036] 本发明描述了如何通过使用天然和 / 或合成的云母以及作为用于氧化物和 / 或金属涂料的基料的珍珠岩而设计新的闪光颜料。

[0037] 也可将已经用氧化物或金属涂覆的珍珠岩和云母基料共混。对于本发明, 闪光参数 S_a 和 S_i 可通过选择合适的材料组成而调整。

[0038] 天然和合成云母是生物惰性的且因此允许用于宽范围的用途。云母基料包含具有约 300–600nm 的厚度和所规定的粒度分布的薄的片晶。

[0039] 基于涂覆有金属氧化物如氧化铁、氧化钛或诸如镍或银等的金属的天然或合成云母的珠光颜料是不利的, 因为其闪光效应不能在不使用例如基于硼硅酸盐或氧化铝的闪光颜料的这类昂贵材料下定制。

[0040] 术语“云母”包括天然云母, 如黑云母、蛭石、绢云母、白云母、金云母、氟金云母、高岭石等, 以及合成云母, 如合成的氟金云母。

[0041] 具有包含透明载体材料如天然或合成云母的核的随角异色效应颜料是已知的。例如参考 Gerhard Pfaff and Peter Reynders, Chem. Rev. 99 (1999) 1963–1981。

[0042] 在本发明的优选实施方案中, 片状基料为白云母、天然云母。白云母具有约 300–600nm 的厚度以及规定的粒度分布。

[0043] 在本发明的另一优选实施方案中, 片状基料为合成云母。优选合成云母为氟金云母。氟金云母 $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ 使用湿法片落。根据 SEM 测量法测定, 可市购的氟金云母的平均厚度通常为 0.4–1.3 μm。这种湿法描述在中国公开专利 CN1693200A 中。中国公开专利 CN1693199A 为相关专利申请, 其公开了一种精确划分由湿法合成的云母粉的方法。这两个专利均转让给 Sanbaoguangjing Mica Sci. & Tec. 且作为参考引入本文。湿法指在许多步骤中使用水作为介质的生产方法。首先, 使云母粉经过高压水泵进行液压粉碎, 然后离心脱水, 随后通过辊式磨机粉碎并制浆。在云母经过辊式磨机之后, 将云母供入分类池并最后供入待烘干的干燥箱或炉中, 直至云母的水分小于 1%。所生产的氟金云母具有合成云母的积极特征如亮度、不可腐蚀性且不含有毒物质, 如 Hg、Pb、As 等。其它显著的质量特征包括高的纯度, 特别是低的 Fe 含量 (< 0.2%)。

[0044] 本发明闪光颜料的其它片状基料 (核) 包含珍珠岩, 这已经描述在 WO2009/007248 和 WO2010/066605 中。通过例如经由沉降或离心将包含在磨碎的膨胀珍珠岩中的 3D 孪晶结构的量减少为小于 5 重量%, 特别是小于 3 重量%, 非常特别是小于 1 重量%, 降低了 3D 孪晶结构颗粒的消光效果, 这又导致在所有种类用途中较好的颜色均匀性。

[0045] 基于珍珠岩的颜料颗粒通常具有 2 μm 至 5mm 的长度, 2 μm 至 2mm 的宽度, 小于 4 μm 的平均厚度, 以及至少 5 : 1 的长度与厚度比, 且含有珍珠岩核, 其具有两个基本平行的面且面之间的距离为核的最短轴。珍珠岩核涂覆有具有高的折光指数的介电材料, 特别是 (金属) 氧化物, 和 / 或金属层, 特别是半透明的薄金属层。所述层可涂覆有额外的层。优选使用的中值粒径小于 150 μm 且超过 5 μm。

[0046] 基于云母的颜料颗粒的中值粒径 ($D_{50}(D(v, 0.5))$) 为 5–500 μm。中值粒径优选为 10–300 μm, 更优选 10–150 μm。基于云母的颜料颗粒优选涂覆有氧化钛和 / 或氧化铁。

[0047] D_{50} 为 22 μm 的基于云母的颜料的尺寸分布可如下描述：片晶的 50 体积%具有至多且包括 22 μm 的尺寸。

[0048] 原则上，基于珍珠岩和云母的基料的许多尺寸组合是可行的。

[0049] 如果用 d_{50} 值描述，则随角异色效应颜料的最通常的粒度分布为 10 μm 、15 μm 、20 μm 、30 μm 、50 μm 、100 μm 和 150 μm 。

[0050] 本发明允许定制基于云母的颜料的给定粒度分布的闪光行为，并通过加入基于所述基于珍珠岩的颜料和基于云母的颜料的总和为 1-90 重量%，特别是 5-80 重量%基于珍珠岩的颜料而调整该颜料的闪光效应。

[0051] 原则上，可组合云母和珍珠岩的粒度分布的不同系列。可组合具有极度不同尺寸的基于云母和珍珠岩的颜料。例如，中值粒径为 15 μm 的基于云母的颜料的光滑的闪光外观可用少量中值粒径为 100 μm 的基于珍珠岩的颜料调节。或者，中值粒径为 100 μm 的基于云母的颜料可用少量中值粒径为 15 μm 的基于珍珠岩的颜料调节。

[0052] 在本发明的优选实施方案中，将具有相似粒度的基于云母和珍珠岩的颜料组合。例如，可将中值粒径为 12-30 μm ，如约 12 μm 、约 15 μm 、约 20 μm 、约 25 μm 或约 30 μm 的基于云母的颜料与中值粒径为 12-30 μm ，如约 15 μm 、约 17 μm 、约 20 μm 、约 25 μm 或约 30 μm 基于珍珠岩的颜料组合。

[0053] 如果例如将 d_{50} 为约 20 μm 的基于合成云母的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的合成云母基料与 d_{50} 为约 25 μm 的基于珍珠岩的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的珍珠岩基料组合，则如果加入 10-40 重量% 珍珠岩颜料，在较高照射角下闪光强度强烈增加。最好效应通过加入 20-40 重量% 珍珠岩颜料而获得。参考图 1。

[0054] 更优选将具有几乎相同中值粒径的基于云母和珍珠岩的颜料组合。如果例如将 d_{50} 为约 20 μm 的基于合成云母的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的合成云母基料与具有相同粒度的基于珍珠岩的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的珍珠岩基料组合，则如果加入 5-50 重量% 珍珠岩颜料，在较高照射角下闪光强度强烈增加。最好效应通过加入 10-40 重量% 珍珠岩颜料而获得。参考图 2。

[0055] 在本发明的另一优选实施方案中，将具有不同粒度的基于云母和珍珠岩的颜料组合。如果例如将 d_{50} 为约 45 μm 的基于合成云母的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的合成云母基料与 d_{50} 为约 25 μm 的基于珍珠岩的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的珍珠岩基料组合，则如果加入 5-50 重量% 珍珠岩颜料，在较高照射角下闪光强度强烈增加。最好效应通过加入 10-40 重量% 珍珠岩颜料而获得。参考图 3。

[0056] 如果例如将 d_{50} 为约 12 μm 的基于合成云母的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的合成云母基料与 d_{50} 为约 17.5 μm 的基于珍珠岩的颜料，特别是 TiO_2 涂覆的珍珠岩基料组合，则如果加入 10-40 重量% 珍珠岩颜料，在较高照射角下闪光强度强烈增加。参考图 4。

[0057] 从色彩观点来看，以下共混物是有利的：

[0058] 1. 银色基于云母的颜料和银色基于珍珠岩的颜料；

[0059] 2. 具有相同颜色的基于云母的颜料和基于珍珠岩的颜料（主色（如红色基于云母的颜料与红色基于珍珠岩的颜料）和 / 或干涉色（如具有蓝色干涉色的基于云母的颜料与具有蓝色干涉色的基于珍珠岩的颜料）；

[0060] 3. 有色基于云母的颜料和具有亮银色的基于珍珠岩的颜料；

[0061] 4. 银色基于云母的颜料和有色基于珍珠岩的颜料（如银色基于云母的颜料与具有蓝色干涉色的基于珍珠岩的颜料）；

[0062] 5. 有色基于云母的颜料与附带的基于珍珠岩的颜料（如金色基于云母的颜料与蓝色基于珍珠岩的颜料）；

[0063] 6. 有色基于云母的颜料与相近的基于珍珠岩的颜料（如红色基于云母的颜料与橙色基于珍珠岩的颜料，或红色基于云母的颜料与紫色基于珍珠岩的颜料）。

[0064] 原则上，可将基于不同涂覆的珍珠岩和云母的基料组合（=上述共混物 3-5），但基于珍珠岩和云母的基料的涂料优选相同（上述共混物 1-2）。云母和珍珠岩组分的选择取决于所需设计。

[0065] 基料上涂料优选包含 TiO_2 和 / 或 Fe_2O_3 ，或 TiO_2 、 Fe_2O_3 和 / 或 SiO_2 (TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $TiO_2&Fe_2O_3$ 、 $TiO_2/SiO_2/TiO_2$ 、 $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$ 、 $TiO_2/SiO_2/Fe_2O_3$ 、 $Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$ 和 $TiO_2&Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$)。镀金属的基料也是可行的。共混选择取决于设计意图。

[0066] 在本发明的特别优选的实施方案中，颜料包含 d_{50} 为约 $25 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 $20 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的珍珠岩的颜料，或颜料包含 d_{50} 为约 $20 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 $20 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的珍珠岩的颜料，或颜料包含 d_{50} 为约 $40-60 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 $20-30 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的珍珠岩的颜料，或颜料包含 d_{50} 为约 $12 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的云母的颜料和 d_{50} 为约 $17 \mu m$ 的基于 TiO_2 涂覆的珍珠岩的颜料；或颜料包含 d_{50} 为约 $20-25 \mu m$ 的基于 Fe_2O_3 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 $20 \mu m$ 的基于 Fe_2O_3 涂覆的珍珠岩的颜料，或颜料包含 d_{50} 为约 $40-60 \mu m$ 的基于 Fe_2O_3 涂覆的合成云母的颜料和 d_{50} 为约 $20-30 \mu m$ 的基于 Fe_2O_3 涂覆的珍珠岩的颜料。 d_{50} 为约（或约） $x \mu m$ 指 $x \mu m \pm 3 \mu m$ 。

[0067] 此外，颜料可包含超过一种基于云母的颜料和 / 或超过一种基于珍珠岩的颜料。

[0068] 具有闪光效应的本发明颜料可如下制造：

[0069] - 将已涂覆有（金属）氧化物和 / 或金属的珍珠岩和云母基料（合成或天然）干混；或

[0070] - 将未涂覆的珍珠岩和云母基料共混并将其作为共混物以 CVD 或湿化学法涂覆。还可用基料中的一种开始涂覆工艺并在后一阶段加入另一种基料。

[0071] 因此，本发明指一种生产本发明颜料的方法，其包括如下步骤：将涂覆有介电材料和 / 或金属的片状珍珠岩基料以及涂覆有介电材料和 / 或金属的片状云母基料共混；或将未涂覆的片状珍珠岩和云母基料共混，并且以化学气相沉积 (CVD) 或湿化学法为其涂覆一层或多层介电材料和 / 或金属层，其中还可用基料中的一种开始涂覆工艺并在后一阶段加入另一种基料，或用涂覆有介电材料和 / 或金属的片状基料开始涂覆工艺。

[0072] 通常而言，程序包括使微粒（薄片）分散并将该分散体与导致涂覆在薄片上的氧化钛或氧化铁中间体形成的前体组合。尽管通常优选的浓度在约 10-20% 中变化，水中微粒的浓度可在约 5-60% 中变化。将合适的金属离子源材料加入水 / 微粒稀浆中。在钛的情况下，优选使用二氯氧钛 (titanyl chloride) 或四氯化钛，以及在铁的情况下，源材料优选为氯化铁。在加入钛或铁盐期间，通过使用合适的碱如氢氧化钠使所得稀浆的 pH 维持在合适的水平，以使二氧化钛或氧化铁中间体在微粒上沉淀。需要的话，可将钛和铁的氢氧化物和 / 或氧化物层（或其它金属）依次沉积。需要降低 pH 的话，可使用含水酸如盐酸。需要的

话,可在煅烧为最终的随角异色效应颜料之前将涂覆的片晶洗涤并干燥。

[0073] 当制备二氧化钛涂覆的产物时,锐钛矿和金红石晶体变型都是可行的。包括云母和玻璃的某些基料是指向锐钛矿的,且因此如果需要金红石产物,则必须改变前面的程序。实现金红石 TiO_2 所必需的变型是本领域已知的。

[0074] 一个程序包括在二氧化钛前体层形成之前将锡的氢氧化物或氧化物主体沉淀在微粒表面上。该程序详细描述在 US4,038,099 中。有利的是,可将额外的 SnO_2 层掺入 TiO_2 层,以导致具有以下层结构的颜料:云母 / $(SnO_2)TiO_2/SnO_2/TiO_2$ 。替代程序描述在 US5,433,779 中且包括在铁和钙、镁和 / 或锌盐存在下,不使用锡而将二氧化钛中间体沉积在基料上。也可使用其它涂覆程序如化学气相沉积法。

[0075] 合成或天然云母和珍珠岩基料可以各种方式涂覆。

[0076] 适用于(半透明)金属层的金属例如为 Cr、Ti、Mo、W、Al、Cu、Ag、Au 或 Ni。半透明金属层的厚度通常为 5–25nm,特别是 5–15nm。

[0077] 根据本发明,术语“铝”包括铝和铝的合金。铝的合金例如描述在 G. Wassermann, Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, 第 281–292 页中。描述在 WO00/12634 的第 10–12 页的耐腐蚀的铝合金是特别合适的,其除了铝之外还以小于 20 重量%,优选小于 10 重量%的量包含硅、镁、锰、铜、锌、镍、钒、铅、锑、锡、镉、铋、钛、铬和 / 或铁。

[0078] 金属层可通过湿化学涂覆或通过化学气相沉积,如将金属簇基化合物气相沉积而获得。在金属化合物存在下使云母 / 珍珠岩基料悬浮在含有含水和 / 或有机溶剂的介质中并通过加入还原剂而将其沉积至基料上。金属化合物例如为硝酸银或乙酰丙酮化镍(WO03/37993)。

[0079] 根据 US-B-3,536,520,可将氯化镍用作金属化合物,并可将次磷酸盐用作还原剂。根据 EP-A-353544,可将以下化合物用作湿化学涂覆的还原剂:醛类(甲醛、乙醛、苯甲醛)、酮类(丙酮)、碳酸及其盐(酒石酸、抗坏血酸)、还原酮类(异抗坏血酸、丙糖还原酮、还原酸)以及还原糖(葡萄糖)。然而,还可使用还原醇(烯丙醇)、多元醇和多酚、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、连二亚硫酸盐、次磷酸盐、肼、硼氮化合物、金属氢化物以及铝和硼的复合氢化物。此外,金属层的沉积可借助 CVD 方法进行。该类方法是已知的。为此优选使用流化床反应器。EP-A-0741170 描述了通过在惰性气体流中使用烃将烷基铝化合物还原而将铝层沉积。如 EP-A-045851 所述,金属层还可通过在可加热的流化床反应器中将相应的金属簇基化合物气相分解而沉积。关于该方法的其它细节在 WO93/12182 中给出。用于将薄金属层沉积的另一方法是在高真空中将金属蒸气沉积的已知方法,其在本发明情况下可用于将金属层施加至基料上。这详细描述在 Vakuum-Beschichtung [Vacuum Coating], 第 1–5 卷;编者 Frey, Kienel 和 Lobl, VDI-Verlag, 1995 中。在溅射方法中,气体放电(等离子体)在载体和涂覆材料之间点火,其呈片晶形式(目标)。涂覆材料被来自等离子体的高能离子,如氩离子轰击,并因此被除去或雾化。将雾化的涂覆材料的原子或分子沉淀在载体上并形成所需薄层。溅射法描述在 Vakuum-Beschichtung [真空涂覆], 第 1–5 卷;编者 Frey, Kienel 和 Lobl, VDI-Verlag, 1995 中。为了在户外用途,尤其是在汽车漆中的用途,颜料可配有额外的耐候防护层,即所谓的后涂层,其同时实现了对基料体系的最佳适应性。这类后涂料例如描述在 EP-A-0268918 和 EP-A-0632109 中。

[0080] 如果需要具有较强金属外观的颜料，则金属层的厚度大于 25nm 至 100nm，优选 30–50nm。如果需要具有有色金属效应的颜料，则可使有色或无色金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物和 / 或金属的额外层沉积。这些层是透明或半透明的。优选具有高折光指数的层和具有低折光指数的层交替，或优选存在一个层，其中在该层中折光指数逐步改变。耐候性可借助额外涂层增加，这同时引起了对基料体系的最佳适应性 (EP-A-268918 和 EP-A-632109)。

[0081] 如 WO06/131472 所述，金属和 / 或金属氧化物涂覆的珍珠岩 / 云母薄片可用等离子体炬处理。处理例如促进了均匀的结晶度和 / 或涂层的致密化。某些颗粒的快速熔融和固化可提供与金属和 / 或金属氧化物涂料有关的增强的性能，如阻挡性能、粘合性能和结晶表面的形成。在反应区中短的停留时间允许快速处理。此外，可调节加工条件以使颗粒的表面和表面附近选择性熔融和再凝固和结晶。此外，可实现表面的平整，这导致具有微小缺陷的均匀表面。其中，这可有助于避免颗粒的团聚。

[0082] 该方法包括如下步骤：

- [0083] (A) 提供涂覆的珍珠岩 / 云母薄片，
- [0084] (B) 将所述涂覆的珍珠岩 / 云母薄片混入用于输送至等离子体炬的气流中，
- [0085] (C) 在所述气流中建立等离子体，以加热涂覆的珍珠岩 / 云母薄片的外表面，
- [0086] (D) 允许所述涂覆的珍珠岩 / 云母薄片冷却，和
- [0087] (E) 收集所述的涂覆的珍珠岩 / 云母薄片。

[0088] 等离子体炬优选为感应等离子体炬。优选用于本发明方法的感应等离子体炬可由 Tekna Plasma Systems, Inc. of Sherbrooke, Quebec, Canada. Boulos 等人购得。为了其关于等离子体感应炬的建造好操作的教导，此处将 US-A-5, 200, 595 作为参考引入。

[0089] 在本发明的一个优选实施方案中，颜料在珍珠岩和云母基料上包含 (a) 介电层，(b) 金属层，和 (c) 介电层。

[0090] 这类原料具有高的红外反射比和高的可见透射率。

[0091] 优选将金属银用作金属层，因为如果其反射损失最小化，则其提供对红外辐射的高的反射比以及对太阳辐射的高的透射率。尽管优选高纯度的金属银膜，只要某些杂质和 / 或合金金属不显著降低红外反射比或显著增加可见光吸收率，则可允许它们。金属银层的厚度为 3–20nm。

[0092] 适用于层 (c) 的材料为在所用厚度下对于太阳和红外辐射透明的材料。额外的是，这些材料用作抗反射涂料，以通过银层使可见光的反射最小化，且这些材料优选具有高的折光指数。某些适用于层 (c) 的材料包括但不限于二氧化钛、二氧化硅、一氧化硅、氧化铋、氧化锡、氧化铟、氧化铬、硫化锌和氟化镁。二氧化钛为优选材料，因为其高的折光指数且因为已经发现其具有与银的最小相互扩散性。

[0093] 适用于层 (a) 的材料为与层 (b) 合作以通过银层使可见光的反射损失最小化的透明材料。适用于层 (c) 的透明材料也适用于层 (a)，且二氧化钛也为优选用于该层的材料。层 (a) 可由与层 (c) 相同的材料，或由不同材料形成，在不同材料的情况下，其可具有不同厚度。

[0094] 选择用于层 (c) 和层 (a) 的厚度，以使太阳透射率和红外反射比最大化。已发现约 15nm 至约 50nm 的厚度适用于层 (c)。随后，基于许多如下考虑选择层 (a) 的厚度：是否

需要实现最佳的太阳透射率,最佳的透射与热反射比或这些最佳值之间的某些组合。

[0095] 在绝大多数情况下,所需光性能可通过在约 15nm 至约 50nm 之间选择层厚度而实现。

[0096] 在本发明的一个优选实施方案中,干涉颜料包含具有“高”折光指数的材料,此处将其定义为大于约 1.65 的折光指数,以及任选具有“低”折光指数的材料,此处将其定义为约 1.65 或更小的的折光指数。可使用的各种(介电)材料包括无机材料,如金属氧化物、金属低价氧化物、金属氟化物、金属卤氧化物、金属硫化物、金属硫属化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物及其组合等,以及有机介电材料。这些材料易于购得且易于通过物理或化学气相沉积法或通过湿化学涂覆法施加。

[0097] SiO₂ 层可任选排列在珍珠岩 / 云母基料和具有“高”折光指数的材料之间。通过将 SiO₂ 层施加至珍珠岩 / 云母基料上,防护珍珠岩表面防止化学变化,如珍珠岩 / 云母组分的溶胀和浸出。SiO₂ 层的厚度为 5–200nm,特别是 20–150nm。SiO₂ 层优选通过使用有机硅烷化合物,如四乙氧基硅烷 (TEOS) 制备。SiO₂ 层可由 Al₂O₃, Fe₂O₃ 或 ZrO₂ 的薄层(厚度为 1–20nm) 替换。

[0098] 此外,如 EP-A-0 982 376 所述,SiO₂ 涂覆或 TiO₂ 涂覆的珍珠岩 / 云母薄片可用氮掺杂的碳层涂覆。EP-A-0 982 376 中所述的方法包括以下步骤:

[0099] (a) 使 SiO₂ 或 TiO₂ 涂覆的珍珠岩 / 云母薄片悬浮在液体中,

[0100] (b) 其中合适地加入表面改性剂和 / 或聚合催化剂,

[0101] (c) 在步骤 (b) 之前或之后,加入一种或多种包含氮和碳原子的聚合物,或一种或多种能形成这类聚合物的单体,

[0102] (d) 在薄片表面上形成聚合物涂层,

[0103] (e) 分离涂覆的薄片,和

[0104] (f) 在气体气氛下将涂覆的薄片加热至 100–600 °C 的温度。

[0105] 聚合物可为聚吡咯、聚酰胺、聚苯胺、聚氨酯、丁腈橡胶或三聚氰胺 – 甲醛树脂,优选聚丙烯腈,或单体为吡咯衍生物、丙烯腈、甲基丙烯腈、巴豆腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或巴豆酰胺,优选丙烯腈、甲基丙烯腈或巴豆腈,最优选丙烯腈。

[0106] 在步骤 (f) 中薄片优选起初在含氧气氛中由 100 °C 加热至 300 °C,然后在惰性气体气氛中由 200 °C 加热至 600 °C。

[0107] 本发明因此还涉及基于珍珠岩 / 云母薄片的颜料,其在氧化硅或氧化钛涂覆的珍珠岩 / 云母薄片的整个表面上包含含有 50–95 重量% 碳、5–25 重量% 氮和 0–25 重量% 元素氢、氧和 / 或硫的层,其中重量百分数数据涉及层的总重量 (PAN)。

[0108] 氮掺杂的碳层的厚度通常为 10–15nm,优选 30–70nm。在所述实施方案中,优选颜料具有以下层结构:珍珠岩 / 云母基料 / TiO₂/PAN、珍珠岩 / 云母基料 / TiO₂/PAN/TiO₂、珍珠岩 / 云母基料 / TiO₂/PAN/SiO₂/PAN。

[0109] 在特别优选的实施方案中,基于珍珠岩 / 云母基料的干涉颜料包含具有“高”折光指数,即折光指数大于约 1.65,优选大于约 2.0,最优选大于约 2.2 的介电材料层,将其施加至珍珠岩 / 云母基料的整个表面上。这种介电材料的实例为硫化锌 (ZnS)、氧化锌 (ZnO)、氧化锆 (ZrO₂)、二氧化钛 (TiO₂)、碳、氧化铟 (In₂O₃)、氧化铟锡 (ITO)、五氧化钽 (Ta₂O₅)、氧化铬 (Cr₂O₃)、氧化铈 (CeO₂)、氧化钇 (Y₂O₃)、氧化铕 (Eu₂O₃),铁氧化物如氧化铁 (II) / 氧化

铁(III)(Fe_3O_4)和氧化铁(III)(Fe_2O_3)、氮化铪(HfN)、碳化铪(HfC)、氧化铪(HfO_2)、氧化镧(La_2O_3)、氧化镁(MgO)、氧化钕(Nd_2O_3)、氧化镨(Pr_6O_{11})、氧化钐(Sm_2O_3)、三氧化锑(Sb_2O_3)、一氧化硅(SiO)、三氧化硒(Se_2O_3)、氧化锡(SnO_2)、三氧化钨(W_2O_3)或其组合。介电材料优选为金属氧化物。金属氧化物可为具有或不具有吸收性能的单个氧化物或氧化物的混合物,如 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 或 ZnO ,其中特别优选 TiO_2 。

[0110] 通过在 TiO_2 层顶部施加具有低折光指数的金属氧化物,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 B_2O_3 或其混合物,优选 SiO_2 ,以及任选在后一层的顶部施加另一 TiO_2 层可获得颜色更浓且更透明的颜料(EP-A-892832、EP-A-753545、W093/08237、W098/53011、W09812266、W09838254、W099/20695、W000/42111 和 EP-A-1213330)。可使用的合适的低指数介电材料的非限制实例包括二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3),以及金属氟化物,如氟化镁(MgF_2)、氟化铝(AlF_3)、氟化铈(CeF_3)、氟化镧(LaF_3)、氟化钠铝(如 Na_3AlF_6 或 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$),氟化钕(NdF_3)、氟化钐(SmF_3)、氟化钡(BaF_2)、氟化钙(CaF_2)、氟化锂(LiF)及其组合,或具有约 1.65 或更小的折光指数的任何其它低指数材料。例如,可将有机单体和聚合物用作低指数材料,其包括二烯或链烯烃,如丙烯酸酯(如甲基丙烯酸酯)、全氟链烯烃的聚合物、聚四氟乙烯(TEFLON)、氟化乙烯丙烯的聚合物(FEP)、聚对亚苯基二甲基、对二甲苯及其组合等。额外的是,前述材料包括蒸发的、浓缩的和交联的透明丙烯酸酯层,其可通过描述在 US-B-5,877,895 中的方法沉积,此处将其公开内容作为参考引入。

[0111] 因此,除了(a)具有高折光指数的金属氧化物之外,优选的干涉颜料额外包含(b)具有低折光指数的金属氧化物,其中折光指数差为至少 0.1。

[0112] 特别优选已通过湿化学法以指定顺序涂覆的基于珍珠岩/云母基料的颜料:

[0113] TiO_2 、(SnO_2) TiO_2 (基料:珍珠岩/云母;层:(SnO_2) TiO_2 ,优选呈金红石变型)、低价氧化钛、 TiO_2 /低价氧化钛、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 TiFe_2O_5 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$ 、 BiOCl 、 Al_2O_3 、 Ce_2S_3 、 MoS_2 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (基料:珍珠岩/云母; Fe_2O_3 和 TiO_2 的混合层)、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (基料:珍珠岩/云母;第一层: TiO_2 ;第二层: Fe_2O_3)、 TiO_2 /柏林蓝、 $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 或 $\text{TiO}_2/\text{FeTiO}_3$ 。层厚度通常为 1-1000nm,优选 1-300nm。

[0114] 在另一特别优选的实施方案中,本发明涉及含有至少 3 层交替的具有高和低折光指数的层,如 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、(SnO_2) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 或 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0115] 层结构优选如下:

- [0116] (a) 折光指数 > 1.65 的涂层,
- [0117] (b) 折光指数 ≤ 1.65 的涂层,
- [0118] (c) 折光指数 > 1.65 的涂层,和
- [0119] (d) 任选外防护层。

[0120] 在基料上具有高和低折光指数的各层的厚度对于颜料的光性能是重要的。各层,特别是金属氧化物层的厚度取决于应用领域且通常为 10-1000nm,优选 15-800nm,尤其是 20-600nm。

[0121] 层(A)的厚度为 10-550nm,优选 15-400nm,尤其是 20-350nm。层(B)的厚度为 10-1000nm,优选 20-800nm,尤其是 30-600nm。层(C)的厚度为 10-550nm,优选 15-400nm,尤其是 20-350nm。

[0122] 特别适用于层 (A) 的材料为金属氧化物、金属硫化物或金属氧化物混合物, 如 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $TiFe_2O_5$ 、 Fe_3O_4 、 $BiOCl$ 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_3 、 $Sn(Sb)O_2$ 、 SnO_2 、 ZrO_2 、钛酸铁、氧化铁水合物、低价氧化钛 (氧化态为 2 至 < 4 的还原钛类)、钒酸铋、铝酸钴以及这些化合物相互或与其它金属氧化物的混合物或混合相。金属硫化物涂料优选选自锡、银、镧、稀土金属, 优选铈、铬、钼、钨、铁、钴和 / 或镍。

[0123] 特别适用于层 (B) 的材料为金属氧化物或相应的氧化物水合物, 如 SiO_2 、 MgF_2 、 Al_2O_3 、 $AlOOH$ 、 B_2O_3 或其混合物, 优选 SiO_2 。

[0124] 特别适用于层 (C) 的材料为无色或有色的金属氧化物, 如 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $TiFe_2O_5$ 、 Fe_3O_4 、 $BiOCl$ 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_3 、 $Sn(Sb)O_2$ 、 SnO_2 、 ZrO_2 , 钛酸铁、氧化铁水合物、低价氧化钛 (氧化态为 2 至 < 4 的还原钛类)、钒酸铋、铝酸钴以及这些化合物相互或与其它金属氧化物的混合物或混合相。 TiO_2 层可额外含有选择性吸收着色剂, 选择性吸收金属阳离子的吸收材料如碳, 其可涂覆有吸收材料或可部分还原。

[0125] 吸收或不吸收材料的夹层可存在于层 (A)、(B)、(C) 和 (D) 之间。夹层厚度为 1–50nm, 优选 1–40nm, 尤其是 1–30nm。这种夹层例如可包含 SnO_2 。可通过加入少量 SnO_2 而迫使金红石结构形成 (例如参见 W093/08237)。

[0126] 在该实施方案中, 优选的干涉颜料具有以下层结构:

[0127]

珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	TiO_2
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	$TiO_2 \bullet Fe_2O_3$
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	$(Sn, Sb)O_2$
珍珠岩 / 云母	$(Sn, Sb)O_2$	SiO_2	TiO_2
珍珠岩 / 云母	Fe_2O_3	SiO_2	$(Sn, Sb)O_2$
珍珠岩 / 云母	$TiO_2 \bullet Fe_2O_3$	SiO_2	$TiO_2 \bullet Fe_2O_3$
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	MoS_2
珍珠岩 / 云母	TiO_2	SiO_2	Cr_2O_3
珍珠岩 / 云母	Cr_2O_3	SiO_2	TiO_2
珍珠岩 / 云母	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2
珍珠岩 / 云母	TiO_2	Al_2O_3	TiO_2
珍珠岩 / 云母	Fe_2TiO_5	SiO_2	TiO_2

珍珠岩 / 云母	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ /TiO ₂
珍珠岩 / 云母	TiO 低价氧化物	SiO ₂	TiO 低价氧化物
珍珠岩 / 云母	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂ /Ti _{0.2+} 普鲁士蓝
珍珠岩 / 云母	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂
珍珠岩 / 云母	TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂
珍珠岩 / 云母	(SnO ₂)TiO ₂	SiO ₂	(SnO ₂)TiO ₂

[0128] 金属氧化物层可通过 CVD(化学气相沉积) 或通过湿化学涂覆施加。金属氧化物层可通过在水蒸气存在下 (较低分子量的金属氧化物, 如磁铁矿) 或在氧气和合适的话水蒸气存在下 (如氧化镍和氧化钴) 使金属羰基化物分解而获得。金属氧化物层特别通过如下施加 : 借助将金属羰基化物氧化气相分解 (如五羰基化铁、六羰基化铬 ;EP-A-45 851), 借助将金属醇化物 (如四正丙醇化和四异丙醇化钛和锆 ;DE-A-41 40 900) 或金属卤化物 (如四氯化钛 ;EP-A-338 428) 水解气相分解, 借助将有机锡化合物 (特别是烷基锡化合物, 如四丁基锡和四甲基锡 ;DE-A-44 03 678) 氧化分解或借助将描述在 EP-A-668 329 中的有机硅化合物 (特别是二叔丁氧基乙酰氧基硅烷) 气相水解, 其中涂覆操作可在流化床反应器中进行 (EP-A-045 851 和 EP-A-106 235) 。有利的是, Al₂O₃ 层 (B) 可通过在将铝涂覆的颜料冷却期间控制氧化而获得, 或者其在惰性气体下进行 (DE-A-195 16 181) 。

[0129] 含磷酸盐、铬酸盐和 / 或钒酸盐以及含磷酸盐和 SiO₂ 的金属氧化物层可根据 DE-A-42 36 332 和 EP-A-678 561 中描述的钝化方法, 借助将金属的氧化物 - 卤化物 (如 CrO₂Cl₂、VOCl₃), 特别是卤氧化磷 (如 POCl₃) 、磷酸酯和亚磷酸酯 (如亚磷酸二 - 和三甲酯以及亚磷酸二 - 和三乙酯) 以及含氨基的有机硅化合物 (如 3- 氨基丙基 - 三乙氧基 - 和 - 三甲氧基硅烷) 水解或氧化气相分解而施加。

[0130] 金属锆、钛、铁和锌的氧化物, 那些金属的氧化物水合物, 钛酸铁、低价氧化钛或其混合物的层优选通过借助湿化学法沉淀而施加, 其中合适的话, 可使金属氧化物还原。在湿化学涂覆的情况下, 可使用开发来用于生产珠光颜料的湿化学涂覆法 ; 它们例如描述在 DE-A-14 67 468 、 DE-A-19 59 988 、 DE-A-20 09 566 、 DE-A-22 14 545 、 DE-A-22 15 191 、 DE-A-22 44 298 、 DE-A-23 13 331 、 DE-A-25 22 572 、 DE-A-31 37 808 、 DE-A-31 37 809 、 DE-A-31 51 343 、 DE-A-31 51 354 、 DE-A-31 51 355 、 DE-A-32 11 602 和 DE-A-32 35 017 、 DE 195 99 88 、 WO 93/08237 、 WO 98/53001 和 WO03/6558 中。

[0131] 具有高折光指数的金属氧化物优选为 TiO₂ 和 / 或氧化铁, 以及具有低折光指数的金属氧化物优选为 SiO₂ 。 TiO₂ 层可呈金红石或锐钛矿变型, 其中优选金红石变型。如 EP-A-735, 114 、 DE-A-3433657 、 DE-A-4125134 、 EP-A-332071 、 EP-A-707, 050 、 WO93/19131 或 WO06/131472 所述, TiO₂ 层还可通过已知方式, 如氨、氢气、烃蒸气或其混合物或金属粉还原。

[0132] 就涂料而言, 基料颗粒悬浮在水中且将一种或多种水解稳定的金属盐在适于水解的 pH 下加入, 选择 pH 值, 以使金属氧化物或金属氧化物水合物直接沉淀至颗粒上而不发

生副沉淀。pH 通常通过同时计量加入碱而保持恒定。随后将颜料分离出来,洗涤,干燥以及合适的话煅烧,其中可使关于所述涂料的煅烧温度最佳。需要的话,在已施加各涂层之后,可将颜料分离出来,干燥以及合适的话煅烧,然后再悬浮,以使其它层沉淀。

[0133] 与描述在 DE-A-195 01 307 中的方法相似,金属氧化物层例如可通过借助合适的话在有机溶剂和碱性催化剂存在下将一种或多种金属酸酯控制水解以生产金属氧化物层,借助溶胶-凝胶法而获得。合适的碱性催化剂例如为胺,如三乙胺、乙二胺、三丁基胺、二甲基乙醇胺和甲氧基丙胺。有机溶剂为水溶混性有机溶剂,如 C₁₋₄ 醇,特别是异丙醇。

[0134] 合适的金属酸酯选自烷基和芳基醇化物、羧酸酯以及羧基或烷基或芳基取代的烷基醇化物或钒、钛、锆、硅、铝和硼的羧酸酯。优选铝酸三异丙基酯、钛酸四异丙基酯、锆酸四异丙基酯、原硅酸四乙基酯和硼酸三乙基酯。此外,可使用上述金属的乙酰丙酮化物和乙酰基乙酰丙酮化物。这类金属酸酯的优选实例为乙酰丙酮化锆、乙酰丙酮化铝、乙酰丙酮化钛和乙酰基乙酰铝酸二异丁基油烯基酯或乙酰基乙酰丙酮酸二异丙基油烯基酯以及金属酸酯的混合物,如 **Dynasil®** (Hüls), 混合的铝 / 硅金属酸酯。

[0135] 作为具有高折光指数的金属氧化物,优选使用二氧化钛,其中根据本发明实施方案,将 US-B-3, 553, 001 描述的方法用于施加二氧化钛层。

[0136] 将钛盐水溶液缓慢加入待涂覆材料的悬浮液中,将该悬浮液加热至约 50–100 °C,特别是 70–80 °C,且通过同时计量加入碱如氨水溶液或碱金属氢氧化物水溶液而保持约为 0.5–5,特别是约 1.2–2.5 的基本恒定的 pH 值。一实现沉淀的 TiO₂ 的所需层厚度,就停止加入钛盐溶液和碱。在起始溶液中加入 Al₂O₃ 或 MgO 的前体是改进 TiO₂ 层形态的一种方式。

[0137] 也称作“滴定法”的该方法的特征在于避免了钛盐过量。这通过用于水解的,仅在每单位时间供入的用水合 TiO₂ 均匀涂覆所必需的以及可由可获得的待涂覆颗粒的表面每单位时间吸收的量而实现。原则上, TiO₂ 的锐钛矿形式在起始颜料的表面上形成。然而,通过加入少量 SnO₂,可使金红石结构形成。例如,如 WO 93/08237 所述,二氧化锡可在二氧化钛沉淀之前沉积且用二氧化钛涂覆的产物可在 800–900 °C 下煅烧。

[0138] 在本发明的特别优选的实施方案中,将珍珠岩 / 云母薄片与蒸馏水在闭合反应器中混合并在约 90 °C 下加热。将 pH 设定为约 1.8–2.2 并缓慢加入包含 TiOCl₂、HCl、甘氨酸和蒸馏水的制剂,同时通过连续加入 1M NaOH 溶液而保持 pH 恒定 (1.8–2.2)。参考 WO08/104467。在 TiO₂ 沉积期间,通过加入氨基酸如甘氨酸,可改进待形成的 TiO₂ 涂层的质量。有利的是,将包含 TiOCl₂、HCl、甘氨酸和蒸馏水的制剂加入水中的基料薄片。

[0139] TiO₂ 可任选通过通用程序还原:US-B-4, 948, 631 (NH₃, 750–850 °C)、W093/19131 (H₂, > 900 °C) 或 DE-A-19843014 (固体还原剂,如硅, > 600 °C)。

[0140] 合适的话,可将 SiO₂ (防护) 层施加至二氧化钛层的顶部,对其可使用以下方法:将苏打硅酸钠溶液计量加入待涂覆材料的悬浮液中,将该悬浮液加热至约 50–100 °C,特别是 70–80 °C。通过同时加入 10% 盐酸将 pH 保持在 4–10, 优选 6.5–8.5。在加入硅酸钠溶液后,进行 30 分钟搅拌。

[0141] 可通过在 TiO₂ 层顶部上施加具有“低”折光指数,即折光指数小于 1.65 的金属氧化物,如 SiO₂、Al₂O₃、AlOOH、B₂O₃ 或其混合物,优选 SiO₂,以及在后一层的顶部上施加另一 Fe₂O₃ 和 / 或 TiO₂ 层而获得颜色更浓且更透明的颜料。这类包含珍珠岩 / 云母基料以及交替的具有高和低折光指数的金属氧化物层的多层涂覆的干涉颜料可与 W098/53011 和

WO99/20695 中描述的方法相似地制备。

[0142] 此外,可通过施加其它层如有色金属氧化物或柏林蓝,过渡金属如 Fe、Cu、Ni、Co、Cr 的化合物,或有机化合物如染料或色淀而改变颜料的粉末颜色。

[0143] 此外,本发明颜料还可涂覆有溶解差的,粘附牢固的无机或有机着色剂。优选使用色淀,特别是铝色淀。为此将氢氧化铝层沉淀,在第二步中通过使用色淀而将其油漆(DE-A-24 29 762 和 DE-A-29 28 287)。

[0144] 此外,本发明颜料还可具有带有复合盐颜料,特别是氰基高铁酸盐配合物的额外涂层(EP-A-141 173 和 DE-A-23 13 332)。

[0145] 为增强气候和光稳定性,取决于应用领域,可使(多层)珍珠岩/云母薄片经表面处理。有用的表面处理例如描述在 DE-A-2215191、DE-A-3151354、DE-A-3235017、DE-A-3334598、DE-A-4030727、EP-A-649886、WO97/29059、WO99/57204 和 US-A-5,759,255 中。所述表面处理还可便于颜料的处理,特别是其在各种施用介质中的掺入。

[0146] 本发明的优选实施方案针对含有珍珠岩/云母核且包含 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合层的颜料。混合层可含有至多 20 摩尔% Al_2O_3 。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合层通过如下获得:将铝和钛盐水溶液缓慢加入待涂覆材料的已被加热至约 50–100°C,特别是 70–80°C 的悬浮液,以及通过同时计量加入碱,如氨水溶液或碱金属氢氧化物水溶液而保持约 0.5–5,特别是约 1.2–2.5 的基本恒定的 pH 值。一实现沉淀的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的所需层厚度,就停止加入钛和铝盐溶液和碱。

[0147] $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合层的厚度通常为 20–200nm,特别是 50–150nm。优选颜料在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合层的顶部上包含厚度为 1–50nm,特别是 10–20nm 的 TiO_2 层。通过改变 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合层的厚度,可增强颜料的随角异色(flop)并可根据需要控制。

[0148] 本发明的另一优选实施方案针对含有珍珠岩/云母核且包含随后的 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 层的颜料,其中紧接珍珠岩/云母基料的 TiO_2 层具有 1–20nm 的厚度且优选通过使用醇化钛,特别是钛酸四异丙酯而制备。

[0149] 如果使用本发明基料组合则可制备具有定制闪光效应的颜料。因此,本发明涉及一种通过使介电材料和/或金属层涂覆的片状珍珠岩基料与介电材料和/或金属层涂覆的片状云母基料共混而生产具有改进闪光效应的颜料和/或调节闪光效应的方法。

[0150] 具有干涉层的本发明颜料可显示优异的亮度,清楚且浓的颜色以及强烈的闪光效应。

[0151] 一方面,基于珍珠岩的颜料与基于云母的颜料的共混导致更依赖角度的闪光面积(S_a)。另一方面,基于云母的颜料与基于珍珠岩的颜料的共混导致较高的闪光强度(S_i),该效应甚至可在随角异色方面更明显。即, S_i 和 S_a 可根据需要调节,可获得更高的 S_i 和/或更依赖角度的 S_a 。

[0152] 本发明(随角异色)颜料可用于所有常规用途,如用于将聚合物整体,涂料(包括效果装饰,包括用于汽车领域的那些)和印刷油墨(包括胶版印刷、凹版印刷、金粉印刷和柔版印刷)着色,以及例如在化妆品、喷墨印刷、纺织品染色、陶瓷和玻璃的釉料以及纸张和塑料的激光标记中的用途。这类用途由参考文献,如“Industrielle Organische Pigmente”(W. Herbst 和 K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 第二版, 完全修订版, 1995) 和 Gerhard Pfaff 和 Peter Reynders, Chem. Rev. 99 (1999) 1963–1981; “Spezielle Effektpigmente”(G. Pfaff, VincentzNetwork,

Hannover, 第二次修订版, 2007) 已知。

[0153] 当本发明颜料为干涉颜料(随角异色效应颜料)时, 它们可为随角异色的且导致具有调节过的闪光效应的亮的, 高饱和的(有光泽的)色彩。因此, 它们非常特别适用于与常规的透明颜料, 如有机颜料, 如二酮基吡咯并吡咯、喹吖啶酮、二噁嗪、二萘嵌苯、异吲哚酮等的组合, 其中透明颜料可具有与随角异色效应颜料相似的颜色。然而, 例如与EP-A-388 932或EP-A-402 943相似, 当透明颜料的颜色与随角异色效应颜料的颜色互补时, 获得特别有趣的组合效果。

[0154] 本发明颜料的使用可用于将高分子量有机材料着色, 效果优异。

[0155] 可使用本发明颜料或颜料组合物着色的高分子量有机材料可为天然或合成源。高分子量有机材料的分子量通常为约103-108g/mol或甚至更多。它们例如可为天然树脂、干燥油、橡胶或酪素, 或源于其中的天然物质, 如氯化橡胶、油改性的醇酸树脂、粘胶、纤维素醚或酯, 如乙基纤维素、纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素乙酰基丁酸酯或硝基纤维素, 但特别为全部合成的有机聚合物(热固性塑料和热塑性塑料), 其通过聚合、缩聚或加聚获得。就聚合树脂的分类而言, 可特别提及聚烯烃, 如聚乙烯、聚丙烯或聚异丁烯, 以及取代的聚烯烃, 如氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丁二烯的聚合产物, 以及所述单体, 例如特别是ABS或EVA的共聚产物。

[0156] 就加聚树脂和缩聚树脂系列而言, 例如可提及甲醛与苯酚的缩聚产物, 即所谓的酚醛塑料, 以及甲醛与脲、硫脲或三聚氰胺的缩聚产物, 即所谓的氨基塑料, 以及用作表面涂覆树脂的饱和聚酯如醇酸树脂或不饱和聚酯如马来酸树脂; 以及线性聚酯和聚酰胺, 聚氨酯或聚硅氧烷。

[0157] 所述高分子量化合物可单独或以混合物存在, 其呈塑性体或熔体形式。它们还可以其单体形式或以聚合态存在, 其以溶解形式作为用于涂料或印刷油墨的成膜剂或基料, 如熟的亚麻籽油、硝基纤维素、醇酸树脂、三聚氰胺树脂和脲醛树脂或丙烯酸树脂。

[0158] 取决于意欲用途, 已经证明将本发明随角异色效应颜料或随角异色组合物用作调色剂或以制剂形式使用是有利的。取决于调节方法或意欲用途, 在调节方法之前或之后将一定量的纹理改进剂加入随角异色效应颜料是有利的, 其条件是其不对随角异色效应颜料在将高分子量有机材料, 特别是聚乙烯着色中的用途具有有害影响。合适的试剂特别为含有至少18个碳原子的脂肪酸, 如硬脂酸或山嵛酸, 或其酰胺或金属盐, 特别是镁盐, 以及增塑剂, 蜡, 树脂酸, 如松香酸, 松香皂, 烷基苯酚或脂族醇, 如硬脂醇, 或含有8-22个碳原子的脂族1,2-二羟基化合物, 如1,2-十二烷二醇, 以及改性的松香马来酸树脂或富马酸松香树脂。将纹理改进剂以基于最终产物优选0.1-30重量%, 特别是2-15重量%的量加入。

[0159] 本发明(随角异色效应)颜料可以任何对着色有效的量加入被着色的高分子量有机材料。包含高分子量有机材料以及基于高分子量有机材料0.01-80重量%, 优选0.1-30重量%本发明颜料的着色物质组合物是有利的。实际上经常使用1-20重量%, 特别是约10重量%的浓度。高浓度, 如大于30重量%的浓度通常以浓缩物(“母料”)的形式使用, 其可作为着色剂用于生产具有较低颜料含量的着色材料, 在常规配制剂中具有非常低的粘度, 以使它们仍可很好加工的本发明颜料。就有机材料的着色而言, 可单独使用本发明随角异色效应颜料。然而, 为实现不同的色调或颜色效果, 除了本发明随角异色效应颜料之外, 也可将任何所需量的赋予其它颜色的组分, 如白色、彩色、黑色或随角异色效应颜料加入高

分子量有机物质中。当将有色颜料与本发明随角异色效应颜料混合使用时,总量基于高分子量有机材料优选为 0.1-10 重量%。特别高的随角异色性由本发明随角异色效应颜料与具有另一颜色,特别是互补色的有色颜料的优选组合提供,其中着色使用随角异色效应颜料获得以及着色使用在 10 度测量角下色调 (DELTAB^{*}) 差为 20-340,特别是 150-210 的有色颜料获得。本发明随角异色效应颜料优选与透明的有色颜料组合,其中透明的有色颜料可存在于与本发明随角异色效应颜料相同的介质或相邻的介质中。其中随角异色效应颜料和有色颜料有利地存在于相邻介质中的排列的实例为多层效果涂层。

[0160] 例如通过使用辊式磨机或混合或研磨装置将这种合适的话呈母料形式的颜料与基料混合,而使本发明颜料对高分子量有机物质的着色进行。然后使用本身已知的方法,如压延、压模、挤出、涂覆、倾注或喷射模塑使着色材料形成所需的最终形式。可在掺入颜料之前或之后将常用于塑料工业的添加剂,如增塑剂、填料或稳定剂以常用量加入聚合物。尤其是,为生产非刚性的型制品或降低其脆度,希望在成型之前将增塑剂,如磷酸、邻苯二甲酸或癸二酸的酯加入高分子量化合物。

[0161] 为将涂料和印刷油墨着色,可将高分子量有机材料和本发明随角异色效应颜料,以及合适的话常规添加剂,如填料、其它颜料、干燥剂或增塑剂精细分散或溶解在相同有机溶剂或溶剂混合物中,其中各组分可单独溶解或分散,或许多组分可一起溶解或分散,以及仅在随后使所有组分一起。将本发明随角异色效应颜料分散在被着色的高分子量有机材料中以及加工本发明颜料组合物优选在其中仅产生较弱剪切力,以使随角异色效应颜料不断裂为较小部分的条件下进行。塑料以 0.1-50 重量%,尤其是 0.5-7 重量%的量包含本发明颜料。在涂料领域中,本发明颜料的用量为 0.1-10 重量%。在例如用于漆和用于凹版印刷、胶版印刷或丝网印刷的印刷油墨的基料体系的着色中,掺入印刷油墨中的颜料的量为 0.1-50 重量%,优选 5-30 重量%,尤其是 8-15 重量%。

[0162] 例如在塑料、涂料或印刷油墨,特别是涂料或印刷油墨,更特别是涂料中获得的着色的特征在于优异的性能,特别是非常高的饱和度,突出的不褪色性,高的颜色纯度,高的随角异色性以及在所有角度下高的闪光强度。

[0163] 当被着色的高分子量材料为涂料时,其特别为特定涂料,非常特别为汽车漆。

[0164] 本发明随角异色效应颜料还适用于为唇或皮肤化妆或为头发或指甲染色。

[0165] 因此,本发明还涉及基于化妆品制剂或配制剂的总重量包含 0.0001-90 重量% 本发明颜料,特别是随角异色效应颜料以及 10-99.9999 重量% 适合化妆品的载体材料的化妆品制剂或配制剂。

[0166] 这种化妆品制剂或配制剂例如为唇膏、腮红、粉底、指甲油和洗发剂。颜料可单独或以混合物的形式使用。此外,可以前文所述或化妆品制剂中已知的组合使用本发明颜料以及其它颜料和 / 或着色剂。

[0167] 本发明化妆品制剂和配制剂基于制剂的总重量优选以 0.005-50 重量% 的量含有本发明颜料。

[0168] 适用于本发明化妆品制剂和配制剂的载体材料包括用于这类组合物的常规材料。

[0169] 本发明化妆品制剂和配制剂例如可呈棒、软膏、霜、乳液、悬浮液、分散体、粉末或溶液的形式。它们例如为唇膏、睫毛膏制剂、腮红、眼影、粉底、眼线、粉或指甲油。

[0170] 如果制剂呈棒的形式,如唇膏、眼影、腮红或粉底,则制剂包含很大部分的脂肪

组分,其可包含一种或多种蜡,如地蜡,羊毛脂,羊毛脂醇,氢化羊毛脂,乙酰化羊毛脂,羊脂蜡,蜂蜡,小烛树蜡,微晶蜡,巴西棕榈蜡,鲸蜡醇,硬脂醇,可可脂,羊毛脂脂肪酸,矿脂,石油膏,在25°C下为固体的甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯或其脂肪酯,硅蜡,如甲基十八烷氧基聚硅氧烷和聚(二甲基甲硅烷氧基)硬脂氧基硅氧烷,硬脂酸单乙醇胺,松香(colophane)及其衍生物,如乙二醇松香酯和甘油松香酯,在25°C下为固体的氢化油,钙、镁、锆和铝的糖甘油酯和油酸酯,肉豆蔻酸酯、羊毛脂、硬脂酸酯和二羟基硬脂酸酯。

[0171] 脂肪组分还可包含至少一种蜡和至少一种油的混合物,在该情况下以下油例如是合适的:石蜡油、鸭子尾脂腺油(purcelline oil)、全氢化角鲨烯、甜杏仁油、鳄梨油、琼崖海棠籽油(calophyllum oil)、蓖麻油、芝麻油、霍霍巴油(jojoba oil)、沸点为约310–410°C的矿物油,硅油,如二甲基聚硅氧烷,亚麻醇,油醇,谷类杂醇油(cereal grain oil),如小麦胚芽油,异丙基羊毛脂,棕榈酸异丙酯,肉豆蔻酸异丙酯,肉豆蔻酸丁酯,肉豆蔻酸鲸蜡基酯,硬脂酸十六烷基酯,硬脂酸丁酯,油酸癸酯,乙酰基甘油酯,醇和多元醇,如乙二醇和甘油的辛酸酯和癸酸酯,醇和多元醇,如鲸蜡醇、异硬脂醇的蓖麻醇酸酯,羊毛脂酸异鲸蜡基酯,己二酸异丙酯,月桂酸己酯和辛基十二醇。

[0172] 在这类呈棒状的制剂中的脂肪组分通常可构成高达99.91重量%制剂总重量。本发明化妆品制剂和配制剂可额外包含其它组分,如乙二醇,聚乙二醇,聚丙二醇,单链烷醇酰胺,无色的聚合的无机或有机填料,防腐剂,UV过滤剂或其它辅助剂以及常用于化妆品中的添加剂,如天然或合成或部分合成的甘油二酯或甘油三酯,矿物油,硅油,蜡,脂肪醇,Guerbet 醇或其酯,亲油的功能性化妆品活性成分,包括防晒过滤剂或这类物质的混合物。适用于皮肤化妆品的亲油性功能化妆品活性成分,活性成分组合物或活性成分萃取物为允许用于皮肤或局部用途的成分或成分混合物。可作为实例提及以下:在皮肤表面和头发上具有清洁作用的活性成分:它们包括用于清洁皮肤的所有物质,如油、香皂、合成洗涤剂和固体物质;具有除臭和抑汗作用的活性成分:它们包括基于铝盐或锌盐的止汗剂,包含杀菌或抑菌的除臭物质的除臭剂,如三氯生、六氯酚,醇和阳离子物质,如季铵盐,以及气味吸收剂,如(R)Grillocin(蓖麻醇酸锌和各添加剂的组合)或柠檬酸三乙酯(任选与抗氧化剂,如丁基羟基甲苯组合)或离子交换树脂;提供防止太阳光的防护的活性成分(UV过滤剂):合适的活性成分为能吸收来自太阳光的UV辐射并将其转化为热的过滤物质(遮光剂);取决于所需作用,优选以下光防护试剂:选择性吸收引起晒斑的在约280–315nm范围内的高能UV辐射的光防护试剂(UV-B吸收剂),并使例如为315–400nm(UV-A范围)的较长波长范围透射,以及仅吸收UV-A范围为315–400nm的较长波长的辐射的光防护试剂(UV-A吸收剂);合适的光防护试剂例如为来自如下的有机UV吸收剂:对氨基苯甲酸衍生物、水杨酸衍生物、二苯甲酮衍生物、二苯甲酰基甲烷衍生物、丙烯酸二苯基酯衍生物、苯并呋喃衍生物、包含一个或多个有机硅基团的聚合的UV吸收剂、肉桂酸衍生物、樟脑衍生物、三苯胺基-s-三嗪衍生物、苯基-苯并咪唑磺酸及其盐、邻氨基苯甲酸孟基酯、苯并三唑衍生物,和/或选自氧化铝或二氧化硅涂覆的TiO₂、氧化锌或云母的无机微颜料;防治昆虫的活性成分(驱虫剂)为意欲防止昆虫接触皮肤并在此活跃的试剂;它们驱赶昆虫离开并缓慢蒸发;最常用的驱虫剂为二乙基甲苯酰胺(DEET);其它常用驱虫剂例如将在"Pflegekosmetik"(W.Raab 和 U.Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991)的第161页上找到;用于防护受到化学和机械影响的活性成分:它们包括形成

皮肤和外部有害物质之间阻挡的所有物质,如用于防止水溶液的石蜡油、硅油、植物油、PCL 产物和羊毛脂,成膜剂,如海藻酸钠、三乙醇胺海藻酸盐,用于防止受到有机溶剂影响的聚丙烯酸酯、聚乙烯醇或纤维素醚,或基于作为“润滑剂”的矿物油、植物油或硅油,用于防止皮肤上严重的机械应力的物质;保湿物质:例如将以下物质用作水分控制剂(保湿剂):乳酸钠、脲、醇、山梨糖醇、甘油、丙二醇、骨胶原、弹性蛋白和透明质酸;具有角膜形成效应的活性成分:过氧化苯甲酰、视黄酸、胶态硫和间苯二酚;抗微生物试剂,如三氯生或季铵化合物;可在皮肤上施加的含油或可溶于油的维生素或维生素衍生物:如维生素A(呈游离酸形式的视黄醇或其衍生物)、泛醇、泛酸、叶酸及其组合、维生素E(生育酚)、维生素F;必需脂肪酸;或烟酰胺(烟酸酰胺);基于维生素的胎盘萃取物:活性成分组合物特别包含维生素A、C、E、B1、B2、B6、B12、叶酸和生物素、氨基酸和酶,以及微量元素镁、硅、磷、钙、锰、铁或铜的化合物;皮肤修复配合物:可得自灭活且分解的具有比菲德氏(*bifidus*)类的菌群;植物和植物萃取物:如山金车花、芦荟、长松萝、常春藤、大荨麻、人参、指甲花、甘菊、金盏花、迷迭香、鼠尾草、马尾草或百里香;动物萃取物:如蜂王浆、蜂胶、蛋白质或胸腺萃取物;可在皮肤上施用的化妆油:Miglyol 812类天然油、杏仁油、鳄梨油、巴巴苏油、棉花籽油、琉璃苣油、葡萄籽油、花生油、 γ -谷维素、玫瑰果油、大麻油、榛子油、黑醋栗籽油、霍霍巴油、樱核油、鲑鱼油、亚麻籽油、玉米籽油、澳洲坚果油、杏仁油、月见草油、貂油、橄榄油、美洲山核桃油(pecan nut oil)、桃仁油、乳香黄连木油(pistachio nut oil)、菜油、米籽油(rice-seed oil)、蓖麻油、红花油、芝麻油、大豆油、葵花油、茶树油、葡萄籽油或小麦胚芽油。

[0173] 棒状制剂优选无水,但在某些情况下可包含一定量的水,然而,其通常基于化妆品制剂的总重量不超过40重量%。

[0174] 如果本发明化妆品制剂和配制剂呈半固体产物的形式,即呈软膏或霜的形式,则它们同样可为无水或含水的。这类制剂和配制剂例如为睫毛膏、眼线、粉底、腮红、眼影或用于处理眼圈的组合物。

[0175] 另一方面,如果这类软膏或霜为含水的,则它们特别为油包水类或水包油类乳液,其除了颜料之外,还包含1-98.8重量%脂肪相,1-98.8重量%含水相和0.2-30重量%乳化剂。

[0176] 这类软膏和霜还可包含其它常规添加剂,如香料、抗氧化剂、防腐剂、凝胶形成剂、UV过滤剂、着色剂、颜料、珠光剂、无色聚合物以及无机或有机填料。如果制剂呈粉末形式,则它们主要包含矿物质或无机或有机填料,如滑石粉、高岭土、淀粉、聚乙烯粉末或聚酰胺粉末,以及辅助剂如粘合剂、着色剂等。

[0177] 这类制剂同样可包含常用于化妆品的各种辅助剂,如香料、抗氧化剂、防腐剂等。如果本发明化妆品制剂和配制剂为指甲油,则它们以溶剂体系中溶液的形式基本包含硝基纤维素和天然或合成聚合物,其中溶液可包含其它辅助剂如珠光剂。

[0178] 在该实施方案中,有色聚合物以约0.1-5重量%的量存在。

[0179] 本发明化妆品制剂和配制剂还可用于将头发染色,在该情况下它们以香波、霜或凝胶形式使用,其由常用于化妆品工业和本发明颜料的基础物质组成。本发明化妆品制剂和配制剂以常规方式制备,例如通过将组分一起混合或搅拌,任选加热以使混合物熔融。

[0180] 本发明的各特征和方面在以下实施例中进一步阐述。当所示实施例显示了本领域

熟练技术人员如何在本发明范围内操作时,不将其作为对本发明范围的限制,其中该范围仅规定在权利要求中。除非在以下实施例或说明书和权利要求中另有说明,所有分数和百分含量均为重量,温度为°C,压力为大气压或接近大气压。

[0181] 实施例

[0182] 对比例 1 :制备二氧化钛涂覆的珍珠岩 (对比产物 1)

[0183] 如欧洲专利申请号 08171357.0 的实施例 1 中所述制备珍珠岩薄片 :

[0184] a) 将珍珠岩薄片 (购自 World Minerals 的 OptimatTM) 以 10 重量% 的量均匀分散在去离子水中。使颗粒沉降 5 分钟并从悬浮液中除去沉降的颗粒。该操作重复 3 次。所述操作使得研磨的膨胀珍珠岩中所含的 3D 孔隙结构颗粒被除去。

[0185] b) 然后使悬浮液中的颗粒沉降 8 小时。此后,除去含有最小珍珠岩颗粒的水。该操作重复 3 次。

[0186] 然后将颗粒过滤并干燥。所得珍珠岩颗粒的粒度分布 (= PE25, 通过激光 (氦氖激光 632.8nm) 散射, Malvern Mastersizer S Longbench 测量) 显示如下参数 :

[0187]

D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)
μm	μm	μm
9.4	25.1	51.5

[0188] c) 将 25g 珍珠岩薄片 (PE25) 分散于 300ml 去离子水中并在 90°C 下加热。

[0189] c1) 将悬浮液的 pH 设定为 1.5 并将 5ml 包含 9g SnCl₄/5H₂O, 5g 37% HCl 和 100g 水的溶液以 0.5ml/分钟的速率加入同时通过连续加入 KOH 保持 pH 恒定。

[0190] c2) 然后将 pH 设定为 1.8 并将 200ml 包含 34g TiOCl₂, 32g 37% HCl 和 445g 蒸馏水的溶液以 1.5ml/分钟的速率加入同时通过加入 1M KOH 而保持 pH 为 1.8。

[0191] 重复步骤 c1), 然后重复步骤 c2)。

[0192] 在过滤、干燥并在空气中煅烧之后, 获得亮银色外观的粉末 (对比产物 1)。元素分析显示 13.9 重量% Ti 和 1 重量% Sn。X-射线衍射谱表明涂层由金红石 TiO₂ 组成。

[0193] 对比例 2 :制备二氧化钛涂覆的珍珠岩 (对比产物 2)

[0194] 如对比例 1 所述制备珍珠岩薄片。在滗析操作之前, 将珍珠岩薄片在混合器中解聚集。如此获得的珍珠岩颗粒的粒度分布 (= PE21, 通过激光 (氦氖激光 632.8nm) 散射, Malvern Mastersizer S Longbench 测量) 显示如下参数 :

[0195]

D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)
μm	μm	μm
7.3	21.0	44.4

[0196] c) 将 25g 珍珠岩薄片分散于 300ml 去离子水中并在 90°C 下加热。

[0197] c1) 将悬浮液的 pH 设定为 1.5 并将 5ml 包含 10g SnCl₄/5H₂O, 5g 37% HCl 和 100g

水的溶液以 0.5ml/ 分钟的速率加入同时通过连续加入 KOH 保持 pH 恒定。

[0198] c2) 然后将 pH 设定为 1.8 并将 200ml 包含 37g TiOCl₂, 35g 37% HCl 和 445g 蒸馏水的溶液以 1.5ml/ 分钟的速率加入同时通过加入 1M KOH 而保持 pH 为 1.8。

[0199] 重复步骤 c1), 然后重复步骤 c2)。

[0200] 在过滤、干燥并在空气中煅烧之后, 获得亮银颜色的粉末 (对比产物 2)。元素分析显示 14.1 重量% Ti 和 1 重量% Sn。X- 射线衍射谱表明涂层由金红石 TiO₂ 组成。

[0201] 对比例 3 : 制备二氧化钛涂覆的合成云母 (对比产物 3)

[0202] 在 280rpm 下搅拌在 5L Morton 烧瓶里的 2L 去离子水中的中值粒径为 19 μm 的 200g 合成云母 (Shantou F. T. Z. Sanbao Pearl Luster Mica Co. Ltd.) 浆料, 所述云母显示如下粒度分布 :

[0203]

D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)
μ m	μ m	μ m
9.2	19.1	34.9

[0204] 浆料处于室温下, 使用 HCl 将 pH 降至 1.4。然后在 1.0g/ 分钟下加入在 HCl 中的 11.2g 20% SnCl₄ • 5H₂O, 同时通过使用 35% NaOH 将 pH 维持在 1.4。加完后将浆料搅拌 30 分钟, 然后加热至 74°C。在所述温度下, 在 2.0g/ 分钟的速率下加入 300g TiOCl₂ 溶液 (22g TiO₂/100ml)。用 35% NaOH 将 pH 保持在 1.4。将 50ml 样品过滤并用 4×50ml 去离子水洗涤。将滤饼在 850°C 下煅烧 20 分钟, 得到珍珠色的随角异色效应颜料 (对比产物 3)。

[0205] 对比例 4 : 制备二氧化钛涂覆的合成云母 (对比产物 4)

[0206] 在 300rpm 下搅拌在 3L Morton 烧瓶里的 1L 去离子水中的 150g 合成云母 (Shantou F. T. Z. Sanbao Pearl Luster Mica Co. Ltd.) 浆料, 所述云母具有如下粒度分布 :

[0207]

D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)
μ m	μ m	μ m
20.4	45.2	81.4

[0208] 浆料加热至 82°C, 使用 HCl 将 pH 降低至 1.4。然后在 2.2g/ 分钟下加入在 HCl 中的 20g 20% SnCl₄ • 5H₂O, 同时通过使用 35% NaOH 将 pH 维持在 1.4。加完后, 将浆料搅拌 30 分钟, 然后在 2.4g/ 分钟的速率下加入 200g TiOCl₂ 溶液 (22g TiO₂/100ml)。用 35% NaOH 将 pH 保持在 1.4。将 50ml 样品过滤并用 4×50ml 去离子水洗涤。将滤饼在 850°C 下煅烧 20 分钟, 得到珍珠色的随角异色效应颜料 (对比产物 4)。

[0209] 对比例 5 : 经由化学气相沉积制备氧化铁涂覆的珍珠岩 (对比产物 5)

[0210] 将 500g 珍珠岩薄片 (Optimat™ 2550, 购自 World Minerals) 填充至 EP-A-45851 中所述的 CVD 反应器 (直径为 15cm 的玻璃圆柱体, 在玻璃料下注射气体, 玻璃圆柱体长度为 80cm, 反应器下端用玻璃料封闭, 上端用具有整体过滤器的盖板封闭, 围绕玻璃圆柱体缠

绕电加热带) 并用 9001/h 的氮气流流化。在将反应器加热至 185°C 之后, 经由第二空气气流调节至 2.5 体积% 的空气含量。用五羰基铁饱和额外的氮气流 (2001/h) 并将其连续注入反应器中。在 11 小时之后, 410ml Fe(CO)₅ 作为蒸气转移入反应器中并在珍珠岩基料表面分解为氧化铁薄膜。最后获得红色随角异色效应颜料, 在 32 μ - 筛分之后其显示如下粒度:

[0211]

D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)
μ m	μ m	μ m
9.4	25.1	51.5

[0212] 最终产品(对比产物 5) 显示具有强闪光效应的亮红色。

[0213] 对比例 6: 制备二氧化钛涂覆的合成云母(对比产物 6)

[0214] 在 280rpm 下搅拌在 5L Morton 烧瓶里的 2L 去离子水中的中值粒径为 12 μ m 的 200g 合成云母 (Shantou F. T. Z. Sanbao Pearl Luster Mica Co. Ltd.) 浆料, 所述云母显示如下粒度分布:

[0215]

D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)
μ m	μ m	μ m
5.1	12.0	24.9

[0216] 浆料处于室温下, 使用 HCl 将 pH 降低至 1.4。然后在 1.0g/ 分钟下加入在 HCl 中的 13.2g 20% SnCl₄ • 5H₂O, 同时通过使用 35% NaOH 将 pH 维持在 1.4。加完后, 将浆料搅拌 30 分钟, 然后加热至 74°C。在所述温度下, 在 2.0g/ 分钟的速率下加入 350g TiOCl₂ 溶液 (22g TiO₂/100ml)。用 35% NaOH 将 pH 保持在 1.4。将 50ml 样品过滤并用 4×50ml 去离子水洗涤。将滤饼在 850°C 下煅烧 20 分钟。

[0217] 最终产品(对比产物 6) 显示天鹅绒珍珠外观。

[0218] 对比例 7: 制备二氧化钛涂覆的珍珠岩(对比产物 7)

[0219] 在 280rpm 下搅拌在 5L Morton 烧瓶里的 2L 去离子水中的中值粒径为 17 μ m 的 200g 细珍珠岩浆料 (PVP Corp.), 所述珍珠岩显示如下粒度分布:

[0220]

D(v, 0.1)	D(v, 0.5)	D(v, 0.9)
μ m	μ m	μ m
6.6	17.5	34.2

[0221] 浆料处于室温下, 使用 HCl 将 pH 降低至 1.4。然后在 1.0g/ 分钟下加入在 HCl 中的 12.5g 20% SnCl₄ • 5H₂O, 同时通过使用 35% NaOH 将 pH 维持在 1.4。加完后, 将浆料搅

拌 30 分钟,然后加热至 74°C。在所述温度下,在 2.0g/分钟的速率下加入 330g TiOCl₂ 溶液 (22g TiO₂/100ml)。用 35% NaOH 将 pH 保持在 1.4。将 50ml 样品过滤并用 4×50ml 去离子水洗涤。将滤饼在 850°C 下煅烧 20 分钟,得到具有精细闪光效应的珠光效应颜料(对比产物 7)。

[0222] 实施例 1

[0223] TiO₂ 涂覆的基于 5.6% 珍珠岩和 94.4% 合成云母的白色珠光颜料的合成(产物 1)

[0224] 在 280rpm 下搅拌在 3L Morton 烧瓶里的 1L 去离子水中的 94.4g 合成云母 ($d_{50} (= D(v, 0.5)) = 19 \mu m$) 和 5.6g 珍珠岩 (PE25) 的浆料。浆料处于室温下,使用 HCl 将 pH 降低至 1.4。然后在 1.0g/分钟下加入在 HCl 中的 5.6g 20% SnCl₄ · 5H₂O, 同时通过使用 35% NaOH 将 pH 维持在 1.4。加完后,将浆料搅拌 30 分钟,然后加热至 74°C。在所述温度下,在 2.0g/分钟的速率下加入 150g TiOCl₂ 溶液 (22g TiO₂/100ml)。用 35% NaOH 将 pH 保持在 1.4。将 50ml 样品过滤并用 4×50ml 去离子水洗涤。将滤饼在 850°C 下煅烧 20 分钟,得到珠光效应颜料(产物 1)。

[0225] 实施例 2

[0226] TiO₂ 涂覆的基于 11.1% 珍珠岩和 88.9% 合成云母的白色珠光颜料的合成(产物 2)

[0227] 如实施例 1 所述用二氧化钛(金红石)涂覆 11.1g 珍珠岩 (PE25) 和 88.9g 合成云母 ($d_{50} = 19 \mu m$)。在过滤、干燥和空气中煅烧之后获得具有亮银色外观的粉末 (EH868) (产物 2)。

[0228] 实施例 3

[0229] TiO₂ 涂覆的基于 22.2% 珍珠岩和 77.8% 合成云母的白色珠光颜料的合成(产物 3)

[0230] 如实施例 1 所述用二氧化钛(金红石)涂覆 22.2g 珍珠岩 (PE25) 和 77.8g 合成云母 ($d_{50} = 19 \mu m$)。在过滤、干燥和空气中煅烧之后获得具有亮银色外观的粉末 (产物 3)。

[0231] 实施例 4

[0232] TiO₂ 涂覆的基于 33.3% 珍珠岩和 66.7% 合成云母的白色珠光颜料的合成(产物 4)

[0233] 如实施例 1 所述用二氧化钛(金红石)涂覆 33.3g 珍珠岩 (PE25) 和 66.7g 合成云母 ($d_{50} = 19 \mu m$)。在过滤、干燥和空气中煅烧之后获得具有亮银色外观的粉末 (产物 4)。

[0234] 实施例 5

[0235] TiO₂ 涂覆的基于 5.6% 珍珠岩和 94.4% 合成云母的白色珠光颜料的合成(产物 5)

[0236] 如实施例 1 所述用二氧化钛(金红石)涂覆 5.6g 珍珠岩 (PE21) 和 94.4g 合成云母 ($d_{50} = 19 \mu m$)。在过滤、干燥和空气中煅烧之后获得具有亮银色外观的粉末 (产物 5)。

[0237] 实施例 6

[0238] TiO₂ 涂覆的基于 11.1% 珍珠岩和 88.9% 合成云母的白色珠光颜料的合成(产物 6)

[0239] 如实施例 1 所述用二氧化钛(金红石)涂覆 11.1g 珍珠岩 (PE21) 和 88.9g 合成云母 ($d_{50} = 19 \mu m$)。在过滤、干燥和空气中煅烧之后获得具有亮银色外观的粉末 (产物 6)。

[0240] 实施例 7

[0241] TiO_2 涂覆的基于 22.2% 珍珠岩和 77.8% 合成云母的白色珠光颜料的合成（产物 7）

[0242] 如实施例 1 所述用二氧化钛（金红石）涂覆 22.2g 珍珠岩（PE21）和 77.8g 合成云母 ($d_{50} = 19 \mu\text{m}$)。在过滤、干燥和空气中煅烧之后获得具有亮银色外观的粉末（产物 7）。

[0243] 实施例 8

[0244] TiO_2 涂覆的基于 33.3% 珍珠岩和 66.7% 合成云母的白色珠光颜料的合成（产物 8）

[0245] 如实施例 1 所述用二氧化钛（金红石）涂覆 33.3g 珍珠岩（PE21）和 66.7g 合成云母 ($d_{50} = 19 \mu\text{m}$)。在过滤、干燥和空气中煅烧之后获得具有亮银色外观的粉末（产物 8）。

[0246] 实施例 9（产物 9）

[0247] 1.4g 二氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 1）和 23.6g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 4）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示亮银色的外观（产物 9）。

[0248] 实施例 10（产物 10）

[0249] 2.78g 氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 1）和 22.22g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 4）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示亮银色的外观（产物 10）。

[0250] 实施例 11（产物 11）

[0251] 5.55g 氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 1）和 19.45g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 4）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示亮银色的外观（产物 11）。

[0252] 实施例 12（产物 12）

[0253] 8.33g 氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 1）和 16.67g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 4）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示亮银色的外观（产物 12）。

[0254] 实施例 13（产物 17）

[0255] 将 1.4g 二氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 7）和 23.6g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 6）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示光滑的银色外观（产物 9）。

[0256] 实施例 14（产物 18）

[0257] 将 2.78g 二氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 7）和 22.22g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 6）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示光滑的银色外观（产物 18）。

[0258] 实施例 15（产物 19）

[0259] 将 5.55g 二氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 7）和 19.45g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 6）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示光滑的银色外观（产物 19）。

[0260] 实施例 16（产物 20）

[0261] 将 8.33g 二氧化钛涂覆的珍珠岩（对比产物 7）和 16.67g 二氧化钛涂覆的合成云母（对比产物 6）通过使用 skandex 振摇器（不含珠粒）干混数分钟。均匀的颜料显示光滑的银色外观（产物 20）。

[0262] 测定闪光行为的测试体系

[0263] 所有实施例在底漆 / 清漆喷雾施用中测试：

[0264] 底涂层：聚酯 /CAB，溶剂性，介质固体，干膜厚度 $\sim 20 \mu\text{m}$

[0265] 总颜料：基料（固体）= 0.20

[0266] 颜料化：90 份随角异色效应颜料 :10 份色素碳黑 FW 200 (Evonik Industries)

[0267] 将 90 份闪光颜料的干共混物与具有 10 份黑色颜料的基料结合。

[0268] 清漆：1K- 透明涂层， $\sim 40 \mu\text{m}$ 干膜厚度

[0269] 角度依赖性闪光行为的定量测定

[0270] 使用购自 Byk-Gardner GmbH (Lausitzer Straße 8, 82538 Geretsried, 德国) 的 Byk-mac 装置测量实施例 1-16 以及对比实施例 1-6 的颜料的闪光效应。该装置允许测量用于薄片表征的闪光和颗粒性。因此，产物（产物 1- 产物 12 以及产物 17- 产物 20）和对比产物（对比产物 1- 对比产物 4，对比产物 6 和对比产物 7）的闪光行为在三个不同照射角下表征（直射：与垂直方向 15° 、 45° 和 75° ；摄影方向： 0° ），其具有以下参数：

[0271] - 相应于给定测量中的反光数的闪光面积 (S_a)；

[0272] - 相应于反光强度的闪光强度 (S_i)。

[0273] 图 1 为显示产物 1-4 与对比产物 1 和对比产物 3 的闪光强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) [照射角：从左手侧到右手侧 75° , 45° 和 15°] 的图。

[0274] 图 2 为显示产物 5-8 与对比产物 2 和对比产物 3 的闪光强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) 的图。

[0275] 图 3 为显示产物 9-12 与对比产物 1 和对比产物 4 的闪光强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) 的图。

[0276] 图 4 为显示产物 17-20 与对比产物 6 和对比产物 7 的闪光强度 (S_i) 相对于闪光面积 (S_a) 的图。

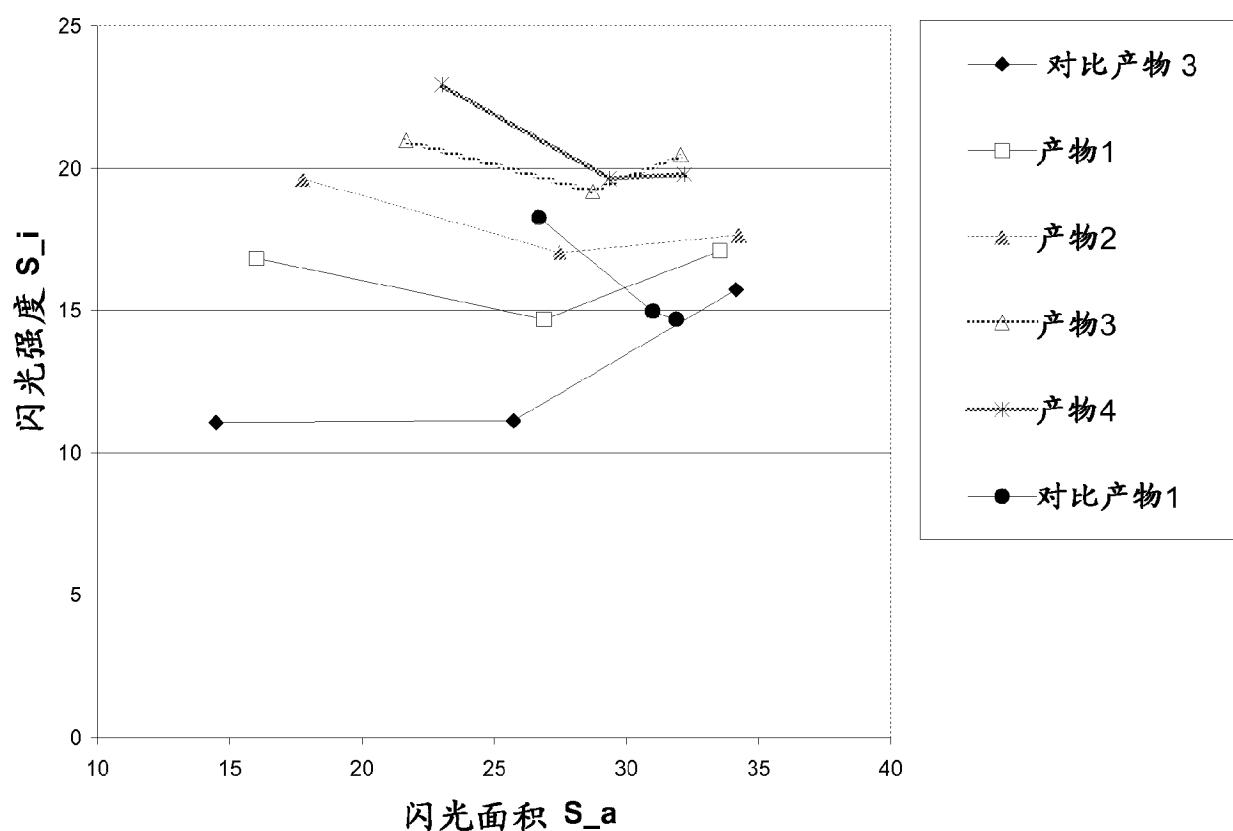


图 1

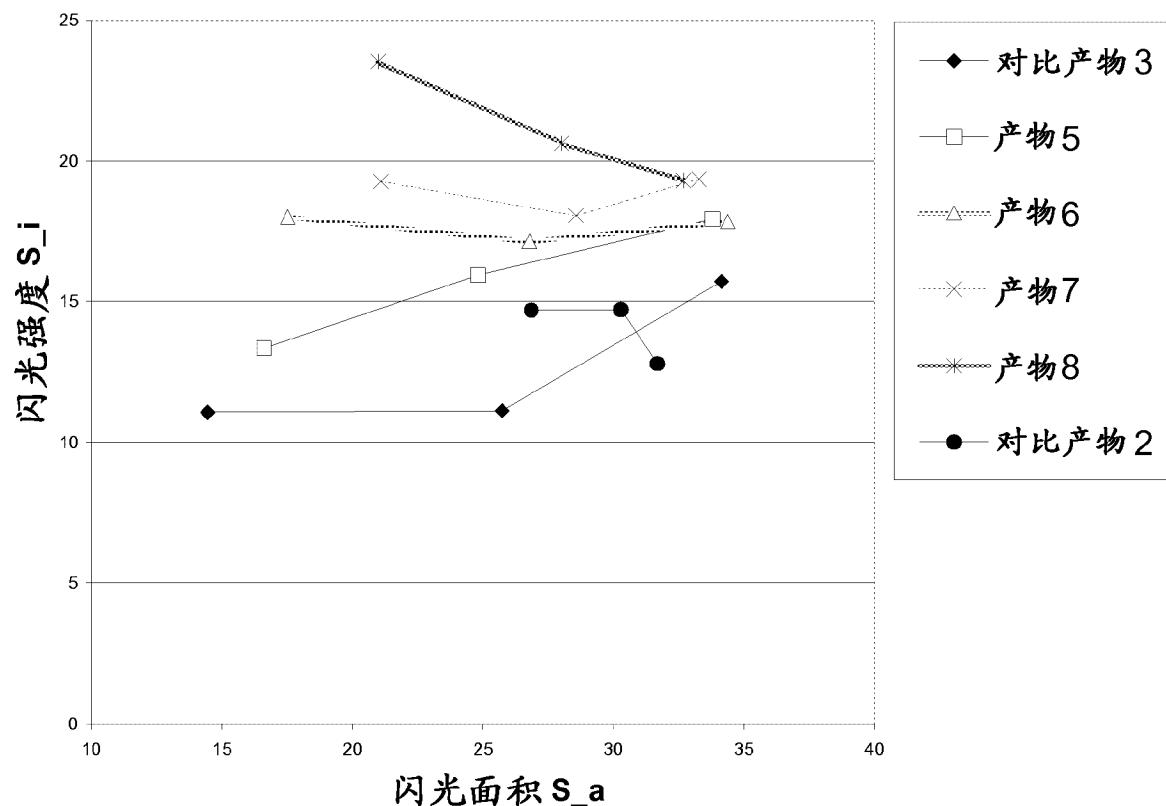


图 2

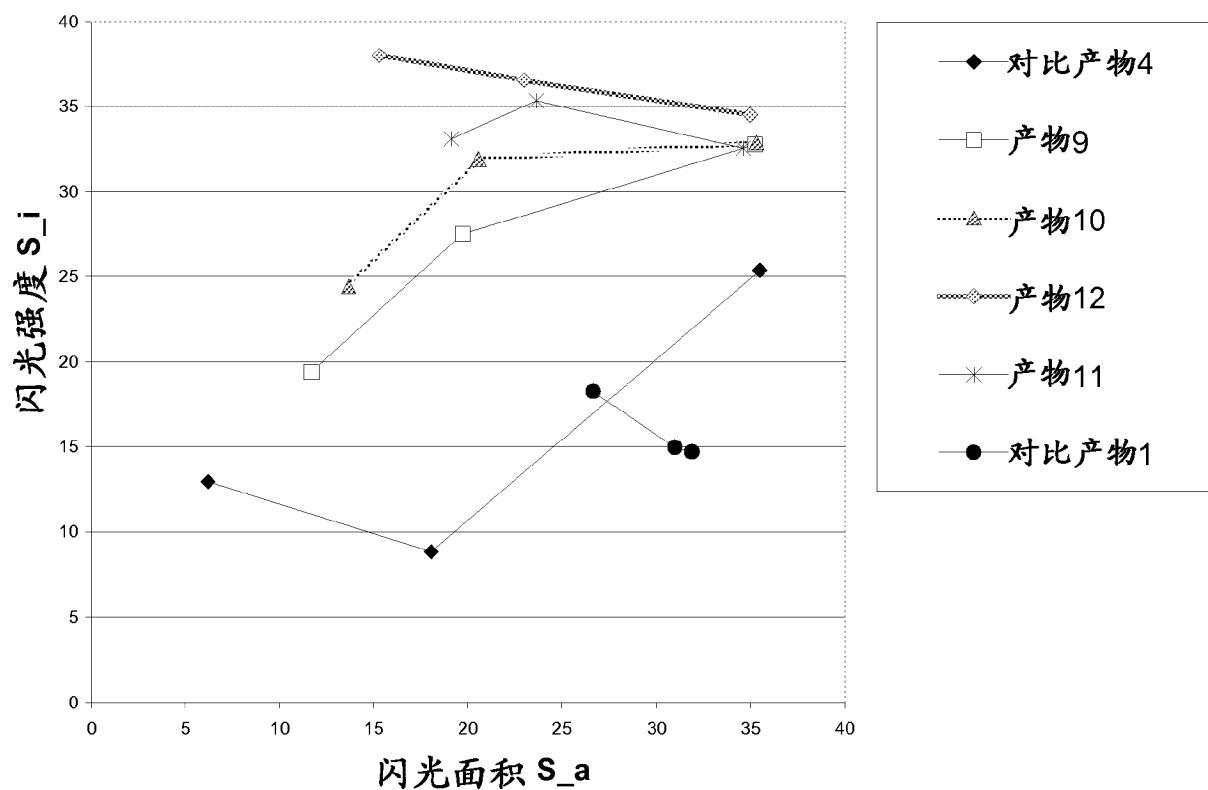


图 3

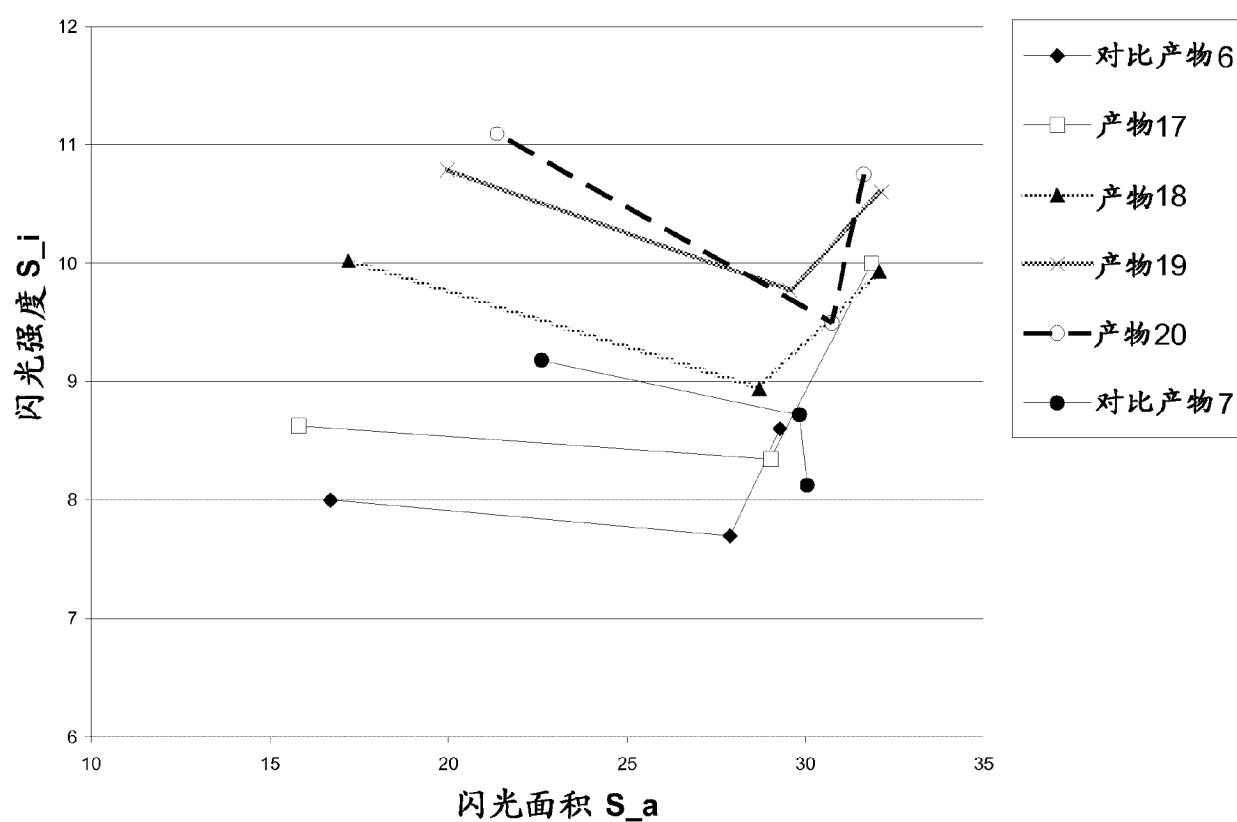


图 4