

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810098333.7

[51] Int. Cl.

C09D 17/00 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C04B 14/00 (2006.01)

C04B 16/00 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 101311231A

[22] 申请日 2008.5.23

[21] 申请号 200810098333.7

[30] 优先权

[32] 2007.5.23 [33] DE [31] 102007023913.2

[71] 申请人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 霍尔格·弗里德里克

于尔根·基施克维茨

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

代理人 章社杲 李丙林

权利要求书 6 页 说明书 53 页 附图 2 页

[54] 发明名称

糊状或凝胶状稠度的颜料制剂

[57] 摘要

本发明涉及糊状或凝胶状稠度的颜料制剂。本发明的颜料制剂包括：分散于液体中的一种或多种有机和/或无机颜料；如果需要，另外的助剂和/或填充剂；颜料制剂：为糊状或凝胶状的稠度；不趋向于相分离；在干燥光滑的表面上不显示任何着色效果。本发明还涉及制造颜料制剂的方法，包括：提供一种或多种有机和/或无机颜料在液体中的分散体，需要时还含有另外的助剂和/或填充剂；在分散操作之前、之中或之后，加入至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种一起增强稳固度的化合物的组合；将糊状或凝胶状颜料制剂均化足够长时间；适当时，最后加入另外的助剂。本发明的颜料制剂不仅无尘的而且还可以干净地处理并且没有问题。



1. 用于对石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类进行着色的颜料制剂，包括：
 - 分散于一种液体中的一种或多种有机和/或无机颜料；以及
 - 如果需要，另外的助剂和/或填充剂；该颜料制剂
 - 为糊状或凝胶状的稠度；
 - 不趋向于相分离；并且
 - 在干燥光滑的表面上不显示任何着色效果。
2. 根据权利要求1的颜料制剂，其特征在于，所使用的该液体是水或一种水混溶性液体或至少两种水混溶性液体的一种混合物。
3. 根据权利要求1的颜料制剂，其特征在于，所使用的该液体是一种水混溶性的液体或至少两种水混溶性液体的一种混合物。
4. 根据权利要求1至3中一项或多项的颜料制剂，其特征在于，所使用的无机颜料是氧化铁、二氧化钛、氧化铬、氧化锌以及金红石混合相颜料类和碳黑（碳颜料类）或它们的混合物。
5. 根据权利要求1至4中一项或多项的颜料制剂，其特征在于，所使用的有机颜料是偶氮、喹吖啶酮、酞菁以及二萘嵌苯颜料类以及靛蓝类或它们的混合物。

6. 根据权利要求1至5中一项或多项的颜料制剂，其特征在于，该颜料制剂具有按重量计至少15%的颜料含量，更特别的是按重量计至少25%。
7. 根据权利要求1至6中一项或多项的颜料制剂，其特征在于，该颜料制剂的糊状或凝胶状稠度是通过添加至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时提高稳固度的化合物的组合而产生。
8. 根据权利要求7的颜料制剂，其特征在于，所使用的增稠剂是有机增稠剂例如有机天然增稠剂、有机改性的天然物质、有机全合成的增稠剂、有机缔合性增稠剂或低分子质量的有机产品。
9. 根据权利要求7的颜料制剂，其特征在于，所使用的增稠剂是无机增稠剂。
10. 根据权利要求7至9中一项或多项的颜料制剂，其特征在于，使用至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时增强稳固度的化合物的组合，使用的总量为基于该颜料制剂按重量计0.001%至10%，更特别的是按重量计0.1%至5%。
11. 根据权利要求7的颜料制剂，其特征在于
 - 所使用的增稠剂是藻类的提取物如琼脂、 ι 、 κ 或 λ 形式的角叉菜聚糖、藻酸盐如藻酸钠或藻酸钙、微生物或植物的挤出物，如黄原胶和它的衍生物、胞外多糖、阿拉伯胶、黄蓍胶、梧桐胶或茄替胶、水果或植物种子的胚乳，如长角豆粉、carubine 或塔拉粉、果实提取物如果胶，动物源的增稠剂类诸如蛋白衍生物以及来自牛、猪、鱼的明胶，以及还有酪蛋白酸盐或这些化合物的混合物；以及

- 与至少一种增稠剂组合的共同使用时增强稳固度的一种或多种化合物是，碳酸盐类、碳酸氢盐类、硫酸盐类、磷酸甘油类、硼酸盐类、氯化物类、硝酸盐类、磷酸盐类、醋酸盐类、一价、二价或三价金属盐类的氢氧化物、以及更特别的有碱金属和碱土金属的盐类，尤其是钠、钾、镁、钙或锶的盐类如硝酸钠、硝酸钾、硝酸镁、硝酸钙、硝酸锶、硼酸钠、硼酸钾、硼酸钙、硼酸镁、氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、氯化锶、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、磷酸钙、醋酸镁、醋酸钙或这些盐的混合物，基于该颜料制剂总重量，该一种或多种化合物的量处在按重量计从 0.001% 到 3% 的范围内并且更特别的是处在按重量计从 0.1% 到 1.5% 的范围内。
12. 根据权利要求 7 的颜料制剂，其特征在于所使用的增稠剂是部分或全部水解的聚乙烯醇类以及还有它们的衍生物或其他多羟基的化合物与硼化合物的组合，更特别的是与原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐，或与元素周期表 IV 至 VI 过渡族的元素的盐类或络合物类的组合，更特别的是与钛、钒和铬的盐类或络合物类，如钛(III) 的盐类或钛(IV)-三乙醇胺，适当时将 pH 设定为中性或微碱性。
13. 根据权利要求 1 至 12 中一项或多项的颜料制剂，其特征在于所使用的助剂是湿润剂和/或分散添加剂和/或乳化剂和/或防腐剂 and/或消泡剂和/或保留剂和/或抗沉降剂和/或香料。
14. 根据权利要求 13 的颜料制剂，其特征在于，基于该颜料制剂这些助剂所使用的总量按重量计从 0.001% 至 10%，更特别的是按重量计从 0.05% 到 5%。

15. 根据权利要求 1 至 14 中一项或多项的颜料制剂, 其特征在于该颜料制剂在至少两个月, 更特别的是至少六个月的一段时间内不趋向于相分离。
16. 根据权利要求 1 的颜料制剂, 其特征在于根据说明书中所披露的对于干燥和光滑的表面上的着色效果的测试方法, 该杆质量的平均增加不超过 0.07g, 更加特别的是不超过 0.04g。
17. 根据权利要求 1 至 16 中一项或多项的颜料制剂, 其特征在于该颜料制剂进一步包括至少一种填充剂, 其中的量为基于该颜料制剂按重量计不多于 40%, 更特别的是按重量计不多于 10%。
18. 制备根据权利要求 1 至 17 中一项或多项的一种颜料制剂的方法, 其特征在于
 - 提供一种或多种有机和/或无机颜料在一种液体中的分散体, 需要时还含有另外的助剂和/或填充剂, 并且
 - 在分散操作之前、之中或之后, 加入至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时增强稳固度的化合物的组合并且
 - 将该糊状或凝胶状颜料制剂均化足够长时间, 并且
 - 适当时, 最后, 加入另外的助剂。
19. 根据权利要求 18 的制备方法, 其特征在于加入至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时增强稳固度的化合物的组合发生于室温或高于室温。
20. 根据权利要求 18 至 19 中一项或多项的制备方法, 其特征在于加入了有机或无机增稠剂。

21. 根据权利要求 20 的制备方法, 其特征在于所使用的有机增稠剂是部分或全部水解的聚乙烯醇类以及还有它们的衍生物或其他多羟基的化合物与硼化合物的组合, 如与原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐的组合, 或与元素周期表 IV 至 VI 过渡族的元素的盐类或络合物类的组合, 更特别的是与钛、钒和铬的盐类或络合物类, 如钛(III) 的盐类或钛(IV)-三乙醇胺, 适当时将 pH 设定为中性或微碱性。
22. 根据权利要求 18 至 21 中一项或多项的制备方法, 其特征在于一种或多种有机和/或无机颜料在一种液体中的该分散体是来自该颜料制备过程的一种分散体。
23. 根据权利要求 18 至 21 中一项或多项的制备方法, 其特征在于一种或多种有机和/或无机颜料在一种液体中的该分散体是先前聚结颗粒的一种再分散体。
24. 根据权利要求 18 至 23 中一项或多项的制备方法, 其特征在于在将一种或多种有机和/或无机颜料分散于一种液体之前、之中或之后, 加入—适当时分批加入—至少一种有机或无机增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时增强稳固度的化合物的组合是在一个搅拌器、混合器、混料机或溶解器中进行的。
25. 根据权利要求 18 至 24 中一项或多项的制备方法, 其特征在于对该糊状或凝胶状颜料制剂的该均化是在一个搅拌器、混和器、混料机或辊磨机中进行, 适当时在减压下进行。
26. 用根据权利要求 1 至 17 中一项或多项的或根据权利要求 18 至 25 中一项或多项制备的颜料制剂对石灰结合和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类进行着色的方法,

其特征在于将该颜料制剂与该石灰结合和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类进行混合。

27. 根据权利要求 26 的着色方法，其特征在于在将该颜料制剂加入该石灰结合和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类之前或之时和/或与该石灰结合和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类及进行混合的操作过程中，将该颜料制剂液化，该液化作用通过以下而进行：

- 溶解在一种或多种液体中，和/或
- 通过加入一种酸或碱使 pH 变化和/或
- 化学反应，更特别的是氧化还原反应，或酶促反应和/或
- 供给热量、机械能和/或超声。

28. 根据权利要求 26 至 27 中一项或多项的着色方法，其特征在于该颜料制剂是基于所有混和物以按重量计从 0.01% 至 15%，更特别的是按重量计从 0.1% 至 10% 的量，与该石灰结合和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类进行混和。

糊状或凝胶状稠度的颜料制剂

技术领域

本发明涉及用于向石灰结合和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸类或塑料类进行着色的糊状或凝胶状颜料制剂以及它们的制备方法。

背景技术

近几十年来我们周围环境中彩色设计的增加引起了颜料用途的急剧增长。由于许多有色的材料包括至少一部分的无机颜料，对于这些的需求也稳定增长。现在无机颜料在日常生活的许多领域都可以遇到。例如它们被用于着色诸如水泥和沥青、乳化涂料、清漆、纸和塑料等建筑材料。氧化铁颜料，目前从量上是无机着色颜料中最大的组，从史前年代就开始使用了。大约 15000 年历史的阿尔塔米拉（西班牙）和拉思科（法国）洞穴绘画为天然存在的氧化铁作为颜料的用途提供了证据。古埃及人、希腊人和罗马人也使用天然存在的氧化铁颜料作为着色剂。目前很长时间了这种天然存在已经不再能满足这种需求，特别是对于性能特点的质量要求的持续的和进行的增长。合成生产出的颜料在不透光性、颜色亮度和质量一致性上远远胜过天然存在的颜料。

在处理颜料中，为了获得理想的颜色需要将颜料碾成初级粒子（primary particle）。因此现代颜料生产工艺通常包括这样一种研磨操作。但是由于它们精细的分割特性，生成的颜料是多尘的，并且

易于粘附于包装和机器部件并且储存在仓库时粘附。因此在毒理学危险品情况下，在处理时必须采取措施避免通过产生的灰尘给人和环境造成的危险。但是即使是无异议的惰性物质，例如氧化铁颜料，避免尘害也是日益增长的市场需求。

着色建筑材料的供应形式：

对于例如水泥制品的建筑材料的着色，所用颜料主要是粉末形式。以它们磨碎的形式，它们具有容易分散的优点。这种颜料粉末的完全均匀分布短时间内发生在混凝土搅拌机内，通常几分钟之内。这些细粉的缺点是它们没有很好的流动性，经常成团地聚在一起，在储存过程中形成团块。在处理时这妨碍了准确计量。这些粉末的另一个缺点是它们容易形成粉尘。

在应用这些着色建筑材料的颜料中避免粉尘和改善计量是一个主要目标。从二十世纪八十年代末期，这个目标通过颜料造粒法的应用已经或多或少地达到了。这种造粒法的实例包括凝聚造粒法和喷雾干燥造粒法。

喷雾干燥造粒法开始于颜料悬浮液，其中加入颗粒粘合剂。通过喷雾干燥造粒的方法发生在通过单流质或二元流质喷嘴或通过雾化干燥器的平行流动或逆流中，产生具有平均颗粒尺寸为 50 至 500 μm 的颗粒。对应的方法在很多专利中进行了描述，对于本领域的技术人员是已知的。这些方法主要使用了水溶性粘合剂。因此，DE 3 619 363 A1、EP 0 268 645 A1 和 EP 0 365 046 A1 从有机物质开始，例如木质素磺酸酯、甲醛缩合物、葡萄糖酸和磺化聚乙二醇醚，而 DE 3 918 694 A1 和 US 5,215,583 A1 传授了使用无机盐的可能性，例如硅酸盐和磷酸盐。最近提出了用水溶性粘合剂制粒。例如，US 6,596,072 B1 和 US 6,695,990 B1 加入了亲水粘土粘合剂，优选铝矽酸盐或白榴火山灰。DE 103 19 483 A1 披露了一种可分散的颜

料浓缩物，与其它物质一起用于着色诸如水泥的建筑材料，其包含至少一种颜料，还有如果需要的话粘合剂、分散剂和湿润剂，并且包含一种崩解助剂，它与水（足够量）接触在大约一分钟之内使浓缩物的基本结构实质地完全崩解而没有使用机械，释放出颜料。所用崩解助剂优选具有颗粒尺寸在 10 和 2000 μm 之间的纤维素纤维。DE 197 31 698 A1 已经披露了适合于着色建筑材料或沥青的颗粒生产中崩解剂的使用。崩解剂通常包括具有适当大的水吸收力的高亲水聚合物。DE 100 02 559 B4 和 DE 100 66 190 B4 也已经披露在颗粒生产中崩解剂的使用。

由于在滴形成阶段，喷雾造粒需要使用高流动，换句话说高移动的悬浮液。因为干燥操作包括蒸发相对大量的水，所以该方法非常耗能，因此不适宜环境和气候保护。用干燥生产工艺生产出来的颜料，例如用煅烧工艺，喷雾造粒意味着增加一步高耗能的步骤，因为干燥状态下已经获得的颜料必须再次悬浮在水中并且干燥。另外，在喷雾造粒情况下，所获得的精细材料或多或少地留在粉尘过滤器内，它们必须回收到生产中去。

凝聚造粒法从颜料粉末开始可以在具有高速湍流的混合器内，流化床方法或旋转盘（造粒盘）内或旋转筒（造粒筒）内进行。所有这些方法的一个共同特征是需要高水平的粘合剂，通常是水，随后干燥作为一个必须的额外步骤。再次地，获得了不同尺寸的粒料，特别是如果对于一定量的粉末粘合剂不足，或者实际分布不是最佳。那种情况下，一部分粒料颗粒可能变得太大，而另一方面还存在非常小部分的结果形成粉尘。因此必须将形成的颗粒分类，将过大和过小的返回。旋转盘（造粒盘）内的造粒造成较宽的颗粒大小范围。由于过大颗粒较差的分散性而不需要，必须使用大量的工人来监视造粒操作，为了优化造粒生产必须手工控制种子数量。典型地，产品用回收过大和过小颗粒来分类。

除了凝聚造粒法和喷雾干燥造粒法，先有技术还描述了其他造粒法。因此，例如 EP 0 507 046 A1 披露了喷雾造粒法和凝聚造粒法的一种组合。DE 3 619 363 A1 和 EP 0 268 645 A1 反对一种压紧法的应用。

近年来，愈来愈有可能通过制团并且压缩生产的粒料为了着色建筑材料的目的是在市场内自行建立。DE 196 38 042 A1 和 DE 196 49 756 A1 描述了包含干燥颜料的无机颜料颗粒，直接生产的产品，例如通过与一种或多种助剂混合，压紧以及例如粉碎、筛分和回收过大和/或细粉等其他步骤。获得的粒料可以用提高稳定性和帮助处理的附加膜来包膜。自此这些粒料已经在着色建筑材料上获得了大规模的商业成功。该方法的一个缺点是它从可能已被研磨的干燥颜料粉末开始。换句话说，又是需要一步耗能步骤，这是不利于环境和气候保护的。

DE 4 336 613 A1 描述了包含干燥颜料的无机颜料颗粒，直接生产的产品，例如通过与粘合剂混合，压紧以及例如在筛粒机内处理，随后在旋转盘上或旋转筒内凝聚造粒等其他步骤。用这种方法生产的颜料颗粒适合于着色建筑材料，例如水泥或沥青。上面已经提到的关于压紧和破碎粒料的缺点也适用于本情况。

技术人员还知道制备适合于包括着色建筑材料的用途的无机颜料粒料的其他方法。DE 28 44 710 A1 描述了用造粒助剂在流化床的颜料造粒法，其中干燥的颜料粉末用水喷雾。US 6,758,893 B2 披露了一种挤出法，其中颜料与按重量计为 1%至 25%的水混合以得到一种湿润的粉末。这些湿润的粉末通过至少有一个开口的模具挤出。所获得的粒料干燥至残留水分含量小于按重量计 1%，粉碎并且筛分。用这种挤出法制备的挤出颗粒适合用于着色水泥。US 6,562,120 B1 描述了一种非常相似的方法。它涉及挤出法和压紧法的一种组合。颜料和水的湿润混合物通过至少一个模具挤出，

同时该混合物被压紧。随后这些粒料被干燥至残留水分含量小于按重量计 5%。刚才提到的这三种方法从成本和环境保护方面是非常不利的，因为干燥的颜料与大量的水混合，这些水在生产过程的稍候的时间必须再次被排出，意味着又是需要一个耗能和高成本的干燥步骤。

用于着色建筑材料的颜料的另一个无尘并且自动计量的供应形式，在二十世纪八十年代初开发，是液体颜料，也被称为浆料。这种颜料在许多辅剂的帮助下分散在水中。这些辅剂基本上是润湿的和分散添加剂，使得生产出具有高颜料含量并且具有相对低粘性的液体颜料。相对低粘度的原因是为了使得液体颜料有效地计量。市场上可购买的液体颜料的固体含量通常不高于 55%。同时润湿的和分散添加剂也是为了大量地减少沉降性，因此达到足够的稳定性，即使在延长的储存期情况下。与粉末颜料相比带来的改善是基本上无尘并且更容易计量。液体颜料的另一个优点是通过生产液体颜料中包含的分散操作，颜料至少部分被粉碎成初级粒子。结果当液体颜料混合进建筑材料混合物时，最大纯色强度非常快速地发展。但是液体颜料也具有很多缺点。与如粉末或颗粒等的固体颜料形式相比，液体颜料仅能储存有限的时间。随着时间它易于分离，也就是颜料沉降在容器的底部。这种沉降在液体颜料中会产生不希望的不均一性，因为容器底部的颜料含量高于顶部。由于这个原因，生产厂家建议对于长期储存情况下和任何情况使用前匀化该液体颜料。为此目的，或者搅拌液体颜料，或者向容器内吹入压缩空气，形成旋涡再匀化颜料悬浮液。液体颜料的高水含量代表一个问题，尤其是冬天在结霜温度下。这使得安排计划和储存都很困难。如果容器毁坏就会出现液体颜料的另一个缺点。液体颜料泄露出来，引起对环境和雇员的污染。

液体颜料的一个可替代的形式是用户自身在使用前混合颜料和水制备的液体颜料，称为现场浆料。用户从生产厂家得到颜料粉末或颗粒，在现场将它们搅拌进水中，然后计量进入建筑材料混合物内的悬浮液。因为这种悬浮液通常不包含其它辅剂，因此它们不是很稳定因而沉降，并且在搅拌过程中不断地显示出不均匀的特性。这种形式的液体颜料在最近几年内已经退到了后台。

DE 299 10 022 U1 描述了水泥结合的建築材料的黑色着色的热碳黑。根据 DE 299 10 022 U1 的教义，使用水合液体悬浮液（浆料）比粉末或颗粒有利。WO 01/55050 披露了用于水泥物品着黑色的基于热碳黑的高粘度糊状水合浆料。该高粘度的糊状水合浆料具有高于 50% 的非常高的固体含量。除此之外，它们要用泵传送并且还容易并且可靠地计量。但是如此高的固体含量必须通过添加湿润剂和分散剂来稳定。

DE 29 08 202 A1 描述了生产含水的、无尘的、易于分散的具有粉末状、球状或液体特征的碳黑制品的一种方法，调整水含量以便制品包含 30% 至 80% 的水。在碳黑制品的生产中，还可能使用湿润剂和/或分散剂。碳黑制品可以被用作纸、纸板和水泥工业的着色剂。但是所披露的生产方法不适用于其它颜料。

市场上可购得的水合颜料制剂包含了湿润剂和分散剂，是为了得到具有高固体含量又保留了可接受的粘度以便处理。分散剂的添加在水泥混合物中作为增韧剂。它们延迟了水泥的固化，还影响水灰比，并且对水泥粘度有影响。

着色沥青的供应形式:

除了上述的 DE 4 336 613 A1，它的描述包括用无机颜料颗粒着色沥青的一种方法，以及前述的 DE 100 03 248 A1，其披露了着色

柏油、沥青、沥青物质及焦油的颜料颗粒之外，DE 42 14 195 A1 还披露了用无机颜料颗粒着色沥青的一种方法，使用油脂作为颜料颗粒的粘合剂。这是一种简单的造粒方法。这些情况也受到前述造粒方法的缺点的影响。

前述的 DE 197 31 698 A1 披露了适合于着色沥青的粒料的生产中崩解剂的使用。崩解剂通常包括具有相对大的水吸收力的高亲水聚合物。这种颗粒不会在沥青混合物内足够快地或足够好地分散，因为在沥青的处理过程中完全没有水存在。

尽管先有技术中描述了许多着色沥青的颜料颗粒以及很多生产方法，沥青行业几乎仍然仅仅使用具有所有伴随的缺点的粉末形式的颜料。在这部分粒料还没有确定。

由于它们的高水含量和沥青的亲水特性，并且还由于高处理温度，在这个温度下水会蒸发而破坏生产过程，液体颜料不适于着色沥青。

着色乳化涂料和塑料的供应形式：

DE 4 336 612 A1 描述了通过添加油从干燥颜料制备无机颜料颗粒的一种多级方法，与 DE 4 336 613 A1 描述的方法相似。这种方式制备的颜料颗粒适合于着色塑料以及生产粉末涂敷材料。DE 4 336 612 A1 中披露的方法与 DE 4 336 613 A1 中已经提及的具有相同的缺点。

在 DE 179 04 943 A1 中也提到了适合于着色塑料或清漆还产生水性乳化涂料或染色糊的无机颜料颗粒。它描述了用于着色建筑材料、清漆和塑料并且产生水性乳化涂料、彩色糊和浆料的无机颜料颗粒。这些颗粒包括一种或多种水溶的、亲水的或疏水/亲水的在

25°C 时为液体的助剂，或水溶的、亲水的或疏水/亲水的助剂的混合物，这些混合物在 25°C 时为液体的，数量为按重量计 0.1%至 10%。对于制备这些颗粒，有许多制备方法，包括凝聚造粒法和喷雾干燥造粒法还有压紧法。

DE 100 03 248 A1 披露了着色非极性介质例如柏油、沥青、沥青物质、焦油和塑料的颜料颗粒，从包含颜料、至少一种促进颜料在非极性介质中着色和分布的媒介物、和/或至少一种极性体系的分散剂，并且如果合适的话溶剂的混合物中生产。该促进颜料在非极性介质中着色和分布的媒介物优选地从蜡组中选择。就像 DE 197 04 943 A1，DE 100 03 248 A1 还描述了许多颗粒的制备方法。但是这些方法仅仅是上面已经提到的方法，例如压紧法，压块法 (bricketting)，通过喷雾干燥造粒的方法，流化床造粒法或凝聚造粒法。

如已经提到的，DE 103 19 483 A1 披露了包括至少一种颜料还有如果希望的话粘合剂、分散剂和湿润剂的可分散的颜料浓缩物，包含一种崩解助剂，其与水（足够量）接触而带来该浓缩物的基本结构在一分钟之内实质地完全崩解，而没有接触机械，释放出颜料。这种颜料浓缩物还被认为适合于着色塑料和合成树脂以及着色油漆、清漆等等。所用的崩解助剂优选具有颗粒尺寸为 10 至 2000 μm 之间的纤维素纤维。但是这种大小的颗粒在生产油漆、清漆和塑料方面是不适合的。

着色塑料的颜料颗粒的缺点在于它们不足够的分散性。为此原因，至今为止颜料颗粒还不能为着色塑料建立本身。在塑料制备中经历的高处理温度可以带来颜料颗粒烧结在一起，因此损害分散操作。那么分散效果不够生产高质量塑料。

由于高水含量和塑料的疏水特性还有塑料的高处理温度，在此温度下水将蒸发并且破坏生产过程，所以液体颜料不适合着色塑料。

着色涂料和清漆的颜料颗粒本身建立是非常慢的。原因之一是几乎无数的含溶剂和无溶剂的体系，粉末涂敷材料，等等。颗粒的生产需要添加一些类型的助剂。但是已知在一个体系（粘合剂、填充剂、溶剂和添加剂的组合）中带来非常好的分散性或者对产品性能带来改善的助剂在另一个体系中可能不是很有效，并且在某些情况下甚至可以观察到不相容。例如当掺进含溶剂的清漆体系时有利的疏水助剂在被掺进水性乳化涂料时会带来困难，因为颗粒仅被水很少地润湿。为此原因，在涂料和清漆领域，必须按照每个应用介质制备和提供特制的颗粒，使用对那个介质最佳的助剂。近年来在市场上仅看到具有良好分散特性的水基体系的颗粒。因此，例如 Lanxess Deutschland GmbH 的 LEVANYL[®] Gran 和 LEVANOX[®] Gran 提供了一系列的自分散、无溶剂、有机和无机的微颗粒形式的颜料制剂。这些产品适合于许多水基体系，例如油漆、去污剂或接缝灰浆。但是这些产品的添加部分非常高。因此它们不再是纯粹的颜料颗粒，而是必须被认为是直接使用形式的固体颜料配方。相似的考虑适用于来自 BASF AG 的搅拌颜料，名称为 Xfast[™]。这些搅拌颜料是颗粒状形式并且立即可用，因此当搅拌混合时油漆快速而且均匀地分散。这些产品还具有非常高的添加剂部分，通常高于 20% 并且常常实际高达 30%，因此还应该被认为是可立即使用的固体颜料配方。它们大部分仅被用于水基油漆和清漆体系。

着色纸的供应形式:

即使今天，粉末颜料仍然仅被用于纸的着色。原因是除了粉末所有其他供应形式都包含某种添加的助剂。这些助剂另外干扰要求

非常多的造纸工艺。因此对于大部分，粉末形式的颜料被直接用于纸的着色。在特殊情况下还使用现场浆料，其中颜料粉末在用于着色操作之前在现场被首先悬浮于水中。

大体而言，市场需要两种分歧特性的颜料颗粒，不论它们最初的制备方法如何。这两种特性如下：颗粒部分的机械稳定性，和在所用介质中的良好的分散特性。机械稳定性是为了在生产厂家和用户之间运输时良好的运输特性，还有有效的计量和当颜料被使用时的流动性质。它藉由高粘着力而发生，并且例如依赖于粘合剂的数量和本质。另一方面，可分散性在研磨（湿和干研磨）之前受到有效研磨影响，该研磨是被伴随颜料混入各个应用介质内的机械能（剪切力），并且被分散助剂，它们在被混入介质中时立即降低颗粒内的粘着力。获得最佳色彩需要颜料颗粒被分裂形成初级粒子。在无机颜料情况下，由于助剂/颜料成本比，大量应用分散助剂受到限制。另外，高分数的助剂导致色彩强度和/或分散效率上的相应降低。

此外，关于添加了某种助剂的所有供应形式，例如颗粒或液体颜料，添加不应该相反地改变它们被用来着色的最终产品的操作特性，换句话说就是建筑材料、沥青、涂料和清漆，例如对于水泥，抗压强度或凝固行为；对于沥青，抗压强度或抗摩擦；对于塑料，强度或切迹冲击强度；对于弹性体（聚合物），弹性特性；以及对于油漆和清漆，流变学特性。

发明内容

本发明的一个目的是除了已知的无机颜料的固体供应形式，例如粉末或颗粒，并且除了作为液体供应形式的液体颜料，还为无机和有机颜料提供完全新的供应形式，这种新的供应形式是无尘的、没有液体颜料的缺点适合着色许多应用介质，另外还容易制备。

这个目标已经通过用于对石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类进行着色的颜料制剂来实现，包含：

- 分散于一种液体中的一种或多种有机和/或无机颜料；以及
- 如果需要，另外的助剂和/或填充剂；

该颜料制剂

- 为糊状或凝胶状的稠度（consistency）；
- 不趋向于相分离；并且
- 在干燥光滑的表面上不显示任何着色效果。

本发明还提供了一种制备颜料制剂的方法，其特征在于：

- 提供一种或多种有机和/或无机颜料在液体中的分散体，必要时还含有另外的助剂和/或填充剂，并且
- 在分散操作之前、之中或之后，加入至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时增强稳固度的化合物的组合并且
- 将该糊状或凝胶状颜料制剂均化足够长时间，并且
- 适当时，最后，加入另外的助剂。

本发明的颜料制剂不仅无尘的而且还可以干净地处理并且没有问题。本发明的颜料制剂在干燥光滑的表面，例如金属、玻璃、陶瓷或塑料，不显示着色作用。

附图说明

参照一些图给予说明用于检测在干燥光滑表面的着色效果的杆，以及还有该颜料制剂的尺寸稳定性。在此种情况下这些图进一步表明了本发明的发明性实质性特点以及优点，在这些图中：

图 1 显示了直径为 8 mm 长度为 200 mm 的光拔 V4A 圆钢（材料 1.4571）的一个杆。该杆的一端被加工成长度超过 10mm 的一个尖端。该杆是用于测试在干燥光滑表面的着色效果。

图 2: 来自实例 1 的凝胶状颜料制剂。该图片旨在证明尺寸稳定性。使用一个一欧元硬币作尺寸比较。

图 3: 来自实例 3 的凝胶状颜料制剂。该图片旨在证明体积稳定性。使用一个一欧元硬币作尺寸比较。

具体实施方式

本发明的一个目的是除了已知的无机颜料的固体供应形式，例如粉末或颗粒，并且除了作为液体供应形式的液体颜料，还为无机和有机颜料提供完全新的供应形式，这种新的供应形式是无尘的、没有液体颜料的缺点适合着色许多应用介质，另外还容易制备。

这个目标已经通过用于对石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料类进行着色的颜料制剂来实现，包含：

- 分散于一种液体中的一种或多种有机和/或无机颜料；以及
- 如果需要，另外的助剂和/或填充剂；

该颜料制剂

- 为糊状或凝胶状的稠度 (consistency);
- 不趋向于相分离; 并且
- 在干燥光滑的表面上不显示任何着色效果。

为了本发明目的的石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料优选混凝土、水泥灰浆、灰泥和沙石灰砖。通用词沥青 (asphalt) 包括沥青、柏油 (bitumen)、所有含沥青的物质, 以及焦油。

确定已经制备的糊状或凝胶状颜料制剂在干燥和光滑的表面上是否显示出没有着色效果的方法借助于由光拔的 (bright-drawn) V4A 圆钢(材料 1.4571)制成的杆进行, 并且在标题为 I.3 下关于“所用测量和检测方法的描述”一节中阐明。还有在干的和光滑的皮肤上, 该颜料制剂, 假设选择恰当的增稠剂和助剂, 显示出仅仅很低的着色效果, 或者优选地根本没有效果。糊状或凝胶状颜料制剂可以在手中拿着和揉捏。即使在压力下它们在手的干燥内表面没有显示出着色效果。任何确实粘着的残余物可以很容易地清除, 通常所讨论的表面没有残留。假设糊状或凝胶状颜料制剂内作用的、并且是负责形成网状结构和/或其内部氢键的分子间力强于颜料制剂能够向光滑和干燥表面 (例如金属、玻璃、陶瓷、织物或塑料) 发展 (形成) 的粘着力。因此本发明的颜料制剂不仅是无尘的而且还可以干净地处理并且没有问题。只有在潮湿的表面上, 由于糊状或凝胶状颜料制剂开始破裂, 可能有一些染色。

本发明的颜料制剂的一个特征在于一种或多种有机和/或无机颜料是在液体中的分散体。这种情况下, 可以使用极性液体或极性液体混合物, 换句话说至少两种极性液体的混合物。所用液体优选

水或水混溶性的液体或至少两种水混溶性液体的混合物。因为诸如水的极性液体的使用在例如对非极性塑料或沥青进行着色时是不利的，本发明的颜料制剂还可能包含非极性液体或非极性液体混合物，换句话说至少两种非极性液体的混合物，其中有机和/或无机颜料是分散的。所用的液体优选水不相溶的液体或至少两种水不相溶的液体的混合物。

本发明的颜料制剂中的分散在液体内的有机和/或无机颜料可以是彩色和非彩色颜料（黑颜料和白颜料）。所用无机颜料优选氧化铁、氧化钛、氧化铬、氧化锌和金红石混合相颜料和碳黑（碳颜料）或其混合物。但是还可以使用填充剂（填料）。甚至金属光泽颜料或效果颜料（effect pigment）的使用是可能的。所用的有机颜料优选偶氮、喹吖啶酮、酞菁和二萘嵌苯颜料和靛蓝类或其混合物。使用一种或多种无机颜料与一种或多种有机颜料的混合也是可能的。

本发明的颜料制剂优选具有颜料含量至少为按重量计 15%，更加优选至少为按重量计 25%。最大可能的颜料含量取决于所用液体和所用颜料的类型。一个非常重要的部分是由颜料颗粒的形态以及它们的尺寸和表面性质决定的。颜料越粗糙，换句话说颜料的初级粒子（一次粒子）越大，最大可能的固体含量越大。高达 70% 或更高的颜料含量是可能的。

本发明的颜料制剂是糊状或凝胶状稠度的。为了本发明的目的糊状稠度是指非常粘稠或半固体或松软的、可揉捏的或易于变形的不保持其形状的团块。为了本发明目的的凝胶状稠度是固体并且容易变形的或可揉捏的保持其形状的组合物。

颜料制剂的糊状或凝胶状稠度优选通过添加至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时提高稳固度的化合物的组合来实现。

糊状或凝胶状颜料制剂的稠度在它制备之后仍然可以改变。如果该颜料制剂在制备之后立即配制并且几天都不再移动，它通常会经历稳固度的增加。这是可能的，因为网络结构和/或氢键还有颜料制剂内的相互作用，能够仅随着时间而形成的，受到外部机械情况会破裂。为此原因，颜料制剂的粘度在制备之后不应该立即被评估，而是最早在 24 小时储存期之后。

所用的增稠剂可以是有机和无机的增稠剂。增稠剂的活性可以来自不同的效应，例如膨胀、胶凝化作用、胶束结合、溶合作用、网络结构和/或氢键的形成，以及它们的相互作用。增稠剂影响颜料制剂的稠度。这通过粘性的增加，通过凝胶结构的发展，还有如果合适的话通过表面张力的减少而发生。优选使用那些能够发展（形成）凝胶结构的增稠剂。

优选使用有机增稠剂，例如有机天然增稠剂、有机改性的天然材料、有机全合成的增稠剂、有机缔合性增稠剂或低分子质量有机产品。优选的有机天然增稠剂包括，例如琼脂糖、琼脂、 ι 、 κ 或 λ 形式的角叉菜聚糖、黄蓍胶、阿拉伯胶、褐藻胶（algin）、高或低度酯化的果胶、多糖、瓜耳胶粉、carubine（角豆粉）、塔拉粉（tara flour）、梧桐胶、胞外多糖（gellan）、黄原胶、淀粉、淀粉磷酸酯、糊精、明胶或酪蛋白。褐藻胶应该被认为是来自褐藻类细胞壁的所有多糖组分的共同术语。这些包括褐藻酸及其盐、藻酸盐、还有海藻酸的衍生物。这些商业产品通常称作藻酸盐。琼脂糖或琼脂-琼脂，也被简称作琼脂，包含来自不同红藻细胞壁的多糖组分。琼脂-琼脂是两部分的混合物：琼脂糖，其具有胶凝作用高达 70% 存在；和非胶凝作用的琼脂胶，达到 30%。角叉菜聚糖名称包括角叉菜聚糖以

及还有包含仅有一种离子的并且通常被叫做鹿角菜的半合成产品。这三个术语是同义的。

一些优选的有机天然增稠剂和它们的特性在下面简要地给出其它细节。

琼脂不溶于冷水；加热时它溶解，并且与角叉菜聚糖相似的方式冷却时形成凝胶，作出的图像同样是藉双螺旋和螺旋关联形成三维网络。凝胶单独通过氢键得到其稳定性。琼脂凝胶在仅有 0.5% 强度的水溶液内形成凝胶，不依赖于阳离子。该凝胶比角叉菜聚糖凝胶更强并且是热可逆的。但是，它们显示出非常强的滞后作用，也就是在凝胶的软化温度和胶凝温度显示出差异。凝胶点是 45°C，而熔化需要加热至 90°C。

在角叉菜聚糖情况下，基本可以分为三种主要的组分： κ 、 ι 和 λ 角叉菜聚糖。其它的角叉菜聚糖类型，同样用希腊字母区别，例如 α 、 β 、 π 或 ω 角叉菜聚糖，这里不再详细讨论。在角叉菜聚糖情况下，凝胶的强度藉由双螺旋结构产生。对于 κ 角叉菜聚糖和 ι 角叉菜聚糖已知双中纬线糖苷键 (diequatorial glycosidic linkage) 提供了形成双螺旋的可能性，随着热溶液冷却。这样，形成了粘着带，出现了三维网络：形成了凝胶。当加热时，螺旋再次展开，再次得到分子的随机内部缠结：凝胶熔化。含角叉菜聚糖的凝胶值得注意的是低水平的滞后作用。在凝胶状态，螺旋可以经历彼此之间的交联：这意味着网络的收缩，凝胶变得更脆并且显示出脱水收缩。用 κ 角叉菜聚糖产生的水凝胶是脆的并且易于混浊和脱水收缩。这可以通过与 ι 角叉菜聚糖混合来避免。 λ 角叉菜聚糖单独形成澄清的水凝胶，其显示出没有脱水收缩并且具有低滞后作用但是也非常微弱。

果胶是高分子质量的糖苷植物组分，广泛存在于水果、根茎和叶子中。果胶基本上是由半乳糖醛酸单元组成，它们的酸基团的

20%至 80%被甲醇酯化。果胶中可以区分为酯化度高于 50%的高酯化果胶与酯化度低于 50%的低酯化果胶。区分为快速凝胶的果胶（酯化度为 72%至 74%），通常凝胶的果胶（酯化度 68%至 71%）和慢速凝胶的果胶（酯化度 61%至 68%）。高度酯化的凝胶不是热可逆的。具有酯化度至少 20%的低酯化的果胶需要钙离子进行凝胶。果胶钙凝胶是热可逆的。

瓜耳胶粉是一种胶质粉末，颜色为白色至灰白色，通过研磨瓜儿豆（*Cyamopsis tetragonolobus*）种子的胚乳得到。作为一种水性胶体，瓜耳胶粉在水中膨胀，但是不能形成一种澄清的溶液，并且是淀粉增稠力的大约八倍。瓜耳胶粉的溶液需防腐。

carubine（角豆粉）是角豆树（长角豆荚（*Ceratonia siliqua*））果实的种子的研磨胚乳。carubine 是白色至白灰色粉末。在水中 20°C 时，仅是部分溶解但是在 80 至 90°C 时完全溶解。

梧桐胶，又称卡拉雅胶，是白色至褐色的粉末，在水中膨胀到其体积的 60 至 100 倍，并且形成具有很强粘合强度的粘稠的粘胶。梧桐胶水悬浮液的粘度取决于 pH（不超过 pH7 至 10）并且在更加酸性或碱性介质中急剧下降。

塔拉粉的物理和化学性质与瓜耳胶粉和 carubine 大部分相当。塔拉粉在冷水中不完全溶解；溶液比同等浓度的瓜耳胶粉或 carubine 的溶液具有显著更高的粘度。像 carubine 一样，塔拉粉得到具有黄原胶的凝胶，但是这些凝胶更微弱并且它们的熔点更低。即使与琼脂和角叉菜聚糖，塔拉粉显示出协同凝胶加固作用。

胞外多糖凝胶在很宽的温度和 pH 范围内是稳定的并且它们的稳固度可以通过改变盐的浓度进行改变。取代基也影响胶凝的能力：用乙酸酯酯化的天然胞外多糖形成柔软的凝胶，而未被取代的

胞外多糖的凝胶是坚固的。加热和冷却后，胞外多糖形成热可逆的凝胶，一价以及二价阳离子的存在是必需的。

黄原胶是由野油菜黄单胞菌（*Xanthomonas campestris*）在适当的培养条件下所分泌的一种微生物阴离子多糖。在水溶液中，黄原胶具有相对坚硬的、规则的螺旋结构。它们可以是单螺旋和双螺旋。黄原胶迅速溶解在热水和冷水中。在那种情况下螺旋形成产生更高粘度的三维网络结构。黄原胶具有非常低的温度依赖性，并且稳定性存在于从 1 到 11 的一个宽的 pH 范围内。

优选的有机改性天然物质的重要代表包括羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、乙基羟乙基纤维素或其他纤维素醚。它们在水中的增稠作用通过水合作用、分子间和分子内氢键的形成以及分子链相互纠缠而达到。

优选的有机全合成增稠剂可以是聚乙烯醇、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸以及它们的盐、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚二醇、苯乙烯-马来酸酐共聚物以及还有它们的盐。聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸以及它们的盐还包括丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物和三聚物。这些增稠剂以水溶液或酸性乳剂的形式可得并且只有当被中和时才经历向高粘度溶液的转变。

还优选有机缔合性增稠剂。它们区别于上述有机改性天然材料以及有机全合成增稠剂，在于除了让水溶性亲水基团它们在分子中还包括疏水端基或侧基。这给了缔合性增稠剂表面活性剂的性质，以及形成胶束的能力。可以提及的缔合性增稠剂的实例包括以下：疏水改性的聚丙烯酸酯，它们包括结合到一个阴离子丙烯酸增稠剂分子上的非离子的亲水和疏水基团；疏水改性的纤维素醚，它们包括结合到一个纤维素醚分子上的长链烷基环氧化物或烷基卤；疏水改性的聚丙烯酰胺；疏水改性的聚醚；或缔合的聚氨酯增稠剂，它

们包括亲水的聚醚部分，通过尿烷（urethane）基团相连并且具有相对较高的分子质量，其被至少两个端位疏水分子基团盖住（cap）。缔合性增稠剂可以有利地使用，特别是当本发明的颜料制剂中存在疏水的，水不混溶的液体时。可以作为增稠剂的优选的低分子量的有机产品是金属皂、氢化蓖麻油、改性脂肪衍生物或聚酰胺。优选的金属皂是自具有 8 到 22 个碳原子并且优选具有 12 到 18 个碳原子的有机羧酸衍生来的金属皂，例如硬脂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸锂、月桂酸锌或肉豆蔻酸镁。

所用的增稠剂优选无机增稠剂。优选的无机增稠剂可以是例如硅酸盐或聚硅酸盐。对于水或亲水的体系，层状硅酸盐也具有适应性，该层状硅酸盐在水中，在足够剪切应力的存在下以及适当的 pH 范围内，导致糊状或凝胶状结构的构建。层状硅酸盐最重要的亚族是蒙脱石、亚族的蒙脱土、锂蒙脱石。通过使用季胺类化合物处理，疏水的有机层状硅酸盐从亲水的蒙脱石中形成，并且然后适用于亲有机质的体系。可以有利地使用有机层状硅酸盐，特别是当在本发明的颜料制剂中存在疏水以及水不混溶的液体时。

优选使用两种或多种增稠剂，它们彼此组合具有协同作用并且增强它们的增稠作用。彼此组合具有协同作用的增稠剂的实例仅包括黄原胶与糊精的组合，特别是与半乳糖甘露聚糖，例如像 carubine、瓜耳胶粉、塔拉粉的组合。例如与 carubine，黄原胶形成强的类橡胶的并且热可逆的凝胶。假定在黄原胶的情况下，与角叉菜聚糖以及琼脂的情况类似，产生一个双螺旋结构，该结构决定显著的塑性和屈服点。通过半乳糖甘露聚糖分子的光滑的片断，双螺旋连接形成一个三维的网络。特别有意义的是 κ 角叉菜聚糖与 carubine 的协同作用。如果角叉菜聚糖的部分被自身不会胶凝的 carubine 取代，那么该凝胶变得更强并且其性质会改进：它变得更

有弹性并且具有更少的混浊以及脱水收缩的倾向。琼脂与 carubine 也显示出了协同作用。

可以通过加入一种或多种化合物来增加糊状或凝胶状稠度的颜料制剂的稳固度。优选使用至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时提高稳固度的化合物的组合，基于颜料制剂，总量为按重量计 0.001%到 10%，更优选按重量计 0.1%到 5%。因此已知多个多羟基化合物，例如聚乙烯醇类或多糖如 carubine，与少量的硼砂或硼酸盐的组合倾向于粘度的急剧增加并且最终胶凝。此作用不仅在水中而且还在例如甲酰胺中发生。在果胶中，分为酯化度大于 50%的高度酯化的果胶与酯化度低于 50%的低酯化度的果胶。在高度酯化的果胶的情况下，存在果胶链亚区的缔合，作为氢键形成的结果，从而形成三维网络。分子中的不规则仅产生很少点的粘合。稳定它们需要降低水的活性以及减少离解。两者均伴随加入糖（例如蔗糖）和酸（果酸，例如，像柠檬酸或苹果酸）而完成。酯化度越高，果胶倾向于胶凝越快。至少 20%酯化度的低酯化度的果胶需要钙离子用于胶凝，其与半乳糖醛酸单元的羧基和羟基，通过轴-轴键相连，形成链的缔合。钙离子必须保持缺乏并且应该仅与果胶分子缓慢地进行反应。该慢反应通过使用不溶解的钙盐例如柠檬酸盐或磷酸盐来达到。酰胺化的果胶占据一个中等位置。它们需要钙离子用于胶凝，但是在钙离子过量的情况下不倾向于凝结。对于褐藻胶，在胶凝（gelling）时，阳离子起着重大作用。作为络合物形成的结果，即使少量的钙离子会迅速增加粘度。在这种情况下，对钙离子的灵敏度远远高于果胶的情况，可能由于更高的聚合度。这些粘合点比果胶的情况下更强。与果胶相比，即使缺乏糖的情况下，藻酸钙凝胶不是热可逆的。在角叉菜聚糖的情况下，凝胶的强度由双螺旋结构产生。在此情况下阳离子的存在对凝胶的强度具有非常大的影响。含有 0.2%钾盐的富 κ 角叉菜聚糖产品混合物，仅 0.5%的浓度，从水中产生一个固体凝胶，胶凝点为大约 40°C 以及熔点为大约

55°C。水凝胶的强度随着钾离子浓度的上升迅速上升。糖的加入同样提高了凝胶的强度。这些加入不仅提高了凝胶的胶凝温度而且还提高了熔点；然而，在任何情况下滞后现象，换句话说凝胶的软化温度和胶凝温度之间的不同保持很低，在 10 到 15°C 之间。

所使用的增稠剂优选藻类提取物例如琼脂琼脂， ι ， κ 或 λ 形式的角叉菜聚糖，藻酸盐例如藻酸钠或藻酸钙、微生物或植物的分泌物，例如黄原胶及其衍生物，胞外多糖、阿拉伯胶、黄蓍胶、梧桐胶或茄替胶，果实或植物种子的胚乳，例如瓜耳胶粉、carubine 或塔拉粉，果实提取物例如果胶，动物起源的增稠剂例如蛋白衍生物以及来自牛、猪、鱼的明胶以及还有酪蛋白酸盐，或这些化合物的混合物。

所使用的与至少一种增稠剂一起提高稳固度的一种或多种化合物分别优选碳酸盐类、碳酸氢盐类、硫酸盐类、磷酸甘油类、硼酸盐类、氯化物类、硝酸盐类、磷酸盐类、醋酸盐类、一价、二价或三价金属盐的氢氧化物、还有 α -羟基酸的盐（柠檬酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和苹果酸盐）或水果酸的盐或者还有氨基酸的盐（天门冬酸盐、精氨酸盐、甘氨酸盐和富马酸盐），并且优选碱金属和碱土金属的盐，特别是钠、钾、镁、钙或锶盐，优选硝酸钠、硝酸钾、硝酸镁、硝酸钙、硝酸锶、硼酸钠、硼酸钾、硼酸钙、硼酸镁、氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、氯化锶、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、磷酸钙、醋酸镁、醋酸钙或这些盐的混合物。基于颜料制剂的总重量，该一种或多种化合物的量优选位于按重量计从 0.001% 到 3% 的范围，更加优选按重量计从 0.1% 到 1.5% 的范围。

不仅盐与一种增稠剂的组合可以提高稳固度。已知分子化合物具有同样的效果：因而还优选使用分子化合物与一种增稠剂组合来提高稳固度。如以上所述，高度酯化的果胶通过氢键可以形成一个三维网络。然而分子内的不规则意味着粘合点（adhesion site）短。

附加的稳定作用可以通过加入糖（例如蔗糖）来达到。同样在角叉菜聚糖凝胶的情况下，可以加入糖以便增加凝胶的强度。琼脂糖凝胶同样单独地通过氢键获得它们的稳定性。附加的稳定性通过例如与 2,3-二溴-1-丙醇的交联而达到。

作为与一种增稠剂组合来增加稳固度的化合物，可以不仅使用盐和分子化合物而且还使用金属的络合化合物。优选使用元素周期表中 IV 到 VI 过渡族的元素，更特别的是钛、钒和铬的络合物。

基于颜料制剂的总重量，与一种增稠剂组合增加稳固度的一种或多种化合物的量优选位于按重量计从 0.001% 到 3% 的范围，更优选按重量计从 0.1% 到 1.5% 的范围。

所用增稠剂优选全水解的聚乙烯醇类以及还有它们的衍生物或其他的多羟基化合物与硼化合物的组合，优选原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐，或与元素周期表中 IV 到 VI 过渡族元素的盐或络合物的组合，优选选与钛、钒和铬的盐或络合物，例如钛（III）盐或钛（IV）-三乙醇胺，适当时 pH 设定到中性或微碱性。除了多种硼酸或它们的盐，还有硼酸酐或氟硼酸，还优选有机硼化合物例如硼酸酯或三氟化硼与例如二甲醚、丙醇或乙酸的络合物。

在聚乙烯醇链上规则地分布的羟基能够与某些物质形成络合化合物或缔合，它们在化学术语中是或多或少稳定的，并且取决于它们所混合的浓度它们提高了聚乙烯醇溶液的粘度甚至可能达到胶凝。与聚乙烯醇形成络合物的典型实例是一方面它与硼酸的反应另一方面与硼酸的盐的反应。与硼酸的反应产生单二醇络合物（monodiol complex）。这些单二醇络合物溶液的粘度主要取决于链长以及聚乙烯醇的水解度。当聚乙烯醇溶液处于硼酸的盐或包含硼酸的溶液中，当 pH 变化到碱性时，情况是不同的。在这种情况下，作为一种聚合物电解质，聚乙烯醇-硼酸单二醇络合物形成聚乙烯醇

-硼酸双二醇络合物(didiol complex), 其中两个聚乙烯醇链通过硼酸彼此相连。然而, 对于这种情况, 具有离子键的结构也是可能的。除原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐或硼酸酐或氟硼酸之外, 还可以使用有机硼的化合物, 例如硼酸酯或三氟硼酸与例如二甲醚、丙醇或乙酸的络合物。

聚乙烯醇溶液的粘度不仅随着硼酸以及其盐而且还随着元素周期表中从 IV 到 VI 过渡族元素形成络合的化合物而增加。在某些情况下, 这种粘度的增加达到溶液的胶凝作用。在许多情况下, 形成的络合物可以被热固定。对于聚乙烯醇溶液, 钛(IV)-三乙醇胺络合物产生了高粘稠来胶凝钛(IV)络合物。由这种络合物诱发的粘性的增加主要取决于 pH。类似的, 硫酸钛也与聚乙烯醇溶液反应形成一种钛(IV)-聚乙烯醇络合物。钛(III)化合物、钒化合物以及铬化合物, 即使在低浓度下, 也产生聚乙烯醇溶液的胶凝。有机化合物同样会导致聚乙烯醇溶液粘度的增加。聚乙烯醇溶液例如与甲醛和酸(作为催化剂)的缩醛作用也可以包括在其中。很少的量导致聚乙烯醇溶液的增稠, 可以到胶凝点。停止与碱水的缩醛反应固定混合物在已经达到的点的稠度。凝胶还可以通过酸性催化下聚乙烯醇与双官能醛例如乙二醛或戊二醛的缩醛作用来制备。多元酚以及相关的化合物例如间苯二酚、邻苯二酚、间苯三酚、没食子酸、水杨苯胺以及 2,4-二羟基苯甲酸可以与聚乙烯醇形成较松散的络合物(缔合物)。这些缔合物是热可逆的——也就是说可以制备在升高的温度下变成液体冷却又重新固化的凝胶。

出人意料地, 甚至当一种或多种有机和/或无机颜料分散在聚乙烯醇溶液中时, 会发生粘度的增加可以达到聚乙烯醇溶液与以上确定的物质的胶凝点。聚乙烯醇或它们的衍生物是非常优选适合制备本发明的颜料制剂。所制备的糊状或凝胶状颜料制剂, 起始于水, 加入部分或全部水解的聚乙烯醇与原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们

的盐的组合，通过多个显著的性能特性进行区分：颜料制剂的稠度可以在宽的范围内变化，是通过链的长度，浓度以及聚乙烯醇的水解度（皂化度）并且还通过所加入的硼酸或其盐的量或通过所加入的元素周期表中 IV 到 VI 过渡族的形成络合的化合物。可以制备具有非常软、糊状以及拉丝稠度的颜料制剂，或者具有明显的硬度以及橡胶弹性稠度的颜料制剂。除了部分或完全水解的聚乙烯醇外，还优选使用其他多羟基化合物与原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐结合。这样的化合物包括例如基于甘露聚糖、半乳糖甘露聚糖的多糖，例如 carubine、聚甘露糖醛酸、聚半乳糖醛酸、鼠李糖、半乳糖、半乳糖醛酸、阿拉伯糖、木糖、葡萄糖醛酸、甘露糖、葡萄糖或半乳聚糖。多糖是否是直链、支链或高度分支的大分子的形式是不重要的。所述的多羟基化合物在自然中存在，例如在长角豆荚（carubine）、紫苜蓿（*Medicago sativa*）、三刺皂荚（*Gleditsia triacanthus*）、胡芦巴（*Trigonella foenum graecum*）、瓜儿豆（*Cyamopsis tetragonolobus*）（瓜耳胶粉）或白羽扇豆（*Lupinus albus*）的种子中。它们还以胶液（mucilage）的形式天然存在，例如以来自于榆树（*Ulmus fulva*）皮的胶液的形式或来自于亚麻（*Linum usitatissimum*）或罗晃子（*Tamarindus indica*）的胶液的形式。它们还可以以树胶的形式天然存在，例如以樱桃树胶（樱桃属（*Prunus avium*））或阿拉伯树胶的形式。

许多增稠剂或凝胶形成剂不仅在水中而且还在其他极性溶剂中起作用。例如高度酯化的以及低酯化的果胶以及还有果胶酸的碱金属盐不仅溶解在水中而且还溶解在二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和热的丙三醇中。在水溶液中与硼砂胶凝的多糖在甲酰胺也显示出这种现象。明胶也溶解在乙二醇、丙三醇和甲酰胺中。

适当时本发明的颜料制剂还可以包括其他的助剂。所使用的助剂优选来自以下组的盐：磷酸盐，胂酸盐，碳酸盐，硫酸盐，磺酸

盐, 硅酸盐, 铝酸盐, 硼酸盐, 钛酸盐, 甲酸盐, 草酸盐, 柠檬酸盐, 酒石酸盐, 硬脂酸盐, 乙酸盐, 多糖例如纤维素, 纤维素衍生物, 例如纤维素醚或纤维素酯, 膦酰羧酸, 改性的硅烷, 硅油, 来自生物培养的油(优选菜籽油、豆油、玉米胚油、橄榄油、椰子油、葵花子油), 用石蜡和/或环烷基(naphthenic baiss)精制的石油, 合成的油, 烷基酚, 乙二醇, 聚醚, 聚乙二醇, 聚乙二醇衍生物, 环氧乙烷-环氧丙烷共聚物, 蛋白-脂肪酸缩合物, 烷基苯磺酸盐, 烷基萘磺酸盐, 木素磺酸盐, 硫酸聚乙二醇酯, 三聚氰胺-甲醛缩合物, 萘-甲醛缩合物, 葡糖酸, 聚丙烯酸酯, 聚羧酸酯醚, 多羟基化合物, 聚羟氨基化合物或它们的溶液或混合物或悬浮液或乳液。

所用的助剂优选湿润剂和/或分散添加剂和/或乳化剂和/或防腐剂和/或消泡剂和/或保留剂(retention agent)和/或抗沉降剂和/或香料。

适当的湿润剂优选烷基苯磺酸酯(盐)、脂肪醇硫酸酯(盐)、脂肪醇硫酸醚、脂肪醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、支链的和/或无支链的烷烃磺酸酯或烯烃磺酸酯、支链的和/或无支链的烷烃硫酸盐或烯烃硫酸盐和磺基琥珀酸酯。

所使用的分散添加剂优选木素磺酸酯(盐)、三聚氰胺磺酸酯(盐)、萘磺酸酯(盐)、皂类、金属皂、聚乙烯醇、聚乙基硫酸酯(盐)、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯(盐)、聚羧酸酯醚、中链和长链的烷烃硫酸酯(盐)或烷烃磺酸酯(盐)或烷烃磺基琥珀酸酯(盐), 以及还有中链和长链的烷烃磷酸酯(盐)或烷烃膦酸酯(盐)。

适当的乳化剂优选具有7到40的HLB值的乳化剂, 优选8到18, 用于具有水体系的建筑材料例如混凝土, 例如, 包含烷基或丙烯酸基和亲水侧基和端基, 例如, 像酰胺、胺、醚、羟基、羧酸盐、硫酸酯(盐)、磺酸酯(盐)、磷酸酯(盐)、膦酸酯(盐)、胺盐、

聚醚、聚酰胺、多磷酸酯（盐）。这些物质可以单独使用或根据它们的 HLB 值组合使用。

可以提及的防腐剂包括（以举例的方式）甲醛供体化合物，酚类化合物或异噻唑啉酮制剂。加入这些防腐剂通常是可取的，因为多数有机增稠剂对微生物的侵害是敏感的并且可以通过加入防腐剂进行稳定。

此外，还优选使用消泡剂。消泡剂是旨在防止形成泡沫的物质。它们通过在糊状或凝胶状颜料制剂与空气的界面上形成一个封闭的膜，并且因此允许其中希望除气/去泡沫的介质在非常短的时间内发展成一个相对较小的表面积，而破坏气泡，并且因此形成一个相对较低的能量状态。消泡剂通常来自天然脂肪和油或还有石油衍生物、改性的硅油或改性的聚醚。

认为可以作为香料的物质都是那些具有或多或少强烈气味（香味）并且刺激人类嗅觉的物质。优选使用以愉快的或兴奋的方式刺激人的嗅觉的香料。优选的香料可以是天然的、半合成的或全合成的物质，天然存在的来自植物或动物源的香料。这些香料可以单独使用或彼此组合使用。

基于颜料制剂，助剂优选使用的总量为按重量计从 0.001% 到 10%，更优选按重量计从 0.05%到 5%。

本发明的颜料制剂在一段时间内优选至少两个月，更优选至少六个月不倾向于相分离。换句话说，在此期间，液相不会从糊状或凝胶状颜料制剂中分离。在凝胶的情况下，此现象被称作脱水收缩（synaeresis）。在脱水收缩中，液相从凝胶中出来而结构不崩塌。这还称作渗出。因此，本发明的糊状或凝胶状颜料制剂在一段时间优选至少两个月，更优选至少六个月内保持不变。通过分离出液相

来确定已经制备的糊状或凝胶状的颜料制剂是否倾向于相分离的方法在标题 I.4 关于“所用测量和检测方法的说明”的部分进行解释。

本发明的颜料制剂在干燥光滑的表面，例如金属、玻璃、陶瓷或塑料，没有显示出着色效果。如标题 I.3 中关于“所用测量和检测方法的说明”中所解释的，杆质量的平均增加优选不超过 0.07 g，更优选不超过 0.04 g。

颜料制剂还优选包括基于颜料制剂的按重量计不大于 40%，优选按重量计不大于 10%的至少一种填充剂。填充剂指无色的无机或合成的、层状或非层状的颗粒，这些颗粒能够向颜料制剂提供附加的增稠作用并且是旨在给它赋予硬度、光滑度、无光泽或光泽。这些填充剂优选选自滑石、云母、硅石、高岭土、尼龙粉末、聚(β -丙氨酸)粉末、聚乙烯粉末、特氟龙、月桂酰赖氨酸、氮化硼、氯化铋(bismuth oxychloride)、聚四氟乙烯粉末、聚甲基丙烯酸甲酯粉末、聚氨酯粉末、聚苯乙烯粉末、聚酯粉末、合成的中空微球、微海绵(microsponge)、硅树脂微球、锌和钛的氧化物、锆和铈的氧化物、沉积的碳酸钙或白垩、碳酸镁、碳酸氢镁、羟基磷灰石、中空硅石微球、玻璃或陶瓷的微胶囊、衍生自具有 8 到 22 个碳原子以及优选具有从 12 到 18 个碳原子的有机羧酸的金属皂，例如硬脂酸锌，硬脂酸镁，硬脂酸锂，月桂酸锌，肉豆蔻酸镁，复混物(compound) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 或还有 TiO_2/ZnO /滑石以及还有小片形式的聚对苯二酸乙二酯/聚甲基丙烯酸酯聚合物。

本发明还提供了一种制备颜料制剂的方法，其特征在于：

- 对于一种或多种有机和/或无机颜料在一种液体中的分散体，若需要时还含有另外的助剂和/或填充剂，并且

- 在分散操作之前、之中或之后，加入至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时增强稳固度的化合物的组合,并且
- 将该糊状或凝胶状颜料制剂在一个足够长时间中进行均化，并且
- 适当时，最后，加入另外的助剂。

根据 DIN EN 862: 1995-10, 分散体的意思是由两相或多相组成的一个体系（分散体系），其中一个是连续的（分散介质）——也就是在本发明中的意思是，一种或多种液体——并且至少另一个是精细地分散体（分散相，分散质）——换句话说，在本发明中的意思是，一种或多种有机和/或无机颜料。由于无机颜料在这些液体中是不溶解的，术语“悬浮液”是等于“分散体”的意思。

加入至少一种增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时增强稳固度的化合物的组合优选在室温或高于室温下进行。

优选加入有机或无机的增稠剂。

所使用的有机增稠剂优选部分或完全水解的聚乙烯醇并且还有它们的衍生物或其他多羟基化合物与硼化合物的组合，优选原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐，或与元素周期表中 IV 至 VI 过渡族的元素的盐或络合物的组合，优选钛、钒和铬的盐或络合物，例如钛（III）盐或钛（IV）-三乙醇胺，适当时将 pH 设定到中性或微碱性。

本发明的颜料制剂可以从干的固态颜料或者从液相——分散体开始制备。

在前者的情况下，需要首先在液体中分散一种或多种有机和/或无机颜料，以便破坏所存在的此类聚结，例如，颜料粉末或颗粒的凝聚。一种或多种有机和/或无机颜料在液体中的分散体优选是先前聚结的颗粒的再分散体。所使用的液体优选水或水混溶的液体或至少两种水混溶的液体的混合物。由于极性液体例如水的使用可以在这种情况下是不利的，例如，非极性塑料的着色，还有可以使用非极性液体或非极性液体的混合物，换句话说至少两种非极性液体的混合物。所使用的液体优选水不混溶的液体或至少两种水不混溶的液体的混合物。

当颜料通过一个干燥生产工艺获得时，使用干颜料制备本发明的颜料制剂是特别有利的。因此，例如二氧化钛颜料、氧化铬颜料和金红石混合相颜料是通过高温下煅烧工艺制备的。红色氧化铁颜料的制备也可以通过黄色氧化铁的脱水或高温下黑色氧化铁的氧化来完成。固体颜料在液相中的分散可以例如通过在两个表面之间摩擦颜料或通过高速旋转的盘产生的撞击力和剪切力来破坏颜料结块来完成。这两种过程的组合也是可以的。技术人员知道按照这些原则操作并且适合于将固体颜料分散在液相中的所有分散装置。在这点上只提到辊磨机、球磨机、转定子研磨机、溶解器(dissolver)、搅拌研磨机和混料机。搅拌研磨机可以用球或砂作为研磨介质的球磨机或砂磨机来操作，仅用一种研磨容器或以叫做多腔研磨机(multi-chamber mill)或模块研磨机(modular mill)的形式，具有两个或多个研磨容器，通常串联。本发明意义上的混料机是指用于混合粘稠的、可塑的或固体的材料来形成韧性的、塑性的、柔软的、糊状的或凝胶状的组合物的所有装置。混料机的混揉工具以被研磨材料的高水平的压缩、分割和层移的方式，彼此相对移动或者相对于静止表面移动。混料机可以是具有双重混揉槽和z-型混揉刀片的刀片混料机，或者行星状混料机，其中混揉臂或钩成行星状运动来操作，或者具有单或双螺旋杆的螺旋混料机，或者滚筒混料机。还

可以使用具有混合和混揉附件的搅拌器。分散装置连续操作还是非连续操作对于本发明不是很关键。适当时，在超声的帮助下进行操作分散还可能是有利的。

如果开始点是液相，该颜料制剂还可以从一个现存的颜料分散体（获得的类型）开始制备，例如立即在实际颜料合成之后，或者在其生产中过滤和清洗之后以及干燥之前。一种或多种有机和/或无机颜料在液体中的分散体优选起源于颜料生产过程的分散体。

很多无机颜料在水相中制备。为此颜料分散体优选来自颜料生产过程的水分散体。当使用来自颜料生产过程的颜料分散体时——取决于颜料分散体从颜料生产过程中所取的点——可以不用对颜料颗粒进行分散，如果它们已经足够好地分散。除此之外，使用上面已经提到的分散装置是有利的，如果需要最可能好的分散。使用来自颜料生产过程的颜料分散体是特别有利的，因为它允许省略掉颜料的高能耗和高成本的干燥过程。

作为分散操作的结果，当一种或多种有机和/或无机颜料在液体中足够好地分散时，发生增稠或凝胶作用，引起组合物粘度的增加。在一种或多种有机和/或无机颜料在液体中分散之前、之中或之后，优选加入至少一种有机或无机增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时提高稳固度的化合物的组合——部分适当时——在一个搅拌器、混合器、混料机或溶解器内。在先有技术中描述了大量的搅拌器和搅拌装置。技术人员能够毫无疑问地对其应用装配理想的搅拌器或搅拌装置，能够充分搅拌糊状或凝胶状组合物，目的是为了足够好和均匀地将有机或无机增稠剂和/或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时提高稳固度的化合物的组合在增稠时混合进颜料分散体中。技术人员还知道大量的适合充分混合糊状或凝胶状组合物的混合器，目的是为了足够好和均匀地将有机或无机增稠剂或至少一种增稠剂与一种或多种共同使用时提高稳固

度的化合物的组合在增稠时混合进颜料分散体中。特别优选具有混合和混揉附件的搅拌装置或能够充分混揉糊状或凝胶状组合物的混料机,目的是为了足够好和均匀地将有机或无机增稠剂和/或至少一种增稠剂与一起提高稳固度的一种或多种化合物组合在增稠时混揉进颜料分散体中。

部分适当时,优选在添加了至少一种有机或无机增稠剂和/或至少一种增稠剂与一起提高稳固度的化合物的组合之后,将糊状或凝胶状颜料制剂在搅拌器、混合器、混揉机或辊磨机内均化,适当时还可以在减压情况下。减压情况下的操作使得防止包含气泡。原则上,当本发明的颜料制剂被用于对石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆或纸着色时,可能包括的气泡不会带来破坏。相对比的,在挤出机内对塑料着色的情况下,包含的气泡可能有破坏作用。对于这个特定应用,事先除去气泡特别有利。如果本发明的颜料制剂是糊状稠度的,包含的气泡通常在任何情况下在制备之后几个小时或几天内升至表面。换句话说,颜料制剂自动除气。

助剂或填充剂(填料)原则上可以在生产过程的任何时间点加入。优选在生产过程的开始加入,换句话说在有机和/或无机颜料分散在液相中之前或期间加入。还可以优选在生产过程的最终加入,通过将它们混合入糊状或凝胶状颜料制剂中。

本发明还包括对石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料进行着色的一种方法,特征在于,将本发明的颜料制剂与石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料进行混合。

优选在颜料制剂添加进石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、油漆、清漆、纸或塑料之前或之中和/或在与石灰结合的和/

或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料混合操作的过程中，将颜料制剂液化，液化通过如下进行：

- 溶解在一种或多种液体中，和/或
- 通过加入一种酸或碱使 pH 变化和/或
- 化学反应，更特别的是氧化还原反应，或酶促反应和/或
- 供给热量、机械能和/或超声。

因此本发明的颜料制剂的再液化可以有很多种方式。从水开始添加部分或全部水解的聚乙烯醇与原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐的组合而制备的糊状或凝胶状颜料制剂当通过搅拌掺混到水时显示出杰出的再液化。当搅拌掺混以恰当的技术方式进行时，这些制品在很短时间内完全溶解，通常在 60 秒内。

许多增稠剂的增稠效果和/或胶凝特性取决于 pH。因此本发明的颜料制剂还可以通过添加酸或水合碱（改变 pH）来再液化（reliquefy）。高的酸浓度和温度例如能够定量地对褐藻胶和藻酸酯脱羧。

本发明的颜料制剂的再液化可以通过化学反应来完成，优选氧化还原反应或酶促反应。已知 1,2-二醇类可以与高碘酸盐反应被氧化裂解。在很多多糖中，这种二醇裂解最初发生得到大分子。然后与高碘酸钾接触引起 1,2-顺式-二醇部分的氧化裂解，这是与硼酸盐形成络合物所需的。在实际中，在 carubine 溶液中加入高碘酸钾几分钟之后，加入硼砂不会进一步产生胶凝，无论作为氧化降解反应的结果粘度仅下降非常小的事实。而且 carubine 不再能够形成凝胶。存在的 carubine-硼砂同样可以通过高碘酸钾的滴定进行再液化。当

固体高碘酸钠仅分散在 carubine-硼砂凝胶上时，或者 carubine-硼砂凝胶用高碘酸盐喷雾时，发生同样的再液化效果。不仅直接作用的氧化剂，例如卤素或高碘酸盐，还有氧化还原体系例如多酚、抗坏血酸或硫醇化合物分解藻酸盐。为了生产低粘度的藻酸盐，使用过氧化氢。黄原胶被强氧化剂分解，例如次氯酸盐（hypochloride）或过硫酸盐，特别是高温下。细菌褐藻酸解聚酶也被进行了描述。许多其它增稠剂，特别是当它们是天然来源的，可以使用酶来降解，因此失去它们的活性。

如已经提及的，许多凝胶可以用供给热来再液化。它们是热可逆的：也就是可以制备在升高的温度时变成液体而冷却时再固化的凝胶。低酯化的果胶，酯化度至少为 20%，需要钙离子来胶凝，在果胶钙凝胶的形式时是热可逆的。在加热和冷却之后，胞外多糖同样形成热可逆的凝胶，需要存在一价和二价阳离子。黄原胶也能与 carubine 形成强的、橡胶状的和热可逆的凝胶。多元酚和相关化合物，例如间苯二酚、邻苯二酚、间苯三酚、没食子酸、水杨苯胺和 2,4-二羟苯甲酸可以与聚乙烯醇形成相对松散的络合物（缔合）。这些缔合是热可逆的。

除了提供热量，本发明的颜料制剂的再液化还可以通过提供机械能来完成，例如搅拌。当在本发明的颜料制剂的背景下可以使用触变效应时，提供机械能会特别有利。在某些情况下，本发明的颜料制剂还可以通过暴露给超声来液化。

颜料制剂优选与石灰结合的和/或水泥结合的建筑材料、沥青、涂料、清漆、纸或塑料以基于全部混合物的按重量计 0.01%至 15%，优选按重量计 0.1%至 10%的量混合。

本发明的颜料制剂具有一系列的优点。它从液相开始制备，因此允许省略高耗能的干燥步骤。当然这在颜料本身的制备发生在液

相时特别有利。本发明的颜料制剂不仅是无尘的还可以清洁没有问题地处理。此外，它在不同的应用介质内很好地可分散。由于糊状或凝胶状稠度，本发明的颜料制剂不呈现沉降。没有相分离，该制剂储存很长时间是稳定的，并且可以在任何时间使用。因此它一直是立即可用的。另外，本发明的颜料制剂在干燥光滑的表面上没有显示任何着色效果。可以认为在这种颜料制剂内部作用并且负责形成网络结构和/或内部氢键的分子间力强于该颜料制剂能够向光滑干燥表面（例如金属、玻璃、陶瓷、织物或塑料）发展（形成）的粘着力。

基于以下制备的糊状颜料制剂通过其它性能优点区别：部分或全部水解的聚乙烯醇还有它们的衍生物或其它多羟基化合物作为增稠剂与硼化合物例如原硼酸、四硼酸、偏硼酸或它们的盐的组合，或者与元素周期表内的 IV 至 VI 过渡族元素的盐或络合物的组合，优选与钛、钒和铬的盐或络合物，例如钛（III）盐或钛（IV）三乙醇胺，适当时 pH 设定至中性或微碱性。假设选择合适的聚乙烯醇链长、浓度和水解度还有适当量的硼化合物和/或络合剂，这些颜料制剂在干燥光滑皮肤上的着色作用是非常小的或完全不存在。这些颜料制剂可以在手中拿着或揉捏。即使在压力下它们在手上的干燥内表面没有显示出着色作用。极强的粘着力还可以用另一种现象证实：一种被碎成小块的颜料制剂在很短时间内再聚结得到完全均匀的组合物。另外，这些颜料制剂当被搅拌进水中时显示出很好的再液化。当搅拌掺混以恰当的技术方式进行时，它们在短时间内完全溶解，通常仅仅 60 s。

在一个优选的实施方式中，本发明的颜料制剂是凝胶状的，因此保存其形态，所以如果容器被毁坏产品没有泄露，因此不会污染环境或雇员。

本发明的糊状或凝胶状制品可以容易地分配到大和小的容器中。小的容器包括例如管、注射器、药筒、柔性小袋、密封袋以及所有其他的本领域的技术人员已知的用于糊状或凝胶状产品的包装形式，例如分配器或类似物。可替代地它们可以分配到大容器中，例如筒、袋或甚至大体积袋子中。

本发明的主题不仅从单独的权利要求的主题中，而且从这些单独的权利要求彼此组合中都是显而易见的。同样还应用在所有的说明书中批露的参数以及它们形成的任何组合。

以下实例说明本发明，而没有任何限制于此的意图。

I. 所用的测量和检测方法的说明

I.1 建筑材料着色试验

建筑材料中的可分散性通过视觉判定在水泥灰浆中使用白色水泥生产的块体进行测试，数据如下：

水泥-石英砂的比 1:4，水-水泥值 0.35，基于水泥的着色 (pigmentation) 水平 2.4%，所用混合器来自 RK Toni Technik, Berlin，具有 5 l 的混合盘，型号 1551，旋转速度 140 rpm，批次：1200 g 0.1 到 1 mm 的石英砂，600 g 1 到 2 mm 的石英砂，200 g 精细研磨的石灰石 (<5% 的 90 μm 筛目残留)，500 g 的白水泥。将石英砂部分以及精细研磨的石灰石一起装到混合容器中。然后将它们预混 10 s (混合机设定 1: 慢)。颜料制剂在水中的溶液，以悬浮液的形式，或在对比实例的情况下，水-悬浮的颜料或水-悬浮的滤饼，被加入到起始混合物中，确保水的总量是 175 g 并且将水/颜料悬浮液引入到混合物的中间。当液体渗入时，加入水泥并且将该批次料混合 (混合机设定 1: 慢)。100 s 的混合时间后，取出三个 600 g 的样品并且用于在压力下 (压缩力：2 秒 114 kN) 生产三个样本 (10 × 10 × 2.5 cm)。这些样品固化得到完整的块体：于 30°C 以及 95% 的相对湿度下 24 小时，随后于 60°C 干燥 4 小时。检查产生的块体。

I.2 乳化涂料中可分散性的测定

彩色颜料和黑色颜料在乳化涂料中的可分散性通过使用溶解器进行测定。所使用的试验介质是基于 PVA 分散体 (乙酸乙烯酯/叔羧酸乙烯酯 (Versatic acid vinyl ester)) 具有 55% 的颜料体积浓度 (颜料/填充剂比 40/60) 的乳化涂料。对于颜料的掺混，最初引入

180 g 的白色乳化涂料，然后引入 6.0 g 所测试的彩色或黑色颜料——糊状或凝胶状颜料制剂，或根据它的颜料含量转化的一个量，因此在这些情况下也有 6.0 g 的颜料——在搅拌下加入（二氧化钛颜料/彩色颜料重量比或二氧化钛颜料/黑色颜料重量比= 5:1，所用的二氧化钛颜料可以是例如 Tronox[®] R-KB-2，Tronox Inc.的商品）。一个溶解器盘（直径 4 cm）用来设定以下的分散条件：

10 min 1000 rpm (2.1 m/s) ， 然后

20 min 2000 rpm (4.2 m/s) ， 然后

10 min 4500 rpm (9.4 m/s)

单个的分散时间后，少量的每种涂料被移出并且用于制备 90 μm 的湿膜厚度（牵拉棒的缝高度）的一个拉伸物，在室温下进行干燥。干燥后，使用一个锋利边缘的物体刮擦这些拉伸物（涂覆膜），允许未分散的彩色颜料或黑色颜料的颜料颗粒在表面上以点或条纹（小块）出现。施加在颜料上的分散能通过单个的刮擦中出现的小块的个数来评定，使用从 1 级到 5 级的评估等级：

1 级: 无小块

2 级: 少许小块

3 级: 中等小块

4 级: 很多小块

5 级: 非常多的小块

只有在 1 和 2 级评估水平的情况下，可分散性是良好的；在 3 级以及更高时，对所使用的分散能评估是不足的。达到 1 或 2 级的阶段越早，换句话说使用的分散能越低，所研究的颜料或颜料制剂的可分散性越好。

I.3 干燥光滑表面的着色效果测试

在干燥光滑表面上的着色效果借助于光拔 V4A 圆钢（材料 1.4571）制成的杆进行测试。该杆具有 8 mm 的直径，长 200 mm。一端被加工成一个 10 mm 长的尖端，如图 1 所示。颜料制剂制备好之后，立即分配到一个合适的容器中，该容器可以是气密密封的，并且它的体积基本上不是比颜料制剂大很多。例如这样的容器可以是具有足够大口径的一个气密密封的聚乙烯瓶，或是一个气密密封的塑料桶。当填充容器时，应该确保在容器中填充水平是 50 mm。只有当颜料制剂冷却到室温（20 到 22°C）时，所述容器才被气密密封并且在室温下储存。24 小时的储存时间之后，测试糊状或凝胶状颜料制剂在干燥光滑表面的着色效果。这通过压下干净、干燥的杆，使其最前端，迅速（突然地）进到糊状或凝胶状颜料制剂中直到该杆碰触到容器的底部来完成。然后再迅速（突然地）从该糊状或凝胶状颜料制剂中抽出。浸入前后的称重的差用来测定糊状或凝胶状颜料制剂粘到杆上的质量。将该杆进行清洁并且该过程总共进行三次，杆每次浸入到糊状或凝胶状颜料制剂的不同位置。然后杆质量的平均增加通过三次称重进行计算。如果杆质量的平均增加不大于 0.07 g，优选不大于 0.04 g，该颜料制剂在本发明的意义中没有显示对于干燥光滑表面的着色效果。为了证明质量的平均增加不大于 0.07 g，优选不大于 0.04 g 是非常小的，进行了一个与液体涂料的对比。Bayferrox[®] 350 液体（Lanxess Deutschland GmbH 的商品）是旨在对建筑材料着色的一种黑色氧化铁颜料的水悬浮液并且具有 50%到 55%的颜料含量。用于研究的作对比的 Bayferrox[®] 350 液

体具有 53.9% 的颜料含量以及 1260 mPas 粘度 (20°C 用 4 号转子以 100 rpm 测量的布氏粘度 (Brookfield viscosity))。当干燥光滑表面的着色效果试验在这样一种悬浮液中使用该杆通过所描述的方法进行时, 作为颜料悬浮液粘附到它上面的结果该杆质量的平均增加是 0.73 g。

I.4 相分离测试

颜料制剂制备好之后, 立即分配到一个合适的容器中, 该容器可以是气密密封的, 并且它的体积基本上不比颜料制剂大很多。此类容器可以是, 例如具有足够大的口径的一个气密密封的聚乙烯瓶, 或是一个气密密封的塑料桶。只有当颜料制剂冷却到室温 (20 到 22°C) 时, 所述容器才能气密密封并且在室温下储存。至少两个月的时间之后, 优选至少六个月, 检查是否发生了相分离, 换句话说, 颜料制剂上是否形成了上清液液相。在容器内, 特别是在错误选择的尺寸的情况下, 可能会有少量液体凝结到壁或盖子上。此类液体凝聚不应当进行考虑。

I.5 水中可分散性的测定

将 87.5 g 的水引入到 150 ml 的玻璃烧杯 (宽型) 中。将糊状或凝胶状颜料制剂以单份使用涡轮搅拌器 (直径 28 mm) 搅拌下引入到水中, 搅拌速度为 600 rpm。添加的糊状或凝胶状颜料制剂的量常常选择为它包含 6 g 的颜料。一段确定的时间之后, 停止搅拌, 颜料悬浮液倾到通过一个 250 μm 筛目大小的筛并且该筛使用一个淋水喷射器简单地清洁。当筛上不再有任何颜料制剂的残留时, 换句话说, 当所有的颜料制剂颗粒都小于 250 μm 时, 认为该糊状或凝胶状颜料制剂是完全溶解的。

II. 实例 1

使用 735 g 氧化铬绿 GN (Lanxess Deutschland GmbH 的商品) 和 735 g 的水, 加入 1.52 g 的具有 40% 活性化合物含量的聚丙烯酸钠水溶液, 作为湿润和分散添加剂, 产生具有 50% 的颜料含量的分散体。然后加入作为防腐剂的三滴 Preventol® D6 (Lanxess Deutschland GmbH 的商品) 和作为增稠剂的 38.7 g 的猪皮明胶(240 到 270 g 勃鲁姆 (bloom)), 将该分散体在 45°C 下搅拌 30 分钟。仍然热时, 将该分散体倾倒入多个容器中, 包括儿童烤盘 (children's baking tray), 并且冷却到室温然后气密密封。大约两小时之后显著地形成凝胶。24 小时之后可以倒置烤盘。所获得的颜料制剂具有凝胶状稠度。尺寸稳定性如图 2 所表示。

根据所描述的测试方法, 所生产的凝胶状颜料制剂在干燥光滑的表面上没有显示着色效果, 因为杆质量的平均增加是 0.006 g。此外, 数个月时间, 没有显示任何相分离。

简单地通过微热到 35°C, 所生产的凝胶状颜料制剂是可再液化的, 随着重新冷却后再次形成凝胶。

建筑材料的测试: 将 24 g 的凝胶状颜料制剂通过加热再液化并且溶解在 163 g 的热水中。当冷却到室温时, 产生的悬浮液不再形成凝胶, 并且用于所描述的建筑材料着色试验。这产生均匀绿色着色的块体。

III. 实例 2 (实例 1 的对比实例)

建筑材料测试: 为了对比, 将 12 g 用于生产实例 1 的凝胶状颜料制剂的氧化铬绿 GN 粉末在搅拌下也分散在 175 g 的水中, 并且

用于所描述的建筑材料着色试验。又得到均匀绿色着色的块体。与使用实例 1 的凝胶状颜料制剂着色的块体没有显示出明显不同。

IV. 实例 3

550 g 的 Bayferrox[®] 330(黑色氧化铁颜料, Lanxess Deutschland GmbH 的商品)分散在 450 g 水中。将 6.8 g κ -角叉菜聚糖作为增稠剂以及三滴 Preventol[®] D6 作为防腐剂加入该分散体中,并且将该分散体在 40°C 下搅拌 30 分钟。仍然热时,将该分散体倾倒至多个容器中,包括儿童烤盘,并且冷却到室温然后气密密封。大约一小时之后显著地形成凝胶。24 小时之后可以倒置烤盘。所获得的颜料制剂具有凝胶状稠度。尺寸稳定性如图 3 所表示。

根据所描述的测试方法,生产的凝胶状颜料制剂在干燥光滑的表面上没有显示着色效果,因为杆质量的平均增加是 0.004 g。此外,若干个月时间之后,没有显示任何相分离。

通过加热到 55°C 所生产的凝胶状颜料制剂是可再液化的,随着重新冷却后再次形成凝胶。

建筑材料试验: 24 g 的凝胶状颜料制剂通过加热再液化并且溶解在 163 g 的热水中。当冷却到室温时,产生的悬浮液不再形成凝胶,并且用于所描述的建筑材料着色试验。这产生均匀黑色着色的块体。

V. 实例 4 (实例 3 的对比实例)

建筑材料测试: 为了对比,将 12 g 用于生产实例 3 的凝胶状颜料制剂的 Bayferrox[®] 330 粉末在搅拌下也分散在 175 g 的水中,并

且用于所描述的建筑材料着色试验。又得到均匀黑色着色的块体。与使用实例 3 的凝胶状颜料制剂着色的块体没有显示出明显不同。

VI. 实例 5

将 550 g of Bayferrox[®] 330 分散到 450 g 的水中。向该分散体加入 6.8 g 的 κ -角叉菜聚糖和 ι -角叉菜聚糖的 1:1 混合物作为增稠剂以及三滴 Preventol[®] D6 作为防腐剂，并且将该分散体在 40°C 下搅拌 30 分钟。仍然热时，将该分散体倾入多个容器中，包括来自实例 1 和 3 的小熊烤盘，并且冷却到室温然后气密密封。大约两小时之后发生显著的凝胶形成。24 小时之后可以倒置烤盘。所获得的颜料制剂具有凝胶状稠度并且是尺寸稳定的。

所制备的凝胶状颜料制剂比实例 3 中的更软。根据所描述的测试方法，它在干燥光滑的表面没有显示着色效果，因为杆质量的平均增加是 0.013 g。此外，若干个月时间后，没有显示任何相分离。

通过加热到 45°C 所生产的凝胶状颜料制剂是可再液化的，随着重新冷却后再次形成凝胶。

VII. 实例 6

将 750 g 氧化铬绿 GN 分散到 500 g 的水与 150 g 的作为增稠剂的 15%浓度的 Mowiol[®] 18-88 溶液的混合物中 (Mowiols[®] 是聚乙烯醇并且是 Kuraray Specialities Europe GmbH 的商品)。将该分散体转移到具有 DUPLEX 叶片的一个 IKA[®] HKD 2.5 水平混料机中，并且同时混揉时，大约 5 分钟的时间，加入 40 g 室温下饱和的四硼酸钾五水合物溶液，作为与增稠剂共同使用时增加稳固度的化合物。然后混揉和均化再继续 30 分钟。这产生一个糊状稠度的颜料制剂。

根据所描述的试验方法，生产的糊状颜料制剂在干燥光滑的表面没有显示着色效果，因为杆质量的平均增加是 0.00 g。此外，若干个月时间后，没有显示任何相分离。当在水中的可分散性根据所描述的方法进行测定时，它在 60 s 内完全溶解。

建筑材料测试：将 24 g 的糊状颜料制剂搅拌下溶解在 163 g 的水中，产生的悬浮液用于所描述的建筑材料着色试验。结果是均匀绿色着色的块体。

乳化涂料试验：将产生的 12 g 的糊状颜料制剂用于上述的乳化涂料中可分散性的测定。结果如下：

以 1000 rpm 10 min 评估等级： 1

以 2000 rpm 20 min 评估等级： 1

以 4500 rpm 10 min 评估等级： 1

以 1000 rpm，10 min 后达到评估等级 1。因此即使在最低分散能的情况下，糊状颜料制剂显示出了非常良好的可分散性。

VIII. 实例 7 (实例 6 的对比实例)

建筑材料测试：为了对比，将 12 g 用于生产实例 6 的糊状颜料制剂的氧化铬绿 GN 粉末在搅拌下分散在 175 g 的水中，并且用于所描述的建筑材料着色试验。又得到均匀绿色着色的块体。与使用实例 6 的糊状颜料制剂着色的块体没有显示出明显不同。

乳化涂料测试: 为了对比, 将来自实例 6 的 6 g 的用于生产糊状颜料制剂的氧化铬绿 GN 粉末用于上述的乳化涂料中可分散性的测定。结果如下:

以 1000 rpm 10 min 评定等级: 5

以 2000 rpm 20 min 评定等级: 4

以 4500 rpm 10 min 评定等级: 2

对于所使用的氧化铬绿 GN 粉末, 需要选择非常强的分散条件以便获得有效的分散 (评估等级 2)。因此所使用的氧化铬绿 GN 粉末比来自实例 6 的糊状颜料制剂是更难于分散。

IX. 实例 8

将来自实例 6 的糊状颜料制剂在一个可气密密封的容器中于 -11°C 冷冻 60 小时。然后再解冻到室温。该解冻的糊状颜料制剂没有显示出与原颜料制剂的不同。没有分离出水。在根据所描述的方法测定水中可分散性时, 它仍然在 60 s 内完全溶解。

建筑材料测试: 将 24 g 解冻的糊状颜料制剂在搅拌下溶解在 163 g 的水中并且产生的悬浮液用于以上描述的建筑材料着色试验。结果又是均匀绿色着色的块体。与来自实例 6 和实例 7 的块体没有发现不同。

因此生产的糊状颜料制剂没有因为冷冻和解冻受到损害。

X. 实例 9

将 1000 g Bayferrox[®] 130M (红色氧化铁颜料, Lanxess Deutschland GmbH 的商品) 分散到包含 516 g 的水、67 g 的 15%浓度的 Mowiol[®] 18-88 溶液以及 83 g 的 8%浓度的 Mowiol[®] 40-88 溶液 (每种都作为增稠剂) 的混合物中。将该分散体转移到具有 DUPLEX 叶片的一个 IKA[®] HKD 2.5 水平混料机中, 并且同时对它进行混揉, 大约 5 分钟的时间, 加入 30 g 室温下饱和的四硼酸钾五水合物溶液, 作为与增稠剂共同使用时增加稳固度的化合物。然后混揉和匀化再继续 30 分钟。这产生糊状稠度的颜料制剂。

根据所描述的测试方法, 生产的糊状颜料制剂在干燥光滑的表面没有显示任何着色效果, 因为杆质量的平均增加是 0.00 g。此外, 若干个月时间后, 没有显示任何相分离。当根据所描述的方法测定在水中的可分散性时, 它在 60 s 内完全溶解。

乳化涂料测试: 将产生的 10 g 的糊状颜料制剂用于上述的乳化涂料中可分散性的测定。结果如下:

以 1000 rpm 10 min 评估等级: 1

以 2000 rpm 20 min 评估等级: 1

以 4500 rpm 10 min 评估等级: 1

以 1000 rpm, 10 min 后达到评估等级 1。因此即使在最低分散能的情况下, 该糊状颜料制剂显示出了非常良好的可分散性。

XI. 实例 10

将来自实例 9 的糊状颜料制剂在一个可气密密封的容器中于 -11°C 冷冻 60 小时。然后再解冻到室温。该解冻的糊状颜料制剂没有显示出与原颜料制剂的不同。没有水分离出来。在根据所描述的方法测定在水中的可分散性时, 它仍然在 60 s 内完全溶解。

乳化涂料测试: 将重新解冻的 10 g 的糊状颜料制剂用于上述的乳化涂料中可分散性的测定。结果如下:

以 1000 rpm 10 min 评估等级: 1

以 2000 rpm 20 min 评估等级: 1

以 4500 rpm 10 min 评估等级: 1

以 1000 rpm, 10 min 后达到评估等级 1。因此即使在最低分散能的情况下该糊状颜料制剂显示出了非常好的可分散性。乳化涂料的可分散性没有因为冷冻和解冻被破坏。

XII. 实例 11 (实例 9 和 10 的对比实例)

在乳化涂料中的测试: 为了对比, 将 6 g 用于生产实例 10 的糊状颜料制剂的 Bayferrox[®] 130M 粉末用于以上所描述的在乳化涂料中的可分散性的测定。结果如下:

以 1000 rpm 10 min 评估等级 : 5

以 2000 rpm 20 min 评估等级 : 5

以 4500 rpm 10 min 评估等级 : 4

所使用的 Bayferrox[®] 130M 粉末没有足够的分散性质，因为不可能达到评估等级 1 或 2。因此所使用的 Bayferrox[®] 130M 粉末比来自用它制备的实例 9 和 10 的糊状颜料制剂更难以分散。

XIII. 实例 12

将通过沉淀法生产的黄色氧化铁颜料在合成后进行过滤并且洗涤到无盐。产生的滤饼具有 51.4% 的固体含量。在 242 g 的水、155 g 的 15% 浓度的 Mowiol[®] 18-88 溶液以及 58 g 的 8% 浓度的 Mowiol[®] 40-88 溶液的混合物中，首先将 1.39 g 的 Walocel CRT 40000GA (羧甲基纤维素钠，Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG 的商品)，作为一种附加的增稠剂进行溶解。将 973 g 的滤饼分散在此溶液中，产生 35% 的颜料含量的分散体。将该颜料悬浮液转移到具有 DUPLEX 叶片的一个 IKA[®] HKD 2.5 水平混料机中，在混揉的过程中，大约 5 分钟的时间，加入活性物质含量大约 40% 的 40 g 室温下饱和的四硼酸钾五水合物溶液，作为与增稠剂共同使用时增加稳固度的化合物。然后混揉和匀化再继续 30 分钟。这产生一个糊状稠度的颜料制剂。

根据所描述的测试方法，生产的糊状颜料悬浮液在干燥光滑的表面没有显示任何着色效果，因为杆质量的平均增加是 0.00 g。此外，若干个月时间后，没有显示任何相分离。当在水中的可分散性根据所描述的方法进行测定时，它在 100 s 内完全溶解。

建筑材料测试: 将 34.3 g 的糊状颜料制剂在搅拌下溶解在 152 g 的水中并且产生的悬浮液用于所描述的建筑材料着色试验。结果是均匀黄色着色的块体。

乳化涂料测试: 将产生的 17.1 g 的糊状颜料制剂用于上述的乳化涂料中可分散性的测定。结果如下:

- 以 1000 rpm 10 min 评估等级: 1
- 以 2000 rpm 20 min 评估等级: 1
- 以 4500 rpm 10 min 评估等级: 1

以 1000 rpm, 10 min 后达到评估等级 1。因此即使在最低分散能的情况下该糊状颜料制剂显示出了非常良好的可分散性。

XIV. 实例 13 (实例 12 的对比实例)

建筑材料测试: 为了对比, 将 23.3 g 用于生产实例 12 的糊状颜料制剂的滤饼在搅拌下溶解在 163.7 g 的水中, 并且产生的悬浮液用于所描述的建筑材料着色试验。又得到均匀黄色着色的块体。然而由于更浅的黄色色调, 这些块体与来自于实例 12 中的那些相比实质上是更低亮度的。

乳化涂料测试: 为了对比, 将 11.7 g 用于生产实例 12 的糊状颜料制剂的滤饼用于以上所描述的乳化涂料的可分散性的测定。结果如下:

- 以 1000 rpm 10 min 评估等级: 5
- 以 2000 rpm 20 min 评估等级: 5
- 以 4500 rpm 10 min 评估等级: 4

所使用的滤饼不是足够分散的, 因为不可能达到评估等级 1 或 2。在所有的分散条件下, 所使用的分散能是不足的。因此所使用的滤饼比来自于由它生产的实例 12 的糊状颜料制剂更难分散。

xv. 实例 14

将用沉淀法生产的一种黑色氧化铁颜料在合成后过滤，洗至无盐并使用一个盘状喷雾干燥器干燥。然后，在 22.3 kg 水和 8.55 kg 8% 浓度的 Mowiol® 40-88 溶液的混合物中，将 39.5 g Walocel CRT 40000GA 在每种情况下作为增稠剂而溶解。将 33.75 kg 的干燥黑色颜料粉末搅拌入此溶液中，该黑色颜料粉末使用一台具有 1 mm 氧化锆研磨球的砂磨机 (bead mill) 进行分散，生成具有 52% 颜料含量的分散体。将 1.44 kg 的此分散体转移至一台具有 DUPLEX 叶片的 IKA® HKD 2,5 水平混料机中，并且，在捏和的过程中，大约 5 分钟的时间，加入 30 g 的室温饱和的四硼酸钾五水合物的溶液，作为与增稠剂共同使用而增强稳固度的化合物。然后再持续进行另外 30 分钟的混揉和匀化。这产生了具有糊状稠度的一种颜料制剂。

所产生的糊状颜料制剂根据描述的测试方法在干燥光滑的表面不呈现任何着色效果，因为该杆质量的平均增加是 0.00 g。另外，在几个月的时间内它不呈现相分离。当根据所描述的方法测定在水中的可分散性时，它在 60s 内完全溶解。

建筑材料测试：将 23 g 糊状颜料制剂在搅拌下溶解在 164 g 水中并且生成的悬浮液用于所描述的建筑材料着色试验。结果是具有均匀黑色着色的块。

乳化涂料测试：将生成的 11.5 g 糊状颜料制剂用于上述在乳化涂料中的可分散性的测定。结果如下：

以 1000 rpm 10 min 评估等级: 1

以 2000 rpm 20 min 评估等级: 1

以 4500 rpm 10 min 评估等级: 1

以 1000 rpm 进行 10 分钟后, 达到评估等级 1。因此, 即使在最低分散能下, 该糊状颜料制剂呈现出非常好的可分散性。

XVI. 实例 15

将来自实例 14 的糊状颜料制剂在一个可气密密封的容器中于 -11°C 时冷冻 60 小时。然后再将它解冻至室温。解冻后的糊状颜料制剂与原颜料制剂相比没有显示出差异。没有水分离出来。在根据所描述的方法测定在水中的可分散性时它仍然在 60 s 内完全溶解。

建筑材料测试: 将 23 g 解冻的糊状颜料制剂在搅拌下溶解在 164 g 水中并且获得的悬浮液用于上述的建筑材料着色试验。结构是具有均匀黑色着色的块。与来自实例 14 的块相比没有明显差异。

乳化涂料测试: 将解冻的 11.5 g 糊状颜料制剂用于上述在乳化涂料中的可分散性的测定。结果如下:

以 1000 rpm 10 min 评估等级: 1 至 2

以 2000 rpm 20 min 评估等级: 1

以 4500 rpm 10 min 评估等级: 1

以 1000 rpm 进行 10 分钟后, 达到评估等级 1 至 2。因此, 即使在最低分散能量下, 该糊状颜料制剂呈现出很好的可分散性。

因此, 所生成的糊状颜料制剂没有由于冷冻和解冻而受损坏。

XVII. 实例 16 (实例 14 和 15 的对比实例)

建筑材料测试: 作为对比, 将用于生产来自实例 14 的糊状颜料制剂的 12 g 干燥黑色颜料粉末在搅拌下分散在 175 g 水中并将生成的悬浮液用于上述的建筑材料着色试验。再次获得了具有均匀黑色着色的块。与使用来自实例 14 和 15 的凝胶状颜料制剂进行着色的块相比没有明显差异。

乳化涂料测试: 作为对比, 将用于生成来自实例 14 的糊状颜料制剂所用的 6 g 干燥黑色颜料粉末用于上述在乳化涂料中的可分散性的测定。结果如下:

1000 rpm 10 min 以 评估等级: 5

2000 rpm 20 min 以 评估等级: 4 至 5

以 4500 rpm 10 min 评估等级: 2

采用干燥黑色颜料粉末时, 需要选择非常强的分散条件以便获得有效的分散 (评估等级 2)。因此, 所使用的干燥的黑色颜料粉末比来自实例 14 和 15 的糊状颜料制剂要更难分散。

XVIII. 实例 17

将 33 g 的 Mowiol® 8-88 作为增稠剂在温和加热下溶解于 656 g 水中。然后, 加入 800 g Tronox® A-Z (二氧化钛颜料, Tronox Inc. 的商业产品), 为分散体。将该分散体转移至一台具有 DUPLEX 叶片的 IKA® HKD 2,5 水平混料机中, 并且分批加入 25 g 固体四硼酸钠五水合物, 作为与增稠剂结合共同使用时增强稳固度的化合物。然后持续进行另外的 10 分钟的混揉与均化。这生成一种具有糊状稠度的颜料制剂。

所制备的糊状颜料制剂根据描述的测试方法在干燥光滑的表面不呈现任何着色效果,因为该杆质量的平均增加是 0.012 g。另外,在几个月的时间内它不呈现任何相分离。

XIX. 实例 18

将 6.8 g carubine 作为增稠剂在加热至高于 80°C 时溶解于 675 g 水中。将该 carubine 溶液转移至一台具有 DUPLEX 叶片的 IKA® HKD 2,5 水平混料机中,并且加入 1 ml 的 Preventol® D6 作为防腐剂。然后,分批加入 6.8 g 的 Kelzan® (苍耳烷, CP Kelco Germany GmbH 的商品)作为另外的增稠剂,直至形成均匀的组合物。逐渐地,分批将 825 g 的 Bayferrox® 130 (红色氧化铁颜料, Lanxess Deutschland GmbH 的商品)加入该组合物中并且通过混揉而掺混。混揉和匀化再继续 30 分钟。得到具有糊状、橡胶状稠度的颜料制剂。为了进一步均化,该颜料制剂在一个密闭容器内在 85 至 90°C 短时间加热。该颜料制剂经历液化;当冷却时,再次形成糊状的、橡胶状稠度的颜料制剂。作为相对高温下生产和匀化的结果,一些水蒸发了,所获得的该糊状、橡胶状的颜料制剂具有按重量计 58.6% 的颜料含量。

所生产的糊状、橡胶状的颜料制剂根据描述的测试方法在干燥光滑的表面不呈现任何着色作用,因为杆质量的平均增加是 0.02 g。另外,在几个月的时间内它不呈现任何相分离。

建筑材料测试: 将 20.4 g 的该糊状、橡胶状的颜料制剂与按重量计 10% 的高碘酸钠混合并且静置 24 小时。在这段时间中使该糊状、橡胶状的颜料制剂经受再液化。在搅拌下将该液化的糊状颜料制剂混悬于 166.6 g 水中,将所得的悬浮液用于上述建筑材料着色试验。这生成具有均匀红色着色的块。

XX. 实例 19 (实例 18 的对比实例)

建筑材料测试: 将用于生产来自实例 18 的凝胶状颜料制剂的 12 g Bayferrox®130 粉末在搅拌下分散在 175g 水中, 并且用于所描述的建筑材料着色试验。再次获得均匀红色着色的块。与使用来自实例 18 的凝胶状颜料制剂着色的块没有明显差异。

XXI. 实例 20

在加热至高于 80°C, 将 3.75 g carubine 作为增稠剂溶解于 750 g 水中。将该 carubine 溶液转移至一个具有 DUPLEX 叶片的 IKA® HKD 2,5 水平混料机中, 并且加入 1 ml 的 Preventol® D6 作为防腐剂。然后, 分批加入 7.5 g 的 Kelzan®作为另外的增稠剂, 直至形成一个均匀的组合物。逐渐地, 分批将 750 g 的 Bayferrox® 130 (红色氧化铁颜料, Lanxess Deutschland GmbH 的商品) 加入该组合物中并且通过混揉而掺混。最后, 另外, 加入 45 g 的 Aerosil® 200 (亲水的气相法二氧化硅, Degussa GmbH 的商品) 作为填充剂。然后再持续进行 30 分钟的混揉与均化。这产生具有糊状、橡胶样稠度的一种颜料制剂。

为了进一步均化, 该颜料制剂在一个密闭容器内在 85 至 90°C 短时间加热。冷却后, 在几天之内再次形成糊状、橡胶状稠度的一种颜料制剂。

所产生的该糊状、橡胶状的颜料制剂根据描述的测试方法在干燥光滑的表面不呈现任何着色作用, 因为该杆质量的平均增加是 0.01 g。另外, 在几个月的时间内它不呈现任何相分离。

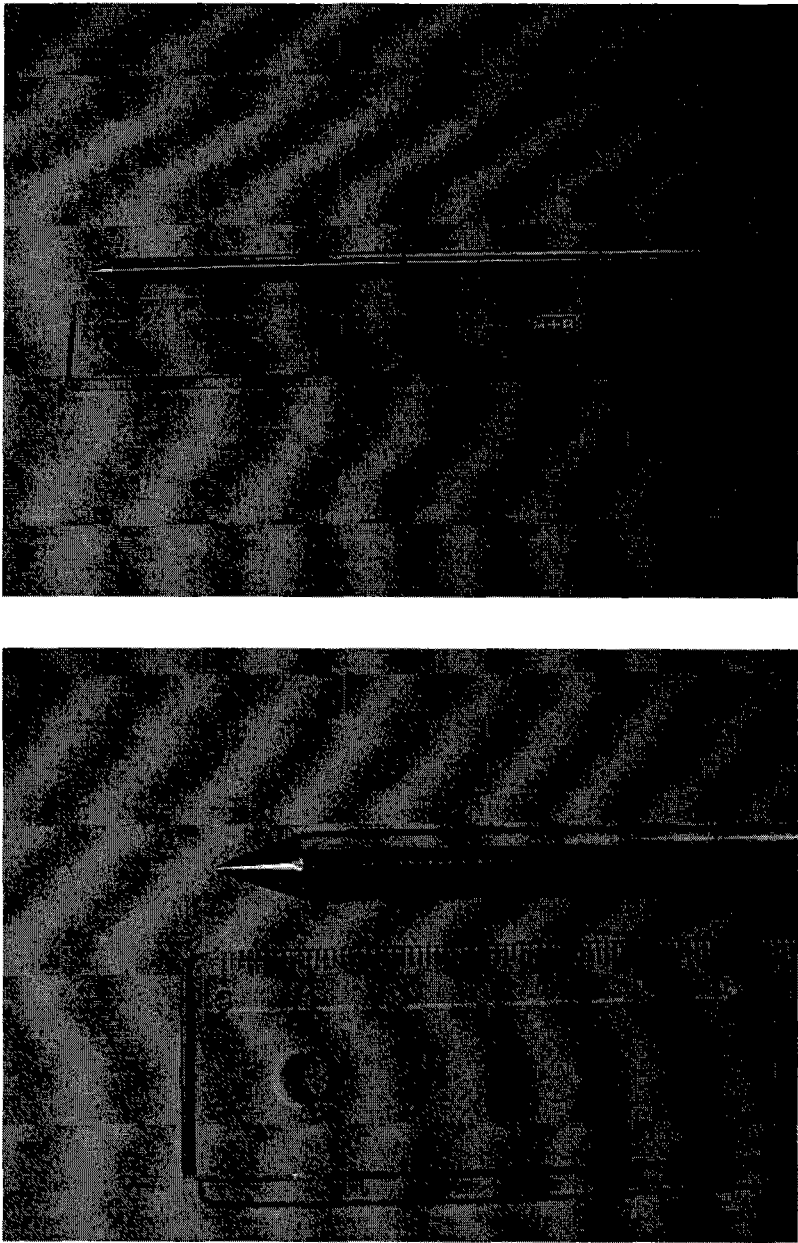


图 1

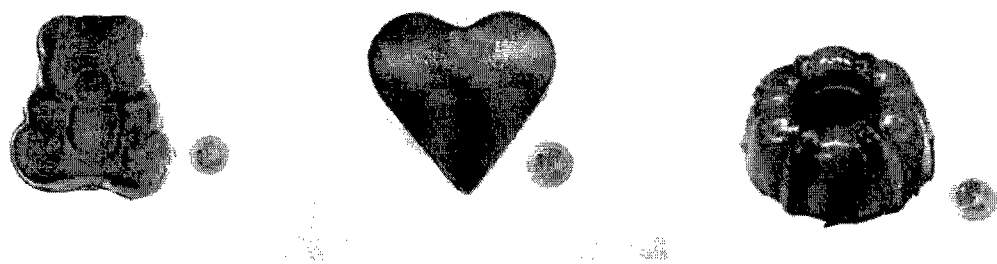


图 2

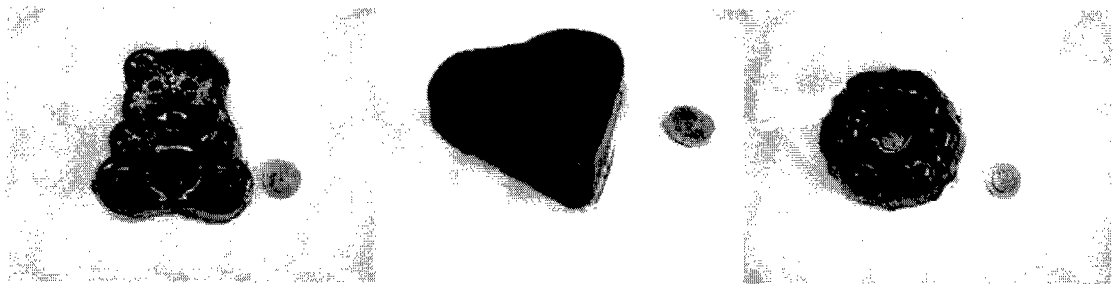


图 3