



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101932660 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 23

(21) 申请号 200880100467. 6

(22) 申请日 2008. 07. 24

(30) 优先权数据

1020070349280 2007. 07. 24 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/006084 2008. 07. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/012995 DE 2009. 01. 29

(73) 专利权人 埃卡特有限公司

地址 德国哈滕斯坦

(72) 发明人 M·菲谢尔 R·施耐德 B·盖斯勒

W·赫青 J·布莱斯泰纳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C09C 1/00 (2006. 01)

C09C 1/62 (2006. 01)

C09C 1/64 (2006. 01)

A61K 8/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

DE 102004063433 A1, 2006. 07. 06, 说明书第 [0017]-[0078] 段.

EP 0747453 A2, 1996. 12. 11,

WO 2007/093401 A3, 2007. 08. 23, 权利要求 1-18.

DE 102004063433 A1, 2006. 07. 06, 说明书第 [0017]-[0078] 段.

审查员 史巍

权利要求书4页 说明书38页 附图15页

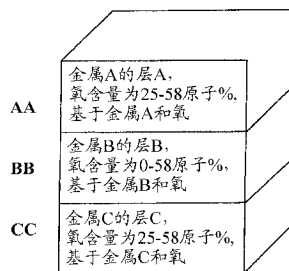
(54) 发明名称

多层金属效应颜料、其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及金属效应颜料, 该金属效应颜料包含至少三层 :A) 层A, 其包含至少一种金属 M_A 并具有平均氧含量 O_A, 基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量 ; B) 层B, 其包含至少一种金属 M_B 并具有 0 至 77 原子%, 特别是 0 至 58 原子% 的平均氧含量 O_B, 基于层 B 中 M_B 和 O_B 总量 ; C) 层C, 其包含至少一种金属 M_C 并具有平均氧含量 O_C, 基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量 ; 层 A 和 C 中的平均氧含量 O_{AC} 根据式 (I) 确定并位于 2 至 77 原子%, 特别是 25 至 58 原子% 的范围内。本发明进一步涉及制备这种效应颜料的方法及其用途。

$$O_{AC} = \frac{1}{2} \left(\frac{O_A}{M_A + O_A} + \frac{O_C}{M_C + O_C} \right) \quad (I)$$



AA: 层 A, 其由金属 A 制成, 氧含量为 25 至 58 原子%, 基于金属 A 和氧的量
BB: 层 B, 其由金属 B 制成, 氧含量为 0 至 58 原子%, 基于金属 B 和氧的量
CC: 层 C, 其由金属 C 制成, 氧含量为 25 至 58 原子%, 基于金属 C 和氧的量

CN 101932660 B

1. 金属效应颜料,其特征在于该金属效应颜料包含至少三层:

A) 层 A,其包含至少一种金属 M_A 并具有平均氧含量 O_A ,该含量基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量,

B) 层 B,其包含至少一种金属 M_B 并具有 0 至 77 原子%的平均氧含量 O_B ,该含量基于层 B 中 M_B 和 O_B 的总量,

C) 层 C,其包含至少一种金属 M_C 并具有平均氧含量 O_C ,该含量基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量,

层 A 和 C 中的平均氧含量 O_{AC} 根据式 (I) 测定:

$$O_{AC} = \frac{1}{2} \left(\frac{O_A}{M_A + O_A} + \frac{O_C}{M_C + O_C} \right) \quad \text{(I)}$$

并位于 2 至 77 原子%的范围内,

其特征在于层 A 和 / 或 C 包含细碎形式的金属和金属氧化物的不同相,且不是纯的化学计量氧化物层。

2. 权利要求 1 的金属效应颜料,其特征在于平均氧含量 O_B 为 0 至 58 原子%。

3. 权利要求 1 的金属效应颜料,其特征在于层 A 和 C 中的平均氧含量 O_{AC} 位于 25 至 58 原子%的范围内。

4. 权利要求 1 的金属效应颜料,其特征在于层 A 和 / 或 C 分别在氧 O_A 和 / 或 O_C 和金属 M_A 和 / 或 M_C 方面具有均匀的化学组成。

5. 前述权利要求 3 的金属效应颜料,其特征在于该金属效应颜料的层 A 和 C 具有 30 至 57 原子%的平均氧含量 O_{AC} 。

6. 前述权利要求 3 的金属效应颜料,其特征在于该金属效应颜料的层 A 和 C 具有 35 至 56 原子%的平均氧含量 O_{AC} 。

7. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在于在该金属效应颜料的层 A 和 / 或 C 中, M_A 和 O_A 的总量基于层 A 中所有组分为 90 至 100 原子%,且 M_C 和 O_C 的总量基于层 C 中所有组分为 90 至 100 原子%。

8. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在于基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量的平均氧含量 O_A 和基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量的平均氧含量 O_C 各自彼此独立地位于 25 至 58 原子%的范围内。

9. 权利要求 7 的金属效应颜料,其特征在于基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量的平均氧含量 O_A 和基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量的平均氧含量 O_C 各自彼此独立地位于 25 至 58 原子%的范围内。

10. 权利要求 8 的金属效应颜料,其特征在于基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量的平均氧含量 O_A 和基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量的平均氧含量 O_C 各自彼此独立地位于 30 至 57 原子%的范围内。

11. 权利要求 9 的金属效应颜料,其特征在于基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量的平均氧含量 O_A 和基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量的平均氧含量 O_C 各自彼此独立地位于 30 至 57 原子%的范围内。

12. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在于所述至少一种金属 M_A 和

/或 M_C 选自由铝、镁、铬、银、铜、金、锌、锡、锰、铁、钴、镍、钛、钽、钼、其混合物及其合金组成的组。

13. 权利要求 7 的金属效应颜料,其特征在於所述至少一种金属 M_A 和 / 或 M_C 选自由铝、镁、铬、银、铜、金、锌、锡、锰、铁、钴、镍、钛、钽、钼、其混合物及其合金组成的组。

14. 权利要求 8 的金属效应颜料,其特征在於所述至少一种金属 M_A 和 / 或 M_C 选自由铝、镁、铬、银、铜、金、锌、锡、锰、铁、钴、镍、钛、钽、钼、其混合物及其合金组成的组。

15. 权利要求 9-11 中任一项的金属效应颜料,其特征在於所述至少一种金属 M_A 和 / 或 M_C 选自由铝、镁、铬、银、铜、金、锌、锡、锰、铁、钴、镍、钛、钽、钼、其混合物及其合金组成的组。

16. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於层 A 和 / 或 C 包含在纳米范围内的金属和金属氧化物的不同相。

17. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於层 A 和 / 或 C 彼此独立地具有 10 至 250 纳米的平均厚度。

18. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於所述至少一种金属 M_B 选自由铝、铬、银、铜、金、锌、锡、锰、铁、钴、镍、钛、其混合物及其合金组成的组。

19. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於基于层 B 中 M_B 和 O_B 的总量的平均氧含量 O_B 位于 0 至小于 25 原子%的范围内。

20. 前述权利要求 1-6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於基于层 B 中 M_B 和 O_B 的总量的平均氧含量 O_B 为 25 至 58 原子%。

21. 权利要求 19 的金属效应颜料,其特征在於层 B 具有金属特性并具有 10 至 200 纳米的平均厚度。

22. 权利要求 20 的金属效应颜料,其特征在於层 B 具有主要金属性或氧化性特性,并具有 50 至 2000 纳米的平均厚度。

23. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於整个金属效应颜料具有 30 至 550 纳米的平均厚度。

24. 权利要求 23 的金属效应颜料,其特征在於整个金属效应颜料具有 50 至 300 纳米的平均厚度。

25. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於金属 M_B 是铝和 / 或银。

26. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於金属 M_A 和 M_C 相同。

27. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於金属 M_A 、 M_B 和 M_C 相同。

28. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於层 A 和 C 的平均层厚度相同。

29. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於金属 M_A 和 / 或 M_C 是铬,且在层 A 和 / 或 C 中,彼此独立地,平均氧含量 O_A 或 O_C 分别位于 35 至 48 原子%的范围内,基于层 A 和 C 中各自的铬和氧的总量。

30. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於金属 M_A 和 / 或 M_C 是铝,且在层 A 和 / 或 C 中,彼此独立地,平均氧含量 O_A 或 O_C 分别位于 30 至 55 原子%的范围内,基于层 A 和 C 中各自的铝和氧的总量。

31. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於层 A、B 和 C 直接相邻

布置。

32. 前述权利要求 1 至 6 中任一项的金属效应颜料,其特征在於该金属效应颜料用耐蚀层涂布。

33. 权利要求 32 的金属效应颜料,其特征在於该金属效应颜料用耐蚀层包封式涂布。

34. 权利要求 33 的金属效应颜料,其特征在於该耐蚀层包含 SiO_2 或由 SiO_2 构成。

35. 制备权利要求 1 至 34 任一项的金属效应颜料的方法,其特征在於,通过 PVD 技术通过 M_A 、 M_B 和 M_C 的气相沉积相继设置各个层 A、B 和 C,其中至少层 A 和 / 或 C 在至少一种给氧的氧源存在下气相沉积。

36. 权利要求 35 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於该方法包括下列步骤:

a) 在真空室中,在氧存在下用至少一种金属 M_A 通过物理气相沉积 (PVD) 涂布基底,以在该基底上形成层 A,

b) 在真空室中,在存在或不存在氧的情况下用至少一种金属 M_B 通过物理气相沉积 (PVD) 涂布层 A,以形成层 B,

c) 在真空室中,在氧存在下用至少一种金属 M_C 通过物理气相沉积 (PVD) 涂布层 B,以形成层 C,

d) 将该金属层堆叠体与基底分离,

e) 粉碎该金属层堆叠体以产生金属效应颜料,

f) 任选将该金属效应颜料转化成分散体或糊料。

37. 权利要求 36 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於所述基底是可移动的基底。

38. 权利要求 35 或 36 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於该方法包括下列步骤:

a) 在真空室中,在给氧的氧源存在下用来自气化器源 VQ_A 的至少金属 M_A 涂布基底,以形成层 A,

b) 在真空室中,在存在或不存在氧源的情况下用来自气化器源 VQ_B 的至少金属 M_B 涂布基底上的层 A,以形成层 B,

c) 在真空室中,在氧源存在下用来自气化器源 VQ_C 的至少金属 M_C 涂布基底上的层 B,以形成层 C,

d) 将该金属层堆叠体与基底分离,

e) 粉碎该金属层堆叠体以形成金属效应颜料,

f) 任选将该金属效应颜料转化成分散体或糊料。

39. 权利要求 38 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於所述基底是可移动的基底。

40. 权利要求 38 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於所述基底是循环或移动带。

41. 权利要求 38 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於各个气化器源 VQ_A 、 VQ_B 和 VQ_C 彼此分开或在每种情况下成对地彼此分开。

42. 权利要求 35 或 36 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於 M_A 、 M_B 和 M_C 相同、成对相同或彼此不同,并由金属气化源或两个或更多个金属气化源,在真空室中,在一种或多种给氧的氧源存在下用金属涂布可移动的基底,同时在该真空室中在金属气化源、氧源和可移动基底之间形成金属蒸气和氧的三维浓度区,由此通过物理气相沉积,在所述可移动基底上相继沉积金属含量和氧含量彼此不同的所述至少三层 A、B 和 C。

43. 权利要求 42 的制备金属效应颜料的方法,其特征在於所述可移动的基底是旋转或

移动带。

44. 权利要求 42 的制备金属效应颜料的方法,其特征在于在金属气化源、氧源和可移动基底之间设置一个遮蔽器件,或两个或更多个遮蔽器件,所述器件抑制层 A、B 和 C 之间可能的过渡层形成,结果沉积各自具有可互相区分的金属和氧含量的所述至少三个相继层 A、B 和 C。

45. 权利要求 35 或 36 的制备金属效应颜料的方法,其特征在于所述至少一种氧源以给水物质和 / 或给氧物质形式位于真空室中。

46. 权利要求 45 的制备金属效应颜料的方法,其中给水物质为水。

47. 权利要求 45 的制备金属效应颜料的方法,其中给氧物质为氧气。

48. 权利要求 46 的制备金属效应颜料的方法,其中给氧物质为氧气。

49. 权利要求 36 或 38 的制备金属效应颜料的方法,其特征在于在步骤 a) 和步骤 c) 中和任选在步骤 b) 中,向真空室中受控计量加入氧气。

50. 权利要求 1 至 34 中任一项的金属效应颜料用于涂料、漆料、印刷油墨、塑料或化妆品制剂的用途。

51. 根据权利要求 50 的用途,其中所述涂料为粉末涂料。

52. 根据权利要求 50 的用途,其中所述漆料为汽车饰面漆。

53. 根据权利要求 50 的用途,其中所述印刷油墨为数字印刷油墨。

54. 涂料组合物,其特征在于该涂料组合物包含权利要求 1 至 34 中任一项的金属效应颜料。

55. 权利要求 54 的涂料组合物,其特征在于该涂料组合物选自由涂料、漆料、印刷油墨、塑料和化妆品制剂组成的组。

56. 根据权利要求 55 的涂料组合物,其中所述漆料为汽车饰面漆。

57. 根据权利要求 55 的涂料组合物,其中所述涂料为粉末涂料。

58. 根据权利要求 55 的涂料组合物,其中所述印刷油墨为数字印刷油墨。

59. 涂布的制品,其特征在于该制品带有权利要求 1 至 34 任一项的金属效应颜料或带有权利要求 54-58 中任一项的涂料组合物。

多层金属效应颜料、其制备方法和用途

[0001] 本发明涉及多层、镜式、金属光泽效应颜料,还涉及其制备方法。本发明进一步涉及这些效应颜料在各种应用领域中的用途。

[0002] 在涂料中使用金属效应颜料产生金属效应已有许多年。

[0003] 传统的金属效应颜料由薄片形金属颜料构成,其效应来自入射光从与各自施用介质平行取向的平坦形式的金属粒子上的定向反射。

[0004] 金属效应颜料的典型应用领域是涂料工业,尤其是汽车工业,印刷工业和塑料工业。

[0005] 通过某些参数描述金属效应。这些参数包括亮度(闪烁和金属光泽)、明度和动态度(flop)(明度随入射角和/或观察角改变)以及遮盖力。在有色金属涂料的情况下,进一步的参数是色度和随角异色性(“双色调”)。

[0006] 相对于标准,根据入射光与散射光的比例测定光泽度。

[0007] 影响金属效应的关键因素包括颜料的粒子形态和形状因数(平均粒径与平均粒子厚度的比率)、粒子厚度以及它们的表面粗糙度、粒度、粒度分布和平行于涂料或塑料的表面的颜料取向。

[0008] 在具有均匀形态的相对较大直径的颜料粒子中,反射相对较高,这表现为高金属亮度、改进的明度和强动态度,而对相对较低粒径的颜料而言,散射比例极高,产生良好的遮盖力。

[0009] 但是,遮盖力首要取决于金属颜料的厚度。金属颜料越薄,它们的比遮盖力(即单位重量遮盖力)越好。

[0010] 在印刷、涂料、塑料和化妆品工业领域中,极大关注有色金属颜料,特别是具有金色光泽的金属颜料。仿金的产品具有高的感官质量并赋予由此涂布、印刷或着色的产品贵重的外观。

[0011] 但是,近期,黑色金属效应也越来越流行。例如,目前在汽车领域中黑色成为流行色。这些效应基于黑色颜料与传统铝颜料的混合物。迄今在商业上尚未提供固有黑色并也具有高光泽的金属颜料。

[0012] 非常完善的是已知为金青铜色粉末的颜料,其主要由铜/锌合金构成并根据组成可具有从纯金色到浓金色的不同色调(Pigment Handbook,第1卷,1973,第807页及随后各页,Wiley-Interscience)。通过将液态铜/锌合金熔体雾化和随后将雾化过程中形成的粉末研磨,制得金青铜色颜料。在研磨操作过程中,合金粒子变形成薄片形状并粉碎。在本领域中,金青铜色颜料主要通过干研磨获得。为了避免冷焊情况,例如向所用雾化粉末中加入润滑剂,如硬脂酸。金属薄片表面和边缘上的不规则性具有降低光泽的效果。这些传统制成的金属效应颜料不仅具有明显的粒度分布,还具有远高于100纳米的粒子厚度。

[0013] 对更高价值的应用而言,已经开发出特别薄的铝颜料,其经由PVD技术制造。

[0014] 通过PVD技术制成的金属颜料已经已知相当长的时间。它们以极高的光泽、巨大的覆盖力和独特的光学性质为特征。由于它们大约30至70纳米的低厚度和它们的极光滑表面,它们具有在涂施后非常紧密地与基底匹配(conform)的趋势。如果基底本身非常平

滑,则获得几乎镜式外观。

[0015] 在纯金属颜料中,迄今只有铝颜料投入市场。其实例是**Metalure**[®] (Avery Dennison 制造, ECKART 出售)、**Decomet**[®] (Schlenk) 或**Metasheen**[®] (Ciba)。这类颜料在其最高级实施方案中代表“银”色调。

[0016] 通常通过将 PVD 铝颜料与染料和 / 或有色颜料掺合来获得高价值有色金属效应。由此,例如,可以通过将 PVD 铝颜料与黄色染料或有色颜料掺合来产生高价值金色调。但是,这类掺合物具有缺点:例如,由于金属颜料与染料的分离,这些掺合物不能特别施用于吸收性基底。在需要高耐光性的用途中,这些体系通常由于有色颜料或染料的耐光性不足而不合格。

[0017] 在 US 2,839,378 中更详细描述了基于金属层并经由 PVD 技术制成的颜料。

[0018] 其中描述了具有极薄层厚度的镜式颜料的制造,该颜料通过气相沉积法施加到带有“脱模层”的基底上。在已施加金属层并剥离该薄膜后,借助机械作用将颜料粉碎至所需粒度。

[0019] 在 US 2,941,894 中详细描述了由此制成的颜料在涂料配方中的应用。该专利强调颜料的高反射性、低着色水平、和高遮盖力或覆盖力。

[0020] 在 US 4,321,087 中更精确描述借助了气相沉积法制造厚度为 35 至 45 纳米的金属颜料的制造,并涉及脱模涂层的施加、金属化操作、在溶剂浴中的剥离操作、粒子浓缩和它们超声粉碎至所需颜料尺寸。

[0021] 这些单层金属颜料具有有限的色调多样性。需要使用光学高级金属颜料的新颜色效应。

[0022] W02004/026971 和 W02004/026972 涉及由铜基合金和其它金属合金成分构成并通过在真空下沉积的金属膜的剥离和粉碎制成的单层高光泽金色金属效应颜料。这类颜料的缺点是有限的色调多样性。使用 Cu 或 Zn 作为重金属的颜料制造产生具有高密度和与其相关联的相对低遮盖力的颜料,在某些配方中也造成沉降问题。另一缺点在于这些合金颜料对腐蚀的高敏感性。

[0023] 通过 PVD 技术(物理气相沉积)制成的多层效应颜料已经已知很长时间。它们最先描述在 US 3,438,796 中。其中提出五层干涉颜料,其具有中心反射铝层,分置于其两侧的厚度 100 至 600 纳米的 SiO₂ 层和最后包含铝的半透明吸收剂层。中心铝层要具有反射效果,即为此需要大于 60 纳米的层厚度。相反,外部铝吸收剂层必须具有低于 40 纳米的层厚度以具有半透明性质。此外,在该专利中,描述了具有三层构造的干涉颜料,其中两个薄的半透明铝层分置于中心 SiO₂ 层的两侧。

[0024] US 5,571,624 提出包含多色干涉颜料的漆料。这些颜料具有中心金属反射层、分置于其两侧的由介电层和半透明金属层构成的层堆叠体,该介电层朝向反射芯。在此,为了确实不透明,要求中心金属反射层具有最小 35 至 40 纳米的厚度。介电层应该至少具有 400 纳米的所选波长的 2/4 的光学层厚度。例如,对 SiO₂ 层而言,在 1.55 的折光指数下,这相当于 310 纳米的几何最小层厚度。

[0025] 在 DE 102004063433A1 中公开了高品质的金色金属颜料。其中描述了具有如此薄以致不再具有不透明反射效果的中心金属层的多层 PVD 颜料。在两侧上,在该层上涂有介电层。这些类型的颜料的制造不可避免地是昂贵的,因为在剥离箔上制造颜料层要求将该

剥离箔涂布三次或五次。不能容易地在生产条件下再现中心吸收层的制造。

[0026] 在 WO 2004/052999A2 中公开了类似颜料。它们具有相同缺点。

[0027] 这些多层效应颜料都具有的缺点是,与金属层相比,介电层只能以极慢速率通过气相沉积法施加。因此,通过气化技术(其中气化或气相沉积电介质)制成的多层效应颜料只能非常高成本地制造。此外,为了实现多层结构,必须多次气相涂布箔,这进一步提高了制造成本。

[0028] EP 1522606A1 描述了用黑色氧化铝制造箔。其中没有公开效应颜料,也没有公开多层结构。其中公开的薄膜没有带光泽和动态度的显著金属效应。

[0029] US 4,430,366 描述了包含金属和金属氧化物的混合物的薄膜的制造。在此也没有提到效应颜料。该薄膜具有不均匀组成,沿层厚度存在金属和金属氧化物梯度,金属浓度梯度和金属氧化物梯度彼此相反。

[0030] 本发明的目的是提供具有极高光学品质和极高明/暗动态度的高亮度、彩色或黑色的镜式金属效应颜料。

[0031] 此外,本发明的目的是特别提供无渗色的具有极高感官质量的高亮度、金色镜式金属效应颜料。

[0032] 另一目的是找出提供这类金属颜料的廉价制备方法。

[0033] 通过提供多层 PVD 效应颜料实现本发明的目的,该金属效应颜料包含至少三层:

[0034] A) 层 A,其包含至少一种金属 M_A 并具有平均氧含量 O_A ,该含量基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量,

[0035] B) 层 B,其包含至少一种金属 M_B 并具有 0 至 77 原子%,优选 0 至 66 原子%,更优选 0 至 58 原子%的平均氧含量 O_B ,该含量基于层 B 中 M_B 和 O_B 的总量,

[0036] C) 层 C,其包含至少一种金属 M_C 并具有平均氧含量 O_C ,该含量基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量,

[0037] 层 A 和 C 中的平均氧含量 O_{AC} 根据式 (I) 测定:

$$[0038] \quad O_{AC} = \frac{1}{2} \left(\frac{O_A}{M_A + O_A} + \frac{O_C}{M_C + O_C} \right) \quad (I)$$

[0039] 并位于 2 至 77 原子%,优选 4 至 66 原子%,更优选 25 至 58 原子%的范围内。

[0040] 通过提供制备权利要求 1 至 25 任一项的金属效应颜料的方法,进一步实现该目的,其中通过 PVD 技术,通过 M_A 、 M_B 和 M_C 的气相沉积,相继设置各个层 A、B 和 C,其中至少层 A 和 C 在至少一种给氧的氧源存在下气相沉积。

[0041] 优选的扩展描述在相应的从属权利要求中。

[0042] 金属原子 M 和氧原子 O 的量的符号涉及所述原子的数量。因此,在式 (I) 中,符号 M_A 是指层 A 中金属 A 的原子数目,符号 M_B 是指层 B 中金属 B 的原子数目,符号 M_C 是指层 C 中金属的原子数目,符号 O_A 是指层 A 中的氧原子数目,符号 O_B 是指层 B 中的氧原子数目,符号 O_C 是指层 C 中的氧原子数目,符号 O_{AC} 是指层 A 和 C 中的氧原子数目。

[0043] 层 A、B 和 C 中的这些金属原子可以彼此独立地不同或相同。例如,金属 M_A 和 M_C 可以相同。在另一本发明的实施方案中,金属 M_A 、 M_B 和 M_C 相同。

[0044] 在本发明的一个优选扩展中,层 A、B 和 C 在所用金属方面或在氧含量方面彼此不同。

[0045] 在一个优选实施方案中,本发明的金属效应颜料具有对称结构,所用金属 M_A 和 M_C 或氧含量 O_A 和 O_C 各自相同,金属 M_B 不同于金属 M_A 和 M_C ,和 / 或氧含量 O_B 不同于 O_A 和 O_C 。在本发明的一种形式中,金属 M_A 和 M_C 以及氧含量 O_A 和 O_C 都相同,金属 M_B 不同于金属 M_A 和 M_C ,或 O_B 不同于 O_A 和 O_C 。

[0046] 根据本发明的另一形式,本发明的金属效应颜料也可以具有不对称结构,金属 M_A 、 M_B 和 M_C 可以各自彼此不同和 / 或氧含量 O_A 、 O_B 和 O_C 可以各自彼此相同或不同。或者,金属 M_A 、 M_B 和 M_C 可以各自彼此相同或不同和 / 或氧含量 O_A 、 O_B 和 O_C 可以各自彼此不同。

[0047] 根据一个实施方案,本发明提供了具有被至少两个光学活性层 A 和 / 或 C 涂布的中心金属芯的多层效应颜料。

[0048] 根据本发明的一种形式,层 A 和 C 中的氧量,即 O_A 和 O_C 高于层 B 中的氧含量 O_B 。

[0049] 在本发明的另一形式中,层 B 中的氧含量 O_B 高于层 A 和 C 中的氧量,即 O_A 和 O_C 。

[0050] 根据一个优选实施方案,本发明的金属效应颜料包含层结构,其含有三个金属层 A、B 和 C,层 A、B 和 C 中的氧量如上所述。

[0051] 根据本发明,中心层 B 以及两个侧面层 A 和 / 或 C 可以分别被至少一个附加外层 A' 或 C' 涂布,层 A' 位于层 A 上,层 C' 位于层 C 上,本发明的颜料由此具有五层结构。层 A' 和 C' 可以是具有分别不同于层 A 和 C 的至少一种金属和氧含量的层,尽管平均氧含量同样位于 2 至 77 原子%,优选 4 至 66 原子%,更优选 25 至 58 原子%的范围内。上下文关于层 A 和 / 或 C 的所有陈述相应地适用于层 A' 和 / 或 C'。

[0052] 但是,已经令人惊讶地表明,即使金属颜料具有三层结构,层 A、B 和 C,也可以获得宽范围的色效应和动态效果。

[0053] 下面主要描述三层结构,尽管本发明的方法也可用于制备具有四层、五层、六层或七层等的金属效应颜料。本发明的效应颜料是薄片状颜料,因此在施用介质,如漆料、油墨、指甲油等中充当多个小镜面,并能够出色地在施用介质中选定取向。该效应颜料因此不是球形而是平面设计的。从本发明的效应颜料的层结构的各层中反射的光依靠该效应颜料的平面结构定向反射。为了引起观看者的愉快的视觉印象,该颜料必须呈现与基底表面大致平面平行的取向,以使入射光被所有颜料定向反射,即不以不同方向散射。

[0054] 用效应颜料涂布的制品始终具有依赖于视角和 / 或入射角的光学印象。除高光泽外,金属效应颜料的典型特还包括明度动态度,即在从镜面反射角转向更陡的入射角和 / 或视角时明度降低。

[0055] 在高光泽镜式涂料的情况下的明度动态度表现为从镜面反射角转向更陡的入射角和 / 或视角时的极急剧的明度降低。

[0056] 在相对较陡的视角下,镜式涂料表现出受极光滑表面支配的极暗外观。因此,例如,镜式金色珠宝制品从“金色到深色”的强明度动态度可归因于该珠宝制品上的极光滑表面。

[0057] 下面通过详述、示例性实施方案和对附图的参考更详细阐明本发明。

附图说明

[0058] 图 1 显示本发明的多层颜料的示意性结构。

[0059] 图 2 提供 EDX 法中的深度效应的示意性概况。在此,照射的 x- 射线导致电子从测

量样品的元素的 K 或 L 层中被排出。但是,这些电子只有一定范围。该图大概画出电子束(梨形激发云)射入本发明的三层颜料。相对于各自的穿透深度,可以测定原子氧含量,该含量基于氧和气相沉积涂布的金属的总量,以原子%表示。

[0060] 图 3 图示出了在真空室中的旋转板气化器中的几何排布。

[0061] 图 4a 显示布置在图 3(无旋转板设备)的真空室中的带有气化源的带式装置的示意图。

[0062] 图 4b 显示在带状基底的涂布中带有三个气化源的带式装置的示意图。

[0063] 图 5 显示原则上可以如何通过逐步气相沉积法制备三层 A、B 和 C。该带在每种情况下在 A 涂布和 B 涂布后绕回,从而不仅是产生各个层,还产生完整的序列 A-B-C。当对 A 或 B 或 C 使用不同金属时,这种程序尤其可取。

[0064] 图 6 显示经由 EDX 方法测得的作为层厚度的函数的氧含量的特性概况。

[0065] 图 7 举例代表在要气化用于层 A、B 和 C 的金属相同的情况下通过 ESCA 法测得的层厚度概况和氧概况。

[0066] 图 8 举例代表在要气化用于层 A 和 C 的金属相同但 B 不同的情况下通过 ESCA 法测得的层厚度概况和氧概况。

[0067] 图 9 示意性显示带状基底的基区和气化锥在这种带状基底上的强度分布的图,其具有两个浓度区;在这一实例中,具有最高金属原子浓度和最低氧原子浓度的区域位于中心并以黑色标示。该内区被以交叉线标示的外区围绕,在外区中,金属原子浓度低于内区且氧原子浓度高于内区。可以通过在金属气化器源旁边设置给氧的氧源来影响这两个区域的彼此相对程度。

[0068] 图 10 显示从图 9 中所示的强度分布开始,如何通过以所示方向移动的带上方布置遮蔽器件(如所示挡板 I 和 II)来将具有指定的和大致均匀的金属原子和氧原子含量的层彼此叠加到施加到该带上。在这种示例性形式中,对具有层 A、B 和 C 的所得层结构而言,层 A 和 C 具有相同组成并且是主要氧化性的。层 B 是主要金属性的。

[0069] 图 11 显示通过水平和垂直挡板 I 和 II 预备性遮蔽带状基底,这在金属化的同时最终产生各个层 A、B 和 C 的涂层以及整个层序列 A-B-C 的涂层。层 A 和 C 是主要氧化性的,层 B 是主要金属性的。

[0070] 图 12 举例显示本发明的金属金色、蓝色、紫色和红色效应颜料在 a^* 、 b^* 色空间中的色度示意图,以及含氧化物的层 A 和 C 与具有较低氧化物分数的层 A 和 C 相比的色饱和效果。

[0071] 图 13 举例显示在金色和蓝色金属效应颜料的情况下由于层 A 和 C 中的更高氧化物分数而增强的色度。

[0072] 图 14 显示在不同角度下绘图的明度值。这种示意图旨在强调本发明的效应颜料的镜式性质。

[0073] 图 15 显示图 9 的替代性布置。与根据图 9 的布置不同,在气化源 2 上方的正中设置气体入口。

[0074] 图 16 显示相对于根据图 10 的层布置,气相沉积层的反向布置,其中层 A 和 C 中的氧含量低于层 B 中。在这种情况下,层 A 和 C 是主要金属性的,层 B 是主要氧化性的。

[0075] 图 17 显示相对于根据图 11 的层布置,气相沉积层的反向布置,其中层 A 和 C 中的

氧含量低于层 B 中。在这种情况下,层 A 和 C 是主要金属性的,层 B 是主要氧化性的。

[0076] 本发明相应地涉及提供多层金属 PVD 效应颜料,其包括下列层序列:

[0077] A) 主要金属性的层 A,具有大致均匀的化学组成,其包含至少一种金属 M_A 和相关的平均氧含量 O_A ,该含量基于这层中 M_A 和氧的总量,

[0078] B) 层 B,具有至少一种金属 M_B 和 0 至 77 原子%,优选 0 至 66 原子%,更优选 0 至 58 原子%的相关平均氧含量 O_B ,该含量基于这层中 M_B 和氧 O_B 的总量,其中 M_B 与 M_A 相同或不同,

[0079] C) 主要金属性的层 C,其具有至少一种金属 M_C 和相关的平均氧含量 O_C ,该含量基于这层中 M_C 和氧 O_C 的总量,

[0080] 平均氧含量 O_{AC} 根据式 (I) 测定:

$$[0081] \quad O_{AC} = \frac{1}{2} \left(\frac{O_A}{M_A + O_A} + \frac{O_C}{M_C + O_C} \right) \quad (I)$$

[0082] 并位于 2 至 77 原子%,更优选 4 至 66 原子%,再更优选 25 至 58 原子%的范围内。

[0083] 本发明的颜料的一个发明实施方案的层结构更详细显示在图 1 中。层 A、B 和 / 或 C 中的氧量在这种情况下在权利要求 1 中指定的范围内。下列陈述因此相应地适用于在每种情况下在权利要求 1 中所述的层 A、B 和 / 或 C 中的更高和更低氧量。

[0084] 所有层优选各自的特征在于,它们具有大致均匀,优选均匀的金属原子和氧原子分布。相应地,优选在各层内,在层厚度和层宽度范围内,不存在可测出的金属原子或氧原子梯度,通过随后在下文中所述的测量方法。高氧含量也基本不归因于某些金属在与空气或另一氧源接触时可能自发形成的表面金属氧化物层的形成。

[0085] 根据本发明提供的金属效应颜料是金属性的并对观看者呈现金属效应。

[0086] 在所示本发明的形式中,设计本发明的颜料的层 A 和 / 或 C 以使它们借助 25 至 58 原子%氧的提高了的氧含量表现出比相同层厚度的纯金属层更透明的外观。但是,这些层不是通常完全透明的纯氧化物。这同样适用于 0 至 77 原子%或 0 至 66 原子%的层 A 和 / 或 C 中的氧含量。

[0087] 在现有技术中,在 W099/35194 中,描述了具有三层结构的颜料,其中两个外部介电载体层不会改变中间金属层的固有颜色。

[0088] 层 A 和 / 或 C 优选彼此独立地包含选自自由铝、镁、铬、银、铜、金、锌、锡、锰、铁、钴、镍、钛、钽、钼、其混合物及其合金组成的组的至少一种金属 M_A 和 / 或 M_C 。

[0089] M_A 和 / 或 M_C 的优选金属是铝、银、铜、铬、铁或其混合物或合金。更特别地,铝和 / 或铬经证实非常合适。

[0090] 本发明的金属效应颜料的层 A 和 / 或 C 优选具有主要金属特性。

[0091] 如果层 B 的氧含量 O_B 高于层 A 和 / 或 C 的氧含量,即 O_A 和 / 或 O_C ,则层 B 优选具有主要氧化特性。在这种形式中,层 A 和 / 或 C 的金属特性随之更显著。

[0092] 如果在效应颜料的三层结构中,两个外层是无色电介质,则它们通常不是光学活性的。与此相反,本发明的效应颜料的层 A 和 / 或 C 是光学活性的。根据层 A 和 / 或 C 的组成,即根据层 A 和 / 或 C 中金属和氧的分数,对于观看者而言,颜色印象会改变。因此,在本发明的金属效应颜料的情况下,在中心层 B 与外层 A 和 / 或 C 之间存在光学相互作用,对观看者造成颜色印象。

[0093] 本发明的金属效应颜料的层 A 和 / 或 C 中的高氧含量可归因于除纯金属部分外的氧化物和 / 或低氧化物 (suboxides) 的形成。但是, 迄今尚未提供关于层 A 和 / 或 C 具有的结构组成的非常详尽的解释。

[0094] 电子衍射研究显示两个漫射环, 它们可清楚地彼此区分并可以归属于层 A 和 / 或 C 中的金属和金属氧化物。这些结果表明, 层 A 和 / 或 C 含有非常细碎形式的金属和金属氧化物的不同相, 优选在纳米范围内。这些纳米粒子的平均尺寸低于大约 40 纳米, 优选低于 30 纳米, 更优选 20 纳米, 特别优选低于 10 纳米。具有这种结构的层在本发明中被描述为是主要金属性的。

[0095] 在 SEM 显微照片中或借助前述 EDAX 或 XPS 光谱, 不能可靠地检测这种细结构化的相。因此, 本发明的金属效应颜料的层 A 和 / 或 C 具有在本发明的意义中大致均匀的组成。但是, 层 A 和 / 或 C 决不是纯的化学计量氧化物层。

[0096] 如果层 B 的氧含量 O_B 高于层 A 和 / 或 C 的氧含量, 即 O_A 和 / 或 O_C , 则层 B 相应地包含细碎形式的金属和金属氧化物。上文对层 A 和 / 或 C 作出的陈述随之相应适用于层 B。

[0097] 现在已经发现, 完全令人惊讶地, 本发明的金属效应颜料具有创新的光学性质。因此, 相对于纯金属性三层 PVD 颜料, 通过提高层 A 和 / 或 C 中的氧含量, 该效应颜料的颜色强度提高。此外, 可以实现极高的明 / 暗动态度, 其程度和颜色强度是迄今用效应颜料所不能获得的。

[0098] 令人惊讶地, 也已经表明, 本发明的金属效应颜料, 优选由氧和金属均匀构成的金属效应颜料的层具有良好的耐候稳定性以及良好的紫外线稳定性和冷凝稳定性等。

[0099] 在一个优选实施方案中, 本发明的效应颜料的两个光学活性层 A 和 C 一起具有 30 至 57 原子%, 更优选 35 至 56 原子%的平均氧含量。根据式 (I) 测定该平均氧含量:

$$[0100] \quad O_{AC} = \frac{1}{2} \left(\frac{O_A}{M_A + O_A} + \frac{O_C}{M_C + O_C} \right) \quad (I).$$

[0101] 基于 M_A 和 / 或 M_C 和氧的总量, 氧含量在 25 原子%以下时, 例如, 具有 +III 氧化态的金属, 例如铝或铬, 主要以其各自的固有颜色沉积在金属表面上。基于 M_A 和 / 或 M_C 和氧的总量, 58 原子%以上时, 具有 +III 氧化态的金属主要以金属氧化物形式沉积并失去它们的主要金属特性。

[0102] 根据本发明的另一特别优选的实施方案, 基于层 A 中 M_A 和 O_A 的总量的平均氧含量 O_A 和基于层 C 中 M_C 和 O_C 的总量的平均氧含量 O_C 彼此独立地各自位于 25 至 58 原子%, 优选 30 至 57 原子%, 更优选 35 至 56 原子%的范围内。

[0103] 在这种实施方案中, 这两层优选都具有主要金属特性, 且在本发明的这种效应颜料的情况下, 总体效果特别好地表现出相关优点。

[0104] 为了能够测定单层 A 和 / 或 C 内的氧含量, 必须借助合适的聚焦用下文所述的方法在每种情况下分析单个效应颜料。为了测定所有效应颜料的平均值, 这些测量必须在至少 5 个, 优选至少 10 个独立的颜料上进行, 然后形成平均值。

[0105] 在另一些优选实施方案中, 这两个层 A 和 / 或 C 中仅一个具有基于 $M_{A/C}$ 和 $O_{A/C}$ 总量为 0 至 58 原子%的平均氧含量 $O_{A/C}$ 。另一层的氧含量在每种情况下可以高于或低于该范围, 但这两层的氧含量的平均值都在根据本发明的范围内。因此, 在这一实施方案的情况下, 这两层之一具有比另一层更金属性或更氧化性的特性。如果一层应具有低于 25 原子%

的氧含量,则选择层厚度从而使该层在光学上仍部分透明以由此能够参与干涉现象。

[0106] 本发明的多层金属效应颜料的中心层 B 可以具有非常不同的氧含量。该平均氧含量基于层 B 中 M_B 和氧的总量为 0 至 77 原子%,优选 0 至 66 原子%,优选 0 至 58 原子%。

[0107] 在一个特别优选的实施方案中,层 B 是平均氧含量为 0 至 25 原子%,优选 0 至 15 原子%,更优选 0 至 10 原子%的金属层。

[0108] 在这种实施方案中,层 B 具有金属特性。其因此一般充当金属性反射体。入射光能够通过平面平行取向的本发明的效应颜料的相互作用(经由层 A 和 / 或 C 与层 B 的光学相互作用)借助干涉现象造成有吸引力的光学印象。

[0109] 在金属层的情况下,层 B 的层厚度优选位于 10 至 200 纳米,更优选 20 至 150 纳米,更优选 40 至 125 纳米,再更优选 50 至 100 纳米的范围内。

[0110] 在大约 40 纳米的层厚度以上,这些金属层光学不透明且金属性反射。该颜料的 optical 外观取决于层 A 和 / 或层 C 和层 B 的相互作用。在 40 纳米以下,这类层表现出具有偶尔深色的越来越透明的外观。在此,该金属层仍是强吸收性的,但不能表现出金属反射体的高反射性。该颜料在这种情况下 optical 外观取决于所有层 A、B 和 C 的光学相互作用。

[0111] 在 10 纳米以下,这些层的外观是主要氧化性的,因为在金属表面上自然形成的氧化物层的影响急剧提高,层损失其金属特性。

[0112] 在 200 纳米以上,该层的 optical 性质完全不变,因此较厚的层仅不必要地浪费材料。

[0113] 在另一些本发明的实施方案中,层 B 的平均氧含量为 25 至 58 原子%,优选 30 至 57 原子%,更优选 35 至 56 原子%。在这种情况下,层 B 优选具有主要金属性或氧化性特性,并优选具有 50-2000 纳米的层厚度。

[0114] 在一个优选实施方案中,层 B 以与层 A 和 / 或 C 相同的方式具有主要金属特性。

[0115] 在这种情况下,层 B 的层厚度优选位于 10 至 200 纳米,更优选 20 至 150 纳米,更优选 40 至 125 纳米,再更优选 50 至 100 纳米的范围内。

[0116] 这种层序列能够特别优选地制备极深色至黑色金属效应颜料。这可以使用空气和 / 或水作为氧源(见实施例 13)辅助实现。

[0117] 在另一优选实施方案中,层 A、B 和 / 或 C 可以彼此不同。层 A 和 B 优选如上所述在金属方面和 / 或在氧含量方面不同。

[0118] 根据本发明的一个实施方案,中心层 B 优选是基本氧化性的,施加到中心层 B 上的层 A 和 C 优选是基本金属性的。

[0119] 根据本发明的另一实施方案,中心层 B 优选是基本金属性的,施加到中心层 B 上的层 A 和 C 优选是基本氧化性的。

[0120] 但是,在另一实施方案中,层 B 也可以呈现主要氧化特性。在这种情况下,层 A 和 C 都因此另外优选地具有主要金属特性,在每种情况下,具有 25 至 58 原子%,优选 0 至 25 原子%,更优选 0 至 15 原子%,特别优选 0 至 10 原子%的平均氧含量。在这种情况下,该效应颜料具有 Fabry-Perot 结构。

[0121] 在主要氧化层的情况下,层 B 的层厚度可以为 50 至 2000 纳米,优选 100 至 1000 纳米,更优选 150 至 800 纳米。在低的层厚度下,在这种情况下获得基本单色的金属效应颜料,在较高层厚度下,获得具有随角异色性的效应颜料。

[0122] 与具有类似结构的现有技术中已知的颜料不同,本发明的效应颜料的色度更强。

这可能归因于外层 A 和 C 的特殊性质。

[0123] 中心金属层 B 优选包含至少一种选自铝、铬、银、铜、金、锌、锡、锰、铁、钴、镍、钛、其混合物及其合金的金属。

[0124] 在这方面,优选的金属是铝、银、铬或其混合物或合金。

[0125] 根据一个优选实施方案,金属 M_A 和 / 或 M_C 基本是铬,在层 A 和 / 或 C 中,彼此独立地,平均氧含量 O_A 或 O_C 分别位于 35 至 48 原子%的范围内,基于层 A 或 C 中铬和氧相应总量。已经发现,具有外部铬 / 氧化铬层作为层 A 和 C 的颜料是耐腐蚀的效应颜料。根据进一步的实施方案,如果中间层 B 是反射银色的(例如 Ag 或 Al,以适当层厚度),则根据层 A 和 C 的层厚度,获得浅金色、金色、棕色、红色、紫色、蓝色至青绿色的颜色印象。

[0126] 根据另一优选实施方案,金属 M_A 和 / 或 M_C 基本是铝,在层 A 和 / 或 C 中,彼此独立地,平均氧含量 O_A 或 O_C 分别位于 30 至 55 原子%的范围内基于层 A 或 C 中铝和氧总量。已经发现,具有外部铝 / 氧化铝层作为层 A 和 C 的颜料是可廉价制备的效应颜料,其根据层 A 和 C 的层厚度表现出格外强的明度动态度。根据进一步的实施方案,如果中间层 B 是反射银色的(例如 Ag 或 Al,相应层厚度),则根据层 A 和 C 的层厚度,获得浅金色、金色、棕色、红色、紫色、蓝色至青绿色的颜色印象。

[0127] 金属可以存在于任何层中,例如在上述层 A、B 和 / 或 C 中,例如以不同金属的合金或混合物的形式。在一个优选实施方案中,在各层 A、B 和 / 或 C 中,使用纯度大于 99.0 重量%的金属。在这种情况下,层 A、B 和 / 或 C 在所用金属方面可以相同或彼此不同。在这种情况下,层 A、B 和 / 或 C 可以在例如以原子%计的氧分数和 / 或层厚度方面彼此不同。层 A 和 C 优选具有相当,更优选相同的化学组成,进一步优选地,层 A 和 C 另外具有相同的层厚度。此外,层 B 的化学组成优选不同于层 A 和 / 或 C。

[0128] 层 A、B 和 C 优选直接相继布置。但是,在层之间,例如在层 A 和层 B 之间也可以存在一个或多个其它层。

[0129] 层 A 和 / 或 C 的光学作用模式主要取决于金属的性质、层厚度和氧含量。层 A 和 / 或 C 的层厚度彼此独立地为优选 10 至 250 纳米,更优选 40 至 150 纳米。

[0130] 层厚度低于 10 纳米时,这些层引起的光学效应太小,在 250 纳米以上,透明度太低,由此造成本发明的优选 3-层结构的优点不再可见。

[0131] A 和 C 的平均层厚度优选基本相同。

[0132] 为了产生多种光学效应,可以改变中心层 B 的层厚度和 / 或层 A 和 / 或 C 的层厚度。例如,可以在例如 10 至 200 纳米的范围内仅改变本发明的效应颜料的中心层 B 的层厚度,并使层 A 和 / 或 C 的层厚度保持恒定。

[0133] 本发明的有色金属效应颜料优选具有 30 至 550 纳米,更优选 50 至 300 纳米的平均颜料厚度。

[0134] 颜料厚度决定性地取决于着色层 A 和 / 或 C 的层厚度和 B 的层厚度,其优选位于 10 至 200 纳米的范围内。在 20 纳米以上,层厚度 B 不再具有着色效果。在大约 40 纳米的层厚度以上和在 15 原子%的氧含量以下,层 B 充当不透明金属性反射体。在这种情况下,该金属效应颜料的着色仅由层 A 或 C 和层 B 引起。

[0135] 本发明的效应颜料的各个层的层厚度可以由技术人员例如借助横截面的 SEM 显微照片确定。在这种情况下,必须确保在基本平行于指定平面取向的效应颜料上获取横截

面。这对避免由“倾斜”颜料引起的测量误差而言是必要的。

[0136] 在本发明中测定的本发明的效应颜料的氧含量优选借助 ESCA 法 (electron spectroscopy for chemical analysis Auger) 或 Auger 能谱学 (在每种情况下与溅射技术联合) 测定。对效应颜料而言, 在此可以沿颜料厚度产生平均元素组成的深度分布概况。可以得出表面的氧含量和颜料内部的氧含量之间的区别。这种方法同样能够特别好地呈现层厚度概况和氧概况。对于所述概况的描述, 参照图 7。

[0137] 图 7 代表根据本发明的实施例 9 制成的金属效应颜料的层厚度氧概况, 通过用 ESCA 方法和溅射测定。这种效应颜料是具有一下层序列的三层颜料: A: 氧化性 Al; B: 金属 Al; C: 氧化性 Al。在最先的大约 50 纳米层厚度中, 观察到恒定组成, Al 分数为 53 原子% 且氧分数为 47 原子%。在大约 50 纳米的溅射深度后, 铝分数连续升至 71 原子% 的最大值。氧分数与此成比例地下降。

[0138] 在多个颜料上进行测量。对这种测量而言, 首先将颜料分散在丙酮中, 然后将这种分散体施加到玻璃载体上。在溶剂蒸发后, 分析该样品。自然地, 与玻璃基底大致平行取向的颜料以统计分布存在; 即以大致相等的分数存在其中层 A 和层 C 朝上的颜料。因此, 最初测量的氧含量相当于根据式 I 的两层 A 和 C 的平均值。在测量开始时测得的氧含量略高并受自然形成的外氧化层控制, 其在测定外层 A 和 C 中的氧含量时不计入考虑。在这种情况下, 为了测定该氧含量, 使用所形成的平稳段的平均值。对层 B 而言, 使用最大金属含量测定金属含量。这经证实是必须的, 因为该金属含量的信号仅缓慢变化。这种信号在从层 A 和 C 向中层 B 的过渡处 (它们本身是轮廓清晰的界面) 的急剧增宽受许多因素控制:

[0139] a) 在每种情况下, 分析层的突然出现的电子来自大约 10 纳米的深度范围。

[0140] b) 在每种情况下在两个或更多个颜料上同时进行测量。该测量因此包括所有颜料的所有独立的层 A、B 和 C 的现有层厚度分布。

[0141] c) 特别在非常强的溅射后, 独个颜料可能被完全溅射掉, 并到达下方颜料。

[0142] 出于这些原因, 选择在对一层指定的范围内的最大值用于通过这种方法测定金属含量。

[0143] 在建立最大平稳段的情况下, 其分别用于测定氧含量或金属含量。在此, 技术人员能够作出正确的赋值。在这种情况下, 可以将这种溅射概况的测量与来自 SEM 图像的层厚度分析联合。由此技术人员已获悉预期的层结构。考虑到通过溅射测得的深度标度可能具有大误差并随后仅在非常有限的程度上用于测定层厚度的事实, 这尤其如此。

[0144] 也可以在独立的颜料上实施这种方法。在这种情况下, 使入射紫外线聚焦到独立的颜料薄片上, 并相应地进行测量。该颜料可以预先借助电子发射和相应受控的聚焦通过概观察微照片表征。在这种情况下, 必须分析至少 5 个独立颜料以获得代表性平均值。

[0145] 如果在测量独立颜料时在层内 (优选外层内) 测出恒定的金属 / 氧组成, 则所述层在本发明中具有大致均匀的组成。但是, 这包括不能通过这种测量方法测得的任何不均匀性。

[0146] 层的氧含量也可以通过其它方法测定。例如, 其可以通过 EDX 分析 (能量分散 X-射线分析) 确定。在这种情况下, 优选使用集成到电子显微镜中的仪器, 例如来自 EDAX 的 EDAX Genesis, Version 3.60。

[0147] 下面阐述原则上通过这种方法测定颜料的元素组成用的程序:

[0148] 在该 EDX 分析法中,电子显微镜的成像电子束根据其能量和根据材料,穿透样品表面至一定距离,并将其能量对位于此处的原子发射能量。由于束电子的高能量,从受激原子的近核层(K 或 L 层) 排出电子。这种操作通过双重 (two fold) 机制产生 x- 射线。电子的急剧制动产生连续分布的 x- 辐射 - 制动辐射,且由于相关发射事件,这些层被外部电子的再填充产生离散 x- 射线谱。这产生该原子的特有线谱,其能够明确识别元素。

[0149] 借助能量分散 x- 射线光谱仪测量受分析样品发出的 x- 辐射谱。该谱由制动辐射背景和一系列 x- 射线光谱线构成。线的位置能够确定发射元素;线的高度是它们在样品中的相对量的衡量标准。

[0150] 在 EDX 元素分析中,为正确测量元素量,要观察许多重要的边界条件。分析样品必须:

[0151] a) 组成均匀,

[0152] b) 足够厚以使成像电子束在样品中完全吸收,和

[0153] c) 可被电子束顺利到达,没有基质和 / 或背景的破坏作用。

[0154] 元素的原子数越高,近核电子的结合越强。因此,所需电离能量随原子数而提高。电子束的动态能必须适应要分析的元素。但是,电子束穿透受分析材料的深度取决于其能量。电子束以具有梨形结构并也被称作梨形激发云的强度分布穿透样品。在分析薄层时,必须记住它们容易被高能电子击穿。如果要测量薄层,即低于 250 纳米的层,动态能绝对不能高于几 keV。相应地,在更重元素的情况下,必须激发更高的壳层。随后必须经由元素的 L 或 M 线的评测进行分析。

[0155] 具体而言,分析薄层、薄片形颜料的程序如下:

[0156] 在分析之前,使用合适的市售标样根据制造商数据校准 EDX 测量装置。

[0157] 必须借助电子显微成像测定被研究的层的层厚度。在大约 10 至 20kV 的相对较高电压下的元素分析提供了受分析样品中存在的所有元素的信息,以及位于下方基底中的其它元素的信息。基于该层的厚度和元素组成,使用 Monte Carlo 模拟 (优选 :程序 :EDAX Flight-E, Version 3.1-E) 测定层体积被完全填满但仍未被穿过的电子束击穿时的电子能量。在这种情况下,梨形激发云具有最大体积。

[0158] 在下一步骤中,必须测定这种辐射能是否激发 x- 射线,如果是,激发哪些 x- 射线。可能必须根据谱线一定程度地微调动态激发能。

[0159] 应该用由此确定的参数进行初次样品测量并分析。如果在能谱中看见基底元素的 x- 射线,则辐射能设置太高而必须修正。

[0160] 然后,在该层上进行多次测量,辐射电压逐步提高,并进行评测。测出的元素量应只有微小波动。如果在电压提高时该分析中轻元素的分数开始表现出显著下降,则辐射能太高而必须降低。

[0161] 使用由此确定的最佳参数,在该层中的两个或更多个点进行测量,并测定元素量。必须检验结果的真实性,且测量结果的分散不应超过大约 5%。

[0162] 为了能够分析本发明的颜料的整个层序列上的层厚度 / 氧概况,可以如图 2 中示意性显示的那样通过逐步提高电子束的激发能 (“梨形激发云”) 来获得穿透到颜料的层中的深度。在这种情况下,在每种情况下预定电子束的穿透深度并确定相关氧化物含量。

[0163] 由此,在氧含量或金属含量的分析中也可以包括下方层。图 6 显示在根据本发明

的实施例 10 制成的效应颜料上用此方法获得的层厚度概况和氧概况。

[0164] 这种方法可以效果非常好地用于测定层 A 和 / 或 C 中的氧含量。但是,难以分析中间层 B,因为在这种情况下,该信号始终还包括最上层。相应地,根据电子束的梨形激发云的强度概况,获得前两层的叠加值。

[0165] 但是,如果这种方法与溅射技术联合,则可以进行各个层的分析。在这种情况下,如上所述,必须针对各个层优化电子束的激发能。

[0166] 也可以通过适当地使激发电子束聚焦到那些独立颜料上来进行颜料的逐一分析。由此可以分析层 A 和 C 的组成。在这种情况下,同样必须分析至少五个独立的颜料以获得代表性平均值。

[0167] 具有高氧含量外层的三层结构的效果在于,就它们的机械性质而言,总体上,本发明的金属效应颜料往往具有与氧化物或玻璃相当的脆性。

[0168] 因此,与已知的 PVD 金属颜料相比,它们具有性能优势。传统的 PVD 金属颜料由于它们的薄度和金属的延性而具有卷曲趋势。由于它们的挠性,它们确实具有出色地与基底“匹配”的能力,但在应用中,在粘合剂固化后,总是可能有小部分的颜料变形,在极端情况下,甚至“卷曲”。这种现象伴随着光学品质的损失。卷曲能力是破坏性的,特别是在制备颜料的操作中,在与薄膜分离后。在颜料的随后粉碎后,确实有较少颜料卷曲,但该效应仍部分存在并可能此后在施用阶段造成破坏。此外,如对强剪切力作用的敏感性所示,这些颜料在机械上不稳定。

[0169] WO 99/35194 描述了金属 PVD 颜料,为了改进它们的机械性质,它们在两面上都带有电介质(例如 SiO_2) 的载体层。同样通过 PVC 技术在金属层上施加介电层。但是,这是非常费力的技术,在经济上特别受制于金属氧化物具有明显比金属慢的气化速率这一事实。

[0170] 使用本发明的有色金属效应颜料,通过多层结构以及在本发明的一个实施方案中还通过外层 A 和 C 的高氧含量实现所需机械刚度。粉碎的颜料不卷曲并表现出非常均匀的外观,沿它们的纵向具有无波纹或凸起的光滑表面。层 A 和 C 的高氧含量以及任选 B 的高氧含量在机械性质方面的效果是实现这些层的大致类似玻璃或类似陶瓷的刚度。相应地,这些颜料可以在与薄膜分离后出色地粉碎。所得效应颜料具有极光滑的断裂边缘。这对颜料的光学性质具有有利后果,因为光滑断裂边缘意味着存在较少的入射光散射中心。

[0171] 本发明的效应颜料始终是薄片形的。以累积筛下物粒度分布的 D_{50} 值表示,它们的纵向延伸位于 2 至 250 微米,优选 5 至 150 微米,更优选 7 至 50 微米的典型范围内。通常通过激光衍射法测量粒度分布。

[0172] 本发明的金属效应颜料具有 4 至 8500,优选高达 10 至 5000,更优选 20 至 1700 的形状因数。形状因数是指粒度分布的累积筛下物粒度曲线的 d_{50} 值与该薄片形颜料的平均厚度的比率。

[0173] 本发明的效应颜料令人惊讶地具有格外高的色饱和度或强色度,并在许多实施方案具有强的明度动态度。这可以由涂膜器刮涂测定。优选在传统清漆体系,即无水清漆体系中在不添加其它效应颜料和 / 或彩色颜料或消光剂的情况下进行该涂膜器刮涂膜。特别优选使用硝基纤维素清漆,如市售硝基纤维素清漆 Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e;来自 Morton。该效应颜料的浓度应该高到足以获得遮蔽涂膜器刮涂膜,并取决于金属的性质、金属含量和膜厚度(也参见表 5)。

[0174] 此外,根据本发明的实施例的颜料,特别是金色颜料,通过在外层中的氧化性整合而表现出极强的明度动态度。

[0175] 明度动态度由 DuPont 根据下式 (II) 规定 (A. B. J. Rodriguez, JOCCA, (1992(4)) 第 150-153 页):

[0176]

$$\text{动态指数} = 2.69 \times \frac{(L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1.11}}{(L_{45^\circ}^*)^{0.86}} \quad (\text{II})$$

[0177] 本发明的效应颜料的动态值和动态指数为 30 至 70, 优选 35 至 65, 更优选 40 至 60。

[0178] 接近镜面反射角时,本发明的效应颜料看起来仍相对较浅,与通过传统研磨法制成的铝颜料相当。但是,在更陡的视角下,明度值非常迅速下降,在 45° 已达到接近黑色涂料的值。这赋予它们这种格外高的动态指数。

[0179] 相反,迄今代表了具有最高亮度的效应颜料的通过 PVD 法获得的高光泽铝颜料在相应用途中已知具有 20 至大约 30 的动态指数。

[0180] 相应地,本发明的效应颜料的动态指数一般明显更高,但在一些情况下,与现有技术中已知的那些颜料交迭。作为本发明的颜料的光学性质的进一步表征参数,使用明度 $L_{45^\circ}^*$ 。本发明的效应颜料的 $L_{45^\circ}^*$ 值为 1 至 25, 优选 1.4 至 20, 更优选 1.7 至 12 个明度单位。这些极低值表明强的变暗的动态度。已知的金属 PVD 颜料具有大于 35 的 $L_{45^\circ}^*$ 值。

[0181] 此外,本发明的金属效应颜料具有高的色饱和度,这在色度分析术语中体现为色度值。在 15° 差示角下测得的色度大于 20, 优选大于 30, 更优选大于 40 个单位。

[0182] 在一个特别优选的实施方案中,层 A 的金属 M_A 和层 C 的金属 M_C 具有相同种类。如下文更详细阐述的那样,这种颜料在制备上特别简单。

[0183] 在进一步优选的实施方案中,层 A 的金属 M_A 、层 B 的 M_B 和层 C 的 M_C 具有相同种类。

[0184] 此外,层 A 和 C 的平均层厚度优选基本相同。在此提到最多 10% 的 A 和 C 的平均层厚度偏差。当这些层具有大致相等的层厚度以及相同种类时,所述金属效应颜料是具有对称构造的颜料。在应用中,这些颜料产生特别干净和清晰的色效应。根据本发明,具有对称构造的金属效应颜料是优选的。

[0185] 下面描述本发明的其它优选实施方案。

[0186] 示例性实施方案 A

[0187] 结构:氧化性 Cr/Ag/氧化性 Cr、或氧化性 Cr/Al/氧化性 Cr

[0188] 在这些优选实施方案中,该有色金属效应颜料的特征在于,金属 M_A 和 / 或 M_C 基本由铬构成并具有 35 至 48 原子%的平均氧含量,基于铬和氧的总量。在这些实施方案中,金属 M_B 优选由铝和 / 或银构成。

[0189] 在这两种情况下,都可以通过调节氧化性 Cr 层的层厚度来制造极有吸引力的金色金属效应颜料。在氧化性 Cr 层的 10 纳米 -35 纳米的层厚度范围内,产生从浅金色(层 B: 铝)或银米色(层 B: 银)到极强红金色的金色调。也可以例如实现真金的色调。优选地,当使用银或 Al 作为层 B 时,使用 50-100 纳米,更优选 15-40 纳米的层厚度。

[0190] 示例性实施方案 B

[0191] 结构:氧化性 Al/Ag/ 氧化性 Al、或氧化性 Al/Al/ 氧化性 Al

[0192] 在这种优选实施方案的情况下,该有色金属效应颜料的特征在于,金属 M_A 和 / 或 M_C 基本由铝构成并具有 30 至 55 原子%的平均氧含量,基于铝和氧的总量。在这些实施方案的情况下,金属 M_B 优选由铝或银构成。

[0193] 有色金属效应颜料的另一优选实施方案在这种情况下通过氧化性 Al/Al/ 氧化性 Al 的层序列产生,其特征在于金属 M_A 与金属 M_B 相同并与金属 M_C 相同。

[0194] 氧化性铝外层的作用模式类似于上述方案 A 中的氧化性 Cr 层。可实现的色调相同。

[0195] 在氧化性 Al 层的 10 纳米 -60 纳米的层厚度范围内,产生从浅金色(层 B:铝)或银米色(层 B:银)到极强红金色的金色调。

[0196] 这两种上述方案 A 和 B 中的中间金属层 B 在每种情况下都具有 70 至 100 原子%的金属含量,基于层 B 中金属和氧的量, M_B 可以与 M_A 相同或不同。

[0197] 在优选实施方案中,层 B 中所用的金属 M_B 是铝和 / 或银,氧含量优选为 30 至 0 原子%,更优选小于 25 至 0 原子%,再更优选小于 20 至 0 原子%,更优选小于 10 至 0 原子%,在每种情况下都基于层 B 的金属含量和氧含量。

[0198] 对铝和 / 或银而言,层 B 的金属含量优选为 70-100 原子%,这分别基于铝或基于银以及基于层 B 中存在的任何氧。银或铝低于所示金属含量时,该中心层 B 的效应可能太透明。在层 B 中使用银和 / 或铝时,优选使用 50-100 纳米,更优选 20-40 纳米范围内的层厚度。

[0199] 为了稳定本发明的效应颜料,尤其是为了用于在水性涂料或水性印刷油墨中,它们可任选涂有耐蚀涂层,优选包封式涂布。

[0200] 在此,可以使用常规方法,如用有机改性的磷酸和 / 或磷酸和 / 或其衍生物处理。当外层 A 和 C 由铝构成时,可以依照 EP 0259592B1 中公开的方法进行铬酸化。此外,可以用钒化合物和 / 或钼化合物,以及这些技术的组合进行颜料表面的处理。此外,本发明的颜料也可以用聚合物或金属氧化物涂布。金属氧化物优选包含 SiO_2 、硼氧化物、铝氧化物、钼酸盐和钒酸盐,并包括它们的氢氧化物和水合氧化物或其混合物。

[0201] 在一个特别优选的实施方案中,该优选包封的耐蚀涂层包含 SiO_2 或由 SiO_2 构成。该 SiO_2 层特别优选通过溶胶-凝胶法包封式施加到效应颜料上。

[0202] 在另一些优选实施方案中,用耐蚀涂层保护以抗腐蚀的本发明的效应颜料也可以另外具有有机化学表面改性,如硅烷、钛酸盐或铝酸盐。该有机化学表面改性可具有与周围施用介质,如漆料或油墨的粘合剂体系增容的效果。这种有机化学后涂层可以例如能够化学结合到漆料或油墨的粘合剂上,由此实现本发明的效应颜料的共价结合。效应颜料与粘合剂体系的共价结合提高了油墨和漆料的涂布介质例如在固化后的抗冷凝性和机械稳定性。

[0203] 下面描述用于提供本发明的效应颜料的各方法。

[0204] 用于制备本发明的效应颜料的方法始终是 PVD 法,即各个层(在三层体系的情况下为层 A、B 和 C)通过 PVD 技术相继施加,并优选彼此叠加。

[0205] 制备本发明的金属效应颜料的方法优选包括下列步骤:

[0206] a) 在真空室中,在氧存在下用至少一种金属 M_A 通过物理气相沉积(PVD)涂布优选

可移动的基底,以在该基底上形成层 A,

[0207] b) 在真空室中,在存在或不存在氧的情况下用至少一种金属 M_b 通过物理气相沉积(PVD)涂布层 A,以形成层 B,

[0208] c) 在真空室中,在氧存在下用至少一种金属 M_c 通过物理气相沉积(PVD)涂布层 B,以形成层 C,

[0209] d) 将该金属层堆叠体与基底分离,

[0210] e) 粉碎该金属层堆叠体以产生金属效应颜料,

[0211] f) 任选将该金属效应颜料转化成分散体或糊料。

[0212] 该分散体同样优选存在于有机溶剂中。在一种方案中,该分散体中有机溶剂的分数为至少 70 重量%。

[0213] 或者,本发明的效应颜料可以以更浓缩形式存在,如糊料。在这种情况下,溶剂含量为最多 60 重量%,优选最多 50 重量%基于金属效应颜料糊。

[0214] 本发明的金属效应颜料也可以以压实形式存在,如丸粒、颗粒、片剂、圆柱体(sausages)、团块等,溶剂含量优选低于 10 重量%,更优选 3%至 8 重量%,在每种情况下基于所述压实形式的重量。

[0215] 金属的气相沉积可以通过已知技术,例如电子束技术或使用电阻加热或辐射加热的方法进行。在这些已知技术中,将金属置于适当的气化器中并从中气化,该金属蒸气沉积在移动或固定的基底上。

[0216] 可以在施用过程中通过透射率测量检查金属外层 A 和 / 或 C 的厚度。由于薄膜层的部分氧化特性,透射率低于纯金属气化的情况。中心层 B 的层厚度的检查可以例如经由联机层电阻测量法进行。

[0217] 如果使用合金而不是金属 M,则该合金从独立的气化器、通过闪蒸、jumping beam 气化器等,例如通过金属的同时冷凝或通过合适的气化法,如溅射或电子束技术产生。

[0218] 移动基底可以由聚合物膜,如聚对苯二甲酸酯,或由金属带(其优选是回转金属带)构成。

[0219] 蒸气沉积步骤中的氧可以通过多种可能的方法方案提供。

[0220] 这些方案可以包括由大气氧提供分子氧或将氧气受控计量加入真空室。在后一情况下,可以使用术语反应性 PVD。

[0221] 优选向该真空室供应纯氧,因为形成相对较细的金属相或相对较细的金属氧化物相,因此可以更精确地控制金属效应颜料的感知色。

[0222] 另一合适的氧源是存在于真空室中或专门引入的水。这种水可以来源于大气或可以来源于水储备。合适的水储备包括例如水合物。水合物必须本身足够低挥发性以便不会在所存在的真空下升华。但是,有利地,如果适当,该水合物在供热时释放出水。此外,可以在气相沉积过程中有控制地将水蒸汽计量加入真空室。

[0223] 应该指出,在真空涂布室的低压下,水以固体形式存在。因此必须借助合适的热源使该水升华。在电阻加热的金属气化法的情况下,这种热源可以例如位于气化器源中,产生不可忽视的热。

[0224] 此外,氧可来自优选移动的基底,例如移动薄膜,通过气相沉积法在其上首先施加脱模涂层,随后金属。当然也可以通过这些工艺选项的任何所需组合提供氧。

[0225] 在步骤 a) 的情况下,真空压力优选相对较高。真空压力优选为 2×10^{-4} 至 1×10^{-1} 毫巴,更优选 3×10^{-4} 至 1×10^{-2} 毫巴,再更优选 4×10^{-4} 至 3×10^{-3} 毫巴。优选在较高压力下获得深色层。

[0226] 在用于制备金属颜料的 PVD 法中,传统上设定 1×10^{-4} 毫巴或更低的压力。此外,在真空室中没有布置或没有引入给氧的供体源。

[0227] 在一种优选方法中,借助串联的气化源施加涂层。

[0228] 用于制备本发明的金属效应颜料的这种方法方案包括下列步骤:

[0229] a) 在真空室中,在给氧的氧源存在下用来自气化器源 VQ_A 的至少金属 M_A 涂布优选可移动的基底,优选循环或移动带,以形成层 A,

[0230] b) 在真空室中,在存在或不存在氧源的情况下用来自气化器源 VQ_B 的至少金属 M_B 涂布优选可移动的基底,优选循环或移动带上的层 A,以形成层 B,

[0231] c) 在真空室中,在氧源存在下用来自气化器源 VQ_C 的至少金属 M_C 涂布优选可移动的基底,优选循环或移动带上的层 B,以形成层 C,

[0232] d) 将该金属层堆叠体与优选可移动的基底,优选循环或移动带分离,

[0233] e) 粉碎该金属层堆叠体以形成金属效应颜料,

[0234] f) 任选将该金属效应颜料转化成分散体或糊料。

[0235] 根据本发明的方法的一种优选扩展,各个气化器源 VQ_A 、 VQ_B 和 VQ_C 彼此分隔或在每种情况下成对地彼此分隔。

[0236] 任选地,可以如例如图 4b 中所示,通过用分隔装置,如挡板或壁将用于气化金属的各个气化器源 8A、8B 和 8C 彼此分开来进一步修改该制备金属效应颜料的方法。图 4b 显示了经由三个气化器源 8A、8B 和 8C 涂布带状基底的情况中的示意图。在这种情况下,使带有脱模涂层的移动基底,如带有脱模涂层的薄膜从源辊 1 经由偏转辊 2 和 3 到达辊卷绕器 4。将该装置布置在真空室(未显示)内。在移动基底下布置气化器源 8A、8B 和 8C,金属从中朝着基底的方向气化。在这种实施方案中,真空室被分隔壁 9-12 分隔。在这种情况下,给氧的氧源可以例如与气化器源 8A 间隔一定距离地设置在分隔壁 9 和 10 内,以及与 8C 间隔一定距离地设置在分隔壁 11 和 12 内。如果需要,也可以与气化器源 8B 间隔一定距离地设置氧源。在这种情况下,氧源与各自的气化器和与移动基底的距离是重要参数。

[0237] 当然也可以在真空室中提供进料口,经由该进料口供应含氧的化合物,如氧气或水。振动石英测量设备 7 能够监测蒸发速率,且透射率测量设备能够检查气相施加的膜的层厚度。

[0238] 图 4b 中所示的方法是连续的;移动基底(优选为带有脱模涂层的带状膜)以恒定速度通过真空室。在此可以通过气化速率和/或通过气化源与移动基底的距离调节层 A、B 和 C 的层厚度。

[0239] 有色金属效应颜料所需的层 A 和 C 可以例如借助气化器源 8A 和 8C 与移动基底(例如回转或移动带)的更大距离,任选与所选挡板布置联用)来获得,从而获得较低的层厚度。也可以为加热功率,并因此为气化器源的蒸气消耗速率和蒸气沉积速率提供独立的设置。

[0240] 为了产生金属层 B,随后可以优选使气化器源 8B 的距离低于气化器源 8A 和 8C 的距离以产生尽可能高的金属密度或层厚度。同样地,如果提高加热功率或增强气化器源 8B

的蒸气消耗速率,可以获得金属层 B 的更高层厚度。

[0241] 这种特别优选的方法方案的很大的优点在于,在单一涂布操作中施加本发明的颜料的完整层序列。

[0242] 进一步优选的方法方案的特征在于, M_A 、 M_B 和 M_C 相同、成对相同或彼此不同,并由金属气化源或两个或更多个金属气化源,在真空室中,在一种或多种给氧的氧源存在下用金属涂布可移动基底,优选旋转或移动带,同时在该真空室中在金属气化源、氧源和可移动基底之间形成金属蒸气和氧的三维浓度区,由此通过物理气相沉积,在可移动基底上相继沉积金属含量和氧含量彼此不同的所述至少三层 A、B 和 C(见图 9)。

[0243] 这种进一步优选的方法方案利用了下述事实,即在金属的气化中,以气化器源开始,具有不同金属浓度的大致同心圆可以各自沉积在非移动基底上。气相沉积在基底上的这些不同的金属浓度可归因于如下事实,即在气化器源和基底之间的空间中,不同路径长度意味着从气化器源排出的金属原子以气化锥形式形成三维浓度范围。

[0244] 图 9 示意性显示以黑色表示的圆形区域形式的高金属浓度区域和同心围绕该区域的用正方交叉线表示的环形区域形式的较低金属浓度区域。当用来自位于基底下方的气化器源的金属气相涂布固定基底时,获得这种同心浓度分布。

[0245] 根据一个优选方法方案,在金属气化源、氧源和可移动基底之间设置一个遮蔽器件,如挡板,或两个或更多个遮蔽器件,如两个或多个挡板,其抑制层 A、B 和 C 之间可能的过渡层形成,结果可以沉积各自具有可互相区分的金属和氧含量的至少三个相继层 A、B 和 C。

[0246] 通过布置遮蔽器件,如挡板,可以将金属浓度较高的区域与金属浓度较低的区域分开。图 10 显示了挡板形式的遮蔽器件的一个示例性布置,由此在基底上将指定的低金属浓度区域(标作层 A)与高金属浓度区域(标作层 B)并再与低金属浓度区域(标作层 C)彼此分隔开。

[0247] 在从挡板入口 I 导向挡板出口 II 的移动基底,如带状膜的情况下(见图 10),在连续方法中施加第一层 A,随后在其上,层 B,最后在其上,层 C。挡板 I 和 II 挡住过渡浓度,因此层 A、B 和 C 具有鲜明过渡。

[0248] 根据另一优选的方法方案,所述至少一种氧源以水、给水物质、给氧物质和 / 或氧气形式位于真空室中,或真空室具有一个或多个氧或给氧物质(例如水或水蒸汽)进料口。

[0249] 优选在层 A 和 / 或 C 和任选层 B 的形成过程中在真空室中受控计量加入氧气。

[0250] 根据各自层的所需组成,氧源应与移动基底和与各自的气化器源以指定距离安置。

[0251] 可以向气化锥的边缘区域中(见图 9)引入含氧化合物,如氧气或水,因此在层 A 和 C 中实现所需氧分数。根据含氧化合物的添加位置,层 B 也可能以不同指定量包含氧。如果氧源非常接近气化器源,则也可以使层 B 几乎完全氧化。

[0252] 真空室中,即使在极低压力下,存在作为残留气体的水形式的氧。当金属气化时,已被氧稀释的气化锥(图 9)的外区可能具有受控加入其中的空气,结果这些已具有相对较低金属浓度的气化区另外富含氧。在这种情况下,只要在该方法中小心确保只有气化锥的外区在指定限度内被氧“稀释”,中心层 B 就不会损失其金属性反射体能力。

[0253] 另一方案描述在图 15 中。其中,由于氧源居中定位而获得中心的主要氧化相。气化锥外区主要金属性地沉积。

[0254] 这些方法方案的很大的优点在于,通过在气化锥的不同区域中在不同氧浓度下的金属气化,可以只在条带的一次通过过程中制备三层金属效应颜料。

[0255] 因此,使用本发明的该方法方案,可以在连续方法中在一个步骤中以令人惊讶的简单方式有效调节各个层的层厚度和氧含量。

[0256] 在这种情况下,完全令人惊讶的是,将氧、水或含氧化合物引入形成气化锥的区域(其在金属气化的情况下是外区)足以产生多层膜结构,其中外层 A 和 C 与中间金属层 B 相比具有更大氧分数,并在这种薄膜的剥离和粉碎后,可以获得从光学角度看极其有意义的金属效应颜料。

[0257] 施加到基底(例如带状聚合物膜)上的三层金属膜可以以此形式储存和运输。为了制备本发明的金属效应颜料,从之前施加的脱模层(分离层)上剥离或取下该三层金属膜,同时或随后粉碎,例如在化学惰性有机溶剂中。此后,本发明的所得金属效应颜料可以例如依序浓缩和/或洗涤,以除去脱模层残留。在另一优选实施方案中,为本发明的所得金属效应颜料提供由塑料或金属氧化物,如 SiO_2 制成的耐蚀层和/或提供有机后涂层,例如以施加能与漆料体系或油墨的粘合剂发生转化反应的官能团。

[0258] 本发明的金属颜料可用于涂料、漆料、汽车饰面漆、粉末涂料、印刷油墨、数字印刷油墨、塑料或化妆品制剂,更特别用于指甲油。

[0259] 本发明的目的还通过包含权利要求 1 至 25 任一项的金属效应颜料的涂料组合物实现。

[0260] 根据一个优选实施方案,该涂料组合物选自自由涂料、漆料、汽车饰面漆、粉末涂料、印刷油墨、数字印刷油墨、塑料和化妆品制剂组成的组。

[0261] 本发明的目的还通过带有权利要求 1 至 25 任一项的金属效应颜料或带有权利要求 35 或 36 的涂料组合物的涂布制品实现。

[0262] 该制品可以是例如车身、建筑物立面构件、印刷基底,如纸、卡片、薄膜等,或人造指甲。

[0263] 在下文中,使用实施例描述本发明的效应颜料的制备,但不限制本发明。

[0264] 实施例 1-4:

[0265] 使用如图 3 中所示的旋转板装置,在三个单独涂布步骤中制备本发明的实施例 1-4 和对比例 5 和 6 的效应颜料:

[0266] 通用程序:

[0267] 如图 3 中所示,可围绕旋转轴 6 旋转并具有 V-形切口的旋转板 2 带有厚度 23 微米的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜,其涂有脱模涂层,并安置在真空室 5 中。脱模涂层由丙酮可溶的甲基丙烯酸甲酯树脂构成并预先在单独的工序中施加。在气化器源 1 和带有 PET 薄膜的旋转板 2 之间安置固定挡板 3,其通常具有 V-形切口。PET 薄膜在面向气化器源 1 的一面上带有脱模涂层。使用伸入挡板 4 中的 V-形切口中的振动石英 4 测定金属施加量。

[0268] 使用图 3 中所示的 PVD 实验室装置,在三次通过中,相继施加含铬的氧化物的第一层 A、银或铝的第二层 B,和最后的含 Cr 的氧化物的第三层 C。各金属布置在适当的气化器源 1 中(见图 3)。

[0269] 通过两个旋转泵 (Edwards) 和一个扩散泵 (Varian),产生真空。

[0270] 通过电阻加热气化所用金属。经由要气化的金属所需的加热功率,控制振动石英

(型号 FTM7, Edwards) 上的质量占有率。

[0271] 监测气化程序以在涂布过程中在振动石英 4(见图 3) 上产生恒定质量占有率。

[0272] 涂布持续时间和室真空在涂布操作过程中保持恒定。

[0273] 在本发明的实施例的层 A 和 C 的氧化性金属涂层的情况下,将用水浸透并在抽空之前放入真空室的纸板块充当氧源。

[0274] 经由恒定设置的室真空(其可以取自表 1),监测各层的氧分压。

[0275] 经由数据采集程序,可以在涂布过程中记录操作数据(振动石英上的质量变化,室真空)。

[0276] 根据挡板切口中的涂布时间合计在振动石英上每秒记录的蒸气沉积速率。经由考虑了所施加的材料密度的换算系数,可以计算各层的层厚度或质量占有率。

[0277] 在涂布结束后,使真空室通风,取出金属化的 PET 薄膜,并在单独的剥离装置中使用丙酮将该涂层从 PET 薄膜上剥离。

[0278] 通过溶解脱模层,使所述涂层与薄膜分离。过滤分离出的层堆叠体,用丙酮从所得滤饼中完全洗掉脱模涂层,转化成颜料悬浮液并粉碎至所需粒度。

[0279] 实验参数和借助振动石英计算出的各个层的层厚度报道在表 1 中。

[0280] 本发明的实施例 5 和 6:

[0281] 通过相同方法制备本发明的实施例 5 和 6。但是,与本发明的实施例 1-4 不通,使用将铝而不是银用于层 B。此外,不包括氧源,以致层 A 和 C 中的氧化物分数较低。在这些实施例中,氧以较低程度地引入 Cr 外层中,即,通过旋转板装置中基底 2(见图 3) 与气化源 1 的距离(45 厘米)促进的方法。

[0282] 表 1:实施例 1 至 6(旋转板装置)电阻加热的气化法的实验参数

[0283]

样品	层序列/施加的物质	CV [1×10^{-4} 毫巴]	质量占有率 [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]	经由振动石英 计算的层厚度 [nm]
实施例 1	A: 含 Cr 的氧化物	3.44	9	23
	B: Ag	1.32	53	51
	C: 含 Cr 的氧化物	3.84	9	23
实施例 2	A: 含 Cr 的氧化物	2.84	21	41
	B: Ag	0.99	54	51
	C: 含 Cr 的氧化物	3.12	21	41
实施例 3	A: 含 Cr 的氧化物	3.17	13	32
	B: Ag	1.2	53	50
	C: 含 Cr 的氧化物	2.61	13	32
实施例 4	A: 含 Cr 的氧化物	3.63	15	38
	B: Ag	1.2	53	51
	C: 含 Cr 的氧化物	2.39	15	38
实施例 5	A: Cr	1.69	9	24
	B: Al	0.82	16.6	61
	C: Cr	0.97	9	24
实施例 6	A: Cr	1.21	20	40
	B: Al	0.75	13	49
	C: Cr	0.86	20	40

[0284] CV :室真空

[0285] 实施例 7-9 和 20-21 (多级带式法) :

[0286] 实施例 7-9 电阻加热的气化法

[0287] 实施例 20-21 借助电子束气化法气化

[0288] 本发明的实施例 7 和 8 同样在三个涂布步骤中产生,但使用如图 4a 中图示的 PVD 带式装置。在三次通过中进行相继涂布,含 Cr 的氧化物的第一层 A、铝(实施例 7)或银(实施例 8)的第二层 B,和最后的含 Cr 氧化物的第三层 C。在涂层 A 和 B 后,在每种情况下将涂布的条带绕回以产生所需涂层序列。

[0289] 对比例 9 以相同方式进行。与本发明的实施例 7 和 8 不同,铝是用于 A、B 和 C 各层的气化的金属。

[0290] 对比例 20 以相同方式进行。与本发明的实施例 7 和 8 的涂层不同,气化用于层 A 和 C 的金属是借助电子束气化器产生的铁-铬合金。用来自 MKS 的气流调节器(质流控制器)根据图 15 将氧引入层 A 和 C 中。为了生成层 B,借助离子束气化法气化铝。

[0291] 实施例 21 的涂布以与实施例 20 相同的方式进行。但是,对两个外层而言,借助电子束气化法气化钛。

[0292] 所用涂布基底是 30 厘米宽的厚度 23 微米的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜,其

已经涂有脱模涂层。

[0293] 该脱模涂层由丙酮可溶的甲基丙烯酸甲酯树脂构成并预先在单独的工序中施加。

[0294] 如前所述,再使用两个预备泵和一个扩散泵产生真空。工艺参数分别列在表 2 和 3 中。

[0295] 薄膜以表 2 和 3 中报道的带速移动。通过气相沉积法将所示金属的层 A、B 和 C 沉积到移动的薄膜上。对实施例 7-9 而言使用电阻加热,对实施例 20-21 而言借助电子束方法(来自 Telemark 的电子束气化器,型号 272)气化金属。借助如图 4a 中图示的振动石英测量装置(型号 FTM7, Edwards)监测质量占有率,并经由加热功率和带速控制层厚度。

[0296] 在本发明的实施例的层 A 和 C 的氧化性金属涂层的情况下,将用水浸透并在抽空之前放入真空室的纸板块充当氧源。

[0297] 经由恒定设置的室真空(见表 2),监测各层的氧分压。

[0298] 使用来自 MKS 的质流控制器实现实施例 20 和 21 的层的调节氧进料的定位(根据图 15)(见表 3)。

[0299] 为了施加 Al 层 B(实施例 7、9、20 和 21)和 Ag 层 B(实施例 8),程序相同。但是,与涂层 A 和 C 不同,不供应氧。

[0300] 确切参数和本发明的颜料的各个层 A、B 和 C 的借助振动石英计算出的层厚度和/或由其产生的质量占有率可见于表 2 和表 3。

[0301] 此外,为了更好地确定各个层 A、B 和 C 以及完整的层序列 A-B-C 的氧含量,在实施例 7、20 和 21 中借助在涂布操作过程中适当放置的挡板制备如图 5 中图示的要涂布的薄膜。借此,特定薄膜区段在每种情况下完全仅用一层 A、B 或 C 涂布,并随后单独分析。在无挡板的区段中,沉积所有三层。

[0302] 在涂布结束后,使真空室通风,取出金属化的 PET 薄膜,并在单独的剥离装置中使用丙酮将该涂层从 PET 薄膜上剥离。

[0303] 在这种操作中,通过溶解脱模层,使所述涂层与薄膜分离。过滤分离出的层堆叠体,用丙酮从所得滤饼中完全洗掉脱模涂层,转化成颜料悬浮液并粉碎至所需粒度。

[0304] 实施例 10、11 和 13:(单级带式法):

[0305] 实施例 10、11 和 13 电阻加热的气化法

[0306] 实施例 22、23 和 24 借助电子束气化法气化

[0307] 为了制造本发明的实施例 10、11、13 和 22、23 和 24 的本发明的有色金属效应颜料,使用本发明的 PVD 带式法,其中仅在单程中制造三层金属颜料。在这种情况下,整个真空室在每种情况下配备下列氧源:对实施例 10 而言,通过空气恒定进料到真空室中,产生恒定的氧分压。在实施例 11 的情况下,在挡板入口和挡板出口(见图 9)的左右放置湿纸板。

[0308] 关于在实施例 13 的情况下的定位,使作为氧源的两块浸透的纸板靠近气化锥。来自气化器的辐射热使来自这两块水浸透的纸板块的水的高升华流进入金属锥。

[0309] 使用来自 MKS 的质流控制器实现实施例 22、23 和 24 的调节氧进料的定位(根据图 15)。

[0310] 图 4a 图示了涂布装置。在此关键的事实是,根据气化器源与涂布带的距离,可以在涂布带上形成两个可相对清楚区分的区域,层的氧含量不同(见图 9 和图 15)。

[0311] 图 10 和图 16 各自在平面图（从气化器源的视角）中显示了在气化器源和涂布带之间的挡板布置。通过选择合适的挡板（宽度、长度）和挡板的确切位置，可以将涂布带分成三个独立的涂布区，在各自中仅形成层 A、B 和 C。

[0312] 为了能够精确测定在它们的各自区域中各个层 A、B 和 C 以及完整的层序列 A-B-C 的层厚度和氧含量，在实施例 10、22、23 和 24 的情况下另外并入与带方向平行运行的极窄挡板（纵向挡板）（见图 11 和图 17），并借助此措施，在带基底经过后，在该带基底上在每种情况下单独施加带有层 A、B 和 C 的区域以及施加完整的层结构 A-B-C。根据图 11 和 17 的横向挡板和纵向挡板的几何布置可见于表 4。

[0313] 在实施例 11 和 13 的情况下，与实施例 10、22、23 和 24 不同（见平面图 10），没有通过挡板分成三个涂布区。

[0314] 使用涂有脱模涂层的 30 厘米宽、23 微米厚的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜进行涂布。

[0315] 脱模涂层由丙酮可溶的甲基丙烯酸甲酯树脂构成并预先在单独的工序中施加。

[0316] 在每种情况下如上所述借助两个预备泵和一个扩散泵产生真空。

[0317] 对实施例 10、11 和 13 而言，使用电阻加热的铝的单一气化器源。经由从外部送入真空室的 Al 丝的量、经由中心挡板切口尺寸、经由所用气化器陶瓷的加热功率和通过带速，控制中心 A1 层 A 的层厚度。

[0318] 对实施例 22、23 和 24 而言，借助来自 Telemark 的电子束气化器，型号 272，根据表 3 的工艺参数气化 Cr（实施例 22）、Ag（实施例 23）和 Cu（实施例 24）。

[0319] 经由在恒定加速电压下的各自发射流、经由实施例 22、23 和 24 的各自中心挡板切口的尺寸和经由各自的带速，控制中心层 B 的层厚度。

[0320] 借助挡板布置以及所供应的氧量，监测实施例 10、11 和 13 以及 22、23 和 24 的层厚度和层 A 和 C 的氧化物含量。实验参数列在表 2 和表 3 中。

[0321] 在涂布结束后，使真空室通风，并取出金属化的 PET 薄膜。

[0322] 实施例 10、22、23 和 24 的涂布薄膜各自表现为层 A、B 和 C 的四个纵向条带，它们在颜色上与完整的层序列 A-B-C 显著不同。将涂层 A、B 和 C 以及完整的层序列 A-B-C 的薄膜区段彼此切开并在每种情况下在单独的剥离装置中用丙酮从 PET 薄膜上剥离。

[0323] 根据图 9 中的方法的图示和用上述程序根据表 2 中的工艺参数，但在没有两个窄的额外挡板 I 和 II 和没有纵向挡板的情况下，制备实施例 11 和 13 的颜料。

[0324] 氧的分析测定

[0325] EDX 测量：

[0326] 使用上述测量方法通过 EDX（仪器：EDAX Gemini；EDAX Incorp., USA）测定实施例 7、10 和 20-24 的颜料的各个层上的氧和金属组成。

[0327] 样品制备：

[0328] 将几滴颜料悬浮液施加到样品板上，并在室温下缓慢蒸发溶剂。颜料呈现与板表面大致平行的取向。

[0329] 使用实施例 10 的颜料，绘制本发明的效应颜料的深度概况图（见图 6）。此外，测定来自实施例 10 的本发明的效应颜料的各个层上的氧与金属的原子比（见表 5）。

[0330] 电子束的激发能决定穿透颜料的深度（参见图 2）。对于氧，激发出 K_α 线（激发

能:大约 0.5keV),对于铬,激发出 L_{α} 线(激发能:大约 0.6keV)和对于铝,激发出 K_{α} 线(激发能:大约 1.5keV)。

[0331] 详细程序如下:

[0332] 通过逐步提高辐射电子能,电子束穿透到样品中的深度连续提高。同时,使用 EDX 分析研究哪些元素被激发。由此可以确切得出从中可检出第二和第三层的元素的层厚度(或穿透深度)。为了分析,随后使用的能谱仪是代表第一层的信号、第二层的信号和最后的第三层的信号的那些。但是,在第三层的情况下,再次获得来自下方颜料的第二层的信号。因此不能再充分解析这层的信号。

[0333] 在含铬样品的情况下,通过仪器自带的软件程序(版本 3.60)借助全息峰去卷积分析(HDP)评测部分重叠的峰(Cr 和 O 峰)。

[0334] ESCA/XPS 测量:

[0335] 另外,借助 ESCA 研究实施例 8 和实施例 9 的颜料的元素组成和它们的金属含量和氧含量。对样品制备而言,将颜料置于丙酮中并在玻璃载体上干燥。由此,实现颜料的基本平面平行取向。使用 Thermo VG Scientific ESCALAB 250 仪器进行测量。使用单色 $Al K_{\alpha}$ x-射线辐射(15kV,150W,500 微米光点尺寸)进行激发。在铜样品上测量该仪器的透射函数。使用“泛射电子枪”用 6eV/0.05mA 束电流的电子能量进行电荷补偿。

[0336] 首先,记录概述光谱(通能(pass energy):80eV)。随后,以 30eV 的通能测量高分辨率光谱。用 Ar 离子溅射样品,然后使用 ESCALAB 250 测量高分辨率光谱。由此,确定组合物的深度概况。

[0337] 通过在扫描电子显微镜(SEM)下计数相当量数目的随机样品(> 20 个粒子),测定样品的平均层厚度。在这种情况下,评估各个颜料粒子相对于观看器平面的方位角,并包括在计算中。只测量基本垂直于观看器平面的粒子。

[0338] 图 8 显示了作为溅射深度的函数的元素银、铬和氧的浓度。溅射深度仅近似给出,并且仅可以大致估计,因为绝对精确的校准是不可能的。因此,这种深度标度不一定与由 SEM 测量法测得的层厚度匹配。首先明显的是 Cr-O 层。在大约 50 纳米的溅射深度,铬信号几乎降至 0 点,相应地,银信号从几乎 0 升至大于 90 原子%(层 B)。随后(在大约 100 纳米溅射深度),银信号再下降,铬信号和氧信号再提高,但没有达到与一开始相同的值;特别地,银信号的下降不那样大。

[0339] 测量方法、溅射和/或颜料层厚度的统计分布中的波动被认为造成信号的“模糊”。但是,初始值代表了层 A 和 B 的平均组成的可靠数值。

[0340] 银信号的随后提高和此后铬信号提高的原因在于,已经测量到颜料的下一层且颜料的第一层已被基本溅射掉。总体而言,随着该数量提高,测得的元素浓度自然达到提高的程度。

[0341] 还可以借助 SEM 横截面以特定方式分析颜料的层结构。

[0342] 图 7 显示通过 ESCA/XPS 测量法测得的本发明的实施例 9 的颜料的层结构。在外层中,平均而言,铝浓度为 53 原子%且相应的氧浓度为 47 原子%。在大约 50 纳米的溅射深度后,铝信号开始增长,氧信号相应地开始下降。Al 浓度的最大值达到 71 原子%。

[0343] 实施例 12:(具有三个气化源的方法)

[0344] 所用实验装置与用于本发明的实施例 10 和 11 的相同。为了制造层 B,用连续送

丝进料对铝施以电阻加热气化。但是,另外,紧邻气化器陶瓷,连接两个钼皿以用于气化 Cr(图 4b)。作为氧源,将润湿的纸板块插入真空室中。

[0345] 经由从外部送入真空室的 Al 丝的量、经由中心挡板切口尺寸、经由所用气化器陶瓷的加热功率和经由带速,控制中心 Al 层 A 的层厚度。

[0346] 通过挡板布置和通过钼皿的可变调节的电阻以及供应的氧量,调节 Cr 层 A 和铬层 C 的层厚度和氧化物含量。当涂布结束时,使真空室通风并取出金属化的 PET 薄膜,并如其它实施例中所述进一步加工。

[0347] 获得具有浅金色光泽和极强明-暗动态度的金属颜料。

[0348] 对比例 14:Imperial Gold 62926/G;市售黄铜颜料(制造商:ECKARTGmbH)。

[0349] 对比例 15:Variocrom Magic Gold(BASF)

[0350] 市售五层干涉效应颜料,具有铝芯、在两面上的 SiO₂ 层和半透明氧化铁层。平均粒度为 17 微米。

[0351] 对比例 16:市售金叶

[0352] Best Rosenobel Double Gold 233/4 克拉;Noris Blattgold)。

[0353] 对比例 17:将金以大约 80 纳米的层厚度溅射到载片上。

[0354] 最后,在均匀粉碎法后,使用常规激光衍射技术(仪器:Cilas 1064)测定实施例 1-8、10-13、23、24 和对比例的颜料的粒度分布,并以常规方式由累积筛下物粒度分布测定作为平均粒度衡量标准的 D50 值(见表 5)。

[0355] 表 2:实施例 7-13(带涂布装置;电阻加热的气化法)的工艺参数和计算的层厚度
[0356]

样品	层序列/施加的物质	室真空 [$1 \cdot 10^{-4}$ 毫巴]	质量占有 率 [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]	经由振动 石英计算 的层厚度 [nm]	带速 [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]
实施例 7	A: 含 Cr 的氧化物	6.5	10.5	28	0.8
	B: Al	0.9	11.0	41	0.8
	C: 含 Cr 的氧化物	5.0	10.5	28	0.8
实施例 8	A: 含 Cr 的氧化物	4.0	9.8	25	0.64
	B: Ag	1.0	113	110	3
	C: 含 Cr 的氧化物	3.5	9.8	25	0.64
实施例 9	A: 含 Al 的氧化物	2.0	19.6	73	0.64
	B: Al	1.43	17.3	64	0.64
	C: 含 Al 的氧化物	1.8	23	86	0.64
实施例 10	A: 含 Al 的氧化物				
	B: Al	3.0			1.2
	C: 含 Al 的氧化物				
实施例 11	A: 含 Al 的氧化物				
	B: Al	25			20
	C: 含 Al 的氧化物				
实施例 12	A: 含 Cr 的氧化物				
	B: Al	13			8.0
	C: 含 Cr 的氧化物				
实施例 13	A: 含 Al 的氧化物				
	B: Al	500	68		20
	C: 含 Al 的氧化物				

[0357] 表 3: 实施例 20-24 (带涂布装置 - 使用电子束气化的气化法) 的工艺参数
[0358]

样品	层序列/施加的物质	室真空 [$1 \cdot 10^{-4}$ 毫巴]	质量占有 率 [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]	气流 [$\text{sl} \cdot \text{min}^{-1}$]	发射电流 [mA], 在 10 kV 下	带速 [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]
实施例 20	A: 含 Fe/Cr 的氧化物	5.5	15.3	1.1	460	22
	B: Al	1.2	10.8	0	400	22
	C: 含 Fe/Cr 的氧化物	3.7	15.3	1.1	480	22
实施例 21	A: 含 Ti 的氧化物	2	15.4	0.1	440	3.2
	B: Al	0.9	16.2	0	275	3.2
	C: 含 Ti 的氧化物	1.5	15.4	0.1	520	3.2
实施例 22	A: 含 Cr 的氧化物	1.7	55.5	0.65	450	6.5
	B: 含 Cr 的氧化物					
	C: 含 Cr 的氧化物					
实施例 23	A: 含 Ag 的氧化物	2.2	16.3	0.3	340	6.5
	B: 含 Ag 的氧化物					
	C: 含 Ag 的氧化物					
实施例 24	A: 含 Cu 的氧化物	10	21.9	0.7	350	4
	B: 含 Cu 的氧化物					
	C: 含 Cu 的氧化物					

[0359] 表 4: 在气化源与基底距离为 40 厘米下, 图 11 和 17 的平面图中的尺寸
[0360]

	区域 I 的纵向挡板	横向挡板 I	中心区的纵向挡板	横向挡板 II	区域 II 的纵向挡板
实施例 10	打开 19 cm	关闭 15 cm	关闭 8cm	关闭 10 cm	关闭 10 cm
	关闭 19 cm	关闭 15 cm	打开 8 cm	关闭 10 cm	关闭 10 cm
	关闭 19 cm	关闭 15 cm	关闭 8cm	关闭 10 cm	打开 10 cm
完整层序列 实施例 10	打开 19 cm	关闭 15 cm	打开 8 cm	关闭 10 cm	打开 10 cm
实施例 22	打开 5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 15 cm	关闭 7.5 cm	关闭 5 cm
	关闭 5 cm	关闭 7.5 cm	打开 15 cm	关闭 7.5 cm	关闭 5 cm
	关闭 5cm	关闭 7.5 cm	关闭 15 cm	关闭 7.5 cm	打开 5cm
完整层序列 实施例 22	打开 5cm	关闭 7.5cm	打开 15 cm	关闭 7.5 cm	打开 5 cm
实施例 23	打开 9 cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 9 cm
	关闭 9 cm	关闭 7.5 cm	打开 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 9 cm
	关闭 9cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	打开 9cm
完整层序列 实施例 23	打开 9cm	关闭 7.5cm	打开 7.5 cm	关闭 7.5 cm	打开 9 cm
实施例 24	打开 9 cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 9 cm
	关闭 9 cm	关闭 7.5 cm	打开 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 9 cm
	关闭 9cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	关闭 7.5 cm	打开 9cm
完整层序列 实施例 24	打开 9cm	关闭 7.5cm	打开 7.5 cm	关闭 7.5 cm	打开 9 cm

[0361] 来自涂膜器刮涂膜的色度性质

[0362] 本发明的实施例和对比例的颜料的色度特性如下所示。

[0363] 为此, 将各颜料搅拌到 2 克传统硝基纤维素清漆 (Dr. Renger ErcoBronzemischlack 2615e ;Morton) 中。先引入该效应颜料, 然后使用刷子分散到清漆中。

[0364] 在涂膜器刮涂膜装置上将制成的清漆以 50 微米的湿膜厚度施加到来自 Byk Gardner 的 No. 2853 试验图纸 (黑 / 白对比纸) 上。

[0365] 选择着色度以产生遮蔽涂层。作为结果, 从色度数据中排除背景的影响。

[0366] 根据制造商说明 (Optronic Multiflash instrument, Berlin) 测量涂膜器刮涂膜色度。以 45° 的恒定角度进行照射, 并在相对于镜面反射角的 15°、20°、25°、45°、55°、70°、75° 和 110° 的视角下测定 CIELAB L*、a* 和 b* 值 (光源 :D65)。

[0367] 除分析数据外,在表 5 中还记录本发明的实施例和对比例的涂膜器刮涂膜的色度数据。

[0368] 图 12 以 CIELAB a^* 、 b^* 表示法显示了本发明的颜料和来自对比例的颜料的色度示意图。另外,对金叶试样(对比例 16, Bestes Rosenobel DoubleGold 233/4 克拉; Noris Blattgold) 进行测量。

[0369] 实施例 1、8 和 11 的颜料表现出金属金色效应。相应地,实施例 2 表现出蓝色,实施例 3 红色,实施例 4 紫色,并具有随角异色效应。

[0370] 本发明的实施例 5 和 6 的样品表现出比本发明的实施例 1 和 2 的样品更朴素(discreet)的色度。

[0371] 对比例 16(金叶)同样显示出强色度,但具有轻微随角异色性(测量角 15° 至 20°),因此具有比本发明的颜料低的色调纯度。

[0372] 通过在一个蒸气涂布步骤中涂布而制成的根据实施例 11 的颜料的曲线轮廓与金叶试样(对比例 16)在黄色区域中的曲线轮廓一致,但没有达到金叶的色度。实施例 8 同样表现出与金叶试样的曲线轮廓一致性,并且还表现出明显比金叶试样更强的色度。

[0373] 实施例 5 和 6 的颜料具有更朴素(discreet)的色度。

[0374] 在图 13 中描述了不同的金色(实施例 1,实施例 5)和蓝色(实施例 2 和实施例 6)金属效应颜料相对于镜面反射角的色度。这种示意图表明,通过实施例 1 的本发明颜料也实现了金叶的强色度。实施例 5 和 6(Cr/Al/Cr)即使接近镜面反射角(15°)也具有不大于 20 单位的更朴素(discreet)色度。

[0375] 图 14 以图形式显示不同金色的本发明的实施例和对比例在各种视角下的明度值。在这种情况下,使用本发明的实施例 7 和 8 以及现有技术的样品,如黄铜颜料(对比例 14)、Variochrom(对比例 15)和金叶试样(对比例 16)。此外,在溅射法中用金涂布载片并因此赋予其镜面涂层(对比例 17),对其进行测量。

[0376] 实施例 7 和 8 的明度曲线在更高视角下极其急剧降至低值。这种效应主要归因于这些颜料的外层 A 和 C 的高氧含量。这些层具有深色。对比例 14 至 16 的颜料在 15° 下表现出更高 L^* 值,但在更高角度下没有达到本发明的实施例的低值。溅射到载片上的金(对比例 17)表现为金镜面,并相应地具有极高光泽。在这种样品上测得的在 15° 的明度极低,因为在这种情况下,在镜面反射角几乎所有入射光都被反射,几乎没有辐射散射。因此,本发明的实施例在高测量角下的明度表现得更加不寻常,所述明度与金镜面相比相对低。

[0377] 在本发明的颜料中明度从浅到深的极其急剧变化也体现在极高的动态指数中(表 5)。

[0378]

表 5:

样品	SEM 层厚度 [nm]	气相沉积的金属的层序列			测量方法		着色度 [%]	D 50: [μm]	明度			动态度	主观感知色
		Cr	Ag	Cr	EDX	ESCA			L15	L45	L110		
实施例 1	层厚度 [nm]	23	50	23			8.8	15	86.8	14.2	5.9	36	50 微米刮涂膜, 具有颜色极强的金黄色光泽
		Cr	Ag	Cr				~17	74.8	8.9	3.0	47.7	
实施例 2	层厚度 [nm]	32	50	32			9.6	~17	45.4	4.1	1.9	53.9	50 微米刮涂膜, 表现出从光亮红到黑的动态度
		Cr	Ag	Cr				20	44.6	3.9	1.9	53.9	
实施例 3	层厚度 [nm]	38	50	38			10.2	20	44.6	3.9	1.9	53.9	50 微米刮涂膜, 表现出从光亮紫到黑的动态度
		Cr	Ag	Cr				17	92	22.7	13.9	23	
实施例 4	层厚度 [nm]	24	60	24			4.6	17	92	22.7	13.9	23	50 微米刮涂膜, 具有棕色光泽
		Cr	Al	Cr				18	69	9.15	3.8	41	
实施例 5	层厚度 [nm]	40	50	40			6.9	18	69	9.15	3.8	41	50 微米刮涂膜, 具有蓝色光泽
		Cr	Al	Cr				~17	101	16	6	39	
实施例 6	SEM 层厚度 [nm]	28	40	28	各个层的测量		4.6	~17	101	16	6	39	50 微米刮涂膜, 具有颜色极强的金黄色光泽

[0379]

实施例 8	氧 O ₂ [原子%]	34	13	34	在颜料上的测量	14.5	24	107	13.5	6.5	48	50 微米刮涂膜, 具有颜色极强的金色光泽			
	SEM 层厚度 [nm]	Cr	25	Ag									Cr	25	35
实施例 9	氧 O ₂ [原子%]	~35	~10	~35	在颜料上的测量							蓝色颜料			
	层厚度 [nm]	Al	Al	Al									Al	Al	Al
	氧 O ₂ [原子%]	72	64	86									48	30	48
实施例 10	SEM 层厚度 [nm]	Al	Al	Al	各个层和颜料上的测量	4.3	22	105	21	12.1	31	具有金色外观的颜料			
	氧 O ₂ [原子%]	38	100	38									55	55	55
	SEM 层厚度 [nm]	Al	Al	Al									Al	Al	Al
实施例 11	SEM 层厚度 [nm]	~50	50	~50	在颜料上的测量	4	24	103	14	5.5	45	50 微米刮涂膜, 表现出从光亮金到深色的动态度			
	氧 O ₂ [原子%]	40	20	40									40	40	40
	SEM 层厚度 [nm]	Cr	Al	Cr									Al	Cr	Cr
实施例 12	层厚度 [nm]	~15	~40	~15		~4	~17	101	12	5.4	51	50 微米刮涂膜, 表现出从浅金色光泽到深色的动态度			
	SEM 层厚度 [nm]	Al	Al	Al									Al	Al	Al
实施例 13	SEM 层厚度 [nm]		252			9	24	49	3.84	2.11	61	50 微米黑色刮涂膜, 表现出红/蓝色的动态度			
	SEM 层厚度 [nm]	Al	Al	Al									Al	Al	Al

Jeol (Japan), type :2010)。用 200keV 电子束透射照射样品的制成横截面,并使用 CCD 照相机记录结构图像以及衍射图像。在浅图像区中,电子束没有极大散射,同时通过电子与样品的高度相互作用产生更深的区域。所涉及的效应不仅是在密和重区域上的散射,还有在晶体表面上的衍射效应。

[0383] 衍射图的评测提供关于样品的结晶结构的信息。在电子束撞击单晶时,其在晶体的网络平面衍射,并在 TEM 的焦面中产生离散的衍射谱。在成像区由许多小的无规取向的微晶(多晶材料)构成时,不是独立的衍射点,而是形成同心圆,Debye-Scherrer 环。在非晶样品的情况下,衍射图由漫射环构成。这些结构是各材料特有的,并对许多物质而言,记载在文献中。

[0384] 例如通过电子衍射表征下列样品以进一步表征本发明的颜料的层 A 或 C:

[0385] 实施例 7:具有总层序列的本发明的 Cr-Al-Cr 颜料

[0386] 实施例 18:独立的 Cr 层(层 A):在实施例 7 的制备过程中,在含氧环境中用 Cr 仅单次气相涂布脱模涂层后,分离第一层 A。

[0387] 实施例 19:单 Al 层(层 A):在实施例 10 的制备过程中,通过有技巧地选择挡板(见图 11),在单级蒸气涂布法中仅将第一层 A(在含氧环境中的 Al)独立施加到部分脱模涂层上,随后独立地与该薄膜分开。

[0388] 样品制备:

[0389] 将样品掺入环氧树脂。在固化后,通过超薄切片术制备厚度大约 100 纳米的薄片,并施加到 TEM 栅上。

[0390] 评测:

[0391] 用 200kV 电子束透射照射制成的 TEM 试样。通过焦面的成像,将用电子束透射照射的样品的衍射图直观化。在这种情况下,对实施例 18 的各个层而言,检测到两个清晰的环作为衍射信号(CCD 照相机)。

[0392] 在实施例 7 的样品的情况下,检测到明显反射以及环。将各个反射和环的位置与来自文献的特征衍射常数进行比较。表 6 列出实验值(仅评测最强信号)、文献数据和实验数据的归属。

[0393] 表 6:电子衍射实验的结果

[0394]

样品	d (Å) 测得值	反射特性	归属	文献值	
				d (Å)	相对强度
实施例 18	2.488	环 1	Cr ₂ O ₃ (层 A)	Cr (金属):	100
	2.56	环 1	Cr ₂ O ₃ (层 A)	2.039	
	2.072	环 2	Cr (层 A)	Cr ₂ O ₃ :	
	2.089	环 2	Cr (层 A)	2.665	
				2.480	93
实施例 7	2.326	反射 1	Al (层 B)	Cr (金属):	100
	2.320	反射 2	Al (层 B)	2.039	
	2.020	反射 3	Al (层 B)	Cr ₂ O ₃ :	100
	2.019	反射 4	Al (层 B)	2.665	
	2.488	环 1	Cr ₂ O ₃ (层 A/C)	2.480	93
	2.56	环 1	Cr ₂ O ₃ (层 A / C)	Al (金属):	100
	2.072	环 2	Cr (层 A / C)	2.338	
	2.089	环 2	Cr (层 A / C)	2.024	
实施例 19	2.349	反射 1	Al (层 A)	Al (金属):	100
	2.339	反射 2	Al (层 A)	2.338	
	2.043	反射 3	Al (层 A)	2.024	

[0395] 在实施例 18 的情况下,只能检出两个环,且没有检出明显反射。这种结果表明,在低于 10 纳米的尺寸范围内存在结晶结构。

[0396] 在将元素铬以及 Cr₂O₃ 的由环的位置计算出的晶格常数与文献值进行比较时,发现环 1 可归属于 Cr₂O₃,且环 2 可归属于金属 Cr。因此,在代表本发明的金属效应颜料的层 A 和 / 或 C 的实例的这一层中,沉积的 Cr 既以极细碎(纳米)的金属形式又以氧化物形式存在。

[0397] 如果该层是纯氧化性的,则不应检测到与金属铬对应的信号。

[0398] 然而,在本发明的意义中,这层在组成上大致均匀,因为出现在一个纳米平面上的这种相不能再通过其它方法(EDX, XPS)解析。

[0399] 明显地,金属铬和氧化铬也基本彼此混合形成层,并且不呈例如两个独立的连续层的形式,因为在这种情况下,会已通过其它测量方法检测到相应的浓度差。

[0400] 在实施例 7 的情况下,除了来自实施例 18 的环信号外,还检测到明显反射,其可归属于中间层 B 的金属铝。

[0401] 在实施例 19 的情况下,获得可明确归属于金属铝的反射。但是,在衍射图中,也可检出弱的环结构。没有发现可能对应于结晶氧化铝的信号。因此,在此明显地,存在金属铝粒子,其嵌在氧化铝的非晶层中。在实施例 18 中,这些金属铝粒子的粒度大于铬粒子的粒度,因为在此存在反射以及环结构。其中粒度为 10 至 20 纳米。

[0402] 化妆品制剂的实施例:

[0403] 本发明的实施例 25:指甲油组合物

[0404] 预先在乙酸乙酯中将来自实施例 8 的颜料悬浮液再润湿并调节至 20 重量%的固含量。

[0405] 表 7 :指甲油组合物

[0406]

No.	物质	浓度, 重量%
1	本发明的实施例 8 : (20 重量%金属效应颜料在乙酸乙酯中)	20
2	Hostaphat CS 120 *	1
3	甲乙酮	20
4	甲基异丁基酮	20
5	CAB 381.2	9
6	乙酸丁酯 98/100	30

[0407] *硬脂基磷酸酯

[0408] 制备:

[0409] 通过小心蒸发丙酮,使本发明的实施例 8 的颜料悬浮液达到 25 重量%颜料含量。引入乙酸丁酯并在搅拌下逐份加入 CAB(乙酰丁酸纤维素)粉末。

[0410] 将组分 2-4 相继添加到该金属颜料分散体中并温和掺入。

[0411] 这产生指甲油,其在施加到指甲上后留下强烈的金色-金属印象。

[0412] 本发明的实施例 26 :唇彩

[0413] 预先在壬酸异壬酯中将来自实施例 8 的颜料悬浮液再润湿并调节至 20 重量%的固含量。

[0414]

INCI 名	产品名	% w/w	供应商
A		100.00	
氢化聚异丁烯(和)乙烯/丙烯/苯乙烯共聚物(和)丁烯/乙烯/苯乙烯共聚物	Versagel ME 750	74.10	www.penreco.com
Simmondsia Chinensis (Jojoba(霍霍巴))种子油	Jojoba Oil-Natural/Golden	2.00	www.biochemica.com

辛酰基三甲基硅氧烷	Silcare Silicone 31M50	7.00	www.clariant.com
硬脂基二甲基硅氧烷	Silcare Silicone 41M65	3.20	www.clariant.com
氢化聚癸烯	Nexbase 2002	4.00	www.jandekker.com
肉豆蔻酸异丙酯	Isopropyl Myristate	4.50	www.vwr.com
B			
本发明的实施例 8： (20 重量%金属效应颜 料在壬酸异壬酯中)	----	5.00	
对羟基苯甲酸丙酯	4-羟基苯甲酸丙酯	0.20	www.sigmaaldrich.com

[0415] 制备过程：

[0416] 1. 将相 A 加热至 85°C

[0417] 2. 将相 B 添加到相 A 中, 并混合相直至均匀

[0418] 3. 装填唇彩容器

[0419] 这得到唇彩, 其施加到嘴唇上后留下金色 - 金属印象。

[0420] 本发明的实施例 27: 唇膏

[0421]

INCI 名	产品名	% w/w	供应商
A		100.00	
巴西棕榈蜡	Ewacera 34	5.04	www.wagnerlanolin.de
蜂蜡	Ewacera 12	3.92	www.wagnerlanolin.de
小烛树蜡	Ewacera 42	4.48	www.wagnerlanolin.de
微晶蜡	Parcera MW	8.07	www.paramelt.com
棕榈酸鲸蜡酯	Walrath synthetic	2.24	www.kahlwax.de
氢化椰油甘油酯	Softisan 100	5.60	www.sasolwax.com

凡士林	Penreco Blond	6.50	www.penreco.com
辛酸十六 / 十八烷酯	Luvitol EH0	11.99	www.basf.com
生育酚乙酸酯	D, L-alpha-Tocopherol acetate	0.56	www.dsm.com
蓖麻油	Castor Oil	44.37	www.riedeldehaen.com
B			
本发明的实施例 8 : (20 重量%金属效应 颜料在壬酸异壬酯中)	-----	7.00	
对羟基苯甲酸甲酯、对 羟基苯甲酸丙酯	Rokonsal SSH-1	0.22	www.biochema.com

[0422] 制备过程：

[0423] 1. 将相 A 加热至 85°C

[0424] 2. 将相 B 添加到相 A 中, 并混合相

[0425] 3. 在 75°C 下装填唇膏模具

[0426] 这获得唇膏, 其施加到嘴唇上后留下金色 - 金属印象。

[0427] 本发明的实施例 28 : 眼线液

[0428]

INCI 名	产品名	% w/w	供应商
A		100.00	
水	Aqua	64.70	
水 / 碳分散体	MBD 201	3.00	www.geotech.nl
丙烯酸酯共聚物	Covacryl E14	10.00	www.lcw.fr
硅酸镁铝	Veegum HV	1.00	www.cherbsloeh.de
B			
丙二醇	1,2propanediol	3.00	www.vwr.com

三乙醇胺	Triethanolamine	1.40	www.vwr.com
C			
黄原胶	Keltrol T	0.30	www.cpkelco.com
D			
云母	Silk Mica	2.00	www.vwr.com
E			
本发明的实施例 8： (20 重量%金属效应 颜料在壬酸异壬酯中)	-----	5.00	
硬脂酸	Kortacid 1895	2.80	www.akzonobel.de
硬脂酸甘油酯	Aldo MS K FG	0.80	www.lonza.com
油醇	HD-0cenol 90/95V	0.50	www.biesterfeld.com
苯氧基乙醇 (和) 对羟 基苯甲酸甲酯 (和) 对 羟基苯甲酸乙酯 (和) 对羟基苯甲酸丁酯	Uniphen P-23	0.50	www.induchem.com
F			
二甲基硅氧烷 (和) 三 硅氧烷	Dow Corning 2-1184 Fluid	5.00	www.dowchemicals.com

[0429] 制备过程：

[0430] 1. 将 Veegum 分散在相 A 中

[0431] 2. 搅拌 15 分钟

[0432] 3. 将相 B 添加到相 A 中

[0433] 4. 将相 C 添加到 AB 中

[0434] 5. 搅拌 10 分钟

[0435] 6. 将 D 添加到相 ABC 中并加热至 75°C

[0436] 7. 将相 E 加热至 75°C

[0437] 8. 将相 E 添加到相 ABCD 中

[0438] 9. 冷却至 60°C 并加入相 F

[0439] 10. 倒入适当的容器中

[0440] 这获得眼线液, 其施加到眼睑上后留下金色 - 金属印象。

- [0441] 索引
- [0442] 图 3 :
- [0443] 1. 气化源
- [0444] 2. 准备好的旋转板
- [0445] 3. 挡板
- [0446] 4. 固定的振动石英
- [0447] 5. 真空室
- [0448] 6. 旋转轴
- [0449] 图 4a :
- [0450] 1. 脱模涂布的源辊
- [0451] 2. 和 3. 偏转辊
- [0452] 4. 辊卷绕器
- [0453] 5. 和 6. 透射率测量
- [0454] 7. 振动石英测量
- [0455] 8. 气化皿
- [0456] 9. 和 10. 挡板入口和挡板出口
- [0457] 图 4b :
- [0458] 1. 脱模涂布的源辊
- [0459] 2. 和 3. 偏转辊
- [0460] 4. 辊卷绕器
- [0461] 5. 和 6. 透射率测量
- [0462] 7. 振动石英测量
- [0463] 8. 气化皿 A、B 和 C
- [0464] 9、10、11 和 12. 分隔壁
- [0465] 图 9 :
- [0466] 1. 氧源 1
- [0467] 2. 氧源 2
- [0468] 3. 金属气化源
- [0469] 图 15 :
- [0470] 1. 氧源
- [0471] 2. 金属气化源

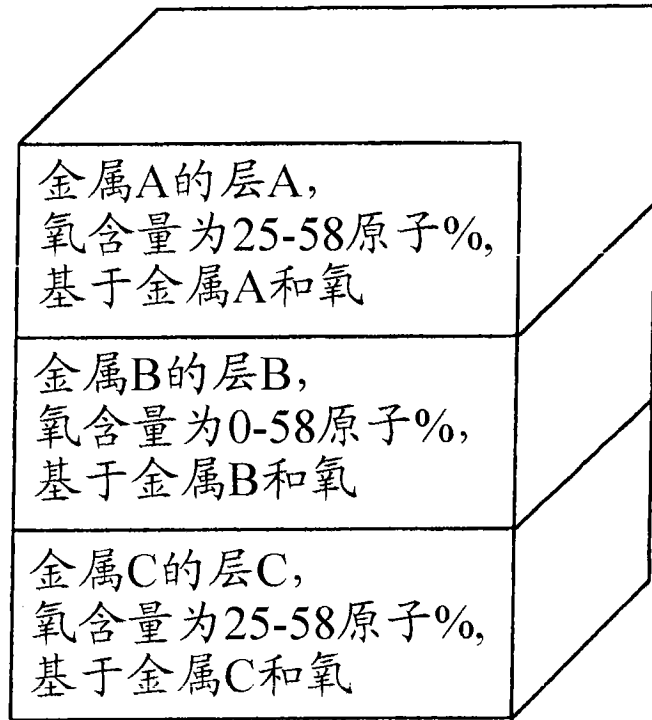


图 1

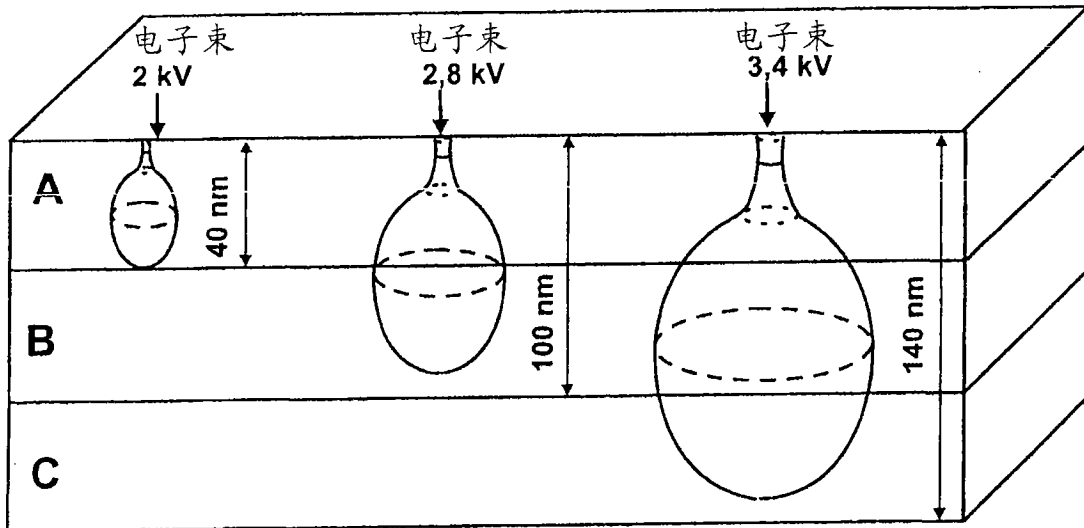


图 2

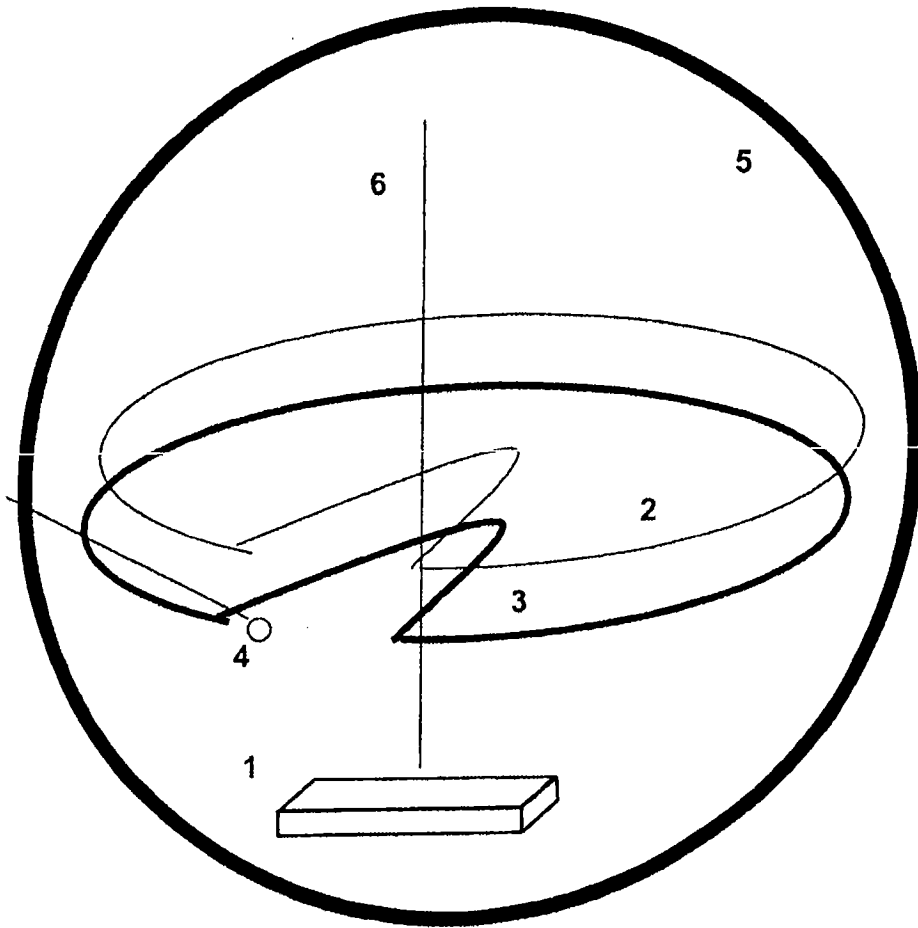


图 3

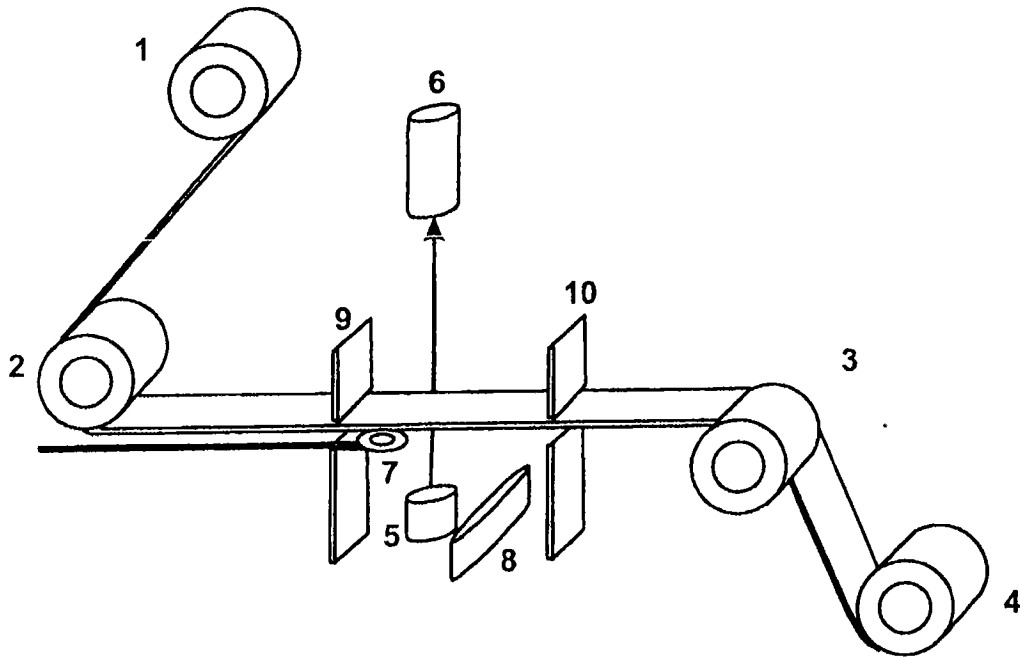


图 4a

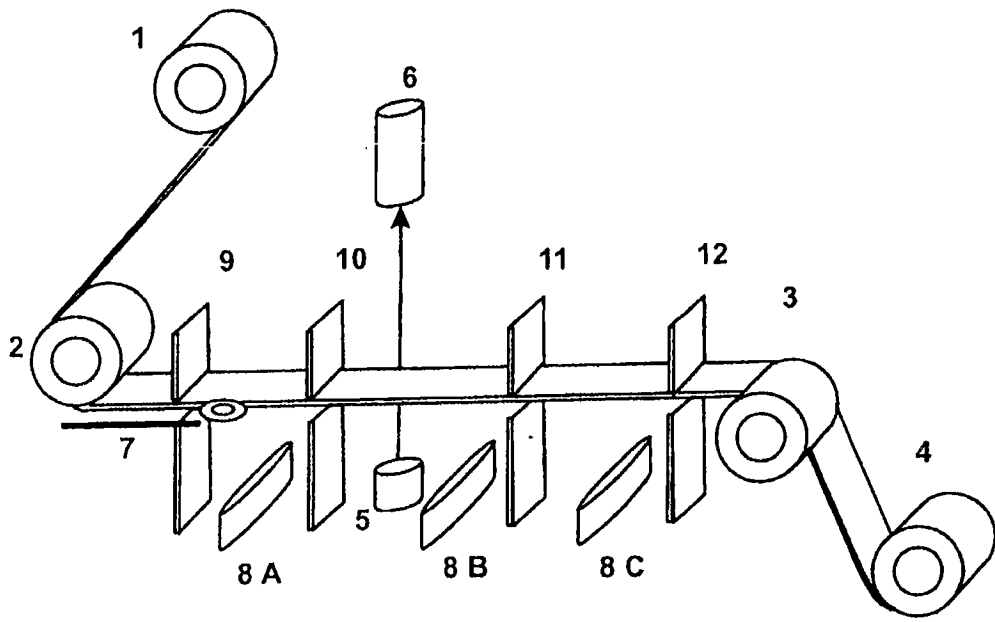


图 4b

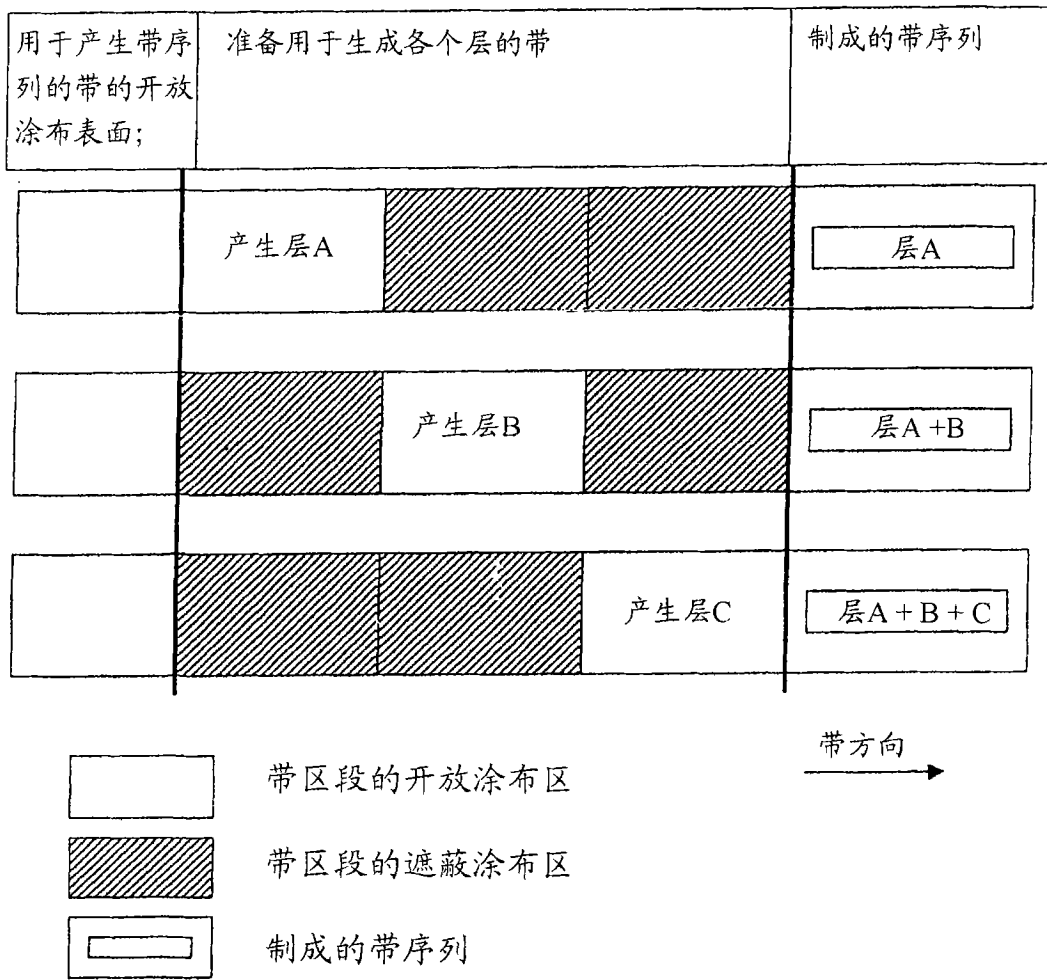


图 5

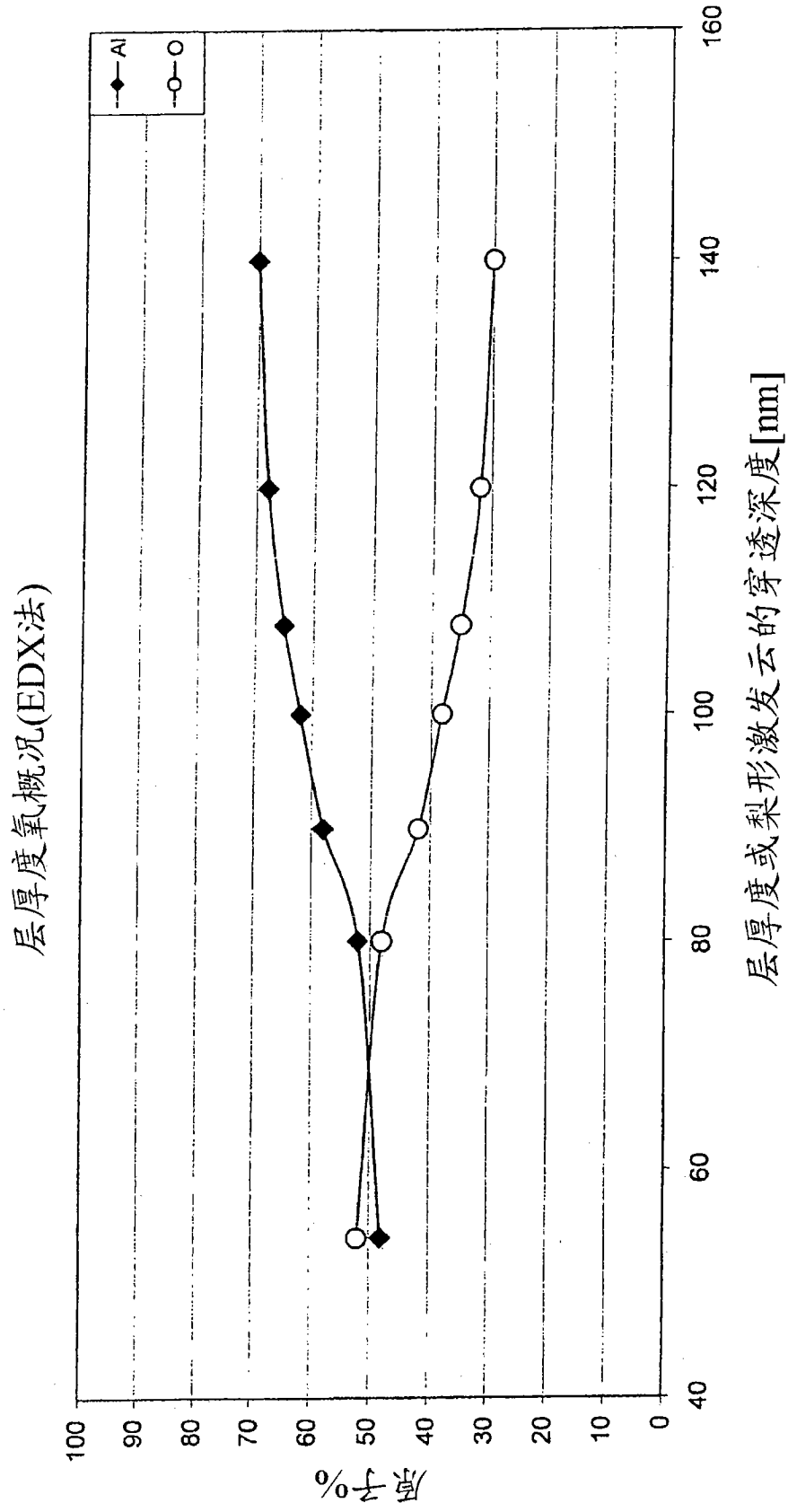


图 6

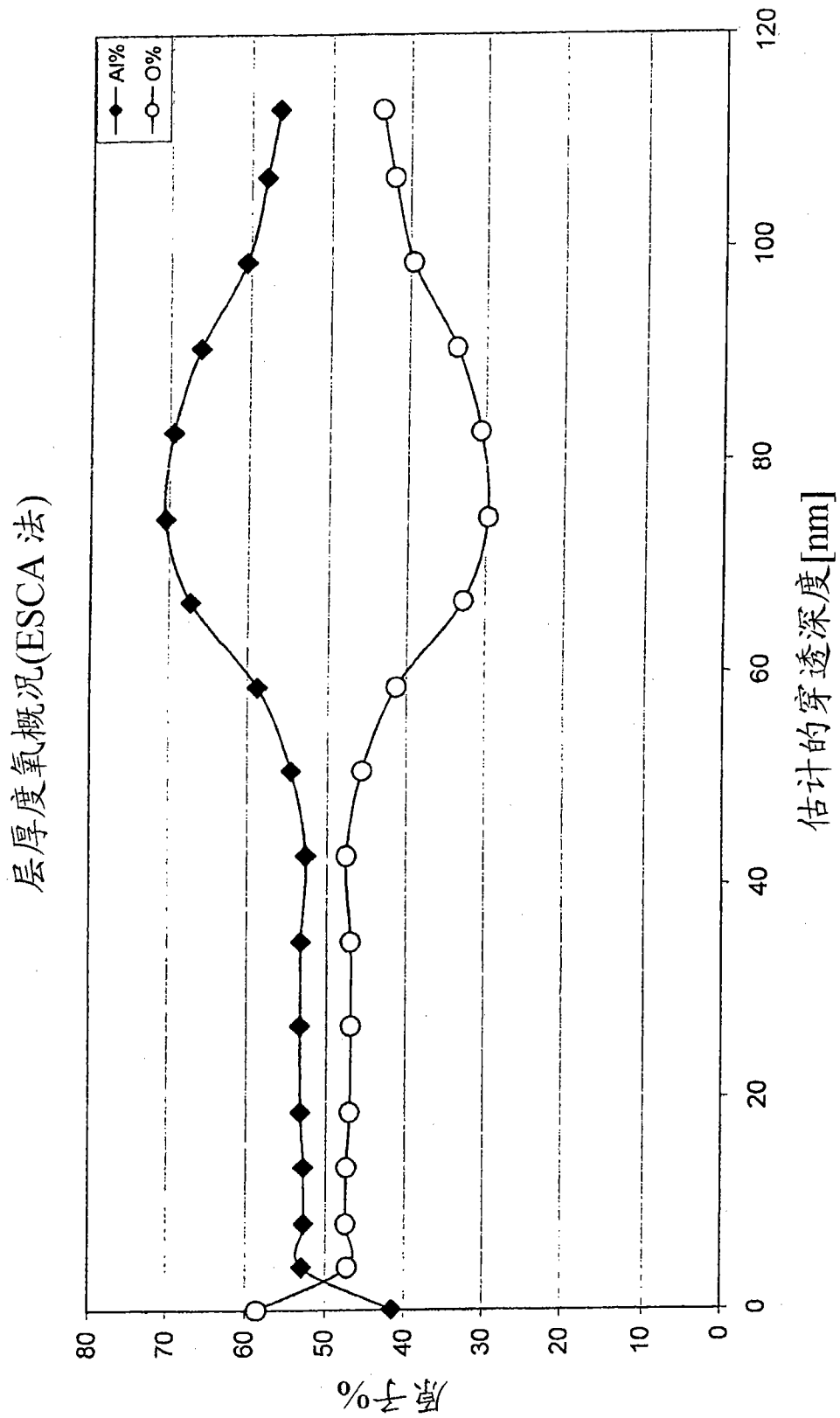


图 7

层厚度氧概况(ESCA法)

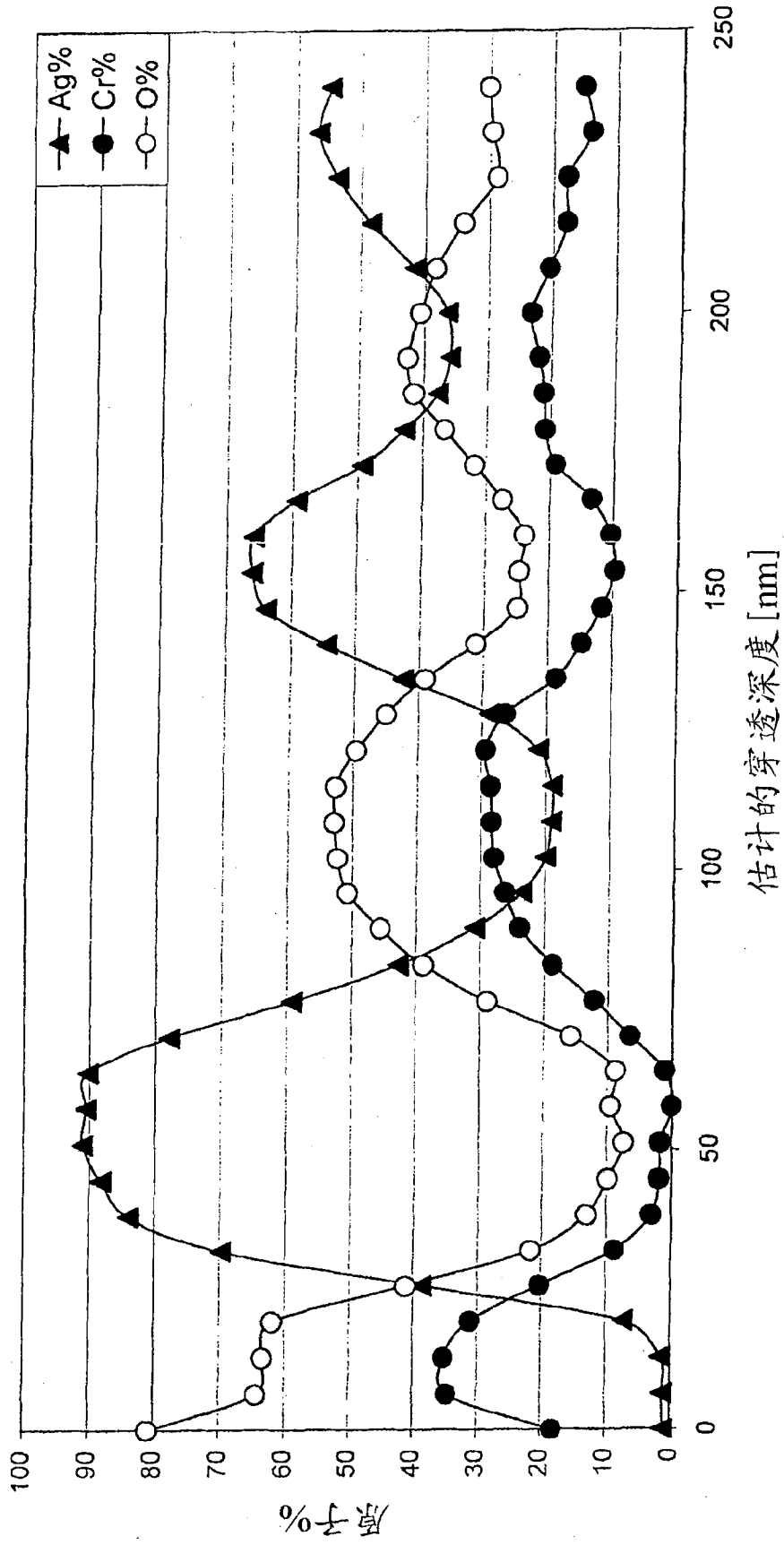


图 8

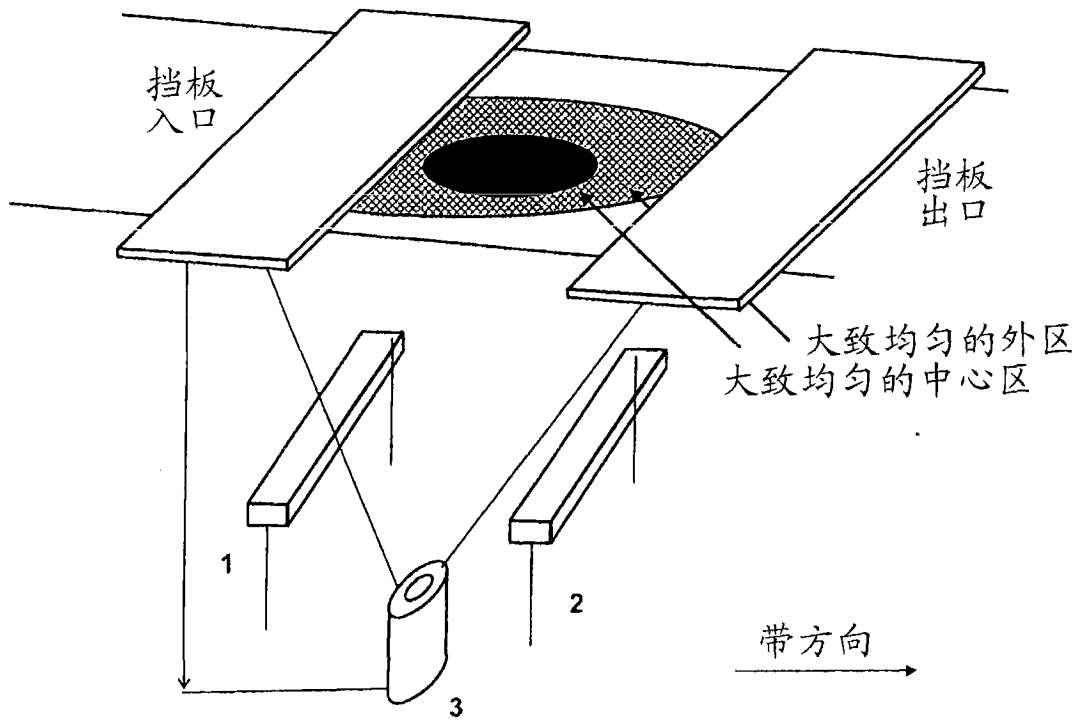


图 9

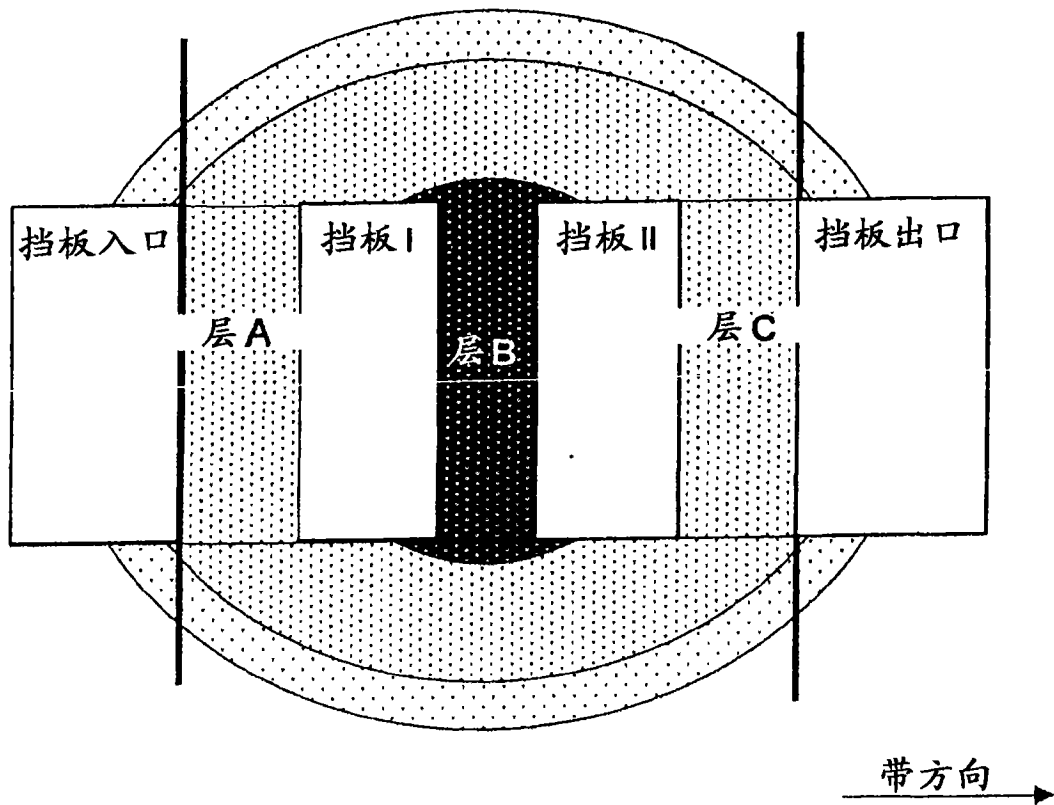


图 10

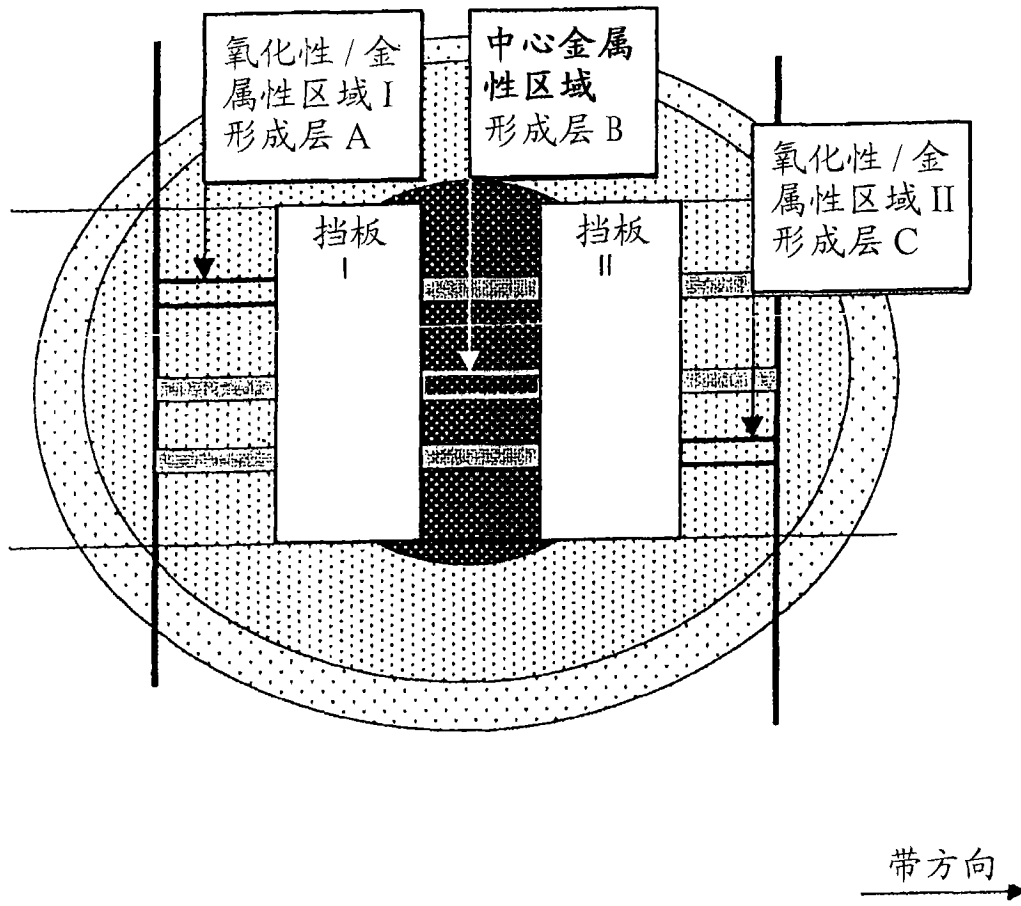


图 11

颜色测量: a^* 、 b^* 值
(在涂膜器刮涂膜中从 15° - 110° 的不同差示角测量)

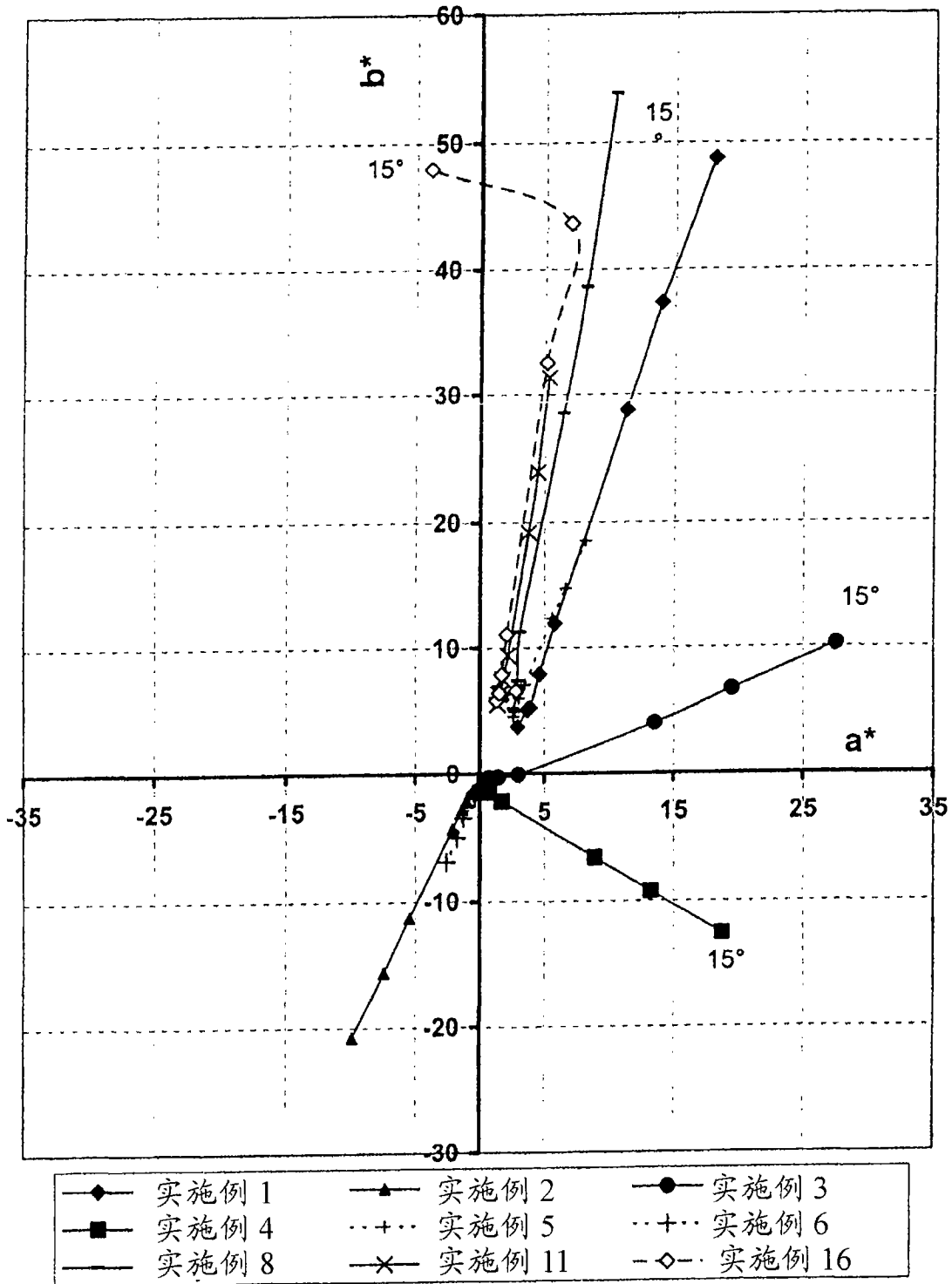


图 12

颜色测量: C* 值 (在涂膜器刮涂膜中从 15° 至 110° 的不同差示角测量)

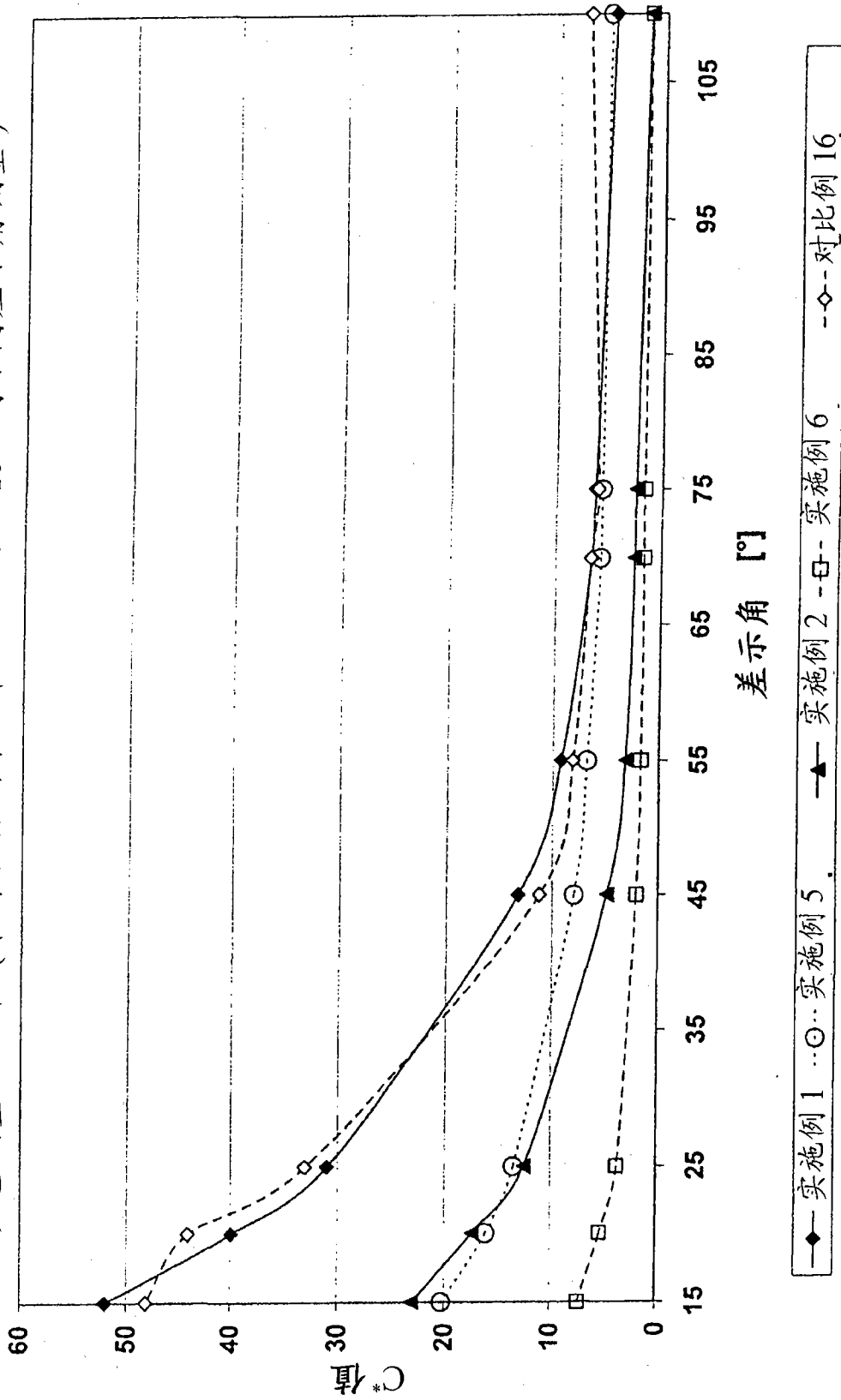


图 13

色测量: L*值 (在涂膜器刮涂膜中从 15° 至 110° 的不同差示角测量)

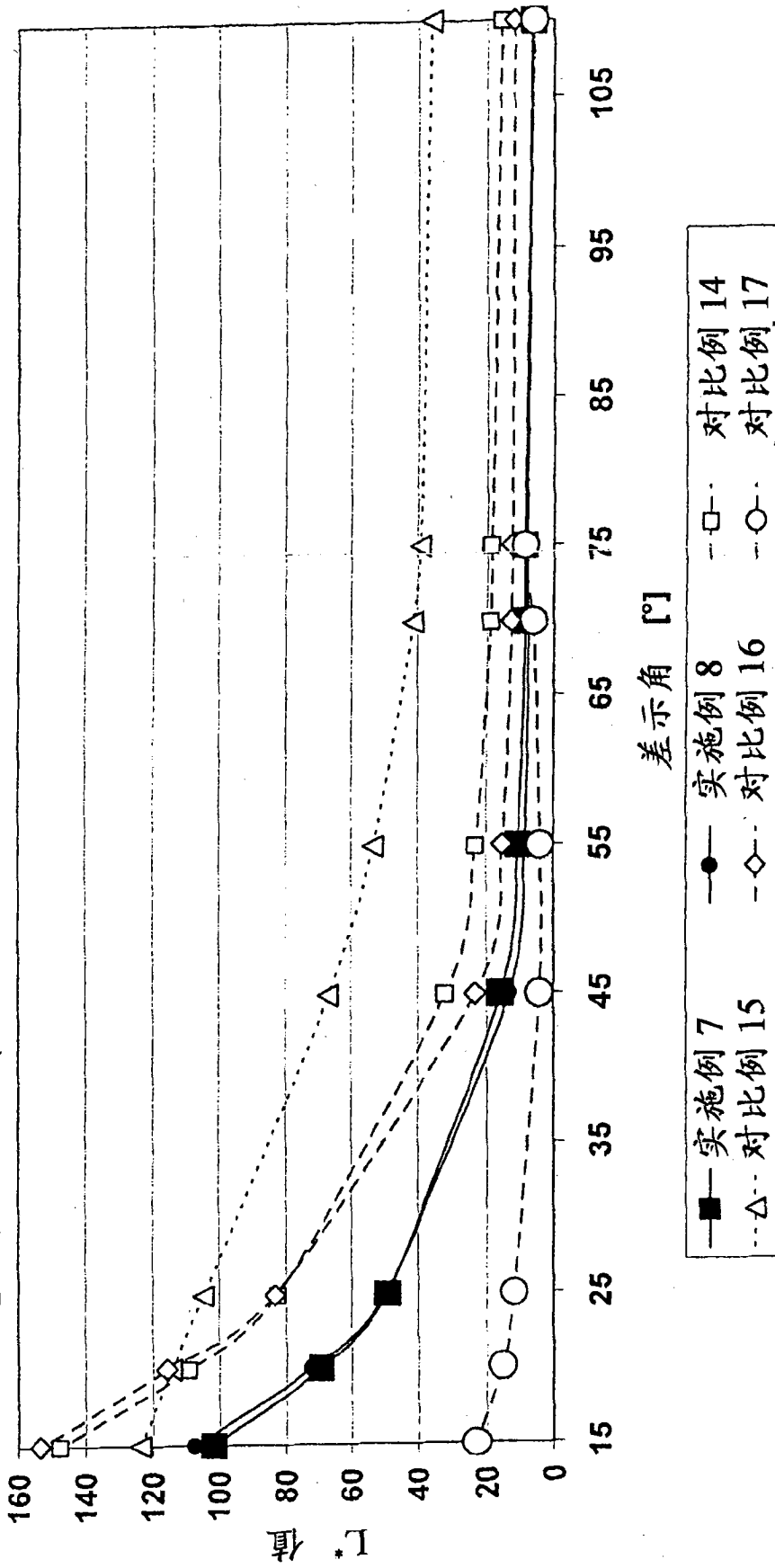
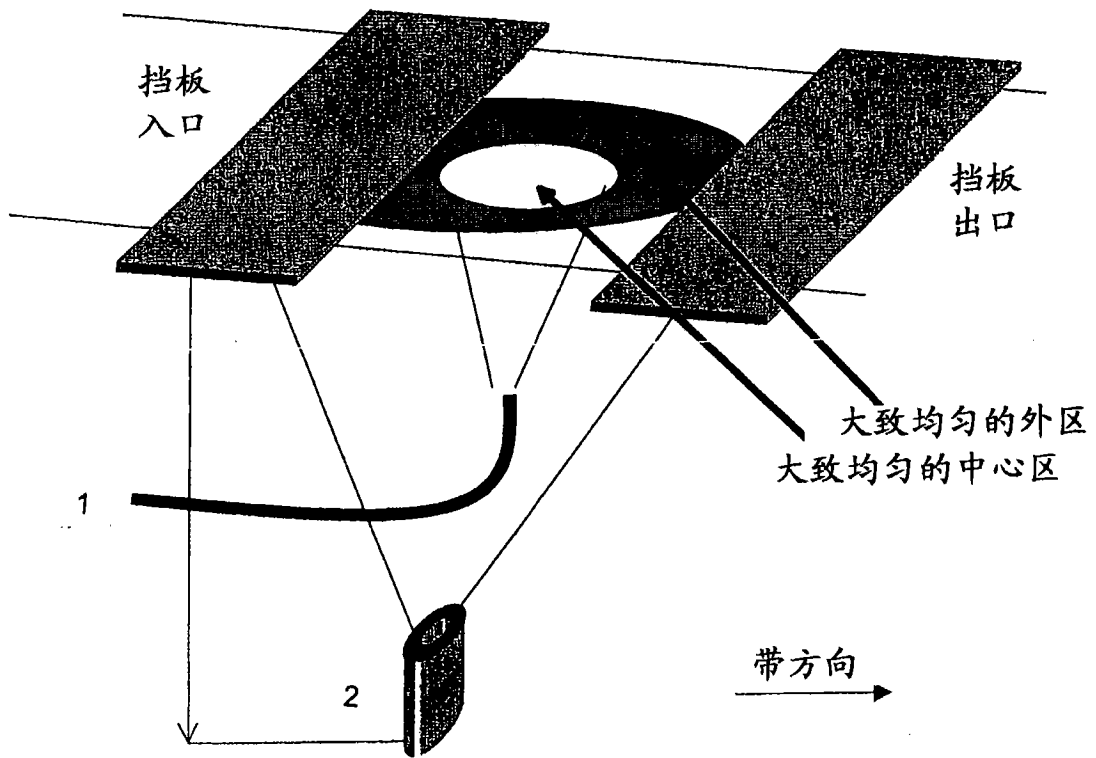


图 14



- 1. 氧源 1
- 2. 金属气化源

图 15

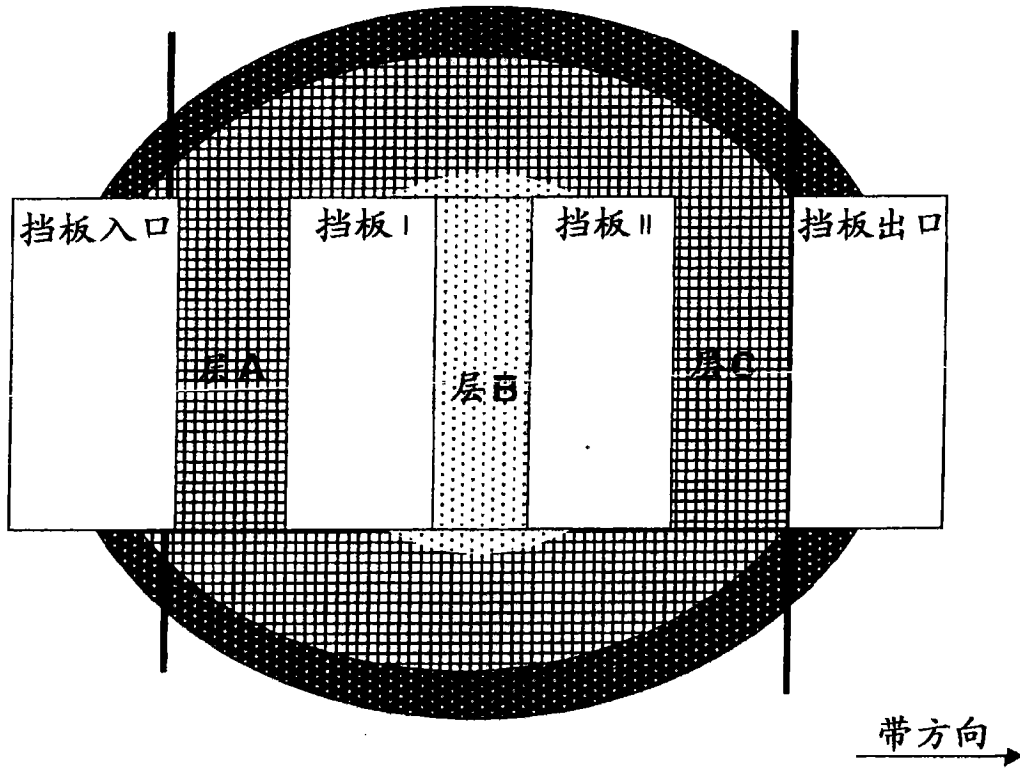


图 16

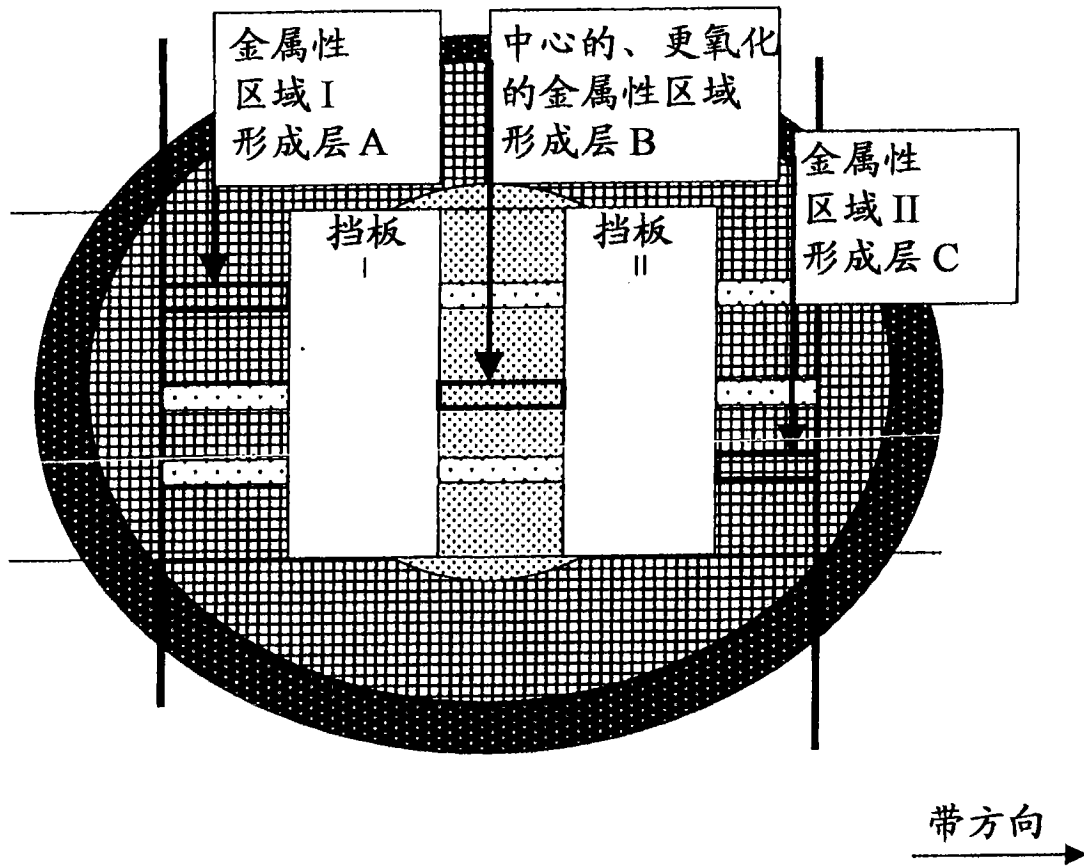


图 17