

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 1/00

C09C 1/64

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195092.7

[45] 授权公告日 2002 年 7 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1087755C

[22] 申请日 1996.5.17

[21] 申请号 96195092.7

[30] 优先权

[32] 1995.6.2 [33] DE [31] 19520312.7

[86] 国际申请 PCT/DE96/00890 1996.5.17

[87] 国际公布 WO96/38505 德 1996.12.5

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.26

[73] 专利权人 艾卡特工厂标准青铜粉末工厂卡尔艾卡特两合公司

地址 联邦德国菲尔特

[72] 发明人 W·雷瑟

[56] 参考文献

JP60032853A

1985.2.12 _

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 氧化的彩色铝颜料、它们的制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及氧化的铝 - 或铝合金颜料, 该颜料中金属铝的含量不大于总重量的 90% (重量), 并且该颜料是彩色的、片状、有光泽的和 not 聚集的; 涉及这些颜料的制备方法, 以及它们作为特定效果的颜料的应用和作为基础颜料在涂敷含有彩色颜料的金属氧化物层中的应用。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 氧化的铝-或铝合金颜料, 其金属铝的含量不大于总重量的 90% (重量), 是在 PH 值为 7-12 的条件下, 在水与一种或多种水可混溶的溶剂形成的混合物中, 使片状铝或铝合金颜料氧化得到, 其中混合物中水的比例为混合物的 3-35% (重量), 其特征是, 混合物中的水相对于金属的量为 10-120% (重量)。

2. 根据权利要求 1 的颜料, 其特征是, 光泽表示为按照试验方法 1 得到的、覆盖用的喷涂的两层金属漆层的 ME 值, 该值按照试验方法 4 用测角分光光度计测定, 它至少为 100。

3. 根据权利要求 2 的颜料, 其特征是, 所说的 ME 值至少为 300。

4. 根据权利要求 1 的颜料, 其特征是, 颜料具有镍白色、浅金黄色、金黄色、深金黄色至青铜色范围的色调。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料, 其特征是, 它们由最低纯度为 99.5% (重量) 的铝构成的起始颜料制备。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料, 其特征是, 它们由铝合金组成, 该铝合金含有大于颜料中金属含量的 5% (重量) 的一种或多种与铝不同的金属或硅。

7. 根据权利要求 6 的颜料, 其特征是, 所说金属是铁、锰、铜、钒、铬、镍、钴、镁、锌或钛。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料, 其特征是, 它们还以常规的方式经化学稳定化处理。

9. 根据权利要求 8 的颜料, 其特征是, 所说稳定化处理是用保护层包封或用腐蚀抑制剂进行抑制。

10. 一种制备上述任意一项权利要求的颜料的方法, 该方法是, 在 PH 值为 7-12 的条件下, 在水与一种或多种水可混溶的溶剂形成的混合物中, 使片状铝或铝合金颜料氧化, 其中混合物中水的比例为混合物的 3-35% (重量), 该方法的特征是, 混合物中的水相对于金属的量是 10-120% (重量)。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其特征是, 混合物中的水相对于金属的量是 15-55% (重量)。

12. 根据权利要求 10 的方法, 其特征是, 水可混溶的溶剂选自醇、二元醇和在室温下为液态的酮。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其特征是, 水可混溶的溶剂是乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、甲氧基丙醇、丙酮或丁基乙二醇。

14. 根据权利要求 10-13 中任一项的方法, 其特征是, 反应温度处于室温至水与溶剂的混合物的沸点之间。

15. 根据权利要求 10-13 中任一项的方法, 其特征是, 用碱调节 PH 值。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其特征是, 用三乙基胺、正丁胺、二甲基乙醇胺、二乙胺、吡啶或乙酸钠调节 PH 值。

17. 权利要求 1-9 中任一项的颜料作为特定效果的颜料的应用。

18. 权利要求 1-9 中任一项的颜料作为基础颜料在涂敷含有彩色颜料的金属氧化物层中的应用。

氧化的彩色铝颜料、它们的制备方法及其应用

本发明涉及氧化的彩色铝颜料、它们的制备方法及其应用。

铝颜料作为特定效应的颜料广泛用于涂料。术语“特定效应的颜料”表示，在主要是平面结构的、定向排列的、金属的或高度地光反射的颗粒状态下，它具有定向反射性的颜料（德国工业标准 5594）。它们总是板状或片状的，并且与染料相比具有非常大的颗粒直径。可以通过反射和干涉来确定它们的光学性质。根据透光度、吸光度、厚度、单层或多层结构，特定效应的颜料具有金属光泽、珠光、干涉或干涉反射作用。应用的主要领域是化妆品和汽车领域，另外还有塑料着色、涂料、皮革涂料、印刷工业和陶瓷工业（易理解的背景技术的代表参见 W. Ostertag，化学工艺实验报告，1994，9，849）。

最常用的铝颜料是铝片或基于片状 Cu/Zn 合金的颜料和被涂敷的云母片，其中铝颜料具有典型的金属光泽，而被涂敷的云母片具有珠光。

近年来，对彩色特定效应的颜料的需求大大增加。因此，例如氧化物覆盖的铜和黄铜片，涂敷过渡金属氧化物的基质例如白云母、金云母或玻璃，嘌呤单晶（鱼鳞 fish silver）， BiOCl 单晶，片状赤铁矿单晶，片状酞菁，微粉化的二氧化钛，抛光的铝球，氧化铁或磨碎的具有 Fabry-Perot 结构的多层薄膜都可以用作特定效应的颜料。

相比之下，通过使铝颜料着色，可以制备比珠光颜料具有更好的覆盖能力的彩色颜料，并且其具有良好的色彩选择性。另外，着色可以通过下列方法进行：通过聚合物来固定颜料，用不同的方法涂敷不同金属的氧化物，涂敷含有彩色颜料的氧化物层，或通过氧化作用。

按照 US - 4328042 和 EP - A - 033457，用技术上很复杂的流化床工艺，通过从五羰基铁中沉淀出氧化铁而可使铝薄片着色，产生金色的铝颜料。

按照 US - 5037475，通过含羰基的聚合物可把料固定在金属表面。然

而，得到的颜料只有较低的色彩强度。

按照 WO 91/04293 (PCT/US90/05236)，通过静电力把聚合物涂敷的彩色颜料固定在金属表面，从而使铝颜料着色。

按照 EP - A - 0 328 906，通过受控的有机钛酸酯化合物的水解，用二氧化钛层覆盖上金属颜料。通过改变氧化物层的厚度，可以得到各种色调。为此，必须精确地控制反应条件例如 PH 值和滴加物料的速度。为了达到色彩效果，还必须进行煅烧操作，由于铝的熔点低，因此煅烧很难进行。

US - 4 978 349 描述了通过专门的非常昂贵的化学蒸汽沉积 (CVD) 作用，生产二氧化钛涂敷的铝颜料。

US - 4 158 074 描述了通过涂敷水合金属氧化物膜，以生产彩色铝颜料。该膜是这样产生的：在升温下，在铁-、镍-、钴-、锌-或铜盐的碱性溶液中，通过金属盐的电化学反应，处理精细的铝片或板而成。

US - 5 261 955 描述了用于生产彩色金属颜料的溶胶-凝胶方法，其中把金属片分散在无机盐的溶胶中，过滤后分散在无机化合物例如硝酸钴在有机溶剂中的溶液中，最后，通过加热，在薄片上形成溶胶-凝胶层。

按照 DE 1 95 01 307.7 (Eckart-Werke)，用较简单的方法，通过在彩色颜料的存在下、在有机溶剂中进行的受控的金属酸酯的水解，可以把铝颜料着色成不同的色调例如蓝、红、紫和金色。

JP - A - 61 - 130375 描述了一种金色铝颜料，该颜料是这样制备的：在酸性溶液中，用重铬酸盐、氟化钠和表面活性剂处理铝粉末，干燥并用脂肪酸衍生物处理。用该方法得不到除了金色以外的色调。另外，所用化学药品的毒性和它们的高价格是该方法的主要缺点。

US - 3 067 052 描述了通过用 KMnO_4 溶液、必要时可能外加还原剂来氧化铝粉末而得到的彩色铝颜料。这些颜料的色调是金色，也可能带有淡绿色和淡红色，这取决于必要时所用的还原剂。在此情况下，氧化剂的毒性也具有不利的影响。

使铝颜料着色的已知方法都是复杂、昂贵或由于所用试剂的毒性而是有害的。

因此，本发明的目的是提供具有良好光泽和高颜色强度的不同色调的彩色铝颜料，该颜料可以用无害的试剂，以非常简单的、技术上不昂贵的

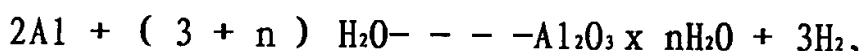
方式制备。

这个目的可以通过氧化的铝-或铝合金颜料而实现，该颜料中金属铝含量不大于总重量的 90 %（重量），其特征在于，颜料是彩色的，片状的，有光泽的和无聚集的。

本发明的另一目的是制备氧化的彩色金属颜料的方法，该方法是，在 PH 值为 7 - 12 的条件下、在水和一种或多种水可混溶的溶剂的混合物中，氧化片状金属颜料，其中混合物中水的比例为混合物的 3 - 60 %（重量），该方法的特征是，水相对于金属的量是 10 - 120 %（重量），优选 15 - 55 %（重量）。

本发明还涉及氧化的彩色颜料作为特定效应的颜料的应用，和它们作为基本颜料、按照 DE 1 95 01 307.7 所述的方法、在涂敷含有彩色颜料的氧化物层中的应用。

水介质中铝颜料的氧化通常按照下列方程式、以高放热的方式进行，因为颜料的表面积很大：



其中颜料完全被氧化，同时损害了颜料的性质。

L. J. Virin, Zurnal prikladnoj chimii 32, No. 5, 1050 中已经描述了关于通过在沸腾的醇分散液中控制氧化作用而使铝颜料着色和关于氧化过程中所包括的反应机理的最初研究。按照 Virin，氧化作用在水的比例为混合物的 20 - 35 %（重量）的溶剂混合物中进行。在该方法中，水相对于铝的量是 400 - 700 %（重量）。所用的起始物料为非常粗（ $12000\text{cm}^2/\text{g}$ ）的、硬脂酸涂敷的片状铝颜料，该颜料在进行氧化之前必须以昂贵的工艺用丙酮脱脂。然而该方法实际上不能使用，因为，在所述的条件下，只得到暗灰色至灰褐色的铝颜料，并且这些颜料也严重地聚集，以致于它们不能用作特定效应的颜料。

目前发现，令人吃惊的是，在特定的条件下，通过在水醇溶液中受控的氧化可能使铝颜料着色，并且不会出现在损害了颜料的性质情况下的颜料颗粒聚集。本发明的颜料具有引人注目的色调，并且具有与最初颜料相似的甚至比最初颜料更好的高度金属光泽。本发明的颜料具有浅金、镍、金、深金至青铜色范围的色调，并且具有极好的光泽。

随着氧化物含量的增加，颜料片或板的表面通常变得更粗糙，同时颜料失去了它们的金属光泽，颜色取向于暗淡、灰至灰黑色。因此工业装饰目的的常规铝颜料的金属含量通常约为 95 - 98 %（重量）。用于工业领域例如多孔混凝土、花炮或炸药生产的铝颜料通常在 95 - 85 %（重量）之间，相对于金属含量计。只有在特殊的情况下，质量更差的颜料才具有更低的金属含量。令人吃惊的是，本发明颜料的金属含量为约 20 到不大于 90 %（重量），但它却具有极好的金属光泽。这是因为，在本发明的生产方法的氧化发光过程中，起始物料中存在的和研磨过程中可能产生的、灰色的非常细的组分被溶解了，片或板的边缘变圆滑了。另外，所要求保护的方法保证可以沉积出厚度一致的非常均匀的氧化物层，以致于金属光泽保持不变。

因此，本发明的颜料包括铝核心或铝合金核心和按照前面的反应方程式所形成的水合铝氧化物的涂层。在铝合金的情况下，水合氧化物层含有相应比例的合金组分的水合氧化物。

随着氧化程度的增加，本发明颜料的颜色变得更强和更暗。这可以通过改变工艺参数、尤其是温度以及水和碱的量来调节。适合达到各种给定色调的条件可以很容易地通过针对性的常规试验来确定。

与它们的起始颜料相比，就 DIN 53196 或 ASTM 11 的极限颗粒筛余物而论，当使用相同的筛格尺寸的筛时，氧化的产品与相应的起始物料具有相同的或最大高 2 % 的剩余值。相比之下，按照 Virin 方法，用大量过量的水生产的聚集的氧化产品的筛余物约高 10 - 20 %（见表 1 和 3）。

按照本发明的方法，在 PH 值为 7 - 12 的条件下，片状铝颜料无需预先脱脂即可在混合物中进行氧化，该混合物包括一种或多种水可混溶的溶剂、水和必要时一种合适的碱，其中溶剂混合物中水相对于混合物的比例为 3 - 60 %（重量），优选 5 - 35 %（重量）。而水相对于铝的量只是 10 - 120 %（重量），优选 15 - 55 %（重量）。后面的值对本发明的方法是至关重要的。更准确地说，如果水相对于铝的量低于 10 %（重量），那么将没有或只有很弱的氧化发生。如果它约大于 120 %（重量），那么将得到聚集的产品。

所用的起始颜料可以是适合于装饰性涂层领域和制备的所有铝颜料。

优选使用非片状颜料，因为，与相同粒度分布的片状颜料相比，它们将给出更光泽、着色更强的产品。起始颜料优选由最低纯度为 99.5%（重量）的铝制备。可以使用浆糊形式的和金属粉末形式的起始颜料，其中市场上买得到的浆糊大部分含有 65%（重量）的颜料和 35%（重量）的溶剂，通常是烃。

如果起始颜料中合金组分的比例低于 5%（重量），相对于起始颜料计，那么本发明的氧化的铝颜料的色调与起始颜料中的合金组分事实上无关。上述由淡金至青铜色的颜色范围基本上总可以达到。然而，掺杂金属的比例大于 5%（重量），相对于起始颜料计，的铝合金颜料给出其它的色调，例如淡黄、淡绿、淡红和红褐金色至深褐和黑色。合适的掺杂金属是例如铁、锰、铜、钒、铬、镍、钴、硅、镁、锌或钛。

适合作为水可混溶的溶剂的特别是醇、二元醇和在室温下为液态的醇例如优选乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、甲氧基丙醇、丙酮或丁基乙二醇。可能单独使用一种溶剂或使用其混合物。如果使用含有大量水的工业溶剂，当计算用于氧化步骤的组成时，要把水考虑在内。

把起始颜料分散在上述定义的溶剂-水混合物中。可以用合适的碱例如脂肪族或芳族胺、乙醇胺或无机碱例如三乙基胺、正丁胺、异丁胺、二甲醇胺、二乙胺、乙醇、吡啶或乙酸钠把 PH 值调节为 7-12，在室温至溶剂混合物的沸点的温度下、优选在 50-100℃ 下搅拌该混合物。

可以通过氢气的产生来跟踪反应的进程，如下所述：在诱导阶段不产生或只产生非常少量的氢气，在接下来的过程中，产生的氢气迅速增加并或多或少地有些激烈。最后，随着颜料上氧化物层厚度的增加，产生的氢气减少，并最终停止。按照本发明的方法，反应一直进行到不产生氢气为止。

可以达到的颜色标准级别的色标可以这样确定：用下面所定义的检测方法 1，在标准 CIE-Lab 色室（DIN 5033）中测量喷涂覆盖了两层含金属的清漆涂层的颜色。以 25° 的测定角，用测角分光光度计进行测定。色彩上引人注目的色调在 C^* -值上处于约 2 至 20 L^* -和 H^* -色坐标之间，在该范围内，它们与 C^* 关联成近似公式 $L^*=116-(1.7C^*)$ 和 $H^*=113-(1.9C^*)$ （见图 1）。本发明颜料的 L^* -值处于约 90 至约 115 范围，

C^* -值处于约 1 至约 15 范围, H^* -值处于约 85 至约 108 范围, 而未氧化的起始颜料具有 180 以上的更高 H^* -值 (见表 3)。

在许多应用领域中, 例如用于汽车工业的金属漆和涂料, 铝颜料在被加工时受到高剪切力所作用。结果由于聚集的细组分在后分散, 导致光学颜料性质的损伤, 达到对颜料颗粒产生机械损伤的程度。因此对于特定的力学负荷, 已经开发出力学上更稳定的特定颜料。它们包括非常厚的铝颜料, 它没有细组分。无可否认的是, 这些颜料对于力学负荷来说相对地较稳定, 但是它们具有严重的缺点, 例如在液相介质中更加趋向于沉淀、覆盖能力差和应用时取向性差。

相比之下, 本发明的颜料具有极好的耐力学负荷性, 没有上述的缺点。这是因为没有聚集的细组分, 尤其是因为本发明的颜料片包括两面用厚度一致的均相氧化物层加强的金属核心。加强作用的必要条件是氧化物层具有一定的厚度, 用颜料的金属含量表示则是不大于 90%, 优选不大于 85%。

适合用于涂料组合物中的颜料机械强度的试验方法是使用 Waring 公司 (New Hartford, USA) 制造的混合设备进行的 “Waring - 混合机 - 试验”。在该方法中, 使颜料组合物在 Waring - 混合机中承受非常高的机械负载, 然后, 通过施用, 用肉眼或用比色法与未加负载的物质比较 (见后面的试验方法 2)。比色评定包括用测角分光光度计测定最大偏差 DE。在 20 - 110 测定角的范围内, 常规铝颜料的 DE 值高于 ± 10 , 市售的适合环形导管的特定颜料的 DE 值为 ± 2 至 ± 5 。在中等氧化产品 - 相应的金属含量为约 65 - 85% (重量) - 的情况下, 本发明颜料的 DE 值在 ± 5 DE 单位的范围内。本发明更强烈氧化的颜料 - 相应的金属含量低于 65% (重量) - 的 DE 值低于 ± 0.5 。

尽管它们的氧化层相对较厚, 本发明颜料的化学稳定性、尤其是对于水性涂料组合物中的水来说, 通常是不足够的。然而, 用于常规铝颜料的化学稳定化处理的通常已知的方法 (见 R. Besol, W. Reisser, E. Roth, Farbe+Lack 1991, 97, 311) 可以很容易地进行, 例如使用无机腐蚀抑制剂进行抑制或用无机或有机保护层包封, 这样可以得到具有极好化学稳定性的颜料。

该颜料特别适合在它们所有的应用领域中用作特定效应的颜料。

显著优点是它们作为用无机-或有机彩色颜料进行附加着色的基础物质的应用,例如按照 PCT/US90/05236 或 US - 5 037 475,尤其是按照 DE 1 95 01 307.7,通过把附加到颜料表面上的颜料的颜色重叠在氧化的铝颜料的颜色上,得到具有新的颜色效果和色强度的颜料,这是通过用彩色颜料使常规的铝颜料着色而达不到的。

下面将通过实施例更详细地描述本发明。

试验方法

试验方法 1:

比色试验

对下面覆盖用的喷涂的两层金属漆或涂料层,用 Optronic GmbH Berlin 生产的多闪光 M 45 测角分光光度计,以 25° 的测定角进行比色试验。

a) 底漆

热固性无油聚酯树脂

(Alftalat AN 950; 在二甲苯基二醇中含 79 %, Hoechst) 70g

纤维素乙酰丁酸酯溶液 381 - 1 - 10;

(在丁醇中含 18 %, Krahn) 251g

丁基脲烷-甲醛树脂

(Uresin B, Hoechst) 11.5g

未增塑的高活性三聚氰胺甲醛树脂

(Maprenal MF 590/55% Lff.; Hoechst) 21.5g

高分散的、无定形二氧化硅

(Aerosil 200, Degussa) 4.0g

丁基乙二醇

23g

乙酸丁酯/二甲苯 1: 1

27g

用 54g 二甲苯把 16.2g 待试验的铝粉末制成浆糊,然后用底漆进行分散。这样所得到的试验漆可以用二甲苯/乙酸丁酯/丁基乙二醇以 1: 2: 7 的比例调节到加工粘度为 15s (按照 DIN 4mm, 用流量杯测定)。在室温下把该漆暴露在空气中 15 分钟,然后涂敷清漆。

b) 清漆:

Standocry 2K-清漆 (合成树脂的混合物, Herberts)	40 g
2K 短期固化剂 (合成树脂的混合物, Herberts)	20 g
2K 长效稀释剂 11012 (乙酸正丁酯和乙酸 2-甲氧基-1-甲基乙酯、乙酸 2-甲氧基丙酯的混合物, herberts)	10 g

在 20℃ 下, 粘度为 20s/DIN 4mm。在室温下, 把该漆暴露在空气中 15 分钟, 然后在 130℃ 下烘干。干膜层厚度: 底漆层约 18μm, 清漆层约 40μm。

试验方法 2:

力学稳定性

把 400g 前面“比色试验”中所描述的铝着色的底漆加入到 Waring-混合机中 (由 New Hartford, USA 的 Waring 公司制造), 并在 8 分钟内用水冷却至“高”位, 然后与相应的未加负载的物质 (按试验方法 1 所述, 通过覆盖用的喷涂的两层金属漆或涂料层而得到的) 进行比色。

试验方法 3:

铝颜料中金属铝的含量

把铝颜料的样品溶解在 15% 的烧碱水溶液中。把所产生的氢气收集在气体量管中, 通过气体体积计算金属含量。

试验方法 4:

金属效果 (ME) 和图像清晰度 (DOI)

在试验方法 1 中所描述的覆盖用的喷涂的两层金属涂料层上, 测定这些值。用 Zeiss 测角光度计 GP 3 (照明角度为 45 度, 测定角: 45°或与发光物成 7°偏角) 测定金属效果 ME, 其中 $ME = 7^\circ \text{下的反射率} / 45^\circ \text{的反射率} \times 100$ 。测得的 ME 值至少为 100, 优选至少为 300。用 Dorigon D 47R 6F (由 Hunter 公司制造的) 测定图像清晰度 (DOI)。

实施例

对比实施例 1-4

在对比实施例 1 和 2 中, 每一种情况下, 首先用丙酮把 5g 片状铝粉 (表面积 12000cm²/g, 筛余物 > 71μm 为 12%, 3.2% 的硬脂酸) 脱脂至剩余量为 0.8%, 然后与 100g 水/乙醇的混合物 (水含量见表 1) 一起回流加热,

直到没有氢气产生为止。把产物用 Buchner 漏斗抽吸出来，并分别在 100℃ 下真空干燥。

在对比实施例 3 和 4 中，每一种情况下用相同的方法、在沸腾的乙醇-水混合物中(水含量见表 1)，把 20g 非片状铝颜料 (Stapa Metallux 8154, 筛余物 $>25\mu\text{m} < 0.1\%$, Eckart-Werke) 不预先脱脂而氧化，抽吸出来，并在 90℃ 下真空干燥。

在所有的情况下，都得到灰色无光泽的、严重聚集的产物。

产物的其它性质概括在表 1 中。

实施例 1 - 3

50g 铝颜料 Stapa Metallux 8154 (Eckart-Werke) 分散在溶剂中(种类和重量数见表 2)。然后加入水和必要时一种碱(种类和重量数见表 2)，把混合物加热到它们的沸点。氢气的产生结束后，把混合物放置冷却到室温，再搅拌 17 小时，过滤分离出产物，并在 90℃ 下真空干燥。产物的性质列于下面的表 3 中。

实施例 4 - 6

按照实施例 1 - 3 的方法，把 50g 铝颜料 Stapa Metallux 2154 (筛余物 $>25\mu\text{m} < 0.5\%$, Eckart-Werke) 氧化。结果列于表 3。

实施例 7 - 8

按照实施例 1 - 3 的方法，把 50g 铝颜料 Stapa Metallux 212 (筛余物 $>63\mu\text{m} < 0.2\%$, Eckart-Werke) 氧化。结果列于表 3。

实施例 9

按照实施例 1 - 3 的方法，把 50g 铝颜料 Stapa Metallux 2196 (筛余物 $>25\mu\text{m} < 0.05\%$, Eckart-Werke) 氧化。结果列于表 3。

实施例 10

按照实施例 1 - 3 的方法，把 50g 对比实施例 1 和 2 中所述的片状铝颜料氧化。结果列于表 3。

实施例 11 - 13

把 10g 铝合金颜料(合金的性质见表 4)分散在 30ml 异丙醇中。加入 4g 水和 0.12g 乙二胺，然后把混合物在 80℃ 下搅拌 6 小时。在室温下再搅拌 17 小时后，过滤分离出产物，并在 90℃ 下真空干燥。氧化产物的颜色

列于下面的表 4。

表 1： 铝颜料的氧化，对比实施例 1 - 4

对 比 实 施例	水(g)	水(g)/铝 (g) (%)	筛余物		金 属 含 量(%)	目视的 颜色	注释
			>25 μ m (%)	>71 μ m (%)			
1	35	700		70	51	灰	严重聚集
2	20	400		45	64	灰褐	严重聚集
3	140	700	>99		17	灰	严重聚集
4	80	400	>99		36	灰褐	严重聚集

表 2： 铝颜料的氧化，实施例 1 - 10

实施例	溶剂	(g)	水 (g)	水 (g) / 铝 (g) (%)	水 (g) / 溶 液 (g) (%)	碱	(g)
1	2-丙醇	118	23	46	16	乙二胺	0.6
2	2-丙醇	118	11	22	9	乙二胺	0.6
3	乙醇	196	20	40	9		
4	甲氧基 丙醇	121	26	52	18	乙二胺	0.6
5	2-丙醇	118	23	46	16	丁胺	1.4
6	丙酮	119	20	40	14	乙二胺	0.6
7	2-丙醇	118	20	40	14	乙二胺	1.2
8	2-丙醇	118	8	16	6	乙二胺	1.2
9	2-丙醇	236	40	80	14	乙二胺	0.6
10	2-丙醇	118	20	40	14	乙二胺	0.6

表 3: 产品的性质: 实施例 1 - 10

实 施 例	金 属 铝 (g)	筛余物			Waring blender			目 视 的 颜 色	色度测量 25°			DOI 值	ME 值
		>25μm	>63μm	>71μm	试验的机械稳定性[dE']				光源种类 D65/10				
		(%)	(%)	(%)	25°	45°	70°		L'	C'	H'		
原 料	97	0.1			5.4	8.7	9.1	银 色	106.6	1.3	225.0	71	290
1	56	0.8			0.4	0.3	0.4	青 铜 色	96.2	11.3	90.7	70	357
2	74	0.6			1.1	0.7	1.1	镍 色	105.2	4.7	104.0	56	278
3	58	1.5			0.2	0.2	0.1	淡 金	106.3	6.7	103.8	60	289
原 料	98	0.5			9.6	7.0	10.3	银 色	107.3	1.2	219.9	72	430
4	55	1.1			0.3	0.3	0.2	青 铜 色	98.9	8.8	95.8	75	567
5	57	0.3			1.4	1.7	0.6	青 铜 色	93.7	11.4	89.4	68	500
6	62	1.0			0.4	0.8	0.4	深 金	90.3	13.9	85.7	66	520
原 料	99		0.2		11.1	16.7	21.9	银 色	110.2	0.8	185.4	44	810
7	80		1.1		3.3	1.6	1.0	深 金	91.6	14.6	86.7	40	930
8	89		1.0		2.0	8.3	6.4	镍 色	113.1	2.4	107.3	40	1320
原 料	96	0.5			2.3	1.0	2.2	银 色	105.9	1.7	232.4	89	175
9	27	0.5			0.1	0.1	0	镍 色	106.1	4.9	104.0	66	100
原 料	96			12	15.2	9.0	15.8	银 色	107.7	1.1	211.5	40	350
10	70			12	1.6	2.7	3.2	青 铜 色	98.9	8.8	95.8	40	557

表 4: 铝合金颜料的氧化

实施例	合金	氧化后的颜色
11	Al/5Y	金色
12	Al/20Ni/12.5Si/9.5Cu/0.6 Fe/0.75Mn	黑色
13	Al/2Si/2.2Fe/0.6Cu/1.2Mn /3Mg/0.5Cr/Zn/0.3Ti	带有粉红闪光的金褐色

说明书附图

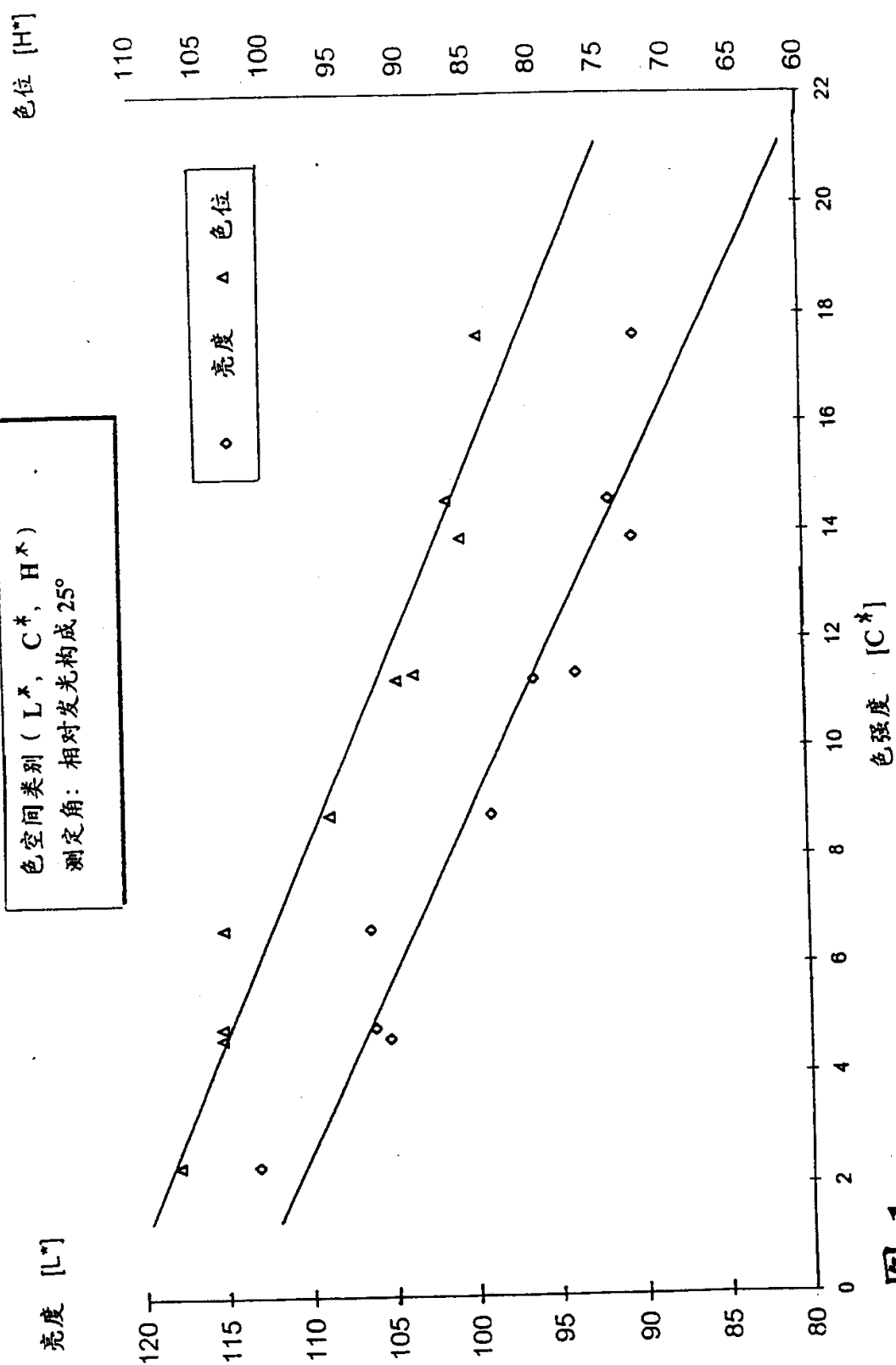


图 1