

[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 200680003292.8

[51] Int. Cl.

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C08K 3/24 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 101107331A

[22] 申请日 2006.1.23

[21] 申请号 200680003292.8

[30] 优先权

[32] 2005.1.26 [33] DE [31] 102005003717.8

[86] 国际申请 PCT/EP2006/050377 2006.1.23

[87] 国际公布 WO2006/079616 德 2006.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.26

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 K·布拉姆尼克 E·科罗纳
N·姆龙加

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

含有铝的钒酸铋颜料在着色涂料粉末中的用途

[57] 摘要

本发明涉及含有 1.4 重量% 铝的钒酸铋颜料在着色粉末涂料中的用途。

1. 含有 ≥ 1.4 重量%铝的钒酸铋颜料在着色粉末涂料中的用途。
2. 根据权利要求1的用途，其中所述钒酸铋颜料具有包含微溶性铝化合物的涂层和/或掺杂铝或和/或呈与微溶性铝化合物的混合物形式。
3. 根据权利要求1或2的用途，其中所述钒酸铋颜料具有包含微溶性铝化合物以及需要的话另一微溶性金属化合物的涂层。
4. 根据权利要求1或2的用途，其中所述钒酸铋颜料掺杂有铝且具有包含微溶性铝化合物以及需要的话另一微溶性金属化合物的涂层。
5. 一种包含根据权利要求1-4中任一项的钒酸铋颜料作为着色组分的粉末涂料。
6. 一种包含根据权利要求1-4中任一项的钒酸铋颜料的粉末涂层。

含有铝的钒酸铋颜料在着色涂料粉末中的用途

本发明涉及含有 ≥ 1.4 重量%铝的钒酸铋颜料在着色粉末涂料中的用途。

本发明进一步涉及包含这些钒酸铋颜料作为着色组分的粉末涂料和粉末涂层。

本发明涉及新的钒酸铋颜料，其具有包含微溶性的铝化合物和钙化合物的涂层且颜料的铝含量基于整个颜料为 ≥ 1.4 重量%。

钒酸铋颜料长时间以来是已知的且尤其用于着色涂料和塑料。除可存在于单斜或四方晶体的多晶型体中的纯的 BiVO_4 颜料外，还描述了一系列其中一些金属原子和/或氧原子被其它金属和/或非金属替换的 BiVO_4 颜料。为改进它们的实施性能，尤其是它们的热稳定性、耐气候性和耐化学性，钒酸铋颜料经常具有金属磷酸盐的保护壳，以及金属氧化物和/或金属氟化物的保护壳，这些保护壳通过使磷酸盐、氧化物或氢氧化物以及氟化物优选从对应金属的可溶性盐的水溶液中沉淀而产生。特别常用于稳定涂层的化合物的实例是钙、锌和铝的磷酸盐及其混合物，以及铝和硅的氧化物。

具有稳定铝化合物的钒酸铋颜料的涂层描述于一系列文献中。

US-A-5 123 965 公开了具有用于稳定并防止盐酸攻击的磷酸铝或磷酸铝和磷酸锌的混合物的涂层。此外，用磷酸铝或氧化铝的稳定描述于 US-A-4 115 141 中。

在 US-A-4 752 460 中，用二氧化硅和氧化铝涂覆掺杂的四方钒酸铋颜料，以增加它们总的稳定性。通过依次涂覆氢氧化铝和磷酸钙稳定含磷酸盐的单斜钒酸铋颜料由 EP-A-551 637 已知。在 US-A-4 063 956 中，通过涂覆含水的金属氧化物如氧化铝，随后涂覆致密的二氧化硅层而增加单斜钒酸铋颜料的热稳定性和耐酸性。

最后，EP-A-723 998 公开了钒酸铋颜料的多重涂层，首先用磷酸钠活化以增加它们的热稳定性，其中将二氧化硅、氧化铝、磷酸铝和/或磷酸锌

以及合适的话聚二甲基硅氧烷结合用作涂料。

在颜料芯结构中包含铝，即掺杂铝的钒酸铋颜料由 US-A-4 026 722 和 4 230 500 已知，根据所述文献，它们通过将氧化铝和氧化铋和钒酸铵一起热处理或通过由磷酸盐固相合成而制备。此外，EP-A-640 566 描述了掺杂了不同金属的组合并且还可包含磷酸盐以部分替换钒酸盐的钒酸铋颜料，其中这些颜料通过湿法化学沉淀制备。在掺杂金属中描述了铝。

最后，EP-A-1 072 656 公开了钒酸铋颜料和包括磷酸铝在内的磷酸盐的混合物，其通过一起湿磨而制备。磷酸盐的加入提高了用钒酸铋着色的涂料的寿命；换言之，显著降低了通常随时间发生的粘度增加。

这些出版物均没有涉及钒酸铋颜料在粉末涂料中的用途。迄今为止，必须将粉末涂料在待涂覆的表面上在高达 190℃ 的温度下烘烤数分钟。然而，烘烤条件变得越来越苛刻，因而现在使用 >190℃ 的过烘烤温度。在这种温度下，市售的钒酸铋颜料不仅变绿，而且损害了涂料性能。因此，涂层变脆，表现有坑并对待涂覆表面的粘合差。

因此，本发明的目的是纠正这些缺陷并提供用于着色粉末涂料的钒酸铋颜料。

因此发现了含有 ≥ 1.4 重量%铝的钒酸铋颜料在着色粉末涂料中的用途。

当这类钒酸铋颜料用于粉末涂料中时，令人惊讶的是，既没有观察到涂层变绿，也没有观察到其它形式的上述涂层损害。

通常而言，根据本发明使用的钒酸铋颜料包含 1.4-10 重量%，优选 1.5-7 重量%，更优选 1.5-5 重量%铝。

钒酸铋颜料可具有包含微溶性铝化合物的涂层、可掺杂铝或可以呈与微溶性铝化合物的混合物形式。

应理解的是这些方案的任何组合也是可以的。

因此，例如具有微溶性铝化合物的涂层可与颜料芯结构掺杂铝结合。此时，其构成了本发明的优选实施方案，在颜料中或颜料上包含的铝的总和为 > 1.4 重量%；换言之，涂层无需单独包含所需量的铝。

另一优选实施方案为仅在涂层中包含铝的钒酸铋的用途。

此时, 以及在所有其它变型方案的情况下, 钒酸铋颜料可以为四方晶体的多晶型体或优选单斜晶体的多晶型体, 并且可以以任何已知的掺杂形式。例如可以参考描述于如下出版物中的颜料: EP-A-074 049、239 526、430 888、492 244、551 637、640 566、758 670 和 984 044 以及 WO-A-92/11205。

适用于涂层的微溶性铝化合物尤其为磷酸铝, 尤其是正磷酸铝 AlPO_4 和包含氢氧根和/或卤化物离子的磷酸盐如 $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})_3$, 铝氧化物, 尤其是 Al_2O_3 和含水铝氧化物如 AlOOH 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 铝硅酸盐, 水滑石和 AlF_3 。优选磷酸铝和铝氧化物, 特别优选 AlOOH 。

具有微溶性铝化合物的涂层也可与具有已知用于稳定钒酸铋颜料的其它微溶性金属化合物的涂层结合。此时, 铝化合物和其它金属化合物可在一层中, 如包括混合的盐形式, 或者可以以依次的层施加。

微溶性金属化合物的实例为金属磷酸盐, 尤其是碱土金属如镁、钙和锶, 锌和稀土金属如铈的磷酸盐, 优选磷酸钙, 以及微溶性金属氧化物如二氧化硅、二氧化锆和氧化铈。

应理解的是也可以使用这些化合物的混合物以及混合的磷酸盐如 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$ 。

根据本发明使用的涂覆有微溶性铝化合物的钒酸铋颜料通常通过将优选的未涂覆或已涂覆稳定剂层的基础颜料的含水悬浮液与铝盐如硝酸铝或硫酸铝的溶液相互剧烈混合, 并将混合物维持在适合微溶性铝化合物沉淀且通常为 3-10, 尤其是 5-8 的 pH 下来沉淀反应而制备, 其中需存在磷酸盐源如磷酸以沉淀磷酸铝。同样可以沉淀其它微溶性金属化合物, 实例为磷酸钙或钙/锌磷酸盐。还可以的是具有微溶性金属化合物的后续涂层。

为制备根据本发明使用的掺杂铝的钒酸铋颜料, 可在颜料沉淀之前, 在湿法化学方法中例如以与作为反应物的铋(III)盐溶液的混合物加入可溶性铝盐, 或者在将铋和钒反应物混合之后, 在再结晶之前加入可溶性铝盐。应理解的是也可将铝盐与其它掺杂金属的可溶性盐组合使用。就此而言, 可以使用所有已知的沉淀方法。

还可以通过煅烧方法由固体原料制备掺杂铝的钒酸铋颜料。此时，铋、钒和铝反应物如氧化铋、氧化钒和氢氧化铝(需要的话加上其它掺杂金属反应物)可在剧烈混合之后一起煅烧。然而，也可将已制备的钒酸铋颜料与铝反应物煅烧。

构成本发明另一实施方案的钒酸铋颜料和上述微溶性铝化合物的混合物可最终且优选通过一起研磨，尤其是通过湿磨得到。

本发明粉末涂料通常包含 1-50 重量%钒酸铋颜料作为着色组分。

粉末涂料可有利地用于涂覆任何基材，即金属和非金属材料以及其它可想到的所有材料。

所得涂层的显著之处在于它们均匀的外观。它们不脆，没有表现出纹理表面(坑)并且与待涂覆表面紧密粘合。

实施例

本发明钒酸铋颜料的制备和测试

为测试所得钒酸铋颜料的热稳定性，在聚酯/羟基烷基酰胺基材上生产了绿色 RAL 色调的粉末涂料，将其施加至铝盘，然后进行颜色测量。

为此，在实验室混合器(MIXACO Dr. Herfeld GmbH & Co. KG)中在 1000rpm 和水冷却下将 25 g 钒酸铋颜料与如下组分充分混合 3 分钟：888.7 g 聚酯树脂(Uralac[®] P800; DSM Resins)、37 g 羟基烷基酰胺(Primid[®] XL 552, EMS-Primid)、9 g 流动助剂(BYK 365 P; Byk Chemie, Wesel)、2 g 脱挥发剂(Benzoin)、16.7 g C.I.颜料黄 53 (Sicotan[®] Yellow L1010; BASF Aktiengesellschaft)、20 g C.I.颜料棕 24 (Sicotan Yellow L2110)和 1.6 g C.I.颜料绿 7 (Heliogen[®] Green L8731; BASF Aktiengesellschaft)。

随后将所得混合物在挤出机中在 100rpm 的旋转速率下加工。配混物在出口处的温度为约 110℃。将塑化的配混物通过两个冷却辊，在冷却辊中将其压延并冷却至室温。将所生产的压延的片用手预先分开，然后在实验室磨机(IKA Labortechnik GmbH)中研磨。将磨机中的内容物供入 150μm 筛中并在振摇机(Retsch GmbH & Co. KG)上筛分约 1 小时。

使用电晕粉末枪在约 80kV 的电压下将粉末涂料施加至小铝盘上。在涂覆之后，将盘在预热的强制空气循环箱中在 210℃下烘烤 60 分钟。

在每种情况下,通过与涂覆相同粉末涂料的并在 180℃下烘烤 15 分钟的盘对比而进行涂覆盘的颜色测量(使用 Spectrolino (Gretag-Macbeth) 分光光度计测定 CIELAB 颜色值中的色调角 H (dH)、色度 C* (dC*)和亮度 L* (dL*)的偏差,以及总的颜色偏差(dE)。

此外,目测评价涂层的表面(均匀性、结构和坑)。

所得结果汇集在下表中。

实施例 1

首先通过 EP-A-984 044 的实施例 9 的方法并且在加热之前额外加入 3.8 g 硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$)而制备钒酸铋芯结构。

将 57g 以此方式得到的钒酸铋芯结构通过搅拌入水中而转化成 14.3 重量%的悬浮液,然后将所述悬浮液加热至 80℃。通过加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5,泵入 128.6g 浓度为 15.3 重量%的硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$)溶液。在随后搅拌 15 分钟之后,计量加入 202.6 g 硝酸钙和硝酸锌(5.2 重量% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$; 7.6 重量% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)溶液,同时计量加入 208.6 g 浓度为 4.5 重量%的磷酸,通过再加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5。

随后在 20℃下搅拌 1 小时之后,将涂覆的颜料通过过滤分离、用水洗涤并在 110℃的强制空气循环干燥箱中干燥过夜。

随后再重复一次涂覆操作。

所得颜料包含 2.1 重量%铝。

实施例 2

将 80g 如实施例 1 制备的钒酸铋芯结构通过搅拌入水中而转化成 14.3 重量%的悬浮液,然后将所述悬浮液加热至 80℃。通过加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5,泵入 361.2g 浓度为 15.3 重量%的在实施例 1 中使用的硝酸铝溶液。在随后搅拌 15 分钟之后,计量加入 568.6 g 在实施例 1 中使用的硝酸钙和硝酸锌溶液,同时计量加入 585.4 g 浓度为 4.5 重量%的磷酸,通过再加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5。

随后在 20℃下搅拌 1 小时之后,将涂覆的颜料通过过滤分离、用水洗

涂并在 110℃ 的强制空气循环干燥箱中干燥过夜。

所得颜料包含 3.4 重量%铝。

实施例 3

将 80g 如实施例 1 制备的钒酸铋芯结构通过搅拌入水中而转化成 14.3 重量%的悬浮液,然后将所述悬浮液加热至 80℃。通过加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5,泵入 180.6g 浓度为 15.3 重量%的在实施例 1 中使用的硝酸铝溶液。在随后搅拌 15 分钟之后,计量加入 21.6 g 硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)在 284 g 水中的溶液,同时计量加入 288.4 g 浓度为 2.5 重量%的磷酸,通过再加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5。

随后在 20℃ 下搅拌 1 小时之后,将涂覆的颜料通过过滤分离、用水洗涤并在 110℃ 的强制空气循环干燥箱中干燥过夜。

所得颜料包含 2.3 重量%铝。

实施例 4

将 80g 如实施例 1 制备的钒酸铋芯结构通过搅拌入水中而转化成 14.3 重量%的悬浮液,然后将所述悬浮液加热至 80℃。通过加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5,泵入 180.6g 浓度为 15.3 重量%的在实施例 1 中使用的硝酸铝溶液。在随后搅拌 15 分钟之后,计量加入 15.1 g 硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)在 284 g 水中的溶液,同时计量加入 287.2g 浓度为 2.2 重量%的磷酸,通过再加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5。

随后在 20℃ 下搅拌 1 小时之后,将涂覆的颜料通过过滤分离、用水洗涤并在 110℃ 的强制空气循环干燥箱中干燥过夜。

所得颜料包含 2.4 重量%铝。

实施例 5

首先通过实施例 1 的方法并额外用硝酸铝代替 10mol%钒酸铋而制备钒酸铋芯结构。

将 57g 以此方式得到的钒酸铋芯结构通过搅拌入水中而转化成 14.3 重量%的悬浮液,然后将所述悬浮液加热至 80℃。通过加入浓度为 5 重量%

的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5, 泵入 64.3g 浓度为 15.3 重量%的在实施例 1 中使用的硝酸铝溶液。在随后搅拌 15 分钟之后, 计量加入 101.3 g 在实施例 1 中使用的硝酸钙和硝酸锌溶液, 同时计量加入 104.3g 浓度为 4.5 重量%的磷酸, 通过再加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5。

随后在 20℃下搅拌 1 小时之后, 将涂覆的颜料通过过滤分离、用水洗涤并在 110℃的强制空气循环干燥箱中干燥过夜。

所得颜料包含 2.0 重量%铝。

实施例 6

将 80g 如实施例 1 制备的钒酸铋芯结构在 550℃下煅烧 30 分钟, 然后通过搅拌入水中而转化成 14.3 重量%的悬浮液, 然后将所述悬浮液加热至 80℃。通过加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5, 泵入 180.6g 浓度为 15.3 重量%的在实施例 1 中使用的硝酸铝溶液。

随后在 20℃下搅拌 1 小时之后, 将涂覆的颜料通过过滤分离、用水洗涤并在 110℃的强制空气循环干燥箱中干燥过夜。

所得颜料包含 2.6 重量%铝。

实施例 7

根据 EP-A-551 637 的实施例 10, 制备了 80g 钒酸铋芯结构, 在 550℃下煅烧 30 分钟之后, 通过搅拌入水中而转化成 14.3 重量%的悬浮液, 然后将所述悬浮液加热至 80℃。通过加入浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液而使 pH 维持在 6.5, 泵入 180.6g 浓度为 15.3 重量%的在实施例 1 中使用的硝酸铝溶液。

随后在 20℃下搅拌 1 小时之后, 将涂覆的颜料通过过滤分离、用水洗涤并在 110℃的强制空气循环干燥箱中干燥过夜。

所得颜料包含 2.4 重量%铝。

对比例

为了对比, 根据 EP-A-551 637 的实施例 10 制备并稳定钒酸铋颜料。

所得颜料包含 1.0 重量%铝。

表

来自如下实施 例的颜料	dH	dC*	dL*	dE	均匀性	表面纹理
1	-1.5	-2.5	-1.0	3.1	良好	均匀光滑
2	-1.1	-3.3	-1.3	3.7	良好	均匀光滑
3	-2.3	-4.2	-2.2	5.2	良好	均匀光滑
4	-1.7	-3.0	-0.9	3.5	良好	均匀光滑
5	-1.3	-3.2	-0.9	3.6	良好	均匀光滑
6	-2.0	-3.2	-1.5	4.1	良好	均匀光滑
7	-2.2	-2.6	-1.2	3.6	良好	均匀光滑
C	> 7	> 7	> 7	> 10	差	坑