



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104024342 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201280065911. 1 *A61Q 1/02* (2006. 01)
(22) 申请日 2012. 11. 02 *C08K 9/02* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C09D 5/36* (2006. 01)
102011055072. 0 2011. 11. 04 DE
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 07. 03
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/071735 2012. 11. 02
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/064643 DE 2013. 05. 10
(71) 申请人 埃卡特有限公司
地址 德国哈滕斯坦
(72) 发明人 D·舒马赫 M·格吕纳 S·赫费纳
O·斯特鲁克
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 张蓉珺 林柏楠
(51) Int. Cl.
C09C 1/64 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书45页 附图8页

(54) 发明名称

经涂布的湿法化学氧化的铝效应颜料, 其制备方法、涂覆剂和经涂布物体

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和包封有机聚合物层的湿法化学氧化的铝效应颜料, 其中不同于氧化铝的金属氧化物层与湿法化学产生的氧化铝层的重量比为1:1-1:40. 此外, 本发明涉及上述颜料的制备方法及其用途。

1. 湿法化学氧化的铝效应颜料,其中湿法化学氧化的铝效应颜料具有至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和至少一层包封有机聚合物层,且其中该不同于氧化铝且作为金属氧化物层施涂的金属氧化物与湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40,特别是 1:2-1:25。

2. 根据权利要求 1 的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的含量之和相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 10-50 重量%,且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2-1:20。

3. 根据权利要求 1 的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的含量之和相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 13-40 重量%,且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2.2-1:17。

4. 根据前述权利要求中一项的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中元素铝含量相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为至多 87 重量%。

5. 根据前述权利要求中一项的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 0.8-20 重量%。

6. 根据前述权利要求中一项的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层基本由金属氧化物组成,所述金属氧化物选自硅氧化物、硼氧化物、锆氧化物、钪氧化物、铁氧化物、钛氧化物、铬氧化物、锡氧化物、钼氧化物、其氧化物水合物、其氢氧化物及其混合物。

7. 根据前述权利要求中一项的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层基本由硅氧化物组成。

8. 根据前述权利要求中一项的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中该至少一层有机聚合物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 8-40 重量%。

9. 根据前述权利要求中一项的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中该至少一层有机聚合物层基本由有机聚合物组成,所述有机聚合物选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚烯烃、聚二烯烃、聚炔烃、聚亚烷基二醇、环氧树脂、聚酯、聚醚、多元醇、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯及其混合物。

10. 根据前述权利要求中一项的湿法化学氧化的铝效应颜料,其中除该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层外,还存在高折射率金属硫属元素化物层。

11. 制备经涂布的湿法化学氧化的铝效应颜料的方法,其中该方法包括以下步骤:

(1) 铝效应颜料的湿法化学氧化,

(2) 将步骤 (1) 所得湿法化学氧化的铝效应颜料用不同于氧化铝的金属氧化物涂覆,其中作为至少一层金属氧化物层施涂的该金属氧化物与步骤 (1) 中湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40,

(3) 将涂有金属氧化物且在步骤 (2) 中得到的湿法化学氧化的铝效应颜料用至少一层包封有机聚合物层涂覆。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中在步骤 (2) 中,金属氧化物以溶胶-凝胶方法施涂。

13. 根据权利要求 11 或 12 的方法,其中湿法化学氧化在 pH7-12 下用水与一种或多种水溶混性溶剂的混合物进行。

14. 根据权利要求 1-10 中一项的颜料,其中这些使用根据权利要求 11-14 中一项的方法制备。

15. 根据权利要求 1-10 或 14 中一项的颜料在塑料、化妆品或涂覆剂,特别是油漆、清漆、粉末涂料或印刷油墨中的用途。

16. 包含根据权利要求 1-10 或 14 中一项的颜料的涂覆剂。

经涂布的湿法化学氧化的铝效应颜料,其制备方法、涂覆剂和经涂布物体

[0001] 本发明涉及有色的氧化的铝效应颜料,其制备方法及其用途。此外,本发明涉及涂覆剂和经涂布物体。

[0002] 铝效应颜料提供大量可能的用途并在不同的使用领域中建立。通常例如在化妆品、汽车领域、塑料生产、油漆或印刷工业中遇到它们。除光学性能外,它们还在此处提供例如特殊技术性能。由于它们的微片型形式,铝效应颜料显示出有意义的光学效果,这归因于它们的较大反射表面。此外,除效应颜料本身的基础形状外,过去开发了各种表面改性以产生新性能或者以目标方式影响现有性能。

[0003] 例如,US5,964,936A 描述了以名称 Aloxal 由 Eckart 出售的铝效应颜料表面的受控湿法化学氧化。此处形成特性表面结构,其由于干涉效应而产生效应颜料的着色。尽管例如可通过该方式实现的香槟色色调提供对许多用途而言非常有意义的色谱,氧化铝层中所含水可产生随后的氧化,结果是实现长期颜色稳定性很困难。

[0004] US5,931,996A 描述了制备有色铝效应颜料的方法,其中将色彩颜料引入铝效应颜料的金属氧化物涂层中。

[0005] 此外,US2007/0104663A1 描述了用金属硫属元素化合物层涂覆湿法化学氧化的铝颗粒。此处所得颗粒具有最小的总厚度和牢固粘附的氧化物层,且在安全性方面是可接受的。

[0006] 此外,US2008/0249209A1 描述了具有无机网络和至少一种有机组分的无机/有机混合层的制备。发现这类无机/有机混合层的制备在工艺技术方面是费事的。

[0007] 从 US2009/0264575A1 中已知具有包含低聚和/或聚合物基料的涂层的金属效应颜料,所述基料为可化学交联的和/或可在热、IR 辐射、UV 辐射和/或电子束的作用下交联。

[0008] US6,761,762B1 公开了涂有反应性定向助剂的效应颜料。该专利的主题基本由可涂有金属氧化物或聚合物涂层的铝效应颜料构成。可共价结合在油漆或清漆的基料上的定向助剂则排列在该涂层上。

[0009] 最后,涂有合成树脂的金属效应颜料,特别是铝效应颜料由 US5,332,767A 已知。

[0010] US2009/0117281A1 描述了包含附着力促进层和聚合物层的铝效应颜料。此处目的是颜料的改进耐水性和耐化学品性。

[0011] 此外,US2010/0152355A1 描述了具有合成树脂涂层的金属效应颜料,其中合成树脂涂层包含聚合物和有机官能硅烷。

[0012] 上述文件都没有涉及湿法化学氧化的铝颜料中的后氧化问题。在该情况下,术语“后氧化”表示不受控的氧化方法,其在湿法化学氧化以后且大概归因于结合在湿法化学产生的氧化铝层上或其中的水。

[0013] 此外,显示当湿法化学氧化的铝效应颜料特别用于汽车清漆配制剂中时,在相应清漆涂层的烘干期间可发生气泡或类似不规则性,所谓的凸泡或爆裂,因此清漆的光学和/或功能性能急剧受损。当使用湿法化学氧化的铝效应颜料时,在塑料材料中也发生类似的不利效应。因此,例如,在包含湿法化学氧化的铝效应颜料的热塑性塑料的挤出期间,观察

到混浊,这削弱塑料的光学性能。认为该混浊也归因于塑料中气泡的形成。

[0014] 特别地,上述文件没有指出必须采取什么措施使得湿法化学氧化的铝颜料的光学性能不会随时间过去而改变。

[0015] 因此,本发明的目的是提供光学性能不会随时间过去而变化的湿法化学氧化的铝效应颜料,其特别具有颜色稳定性,使简单且多种应用是可能的,同时不显示关于光学质量的显著损失。

[0016] 此外,本发明的目的是提供制备这类颜料的方法。

[0017] 此外,本发明的目的是提供其中可特别有利地使用本发明颜料的用途。

[0018] 形成本发明的基础的目的通过提供湿法化学氧化的铝效应颜料而实现,其中湿法化学氧化的铝效应颜料具有至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和至少一层包封有机聚合物层,且其中该不同于氧化铝且作为金属氧化物层施涂的金属氧化物与湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40,优选 1:2-1:25。

[0019] 在上述颜料的其它实施方案中,该至少一层金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的含量之和相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 10-50 重量%,且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层聚合物层的重量比为 1:2-1:20。特别地,在上述实施方案中的优选实施方案中,优选该至少一层金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的含量之和相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 13-40 重量%,且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层聚合物层的重量比为 1:2.2-1:17。

[0020] 在上述颜料的其它实施方案中,元素铝含量相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为至多 87 重量%。

[0021] 在上述颜料的其它实施方案中,该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为至少 0.8 重量%。此外,在上述颜料的其它实施方案中,优选该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为至多 20 重量%。在上述颜料的上述实施方案中的其它实施方案中,该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 0.8-20 重量%,优选 1.6-16 重量%,仍更优选 2.1-14 重量%。

[0022] 在上述颜料的其它实施方案中,该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层基本由金属氧化物组成,所述金属氧化物选自硅氧化物、硼氧化物、锆氧化物、铈氧化物、铁氧化物、钛氧化物、铬氧化物、锡氧化物、钼氧化物、其氧化物水合物、其氢氧化物及其混合物。特别地,上述颜料的不同于氧化铝的该至少一层金属氧化物层基本由硅氧化物、其氢氧化物或其混合物组成。

[0023] 在上述颜料的其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为至少 8 重量%。在上述颜料的其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为至多 40 重量%。在上述实施方案中的其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层的重量比例相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 8-40 重量%。

[0024] 在上述颜料的其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层的至少一种有机聚合物

选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚烯烃、聚二烯烃、聚炔烃、聚亚烷基二醇、环氧树脂、聚酯、聚醚、多元醇、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯及其混合物，特别选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯及其混合物。

[0025] 在上述颜料的其它实施方案中，该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层不是无机 / 有机混合层。

[0026] 在上述颜料的其它实施方案中，本发明铝效应颜料的未氧化的铝具有至少 99.5 重量%的纯度。在本发明的其它实施方案中，本发明铝效应颜料的未氧化的铝另一方面由包含至少 5 重量%的除铝之外的其它金属的铝合金组成。其它金属在此处优选选自铁、锰、铜、钒、铬、镍、钴、硅、镁、锌和钛。

[0027] 在其它实施方案中，除该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层外，上述颜料具有高折射率金属硫属元素化物层，优选高折射率金属氧化物层，例如铁氧化物。

[0028] 此外，本发明涉及提供制备经涂布的湿法化学氧化的铝效应颜料的方法，其中方法包括如下步骤：

[0029] (1) 铝效应颜料的湿法化学氧化，

[0030] (2) 将步骤 (1) 中所得湿法化学氧化的铝效应颜料用不同于氧化铝的金属氧化物涂覆，其中作为该至少一层金属氧化物层施涂的金属氧化物与步骤 (1) 中湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40，

[0031] (3) 将涂有金属氧化物且在步骤 (2) 中得到的湿法化学氧化的铝效应颜料用至少一层包封有机聚合物层涂覆。

[0032] 特别地，在其它实施方案中，优选金属氧化物在步骤 2 中以溶胶 - 凝胶方法施涂。

[0033] 在其它实施方案中，优选步骤 1 中的湿法化学氧化用水和一种或多种水溶混性溶剂的混合物在 pH7-12 下进行。这类水溶混性溶剂的实例为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、甲氧基丙醇、丙酮和丁二醇。

[0034] 此外，本发明涉及使用本发明方法制备的颜料。

[0035] 此外，本发明涉及本发明颜料在塑料、化妆品，或者在涂覆剂，特别是油漆、清漆、粉末涂料或印刷油墨中的用途。本发明颜料也可加入介质中以实现特殊技术效果，其中不包括光学效果。其实例为本发明颜料在塑料中作为激光标识添加剂的用途。当然，也可使用本发明颜料以影响或设定介质的光学性能。其实例为由于它们的固有颜色或者基于干涉效应而产生颜色变化的颜料。

[0036] 此外，本发明涉及包含本发明颜料的涂覆剂。

[0037] 另外，本发明涉及包含和 / 或特征在于本发明颜料和 / 或本发明涂覆剂的经涂布物体。

附图说明

[0038] 图 1 显示例如如实施例 2 中所用铝效应颜料在湿法化学氧化以前的 SEM 分析。在均匀模制表面上仅发现痕量磨损和非常细的颗粒。

[0039] 图 2 显示在相同放大倍数下与图 1 中相同类型的湿法化学氧化的铝效应颜料表面的 SEM 分析。可容易地看出均匀形成的表面结构。

[0040] 图 3 显示其它铝效应颜料在湿法化学氧化以前的 SEM 分析。

[0041] 图 4 显示在相同放大倍数下来自图 3 的类型的铝效应颜料在湿法化学氧化以后的 SEM 分析。

[0042] 图 5 显示其它铝效应颜料在湿法化学氧化以前的 SEM 分析。

[0043] 图 6 显示在相同放大倍数下来自图 5 的类型的铝效应颜料在湿法化学氧化以后的 SEM 分析。

[0044] 图 7 和 8 显示湿法化学氧化的铝效应颜料的磨光横截面的 SEM 分析。可清楚地看出颜料的非氧化芯和湿法化学产生的包封氧化铝层。

[0045] 图 9 显示在与图 7 或 8 的放大倍数相比高 2.5 倍的放大倍数下湿法化学氧化的铝效应颜料的磨光横截面的 SEM 分析。此处可容易地看出形成的均匀成形多孔氧化物涂层。

[0046] 图 10 和 11 显示作为对比例的未涂覆的湿法化学氧化的铝颜料的 SEM 分析。

[0047] 图 12 和 13 显示如图 10 和 11 中的湿法化学氧化的铝颜料在施涂硅氧化物层以后的 SEM 分析。

[0048] 图 14 和 15 显示如图 12 和 13 中所示湿法化学氧化且具有硅氧化物层的铝颜料的 SEM 分析,其中另外施涂有机聚合物层。

[0049] 通过铝效应颜料的湿法化学氧化而制备有色铝效应颜料从 US5,964,936A 中已知。此处所得颜料会具有上述问题:它们经受后氧化,因此发生所述颜料的颜色变化。然而,该颜色变化在许多领域中是不可接受的。例如,在汽车工业的修补清漆体系中,轻微的颜色变化已是不可接受的。由于湿法化学氧化的铝颜料在许多用途中导致麻烦,例如在涂覆剂如清漆或油漆中形成气泡,在过去,湿法化学氧化的铝效应颜料不能用于许多领域中。湿法化学氧化的铝效应颜料的比色色调和特定光学质量的模仿在工艺技术方面是非常困难的。

[0050] 令人惊讶地发现通过施涂至少一层金属氧化物层和至少一层有机聚合物层,可在工艺技术方面简单地制备持久色稳定的铝效应颜料,因此可打开湿法化学氧化的铝效应颜料的新使用领域。

[0051] 此外,令人惊讶地发现特别有利的铝效应颜料通过将至少一层,优选单一的不同于氧化铝的金属氧化物层施涂于湿法化学氧化的铝效应颜料上而得到。认为随后氧化的问题基本上归因于结合在湿法化学产生的氧化铝层上或其中的水。因此显示例如如下测量:由于在湿法化学氧化以前储存在室温下,约 0.4 重量%水存在于用于湿法化学氧化中的铝效应颜料上。另一方面,在湿法化学氧化以后,在这些铝效应颜料上发现 8.1 重量%的水含量,每种情况下相对于各铝效应颜料的总重量。

[0052] 湿法化学产生的氧化铝层不形成如关于天然氧化铝层已知的稠密且封闭的结构。如例如从图 9 中可以看出,湿法化学产生的氧化铝层形成另外被通道渗透的多孔结构。这也例如通过 BET 表面积而证明,根据所述测量,图 1 所示类型的常规铝效应颜料的 BET 表面积由于湿法化学氧化而从 $2.6\text{m}^2/\text{g}$ 提高至 $35.4\text{m}^2/\text{g}$ 。图 2、4、6、7、8 和 9 显示湿法化学氧化的铝效应颜料的 SEM 照片。

[0053] 因此,将金属氧化物层或聚合物层施涂于湿法化学氧化的铝效应颜料的表面上应仅导致所含水被包封且上述后氧化继续以不受控的方式进行。

[0054] 不应理解为限制本发明,发明人认为由于多孔氧化铝层而不适当保护的铝表面促进水结合或嵌入其中的部位上形成随后施涂的不同于氧化铝的金属氧化物层,且防止随后

氧化的第一保护由此产生。此外,特别地,其中不同于氧化铝的金属氧化物层通过水解反应,特别是使用溶胶-凝胶方法而施涂的应用金属氧化物层的涂覆方法证明是特别有利的。在本发明上下文中,术语“水解反应”意指金属氧化物来源随着水的消耗而分解。这类水解反应的实例为醇盐分解成醇和金属氢氧化物或者金属卤化物分解成卤化氢和金属氢氧化物。特别地,“水解反应”在本发明上下文中意指醇盐分解成醇和金属氢氧化物。

[0055] 不应理解为限制本发明,发明人认为由于上述水解反应,结合在湿法化学产生的氧化铝层上或其中的水至少部分地,优选主要,进一步优选完全被消耗,因此有效地阻止或防止后氧化。令人惊讶的是少量金属氧化物来源对此而言已是足够的。在本发明上下文中,术语“金属氧化物来源”表示由其形成金属氧化物涂层的含金属起始物质。这些的实例特别是金属烷氧基化物,其中烷氧基包含 1-6 个碳原子,优选 1-3 个碳原子。四甲氧基硅烷和 / 或四乙氧基硅烷证明是非常合适的。不应理解为限制本发明,发明人认为湿法化学产生的氧化铝可能基于 pH 效应或者电子效应而促进不同于氧化铝的金属氧化物层的形成,因此结合在湿法化学产生的氧化铝层上和 / 或其中的水优选被消耗。因此,优选使用使用水解反应的涂覆方法用于金属氧化物层的施涂,优选溶胶-凝胶方法,使不能通过另一路线实现的湿法化学所得氧化铝层特别温和的化学干燥成为可能。

[0056] 尽可能温和地除去水特别在本发明所用湿法化学氧化的铝效应颜料的情况下是必须的。因此,由于它们的粗糙以及因此的大表面积,湿法化学氧化的铝效应颜料倾向于比未氧化的铝效应颜料强得多地聚集。与常规方法(如在负压下干燥)相比,在本发明方法中,仅少量有机溶剂中所含的水被消耗,因此,溶剂的量总体上仅最小地降低。因此不发生明显的颜料浓缩。

[0057] 此外,在本发明方法中,不损害细表面结构,例如在常规干燥方法中由于高热负荷而发生的。然而,对细表面结构的损害或者甚至破坏削弱通过湿法化学氧化产生的铝效应颜料的光学效果,因为这些颜料颗粒的固有颜色通过恰在这些细表面结构上的干涉效应而产生。此外,常规干燥方法是非常费时费力的。通过湿法化学氧化产生的常规干燥铝效应颜料也结合与空气接触的水,结果是排除空气和湿气的储存和加工会是必须的以避免后氧化。作为选择,这类颜料会储存更长的时间直至由于随后形成的天然氧化铝层而实现合适的颜色恒定。然而,这会急剧提高生产时间并导致额外的储存成本。另外,这些不受控和不可控后氧化会产生难以预测的色调,并由于颜料的不均匀后氧化而可能降低颜色亮度。

[0058] 此外,显示令人惊讶的是在冷凝步骤,例如在溶胶-凝胶方法中随后水的释放也不是有害的。不应理解为限制本发明,发明人认为释放的水(例如在随后冷凝中释放的水)以细分散的形式存在于不同于氧化铝的正在形成和已形成的金属氧化物层中。然而,由于不同于氧化铝的金属氧化物层的不透水性,细分散的水分子不导致下面铝的氧化。此外,显然不存在足够大的水分子聚集,所述聚集在加热颗粒时可能形成气泡,因此可能会削弱施涂介质如油漆或清漆的光学质量。

[0059] 另外,显示令人惊讶的是本发明铝效应颜料具有应用技术方面的其它优点。例如,本发明铝效应颜料以粉末涂料的形式具有优异的应用性。

[0060] 由于铝效应颜料的上述湿法化学氧化,特别可得到微黄色色调,例如香槟色色调。本发明颜料具有优异的光泽。通过提高氧化度,可得到更强色彩和更暗的颜料。在其它实施方案中,本发明颜料的金属含量因此优选为至多 87 重量%,进一步优选 85 重量%,仍进

一步优选至多 81 重量%，更优选至多 77 重量%，仍更优选至多 74 重量%，最优选至多 71 重量%，每种情况下相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。金属含量例如通过将未涂覆的颜料溶于 15% 氢氧化钠水溶液中并量化释放的氢气的量而测定。

[0061] 然而，此外显示在太厚的氧化铝层中实现具有较低质量的色调。不应理解为限制本发明，发明人的观点是太厚的多孔氧化铝层不具有适当的稳定性且优选的规则表面结构具有更受损的点。这又导致颜料颜色的劣化。在其中例如较浅颜色是产生细微颜色差异所需的其它实施方案中，优选本发明颜料中的元素铝含量为至少 25 重量%，优选至少 28 重量%，更优选至少 31 重量%，仍更优选至少 34 重量%，最优选至少 36 重量%，每种情况下基于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0062] 在上述实施方案中的其它实施方案中，根据本发明所用湿法化学氧化的铝效应颜料中的元素铝含量相对于湿法化学氧化的铝效应颜料的重量为 25-87 重量%。优选本发明颜料中的元素铝含量为 28-81 重量%，更优选 31-77 重量%，仍更优选 34-74 重量%，最优选 36-71 重量%，每种情况下基于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0063] 尽管湿法化学氧化的铝效应颜料具有大量水结合和 / 或包含在其上和 / 或其中的非常大的表面积，显示出令人惊讶的是关于湿法化学产生的氧化铝，非常少量的不同于氧化铝的金属氧化物层已有效地降低或完全抑制后氧化。此外，显示令人惊讶的是与在不同于氧化铝的金属氧化物层之上，优选上面的根据本发明施涂的有机聚合物层组合，相对于湿法化学产生的氧化铝层，非常少量的金属氧化物层实现例如对氧化条件的令人惊讶地高的抗性。由于厚金属氧化物层削弱颜料的光学质量，特别是降低颜料的覆盖力，即每单位重量颜料覆盖的面积，本发明使得可提供具有特别高的光学质量且具有高稳定性，特别是具有长期颜色稳定性的有色铝效应颜料。

[0064] 不同于氧化铝并以金属氧化物层的形式施涂的金属氧化物，特别是硅氧化物，与包含在湿法化学产生的氧化铝层中的氧化铝之比为 1:1-1:40，优选 1:1.2-1:36，更优选 1:1.5-1:32，仍更优选 1:1.8-1:28。特别地，在上述实施方案中的其它实施方案中，优选不同于氧化铝并以金属氧化物层的形式施涂的金属氧化物，特别是硅氧化物，与包含在湿法化学产生的氧化铝层中的氧化铝之比为 1:2-1:25，优选 1:2.2-1:21，更优选 1:2.4-1:18，仍更优选 1:2.5-1:15。上述比表示施涂的不同于氧化铝的金属氧化物的重量相对于通过湿法化学氧化产生的氧化铝的比。

[0065] 包含在湿法化学产生的氧化铝层中的氧化铝的量可例如通过测定基质中所含元素铝的量，测定基质中所含铝和氧化铝形式的铝的总量，和反向计算湿法化学产生的氧化铝层中所含 Al_2O_3 而进行。元素铝含量的测定可例如为测定气体体积。为此，首先需要将颜料部分溶于合适溶剂如有机溶剂中。

[0066] 基质中所含铝的气体体积测定可例如使用以下方法进行：将 0.3g 试样称重放入瓷坩埚中。将 50ml 的 5% 氢氧化钠溶液引入 250-ml 圆锥形烧瓶中并将瓷坩埚放在 NaOH 溶液上使它漂浮。然后将圆锥形烧瓶温度控制至 20°C。然后将具有补偿容器的气体滴定管以气密方式连接在圆锥形烧瓶上并设置为 0。其后，摇晃圆锥形烧瓶直至坩埚翻倒且颜料可与 NaOH 溶液完全反应。形成的氢气置换气体滴定管中的水。

[0067] $p = p_{\text{read}} + c - d$ (以托表示)

[0068] p_{read} = 压力读数 (以托表示)

[0069] c = 气压计读数校准 : -2.6 托 (对于 760 托和 20°C)

[0070] d = 对 5% 氢氧化钠溶液而言, 水蒸汽的饱和压力 : 16.7 托 (760 托 20°C)

[0071] p = 经校准压力 (以托表示)

[0072] 然后将所得值 p (以托表示) 插入以下方程式中, 结果是可测得以 % 表示的铝含量。

[0073]

$$\% \text{金属含量} = \frac{p [\text{托}] * V [\text{ml}]}{\text{Wt.} [\text{mg}]} * \left(\frac{273 [\text{K}] * 100}{293 [\text{K}] * 760 [\text{托}]} \right) * \left(\frac{2 * 26.98 [\text{mg}/\text{mmol}]}{3 * 22.442 [\text{ml}/\text{mmol}]} \right)$$

[0074] V = 以 ml 表示的体积读数

[0075] Wt. = 以 mg 表示的称重量

[0076] 以托表示的常压 : 760

[0077] 以帕斯卡表示的常压 : $1013 * 10^2 \text{Pa}$

[0078] 标准温度 : $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$

[0079] 工作温度 : $20^\circ\text{C} = 293\text{K}$

[0080] 此外, 为实现特别愉悦的色调, 证明有利的是湿法化学产生的氧化铝层具有特定最小厚度。在其它实施方案中, 湿法化学产生的氧化铝层因此具有至少 30nm, 优选至少 35nm, 更优选至少 45nm, 仍更优选至少 55nm 的厚度。湿法化学产生的氧化铝层的厚度在此处作为平均值通过在 20 个随机选择的颜料上 SEM 测定。

[0081] 然而, 由于湿法化学产生的氧化铝层与原始铝相比不可延展得多, 相应的颜料具有显著降低的变形性。在其它实施方案中, 因此优选湿法化学产生的氧化铝层的厚度具有至多 300nm, 优选至多 250nm, 更优选至多 210nm, 仍更优选至多 160nm。

[0082] 特别地, 在上述实施方案中的其它实施方案中, 优选湿法化学产生的氧化铝层的厚度为 30-300nm, 优选 35-250nm, 更优选 45-210nm, 仍更优选 55-160nm。例如, 在其它特别优选的实施方案中, 优选湿法化学产生的氧化铝层的厚度为 60-120nm。

[0083] 不应理解为限制本发明, 发明人认为通过水解反应, 优选溶胶-凝胶方法, 施涂的金属氧化物层不仅消耗结合在湿法化学产生的氧化铝层中或其上的水。因此, 如图 2 所示, BET 测量显示湿法化学氧化的铝效应颜料的 BET 表面积由于硅氧化物涂层的施涂而从 $35.4 \text{m}^2/\text{g}$ 降至 $5.2 \text{m}^2/\text{g}$ 。不应理解为限制本发明, 发明人认为不同于氧化铝并根据本发明施涂的金属氧化物涂层填充通过湿法化学氧化形成的结构之间的中空空间, 因此急剧降低 BET 表面积。另一方面, 在具有类似尺寸且不具有湿法化学氧化的铝效应颜料的情况下, 发现 BET 表面积在具有较高 D_{50} 的颜料的情况下保持近似地相同 (在施涂不同于氧化铝的金属氧化物涂层以前和以后为 $1.4 \text{m}^2/\text{g}$) 或者在具有较低 D_{50} 的颜料的情况下仅从例如 $4.2 \text{m}^2/\text{g}$ 至 $3.7 \text{m}^2/\text{g}$ 轻微降低。具有低 D_{50} 值的颜料的 BET 表面积的轻微降低归因于这一事实: 这些颜料具有更大量的细粉, 且这些非常小的颗粒至少部分地并入金属氧化物涂层中。然而, 同时 BET 表面积不降至湿法化学氧化以前颜料的初始 BET 尺寸 ($2.6 \text{m}^2/\text{g}$), 相应的 SEM 照片也显示这一点。

[0084] 通过湿法化学氧化产生的表面结构在施涂不同于氧化铝的金属氧化物层以后也仍是可清楚地识别的。由于所需颜色效果基于通过湿法化学氧化产生的结构的干涉效应,

填充这些中空空间提供机械稳定,这对根据本发明使用的湿法化学氧化的铝效应颜料而言具有特别高的重要性。在其它实施方案中,因此优选不同于氧化铝并施涂于湿法化学氧化的铝效应颜料表面上的该至少一层金属氧化物层的量为至少 0.8 重量%,优选至少 1.2 重量%,更优选至少 1.6 重量%,仍更优选至少 1.9 重量%,最优选至少 2.1 重量%,每种情况下基于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。特别地,在其它实施方案中,优选在施涂金属氧化物层以后,本发明颜料的 BET 表面积为至多 30%,优选至多 25%,更优选至多 22%,仍更优选至多 19%,最优选至多 16%,每种情况下相对于施涂不同于氧化铝的金属氧化物层以前湿法化学氧化的铝效应颜料的 BET 表面积。BET 表面积的测定可例如通过来自日本公司 BEL Inc. 的 BELsorp mini II 进行。

[0085] 然而,不同于氧化铝且太厚的金属氧化物层削弱光学性能并降低本发明颜料的覆盖力。在其它实施方案中,因此优选该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层的量为至多 20 重量%,优选至多 17 重量%,更优选至多 16 重量%,仍更优选至多 15 重量%,最优选至多 14 重量%,每种情况下相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。特别地,在其它实施方案中,优选该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层的量为 0.8-20 重量%,优选 1.2-17 重量%,更优选 1.6-16 重量%,仍更优选 1.9-15 重量%,最优选 2.1-14 重量%,每种情况下相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0086] 在本发明上下文中,术语“湿法化学产生的氧化铝层”表示由于湿法化学氧化而在铝效应颜料表面上形成的氧化物层。水可结合在其中,因此该层可部分或完全对应于氢氧化铝 ($Al(OH)_3$) 的标称组成。然而,特别优选湿法化学产生的氧化铝层由 Al_2O_3 组成至至少 30 摩尔%的程度,优选至至少 40 摩尔%的程度,更优选至至少 60 摩尔%的程度,仍更优选至至少 80 摩尔%的程度,每种情况下相对于湿法化学产生的氧化铝层中所含铝的总摩尔量。如果使用不由纯铝组成,因此由铝合金组成的铝效应颜料,则相应湿法化学产生的氧化物层当然也可包含其它金属和 / 或金属氧化物。在铝合金的情况下,以上以摩尔%表示的数据也仅涉及湿法化学产生的铝合金氧化物层中所含铝的总摩尔量。

[0087] 待根据本发明施涂在湿法化学氧化的铝效应颜料上的金属氧化物不是氧化铝。可根据本发明施涂于湿法化学氧化的铝效应颜料上的金属氧化物例如选自硅氧化物、硼氧化物、锆氧化物、钪氧化物、铁氧化物、钛氧化物、铬氧化物、锡氧化物、钼氧化物、其氧化物水合物、其氢氧化物及其混合物。特别地,在其它实施方案中,优选不同于氧化铝并作为金属氧化物层施涂的金属氧化物不具有明显固有颜色,例如硅氧化物、硼氧化物、锆氧化物、钛氧化物、其氧化物水合物、其氢氧化物及其混合物。根据本发明施涂的特别适于产生该至少一层金属氧化物层的金属氧化物为硅氧化物。在其它特别优选的实施方案中,该至少一层金属氧化物层因此包含硅氧化物。根据其它优选实施方案,该至少一层金属氧化物层基本由硅氧化物组成,或者仍更优选由硅氧化物、其氢氧化物或这些的混合物组成。在上述实施方案中的其它实施方案中,该至少一层金属氧化物层基本由硅氧化物,优选 SiO_2 组成。

[0088] 在其它实施方案中,优选除该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层外,本发明颜料具有高折射率金属硫属元素氧化物层,优选高折射率金属氧化物层。铁氧化物层为这类高折射率金属氧化物层的实例。

[0089] 在本发明上下文中,如果在单独情况下没有另外定义,则术语“基本由...组成”意指至少 90 重量%,更优选至少 95 重量%,仍更优选至少 99 重量%,最优选至少 99.9 重量%

由所述物质组成。在本发明范围内,例如术语“基本由硅氧化物组成”意指该层主要由硅氧化物,优选 SiO_2 组成,但还可包含相对于硅氧化物层至多 20 重量%水。此外,通过例如溶胶-凝胶方法由四烷氧基硅烷产生的硅氧化物可包含未水解和冷凝的至多 5 重量%烷氧基。这相应地适用于不同于氧化铝并作为金属氧化物层施涂或已施涂的其它金属氧化物。

[0090] 优选,至少一层,优选一层(数目:1)金属氧化物层基本,优选完全由硅氧化物,特别优选 SiO_2 组成。在本发明上下文中,一层(数目:1)金属氧化物层还意指几层相同物质的层的结构,所述层根据工艺技术顺序地直接施涂于彼此上。在其它特别优选的实施方案中,至少一层包封金属氧化物层为一层(数目:1)硅氧化物层,优选一层(数目:1) SiO_2 层。

[0091] 在本发明上下文中,术语“金属氧化物层”涉及不同于氧化铝并优选通过水解反应,特别是通过溶胶-凝胶方法产生,并施涂于通过湿法化学氧化在铝效应颜料上产生的氧化铝层上的金属氧化物层。在本发明上下文中,一类特别优选的金属氧化物层包含或者由硅氧化物,优选 SiO_2 组成。特别地,优选上述涂层基本由硅氧化物,优选 SiO_2 组成。在本发明上下文中,术语“金属氧化物层”不包含无机/有机混合层,例如如 US2008/0249209A1 所述。

[0092] 特别地,在其它实施方案中,优选本发明经涂布颜料具有一层(数目:1)不同于氧化铝的本发明单一金属氧化物层。

[0093] 在本发明上下文中,“有机聚合物层”优选为非反应性有机聚合物层。在本发明上下文中,非反应性有机聚合物层基本完全固化,优选完全固化。以这种方式固化的有机聚合物层因此例如基本或者根本不与涂覆剂,例如清漆如粉末涂料,或油漆的基料反应。根据优选的变化方案,固化有机聚合物层与涂覆剂的基料之间不发生反应。本领域技术人员已知的大量聚合物可用作有机聚合物。特别地,“有机聚合物层”不是仍未固化的基料的涂层,例如 W02005/063897A2 所述。基料的特征在于它仅稍后在使用中,例如作为树脂/固化剂体系或者通过自由基聚合固化。在本发明中可特别用于改进耐化学品性的有机聚合物的实例为聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚烯烃、聚二烯烃、聚炔烃、聚亚烷基二醇、环氧树脂、聚酯、聚醚、多元醇、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、塑料合金及其混合物。特别地,在其它实施方案中,优选有机聚合物层直接施涂于不同于氧化铝的金属氧化物层上。此处必须理解在湿法化学产生的氧化铝层与有机聚合物层之间也可存在有限程度的接触。根据本发明的优选变化方案,通过湿法化学氧化产生的氧化铝层与有机聚合物层之间不存在接触。

[0094] 为实现所需的热稳定性或抗性,例如相对于腐蚀性介质的抗性,证明必须应用特定最小量的有机聚合物层,结果是存在不同于氧化铝的金属氧化物层的基本完全,优选完全包封。在其它实施方案中,特别优选该至少一层有机聚合物层的含量每种情况下基于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量为至少 8 重量%,优选至少 9 重量%,更优选至少 9.5 重量%,仍更优选至少 10 重量%,最优选至少 11 重量%。

[0095] 然而,非常厚的有机聚合物层的施涂证明具有很少优点,因为实现耐化学品性方面仅轻微的进一步改进,但例如额外成本提高且颜料的光学质量,特别是覆盖力劣化。在其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层的量因此为至多 40 重量%,优选至多 35 重量%,更优选至多 30 重量%,仍更优选至多 23 重量%,最优选至多 18 重量%,每种情况下基于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0096] 在上述实施方案中的其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层的量为 8-40 重量%,优选 9-35 重量%,更优选 9.5-30 重量%,仍更优选 10-23 重量%,最优选 11-18 重量%,每种情况下相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0097] 在有机和 / 或无机层的复合层结构的情况下,溅射技术与表面敏感性分析方法如 ESCA 和 / 或 SIMS,特别是 TOF-SIMS 推荐用于分析这些层。

[0098] 发现在其它实施方案中,优选本发明颜料具有 80-300nm,优选 100-250nm,特别优选 120-230nm 的有机聚合物层平均厚度。上述有机聚合物层平均厚度可通过 SEM 作为至少 20 个随机选择颜料的平均厚度的算术平均值测定。因此显示在小于 80nm 的有机聚合物层平均厚度下,本发明颜料的有利性能对某些用途而言不足够明显。此外,厚有机聚合物层的覆盖力和 / 或光泽度损失抵消提供具有愉悦光学性能的铝效应颜料的本发明目的,结果是应选择尽可能低的涂层厚度。

[0099] 根据其它优选实施方案,该至少一层有机聚合物层基本由聚合物组成,所述聚合物选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚烯烃、聚二烯烃、聚炔烃、聚亚烷基二醇、环氧树脂、聚酯、聚醚、多元醇、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚合物合金及其混合物。

[0100] 在本发明一个变化方案中,优选有机聚合物层包含至多 10 重量%,优选至多 5 重量%,更优选至多 1 重量%,仍更优选至多 0.1 重量%含氟聚合物,每种情况下相对于聚合物层的总重量。特别优选有机聚合物层不包含含氟聚合物。

[0101] 根据上述实施方案中的其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层基本由聚合物组成,所述聚合物选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯及其混合物。具有至少一层这类有机聚合物层的本发明颜料例如通过提高的 UV 抗性表征。当本发明铝效应颜料用于外部应用,例如汽车清漆、外立面油漆等中时,提高的 UV 稳定性是想要的。例如,聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物证明是特别适于制备具有提高的 UV 抗性的有机聚合物层的聚合物。在本发明其它实施方案中,该至少一层有机聚合物层因此基本由聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物组成。

[0102] 以下例如用作制备聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的单体:丙烯酸异戊酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酸酯、丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇丙烯酸酯、甲氧基-三甘醇丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基-二丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基邻苯二甲酸、三甘醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异豆蔻酯、丙烯酸硬脂酸酯、2-乙基己二醇丙烯酸酯、丙烯酸 2-羟基丁酯、2-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、羟基新戊酸、新戊二醇二丙烯酸酯、聚四甘醇二丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸正硬脂酸酯、甲氧基二甘醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸环

己酯、四氢糠醛甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丁酯、2-甲基丙烯酸酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酸酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-甲基丙烯酸酰氧基乙基 2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异硬脂酸酯、甲氧基三甘醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸正丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯或这些的混合物。

[0103] 特别优选使用至少一种具有至少 2 个,特别优选 3 个反应性双键的单体(交联剂)。特别优选单体因此包含或者由 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或其混合物组成。

[0104] 此外,包含(甲基)丙烯酸酯的有机聚合物层的特征可以是丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物和其它可自由基聚合的不饱和化合物。

[0105] 此外,包含(甲基)丙烯酸酯的有机聚合物层可包含含(甲基)丙烯酸酯硅烷。所用含(甲基)丙烯酸酯硅烷的含量在此处至多对应于所用其它(甲基)丙烯酸酯单体的含量。优选含(甲基)丙烯酸酯硅烷与其它(甲基)丙烯酸酯单体的摩尔比为 1:2-1:40,优选 1:3-1:30。

[0106] 根据本发明另一变化方案,有机聚合物层选自聚酰胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯及其混合物。具有至少一层这类有机聚合物层的本发明颜料的特征例如为提高的耐温性。

[0107] 根据本发明一个优选实施方案,用于该至少一层有机聚合物层的聚合物为直到至少 180°C 的温度,进一步优选直到至少 260°C 的温度,仍进一步优选直到至少 350°C 的温度的耐温性。耐温性意指本发明颜料的有机聚合物层在上述温度下不熔融和/或分解。在预定温度下可能熔融和/或分解的测试可例如通过动态差示量热法进行。

[0108] 根据另一优选实施方案,将物理结合的表面改性剂施涂于有机聚合物层上。

[0109] 还显示在其它实施方案中,有利的是将至少一层薄金属氧化物层和至少一层较厚有机聚合物层的组合施涂于湿法化学氧化的铝效应颜料上。通过薄金属氧化物层和较厚有机聚合物层的组合,可实现最佳的光学质量,同时实现优异的耐化学品性和抗氧化性。在粉末涂料或带卷涂覆上漆的情况下,这类颜料特别适于例如在特别苛求条件下的烘干方法。

[0110] 特别地,在其它实施方案中,优选本发明经涂布颜料具有一层(数目:1)金属氧化物层和仅一层(数目:1)有机聚合物层。

[0111] 在其它实施方案中,优选该至少一层有机聚合物层通过引发剂引发的自由基聚合而制备。发现可通过该方法例如以简单的方式得到粗糙的有机聚合物层。具有该表面结构的本发明颜料的特征在于它们可更容易地静电充电,因此使得可通过粉末涂覆简化本发明颜料的施涂。

[0112] 在其它实施方案中,另一方面,优选有机聚合物层通过热聚合而制备。因此例如特别容易产生有机聚合物层的光滑表面,由于较低的基料需求,其可更好地嵌入清漆如粉末

涂料或带卷涂覆清漆中。

[0113] 本发明颜料上金属氧化物层和有机聚合物层的层厚度例如通过关于合适磨光横截面的 SEM 照片测定。为此,将颜料应用于清漆中并将这固化。此处确保微片在施涂介质中可能最好的平面平行取向。为此,可预先将颜料通过合适的添加剂预处理。然后将固化的清漆磨光并在常规试样制备以后在 SEM 中观察磨光横截面。仅选择具有良好取向的颗粒用于测定。弱取向的微片由于未知的观察角而在该方法中产生高误差。涂层具有与金属芯相比非常好的对比度。如果金属氧化物层和有机聚合物层的层厚度不能很好地区分,则在测量层厚度以前可使用局部分辨的 EDX 分析。术语“平均层厚度”在本发明上下文中表示具有至少 20 个颜料的层的层厚度的算术平均值。如果涂层是不均匀的,则采取各颗粒的涂层的最薄和最厚点的算术平均值。在计算平均层厚度中不考虑关于例如涂层中包含已涂覆细颗粒颜料的单独严重偏差。

[0114] 金属氧化物含量可借助元素分析进行。因此,例如在 SiO_2 层的情况下,可测定 Si 含量并外推至 SiO_2 。

[0115] 使具有优异光学质量的宽使用谱成为可能的本发明颜料的特别有利的性能组合可通过使该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的量匹配而实现。在其它实施方案中,例如优选该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和为 10-50 重量%,优选 13-40 重量%,更优选 14-35 重量%,仍更优选 15-33 重量%,最优选 16-29 重量%,每种情况下相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0116] 此外,显示对许多用途而言,有利的是施涂比不同于氧化铝的金属氧化物更多的有机聚合物材料。特别地,在其它实施方案中,有利的是该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2-1:20,优选 1:2.2-1:17,进一步优选 1:2.5-1:15,仍进一步优选 1:2.7-1:13,最优选 1:3-1:10,其中形成基础的重量百分数每种情况下相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0117] 特别地,在上述实施方案中的其它实施方案中,有利的是该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和为 10-50 重量%,且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2-1:20。优选在上述实施方案中的其它实施方案中,该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和为 13-40 重量%且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2.2-1:17。在其它更优选实施方案中,该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和为 14-35 重量%且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2.5-1:15。在其它仍更优选的实施方案中,该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和为 15-33 重量%且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2.7-1:13。

[0118] 上述重量比和重量%涉及相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量的各涂层重量。

[0119] 一层或多层其它涂层可施涂于该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层之间。此外,也可将一层或多层其它涂层,优选包封涂层施涂于有机聚

合物层上。当然也可将一层或多层其它涂层施涂于该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层之间,或者也可将一层或多层其它涂层,优选包封施涂于有机聚合物层上。

[0120] 因此,该至少一层有机聚合物层可例如被其它金属氧化物层包封。然而,特别地,在其它实施方案中,至少一层附着力促进剂和 / 或另一层组分的层存在于该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层之间。上述中间层可例如由有机官能硅烷、钛酸盐、铝酸盐、膦酸(例如 VPA: 乙烯基膦酸)、磷酸盐、锆酸盐及其混合物制备。这类涂层因此可例如基于已知的水解和缩合反应特别好地结合在金属表面或金属氧化物表面上,同时借助可聚合基团如可聚合双键,优选至少一个丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯基团结合在有机聚合物层上。此处重要的是使可聚合基团与有机聚合物匹配以使得最佳结合成为可能。因此,如果有机聚合物层通过自由基聚合制备,则有利的是例如选择该中间涂层使得它提供可自由基聚合基团。

[0121] 特别优选的附着力促进剂和 / 或其它层组分为有机官能硅烷。例如可使用包含丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯的硅烷,特别是(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基甲基二甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或其混合物。

[0122] 在本发明的特定实施方案中,上述中间层不是分开的附着力促进涂层,而是至少部分地还聚合在塑料层中,如 W02008/095697A1 所述,通过引用将其并入本文中。

[0123] 另外,可将高折射率金属硫属元素化物层施涂于该至少一层金属氧化物层和 / 或该至少一层有机聚合物层上,以例如产生具有软随角异色的特殊色泽。术语“高折射率”在本发明上下文中描述至少 1.95,优选至少 2.1,更优选至少 2.2 的折射率。特别地,在其它实施方案中,优选根据本发明将高折射率金属硫属元素化物层施涂于该至少一层金属氧化物层上。

[0124] 在本发明上下文中,高折射率金属硫属元素化物优选选自金属氧化物、金属硫化物、金属砷化物、金属碲化物及其混合物。特别地,在其它实施方案中,优选高折射率金属硫属元素化物为高折射率金属氧化物。

[0125] 在其它实施方案中,特别优选高折射率金属硫属元素化物为有色高折射率金属硫属元素化物。有色高折射率金属硫属元素化物的实例为铁氧化物、铁氧化物水合物、钒氧化物、钨氧化物、铬氧化物、钼硫化物及其混合物。在其它实施方案中,特别优选高折射率金属硫属元素化物为铁氧化物,特别是选自赤铁矿、针铁矿、磁铁矿或其混合物。例如,为提供用于金-红色范围内的颜料,特别优选基本由赤铁矿改性组成的红色铁氧化物层。另一方面,为提供绿色颜料,在其它实施方案中,优选氢氧化铬(III)作为高折射率金属硫属元素化物施涂。

[0126] 另一方面,在例如前面产生特定干涉效应的其它实施方案中,优选将高折射率金属硫属元素化物与低折射率金属硫属元素化物组合。在其它实施方案中,低折射率金属硫属元素化物在此处优选不具有颜色,因为它仅用于产生干涉效应。这类无色高折射率金属硫属元素化物的实例为钛氧化物、锆氧化物、锡氧化物、铈氧化物及其混合物。

[0127] 在上述实施方案中的其它实施方案中,本发明颜料包含至少一层高折射率金属硫属元素化物层和至少一层低折射率金属硫属元素化物层。术语“低折射率”在本发明上下文中描述至多 1.8,优选至多 1.7,更优选至多 1.65,仍更优选至多 1.6 的折射率。特别优选涂层不太厚,以便可实现合适的覆盖力。在其它实施方案中,因此优选本发明颜料包含至多 4 个层包,更优选至多 3 个层包,仍更优选至多 2 个层包,最优选至多一个包含至少一种高折射率金属硫属元素化物的层和至少一种低折射率金属硫属元素化物的层的层包。特别地,在其它实施方案中,优选上述层包由至少一层有色高折射率金属硫属元素化物层和至少一层无色低折射率金属硫属元素化物层组成。术语“无色”和“有色”涉及各物质的目视外观,其中发白、发灰或发黑浑浊或者白色、灰色或黑色外观不应理解为意指本发明上下文中的颜色。

[0128] 对于湿法化学氧化,使用例如在球磨机中研磨的铝颗粒而不具有脱脂步骤的中间插入。该方法的一个具体实施方案描述于例如 US5,964,936A 中。铝效应颜料的湿法化学氧化在与至少一种水溶混性溶剂、水和任选酸或碱的混合物中进行或在至少一种水溶混性溶剂、水和任选酸或碱的混合物中进行。如果使用酸,则反应混合物的 pH 优选设置为 3-7。如果使用碱,则反应混合物的 pH 优选设置为 7-12。pH 的测定例如用来自 VWR 的 symPhony 型 pH 计进行。水含量相对于至少一种水溶混性溶剂和水的总量在此处为至多 63 重量%,优选至多 59 重量%,更优选至多 55 重量%。特别地,在其它实施方案中,优选上述水含量为 3-42 重量%,优选 6-33 重量%,更优选 8-31 重量%。

[0129] 此处选择水的总量使得水的量相对于所用铝颗粒的重量为 10-150 重量%。特别地,在其它实施方案中,优选上述水的总量为 13-130 重量%,优选 16-115 重量%,更优选 18-95 重量%,最优选 20-80 重量%,每种情况下相对于所用铝效应颜料的重量。

[0130] 术语“水溶混性溶剂”在本发明上下文中涉及在计划用于反应的降低水量的反应条件下在标准条件(25°C,1013.25hPa)下不形成多相体系的溶剂。实例为醇,例如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、甲氧基丙醇、二醇、丙酮或丁二醇。不言而喻,溶剂中所含任何水必须计算在湿法化学氧化中所用上述水量。溶剂中所含水量的测定可例如通过 Karl Fischer 滴定进行。

[0131] 用于湿法化学氧化中上述用途的碱优选选自脂族或芳族胺、甲醇胺、乙醇胺和无机碱,例如三乙胺、正丁胺、异丁胺、二甲醇胺、二乙胺、吡啶、乙二胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙基乙胺、氨、胼、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾和 / 或乙酸钠。

[0132] 用于湿法化学氧化中上述用途的酸优选选自磷酸、膦酸、硫酸、盐酸、乙酸和硝酸。上述“磷酸”在本发明上下文中另外还包括磷酸半酯。

[0133] 湿法化学氧化的反应温度优选为 5-120°C。必须应当理解如果反应混合物已在较低温度下沸腾,则本领域技术人员当然调整相应上限。特别地,在其它实施方案中,优选反应温度为 50-95°C。

[0134] 在湿法化学氧化中,可使用大量已知的铝效应颜料,其铝含量为至少 50 重量%,优选至少 60 重量%,更优选至少 70 重量%,仍更优选至少 80 重量%。在其它实施方案中,优选铝效应颜料的铝含量为至少 99 重量%,特别优选至少 99.9 重量%。必须理解可存在的杂质的痕量组分不计算在上述重量%内。术语“痕量组分”在本发明上下文中表示量小于 0.01 重量%的组分。在其它实施方案中,铝效应颜料中的铝含量为至少 95 重量%,因为这些极大或完全独立于合金的金属具有从浅金色至青铜色的颜色等级。然而,在其它实施方案中,还可优选提供更宽的色谱,例如黄色-、绿色-、红色和棕红色着色的金色调直到深棕色和黑色。就这点而言,例如铁、锰、铜、钒、铬、镍、钴、硅、镁、锌或钛证明是有用的合金组分。

[0135] 在金属效应颜料的微片形表面上的入射光被反射,好像对准镜面。在涂有本发明铝效应颜料的物体的情况下,微片形金属颜料因此特别适于实现高光泽度。本发明微片形金属颜料因此为铝效应颜料。

[0136] 本发明铝效应颜料具有约 1 至约 180 μm , 优选约 3 至约 160 μm , 仍进一步优选约 4 至约 120 μm 的平均颜料直径 (D_{50})。约 5 至约 90 μm , 优选约 6 至约 80 μm 的颜料直径也证明是非常合适的。术语“ D_{50} ”在本发明上下文中表示通过激光粒度测定仪求体积平均的 50% 上述粒度分布位于所述值以下的粒度。测量可例如用来自 Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 德国的 HELOS 粒度分析仪进行。干粉末的分散在此处可使用 Rodos T4.1 型分散装置在例如 4 巴的初级压力下进行。作为选择,颗粒的粒度分布曲线可例如用来自 Quantachrome 的设备(设备:Cilas1064)根据厂商说明书测量。为此,将 1.5g 粉化涂料分散于约 100ml 异丙醇中,在超声浴(设备:Sonorex IK52, Bandelin)中处理 300 秒,然后借助 Pasteur 吸液管引入测量设备的试样制备池中并测量几次。所得平均值由单独的测量结果得到。使用 Fraunhofer 方法评估散射光信号。

[0137] 此外,优选本发明经涂布铝效应颜料的平均厚度 (h_{50}) 优选为约 150nm 至约 2.5 μm , 优选约 170nm 至约 2.1 μm , 仍进一步优选约 185nm 至约 1.6 μm , 仍进一步优选约 200nm 至约 1.4 μm 。术语“平均厚度”或“ h_{50} ”在本发明上下文中涉及通过扫描电子显微镜 (SEM) 测定的至少 50 个铝效应颜料的厚度的算术平均值,其中确保本发明铝效应颜料在施涂介质中可能的最好取向。为此,可预先通过合适的添加剂预处理金属效应颜料。然后将固化的施涂介质磨光并在常规试样制备以后观察磨光横截面。仅选择具有良好取向的颗粒用于计数。平均厚度或 h_{50} 值涉及本发明铝效应颜料。

[0138] 此外,在其它优选实施方案中,本发明铝效应颜料具有 0.3-0.9, 优选 0.35-0.85, 特别优选 0.4-0.8 的相对宽度,其借助扫描电子显微镜 (SEM) 计数的厚度而测定,其厚度分布 Δh 根据下式借助相对频率的相应连续累积曲线计算:

$$[0139] \quad \Delta h = (h_{90} - h_{10}) / h_{50}$$

[0140] 然而,对于具有特定要求的具体用途,也可优选使用 PVD 铝效应颜料。然而,由于这类颜料明显更高的成本,通常优选本发明方法中所用颜料通过研磨得到。因此,本发明铝效应颜料优选包含通过研磨得到的铝效应颜料。

[0141] 因此,优选通过将铝粗粒研磨得到的铝效应颜料用于湿法化学氧化中。

[0142] 铝粗粒可具有具有 1-210 μm 的 $D_{\text{grit}, 50}$ 和 2-450 μm 的 $D_{\text{grit}, 90}$ 的粒度分布。在研磨以后,可能必须分类以得到所需的微片形铝效应颜料部分。关于所用铝粗粒的组成,即铝合

金的纯度和 / 或合金组分,参考以上与湿法化学氧化中所用铝效应颜料有关的陈述。当然,该公开内容也适于待用于制备铝效应颜料的粗粒。

[0143] 铝粗粒的研磨主要作为湿研磨进行。此处将铝粗粒在球磨机中,优选在几个研磨阶段中在不同的研磨条件如磨机的尺寸、直径和转速、球尺寸、研磨持续时间下伴随加入润滑剂如硬脂酸或油酸以防止铝效应颜料的冷焊、溶剂和研磨体如钢球而进行。石油溶剂或溶剂石脑油例如可用作溶剂。醇如异丙醇、酮、酯、醚等的使用也是可能的。在研磨和任选分类以后,将未涂覆的铝效应颜料收集在各容器中,然后均化或混合。

[0144] 关于此处可用的研磨方法的其它信息在 W02009/152941A2 中找到,通过引用将其公开内容全部并入本文中。

[0145] 术语“形态因子”在本发明上下文中表示粒度 / 厚度比或者以及纵横比。它由 D_{50} 值与 h_{50} 值的比计算。在其它实施方案中,形态因子为约 1,500:1 至约 2.5:1,优选约 900:1 至约 20:1,仍进一步优选约 700:1 至约 30:1。

[0146] 此外,可通过湿法化学产生的氧化铝层的目标着色而改变本发明颜料的颜色性能。水解反应,优选溶胶-凝胶方法在此处在色彩颜料的存在下进行以施涂不同于氧化铝的金属氧化物层,优选硅氧化物层。由于目标制备相应色彩颜料包封于其中的金属氧化物层,可产生多种色调,例如蓝色、红色和紫色。

[0147] 色彩颜料的量在此处相对于未氧化的铝效应颜料的重量优选为 5-40 重量%。有机色彩颜料、无机色彩颜料或其混合物可用作色彩颜料。优选特征为高色牢度的色彩颜料。适用于本发明的色彩颜料的实例为 C. I. 颜料红 202C. I.、C. I. 颜料红 179、C. I. 颜料红 101 和颜料蓝 15:3。

[0148] 此外,在特定实施方案中,证明有利的是加入添加剂以改进颜料分散性,例如来自 Byk-Chemie 的 Antiterra U80。

[0149] 在其中例如不同于氧化铝的金属氧化物层的稳定性在前面的其它实施方案中,在不同于氧化铝的金属氧化物层的施涂期间,优选更大量的色彩颜料不存在于反应溶液中。特别地,在其它实施方案中,优选相应的反应混合物和随后本发明湿法化学氧化的铝效应颜料的不同于氧化铝的金属氧化物层基本不包含色彩颜料,优选小于 1 重量%色彩颜料,更优选小于 0.1 重量%色彩颜料,仍更优选小于 0.01 重量%色彩颜料,每种情况下相对于所用湿法化学氧化的铝效应颜料的重量。特别地,在上述实施方案中的其它实施方案中,优选在施涂不同于氧化铝的金属氧化物层期间不存在色彩颜料,或者不同于氧化铝并根据本发明施涂的金属氧化物层不包含色彩颜料。不应理解为限制本发明,发明人的观点是这类其它小颗粒阻碍用于制备金属氧化物层的离析物渗入湿法化学产生的氧化铝层的孔中,并可形成具有劣化质量的金属氧化物层。

[0150] 根据本发明的一个变化方案,优选例如湿法化学氧化的铝效应颜料具有至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和至少一层包封有机聚合物层;该不同于氧化铝且作为金属氧化物层施涂的金属氧化物与湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40;该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量为 10-50 重量%;且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2-1:20。在上述变化方案中的特定实施方案中,特别优选该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层的量相对于未涂覆的湿法化学氧化

的铝效应颜料的重量为 0.8-20 重量%；且本发明铝效应颜料的该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层基本由选自硅氧化物、硼氧化物、锆氧化物、钛氧化物、其氧化物水合物、其氢氧化物及其混合物的金属氧化物组成。

[0151] 根据本发明另一变化方案, 优选例如湿法化学氧化的铝效应颜料具有至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和至少一层包封有机聚合物层；该不同于氧化铝且作为金属氧化物层施涂的金属氧化物与湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:2-1:25；该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量为 10-50 重量%；且该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2-1:20。在上述变化方案的特定实施方案中, 特别优选本发明铝效应颜料的平均颜料直径 (D_{50}) 为 1-180 μm ；本发明铝效应颜料的平均厚度 (h_{50}) 为 150nm 至 2.5 μm ；且本发明铝效应颜料的形态因子为约 1,500:1 至约 2.5:1。

[0152] 根据本发明的一个变化方案中, 例如优选湿法化学氧化的铝效应颜料具有至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和至少一层包封有机聚合物层；该不同于氧化铝且作为金属氧化物层施涂的金属氧化物与湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40；该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和该至少一层有机聚合物层的和为 10-50 重量%；该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层与该至少一层有机聚合物层的重量比为 1:2-1:20；该至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层为 0.8-20 重量%；且本发明铝效应颜料的该至少一层有机聚合物层的量为 8-40 重量%；其中上述重量%相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量。

[0153] 根据本发明的一个变化方案, 例如优选湿法化学氧化的铝效应颜料具有至少一层不同于氧化铝的金属氧化物层和至少一层包封有机聚合物层；该不同于氧化铝且作为金属氧化物层施涂的金属氧化物与湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40；湿法化学产生的氧化铝层的厚度为 45-210nm；且本发明铝效应颜料的元素铝含量相对于未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的总重量为 31-77 重量%。

[0154] 此外, 本发明涉及本发明铝效应颜料的用途, 其可例如用于着色。因此, 本发明铝效应颜料可并入例如涂覆剂中。涂覆剂的实例为清漆, 例如带卷涂覆清漆；清漆浓缩物；印刷油墨；印刷油墨浓缩物；油漆；油漆浓缩物；粉末涂料或粉末涂料浓缩物。此外, 本发明铝效应颜料可并入材料如塑料中。此处, 除光学性能外, 本发明铝效应颜料可提供功能性能例如可用作塑料中的激光标识添加剂。另外, 本发明颜料可例如用于化妆品中。

[0155] 本发明铝效应颜料可与适于各用途的原料、辅助物质和活性成分组合用于化妆品配制剂中。例如, 本发明铝效应颜料可用于爽身粉、扑面粉、粉饼和散粉、面部化妆品、粉霜、化妆霜、化妆乳、化妆蜡、粉底、化妆摩丝、胭脂, 眼部化妆品如眼影膏、睫毛油、眼线膏、眼影液、眉笔、护唇膏、唇膏、润唇膏、唇线笔, 发用定型组合物如发用喷雾、发用摩丝、发用凝胶、发蜡、彩色染发膏、永久性或半永久性染发剂、临时性染发剂, 护肤组合物如护肤水、凝胶和乳液, 以及指甲油组合物。配制剂中本发明铝效应颜料的浓度在此处优选对于冲洗性产品而言 0.001 重量%以及对于留驻性产品而言 40.0 重量%。

[0156] 此外, 除原料、辅助物质和活性成分外, 其它着色剂、常规效应颜料或这些的混合物可以以可变比例用于化妆品配制剂中。例如, 基于涂有高折射率金属氧化物的天然云母的市售珠光颜料（例如来自 Eckart 的 Prestige 产品组的珠光颜料）、 BiOCl 微片、 TiO_2 微

片、基于涂有高折射率金属氧化物的合成云母或基于涂有高折射率金属氧化物的玻璃微片的珠光颜料（例如来自 Eckart 的 MIRAGE 产品组的珠光颜料）、 Al_2O_3 、 SiO_2 或 TiO_2 微片，可与本发明铝效应颜料组合或以混合物使用。此外，还可加入金属效应颜料，例如来自 Eckart 的 Visionaire 产品组的珠光颜料。此外，例如着色剂可选自无机或有机颜料。

[0157] 在其它实施方案中，特别优选除该至少一层金属氧化物层，特别是硅氧化物层外，用于化妆品配制剂中的本发明颜料还具有高折射率金属硫属元素氧化物层，优选高折射率金属氧化物层，例如铁氧化物层。

[0158] 此外，本发明颜料可引入涂覆剂，例如清漆如带卷涂覆清漆、清漆浓缩物、印刷油墨、印刷油墨浓缩物、油漆、油漆浓缩物、粉末涂料或粉末涂料浓缩物中。

[0159] 对于作为粉末涂料施涂，本发明颜料也证明是非常合适的，因为根据本发明仅待根据本发明施涂的具有不同于氧化铝的金属氧化物和包封聚合物层的涂层是所实现的湿法化学氧化的铝效应颜料的令人满意的施涂性，如根据本发明的实施例 1 所述。

[0160] 此外，显示令人惊讶的是不管仍应总是细分散于例如通过溶胶-凝胶方法产生的金属氧化物层中的大量水，本发明颜料可通过带卷涂覆方法或粉末涂料施涂并烘焙，而不会由于后氧化而在清漆层中产生气泡或缺陷。

[0161] 本发明铝效应颜料特别适于例如车体、立面元件、印刷品如印刷膜、纸、纸板盒、塑料模制品等。优选本发明铝效应颜料用于粉末涂料、带卷涂覆配制剂、水性清漆和聚合物或塑料。在特别优选的实施方案中，涂覆剂为用于带卷涂覆方法中的粉末涂料或清漆。

[0162] 粉末涂料为常用于工业生产的涂覆成批产品的多用静电方法。此外，除不存在溶剂和再使用过喷的可能性外，该方法提供各种优点，例如包围施涂的粉末。此处施涂的粉末涂料包含基料、本发明铝效应颜料、填料和交联剂以及任选添加剂。根据本发明，基料意指 DIN55945 所述的定义。即基料包括成膜剂和非挥发性辅助物质，例如增塑剂和干燥剂。在施涂粉末涂料以后，通过烘焙或辐射能进行固化步骤。

[0163] 相应粉末涂料的制备可以以各种方法进行。在混合方法中，本发明铝效应颜料已在挤出和研磨以前加入。由于产生的剪切力，此处可发生特别是微片形颜料的损害或破坏。这又导致通过该方法产生的涂层中光泽度和光学性能削弱。

[0164] 此外，相应粉末涂料可通过干混合方法制备。此处，本发明铝效应颜料仅在挤出和研磨以后加入。然而，这样的缺点是由于清漆施涂期间不同的静电充电导致的分离可产生不均匀的涂层。此外，在运输和储存期间和过喷中可发生颜料的贫化或聚集，结果是防止该材料的再使用。因此优选干混合方法与粘合方法组合。此处，颜料通过加热结合在基础清漆颗粒上。该制备方法提供具有更高质量，例如良好的过喷再循环性的粉末涂料，但相对昂贵。因此，最便宜的粉末涂料通过混合方法制备。

[0165] 通常用于工业生产中的另一涂覆方法为带卷涂覆方法。在该环境友好的方法中，几乎 100% 的施涂效率可通过最佳的工艺控制而实现，同时在多数上漆方法中，例如由于过喷而产生更大的损失。

[0166] 此外，本发明铝效应颜料可并入塑料中。此处使用例如热塑性、热固性或弹性塑料。特别地，在其它实施方案中，优选本发明铝效应颜料并入热塑性塑料中。原则上，关于本领域技术人员已知的热塑性塑料不存在限制。关于这一点的信息可在宽泛的专业书籍或专业文献中找到。然而，基于分别计划的意欲用途，特定热塑性塑料可以是优选的或者具有

较小意义。

[0167] 合适热塑性塑料的实例为聚氧化烯,聚碳酸酯(PC),聚酯如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯(PP),聚(甲基)丙烯酸酯,聚酰胺,乙烯基芳族(共)聚合物如聚苯乙烯、抗冲改性的聚苯乙烯,例如HI-PS,或者ASA、ABS或AES聚合物,聚亚芳基醚,例如聚苯醚(PPE)、聚砜、聚氨酯、聚交酯、含卤素聚合物、包含酰亚胺基团的聚合物、纤维素酯、硅氧烷聚合物或热塑性弹性体。另外,可使用所谓单相或多相聚合物混合物形式的不同热塑性塑料的混合物。

[0168] 聚氧化烯均聚物或共聚物,特别是(共)聚甲醛(POM)是市售的并例如以商品名**Ultraform**[®](BASF SE,德国)出售。非常通常地,这些塑料在聚合物主链中具有至少50摩尔% $-\text{CH}_2\text{O}-$ 重复单元。优选作为塑料的均聚物特别通过甲醛或三噁烷优选在相应催化剂的存在下聚合而得到。优选聚甲醛共聚物和聚甲基三元共聚物。优选的聚甲醛(共)聚合物具有至少150°C的熔点和5,000-200,000,优选7,000-150,000g/mol的分子量(重均值)M。特别优选端基稳定化且在链端具有C-C键的聚甲醛聚合物。

[0169] 聚碳酸酯可例如通过界面缩聚或者通过碳酸联苯酯与双酚反应而制备。2,2-(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)例如可在此处用作双酚。它们为市售的并例如以商品名**Lexan**[®](GE Plastics B.V.,Holland)出售。

[0170] 聚酯通过芳族二羧酸、其酯或其它成酯衍生物与脂族二羟基化合物反应而制备。主链中所含的芳环可例如被卤素如氯和溴,或者被 C_1-C_4 烷基如甲基、乙基、异丙基或正丙基和正丁基、异丁基或叔丁基取代。二羧酸的实例为萘二羧酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸或其混合物。至多10摩尔%的芳族二羧酸可被脂族或脂环族二羧酸如己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和环己烷二羧酸取代。以下例如用作脂族二羟基化合物:具有2-6个碳原子的二醇,例如1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-己二醇、1,4-环己二醇和新戊二醇或其混合物。可使用的聚酯的实例为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),其可例如以商品名**Rynite**[®](PET;DuPont,USA)或**Ultradur**[®](PBT;BASF SE)得到。

[0171] 聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯或基于乙烯或丙烯的共聚物可分别以商品名**Lupolen**[®]和**Novolen**[®]得到。

[0172] 聚(甲基)丙烯酸酯特别包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和基于甲基丙烯酸甲酯与至多40重量%其它可共聚单体如丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸2-乙基己酯的共聚物。这类聚合物例如以商品名**Lucryl**[®](BASF SE)和**Plexiglas**[®](**Röhm** GmbH,德国)出售。在本发明上下文中,这些还意指抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯和用聚丙烯酸酯橡胶抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯与SAN聚合物的混合物(例如来自BASF SE的商品**Terlux**[®])。

[0173] 聚酰胺的实例为聚己内酰胺、聚辛内酰胺、聚月桂内酰胺和通过二羧酸与二胺反应而得到的聚酰胺,以及包括例如聚醚酰胺,例如聚醚嵌段酰胺。特别地,例如可包括聚

六亚甲基己二酸酰胺 (PA66, 来自 BASF SE 的 **Ultramid**[®] A) 和聚六亚甲基癸二酸酰胺 (PA610, 来自 DuPont 的 **Nylon**[®] 610)、聚己内酰胺 (PA6, 来自 BASF SE 的 **Ultramid**[®] B) 以及特别是具有 5-95 重量%的己内酰胺单元含量的共聚酰胺 6/66 (来自 BASF SE 的 **Ultramid**[®] C)。

[0174] 乙烯基芳族 (共) 聚合物的实例为聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 和抗冲改性聚苯乙烯 (HIPS = 高抗冲聚苯乙烯)。优选不多于 20 重量%, 特别是不多于 8 重量%的单体在此处还可被共聚单体如 (甲基) 丙烯腈或 (甲基) 丙烯酸酯取代。其它实例特别优选为 ASA、ABS 和 AES 聚合物 (ASA = 丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯、ABS = 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、AES = 丙烯腈-EPDM 橡胶-苯乙烯)。这些抗冲改性乙烯基芳族聚合物包含至少一种橡胶-弹性接枝聚合物和一种热塑性聚合物 (基体聚合物)。

[0175] 聚亚芳基醚还尤其包括聚亚芳基醚硫化物、聚亚芳基醚砜或聚亚芳基醚酮, 其中亚芳基可以是相同或不同的且相互独立地表示具有 6-18 个 C 原子的芳族基团。相应的聚合物例如以商品名 **Noryl**[®] (GE Plastics B. V., 荷兰) 市售。

[0176] 聚氨酯、聚异氰脲酸酯和聚脲及其生产, 例如通过异氰酸酯与对异氰酸酯呈反应性的化合物反应而制备的方法是本领域技术人员已知的。相应聚合物可例如以名称 **Elastolan**[®] (Elastogran GmbH, 德国) 得到。

[0177] 聚交酯为乳酸的聚合物, 但在本发明上下文中原则上还包括基于乳酸和其它单体的共聚物或嵌段共聚物。然而, 在其它实施方案中, 特别优选聚交酯的单体基本为乳酸。

[0178] 含卤素聚合物的实例为聚氯乙烯 (PVC), 例如刚性 PVC 和塑化 PVC, 和氯乙烯的共聚物, 例如 PVC-U 模塑化合物。

[0179] 含氟聚合物的实例为聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯-全氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯与全氟烷基乙烯醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚氟乙烯 (PVF)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE) 和乙烯-氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE)。

[0180] 含酰亚胺基团的聚合物特别是聚酰亚胺、聚醚酰亚胺和聚酰胺-酰亚胺。

[0181] 纤维素酯的实例为乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素和丙酸纤维素。

[0182] 硅氧烷聚合物的实例特别是硅橡胶。这些通常为具有能够交联反应的基团的聚有机硅氧烷。

[0183] 热塑性弹性体可热塑性塑料加工, 但还具有弹性塑料性能。实例为热塑性聚氨酯弹性体 (TPE-U 或 TPU)、苯乙烯低聚嵌段共聚物 (TPE-S) 如 SBS (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-氧基嵌段共聚物) 和 SEES (苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物, 可通过 SBS 的氢化而得到)、热塑性聚烯烃弹性体 (TPE-O)、热塑性聚酯弹性体 (TPE-E)、热塑性聚酰胺弹性体 (TPE-A) 以及特别是热塑性硫化橡胶 (TPE-V)。

[0184] 除本发明颜料外, 上述塑料可包含常用添加剂。这些添加剂可例如选自填料、添加剂、增塑剂、润滑剂或脱模剂、抗冲改性剂、色彩颜料、染料、阻燃剂、抗静电剂、荧光增白剂、抗氧化剂、抗菌活性生物稳定剂、化学发泡剂、有机交联剂和其它添加剂及其混合物。

[0185] 着色效果在相对于包含本发明铝效应颜料的塑料的总重量 0.1 重量%本发明铝

效应颜料以下仅是非常弱的。此外,发现如果颜料的量太高,则相应塑料的机械强度降低。根据其它优选实施方案,塑料中本发明铝效应颜料的含量为 0.01-12 重量%,优选 0.1-9 重量%,更优选 0.25-5 重量%,仍更优选 0.5-2.5 重量%,每种情况下相对于包含本发明铝效应颜料的塑料的总重量。

[0186] 然而,如果本发明不例如用于塑料着色,而是用于激光标识,则可优选本发明铝效应颜料的其它浓度。在激光标识中,激光束加热塑料中所含本发明铝效应颜料,因此塑料中的可见变化通过起泡或碳化而产生。由于为此在许多实施方案中通常不想要塑料的光学损害,例如优选相对于包含本发明铝效应颜料的塑料的总重量至多 0.8 重量%的浓度。然而,在相对于包含本发明铝效应颜料的塑料的总重量 0.0005 重量%的量以下,通过激光标识产生的效果仅是非常弱的。因此,在其它实施方案中,优选本发明铝效应颜料的浓度为 0.0005-0.8 重量%,优选 0.001-0.6 重量%,仍进一步优选 0.005-0.55 重量%,每种情况下相对于包含本发明铝效应颜料的塑料的总重量。

[0187] 然而,显示一些特别有利地使用的反应物与化妆品不相容。特别地,在其它实施方案中,因此优选用途不包括化妆品用途。此外,在其它实施方案中,本发明颜料包含不适用于化妆品用途的物质。

[0188] 本发明方法包括如下步骤:

[0189] (1) 铝效应颜料的湿法化学氧化,

[0190] (2) 将步骤 (1) 中所得湿法化学氧化的铝效应颜料用不同于氧化铝的金属氧化物涂覆,其中作为至少一层金属氧化物层施涂的金属氧化物与步骤 (1) 中湿法化学产生的氧化铝层的重量比为 1:1-1:40,

[0191] (3) 将涂有金属氧化物且在步骤 (2) 中得到的湿法化学氧化的铝效应颜料用至少一层包封有机聚合物层涂覆。

[0192] 施涂金属氧化物层的方法步骤包括至少一种水解和缩合反应。特别地,在此处优选溶胶-凝胶方法。金属卤化物如金属氯化物或金属醇盐例如可用作制备该至少一层金属氧化物层的金属氧化物来源。

[0193] 特别地,在其它实施方案中,优选该至少一层金属氧化物层通过溶胶-凝胶方法制备。此处,相应的金属醇盐通过水水解,其中酸或碱优选用作催化剂。随后发生缩合反应,其中形成金属氧化物涂层。优选金属醇盐用于本发明溶胶-凝胶方法中,但也可使用物质如水玻璃。

[0194] 待根据本发明用于溶胶-凝胶方法中的金属醇盐优选带有烷氧基,所述烷氧基选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基及其混合物。烷氧基极其优选甲氧基、乙氧基或其混合物。

[0195] 对于反应过程的简化,优选用于制备金属氧化物层的水解反应在湿法化学氧化反应的反应介质中进行。然而,也可例如通过过滤或离心而分离湿法化学氧化的铝效应颜料,并将它们分散于另一溶剂中。

[0196] 水解反应,优选溶胶-凝胶方法通常在有机溶剂中在少量水,例如相对于含水有机溶剂的总体积 1-9 体积%,优选 2-4 体积%水的存在下进行。此处,水已包含在有机溶剂中,或者可在稍后时间点加入。酸或碱通常作为催化剂加入。

[0197] 醇、二醇、酯、酮和这些溶剂的混合物优选用作有机溶剂,更优选在室温下为液体

的醇、二醇和酮。醇、二醇或其混合物是特别合适的。特别优选使用醇。

[0198] 醇优选选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、己醇及其混合物。乙醇和异丙醇证明是非常合适的。在其它实施方案中,优选乙醇或异丙醇用作溶剂。

[0199] 优选的二醇为丁二醇、丙二醇、乙二醇或其混合物。

[0200] 有机酸、无机酸或其混合物例如可用作催化剂。有机酸优选选自甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、马来酸、琥珀酸、所述酸的酐及其混合物。特别优选甲酸、乙酸、草酸或其混合物。无机酸优选选自硝酸、硫酸、磷酸、盐酸、硼酸、氢氟酸及其混合物。特别优选硝酸、氢氟酸或其混合物。

[0201] 本领域技术人员已知的多种碱可用作碱性催化剂,优选含氮碱,特别是胺。这些可以为伯、仲或叔胺。

[0202] 根据一个优选实施方案,胺选自二甲基乙醇胺 (DMEA)、单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA)、乙二胺 (EDA)、叔丁胺、单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、二亚乙基三胺、二异丙基乙胺、吡啶、吡啶衍生物、苯胺、苯胺衍生物、胆碱、胆碱衍生物、脲、脲衍生物、胍衍生物及其混合物。

[0203] 乙二胺、单乙胺、二乙胺、单甲胺、二甲胺、三乙胺或其混合物证明非常适用作碱性胺催化剂。

[0204] 当然也可使用无机碱,例如氨、胍、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钠或其混合物。氨、胍或其混合物证明是非常合适的。

[0205] 根据极其优选的实施方案,四烷氧基硅烷用作金属醇盐。四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷或其缩合物或其混合物优选用作四烷氧基硅烷。四乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷的低聚物或其混合物证明是非常合适的。

[0206] 该至少一层有机聚合物层的施涂在此处优选通过合适单体或低聚物的聚合而进行。单体或低聚物可具有选自如下的官能:氨基、羟基、硫醇、环氧基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、烯丙基、链烯基、炔基、羧基、羧酸酐、异氰酸酯、氰酸酯、脲基、氨基甲酸酯、酯基团及其混合物。

[0207] 作为有机聚合物层的离析物,特别是交联,即多官能(甲基)丙烯酸酯适用作单体或反应性低聚物或聚合物。这类化合物的实例为甲基丙烯酸烯丙酯、双酚 A 二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酐、N,N-亚甲基双-甲基丙烯酰胺、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 200 二丙烯酸酯、聚乙二醇 400 二丙烯酸酯、聚乙二醇 400 二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三-(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯或其混合物。

[0208] 在其它实施方案中,优选使用三官能和更高官能(甲基)丙烯酸酯,特别是三官能(甲基)丙烯酸酯。术语“(甲基)丙烯酸酯”在本发明上下文中包括甲基丙烯酸酯和丙烯

酸酯。

[0209] 在其它实施方案中,在制备该至少一层有机聚合物层中乙烯基和 / 或 (甲基) 丙烯酸酯官能单体的固化或聚合出 (polymerizing-out) 热进行。

[0210] 在其它优选实施方案中,固化或聚合出通过使用聚合引发剂,优选自由基引发剂自由基聚合而进行。这些是市售的,通常有机或无机过氧化物或重氮化合物。这类化合物的实例为:

[0211] 乙酰基 - 环己烷 - 磺酰基过氧化物、双 (2, 4- 二氯苯甲酰) 过氧化物、二异壬酰过氧化物、二辛酰过氧化物、二乙酰基和二苯甲酰基过氧化物;过氧化二碳酸酯 (例如过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丁酯、过氧化二碳酸二 -2- 乙基己酯、过氧化二碳酸二环己基酯)、烷基过酯 (例如过新癸酸异丙苯基酯、过新癸酸叔丁酯、过新戊酸叔戊酯、过 -2- 己基己酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯)、二烷基过氧化物 (例如二异丙苯基过氧化物、叔丁基异丙苯基过氧化物、2, 5- 二甲基己烷 -2, 5- 二叔丁基过氧化物、二 (叔丁基过氧化异丙基) 苯、二叔丁基过氧化物或 2, 5- 二甲基己 -3- 炔 -2, 5- 二 - 叔丁基过氧化物)、过缩酮 (例如 1, 1` - 双 - (叔丁基过氧基) -3, 3, 5- 三甲基环己酮过氧化物、甲基异丁基酮过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物)、烷基氢过氧化物 (例如蒎烷氢过氧化物、异丙苯基氢过氧化物、2, 5- 二甲基己烷 2, 5- 二氢过氧化物或叔丁基氢过氧化物)、偶氮化合物 (例如 4, 4` - 偶氮双 (4- 氰戊酸)、1, 1` - 偶氮双 (环己烷 - 羧酸腈)、1, 1` - 偶氮双 (异丁酸腈) 二氢氯化物、2, 2` - 偶氮双 (异丁腈)、2, 2` - 偶氮双 (2- 甲基丙酸) 二甲酯) , 或过硫酸盐, 例如过氧化二硫酸钠和过氧化二硫酸钾。优选 2, 2` - 偶氮双 (异丁腈) 和 2, 2` - 偶氮双 (2- 丙基丙酸) 二甲酯。这些化合物由 Aldrich Chemie, D-89552, Steinheim 或 Wako Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 市购。

[0212] 该至少一层有机聚合物层的离析物还可特别为选自聚丙烯酸酯、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚醚、聚酯、聚胺、聚酰胺、多元醇、聚氨酯、聚烯烃及其混合物的反应性低聚物、聚合物或其混合物。

[0213] 根据本发明一个实施方案中,将涂有金属氧化物的本发明颜料分散于优选有机溶剂中并使悬浮液达到反应温度。然后有机聚合物层的离析物,例如有机单体、反应性低聚物、反应性聚合物或其混合物的形式,以及任选聚合引发剂,例如逐滴加入,因此在本发明颜料上形成有机聚合物层。优选在有机聚合物层的施涂期间搅拌或搅动分散体。

[0214] 有机聚合物层当然也可通过在本发明颜料流化的流化床中喷雾在离析物如有机单体、反应性有机低聚物、反应性有机聚合物或其混合物以及任选聚合引发剂上而施涂。

[0215] 根据本发明的优选变化方案,涂覆在液相中进行。

[0216] 根据本发明的另一变化方案,包封有机聚合物层的施涂在施涂不同于氧化铝的金属氧化物层的相同溶剂中进行。该方法变化方案为单阶段方法变化方案,这与上述二阶段方法变化方案相反。

[0217] 在施涂有机聚合物层以后,这些优选从悬浮液中滤出。

[0218] 根据本发明的另一变化方案,包封有机聚合物层在不同于氧化铝的金属氧化物层上的施涂以热聚合的形式进行而不加入引发剂。观察到热聚合特别适于形成光滑表面。

[0219] 在本发明其它实施方案中,将本发明铝效应颜料丸化、制粒、挤压制粒、挤出、压块或制片,因此以基本低粉尘,优选无粉尘压块形式存在。在这些剂量形式中,可容易地处理

本发明铝颜料并简单地并入涂覆剂如清漆、印刷油墨、粉末涂料、塑料、化妆品等中。

[0220] 根据优选变化方案,本发明颜料并入粉末涂料中。根据本发明的优选变化方案,本发明颜料的包封有机聚合物层与粉末涂料的基料或基料体系相容。

[0221] 下面借助实施例更详细地解释本发明,但不限于所述实施例。

实施例

[0222] 实施例 1

[0223] 湿法化学氧化和金属氧化物涂层 - 对比例 1a

[0224] 将 144g 铝效应颜料 - 石油溶剂糊 (D_{50} : 20 μm ; 69.3 重量% 固体含量, 30.7 重量% 石油溶剂, 对应于 100g 铝效应颜料) 分散于 200g 异丙醇中并搅拌 30 分钟。然后加入 30g 水和 3g 乙二胺并在 60°C 下加热 7 小时。随后使用 18.8g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 15g 水将金属氧化物层 (硅氧化物层) 施涂于反应产物上, 其中经 4 小时将反应混合物加热至 75°C。

[0225] 有机聚合物涂层 - 本发明实施例 1b

[0226] 将 139g 的涂有硅氧化物的上述湿法化学氧化的铝效应颜料 (具有 57.73 重量% 的固体含量, 对应于 80g 铝) 分散于 300g 异丙醇中。其后加入 1.0g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 将混合物加热至 90°C 并在该温度下搅拌 1 小时。其后经 3 小时计量加入由如下组分组成的混合物: 0.9g 2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丙酸) 二甲酯 (商品名 V601; 可由 WAKO Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 得到)、17.5g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 5.8g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 用异丙醇加满至 144ml 的体积。在 90°C 下进行搅拌另外 3 小时, 将产物分离, 干燥并用具有 71- μm 目宽的筛筛分。

[0227]

实验编号	SiO ₂ 含量	塑料含量	比 SiO ₂ :Al ₂ O ₃	Helos D ₁₀ /D ₅₀ /D ₉₀
实施例 1b	5.2 重量%	22.7 重量%	1:6.5	8.4/18.3/32.2

[0228] 实施例 2

[0229] 湿法化学氧化和金属氧化物涂层 - 对比例 2a

[0230] 将 204g 铝效应颜料 - 石油溶剂糊 (D_{50} : 15 μm ; 68.8 重量% 固体含量, 31.2 重量% 石油溶剂, 对应于 140g Al) 分散于 400g 异丙醇中并搅拌 30 分钟。然后加入 70g 水和 5g 乙二胺并加热至 60°C 7 小时。随后使用 68.5g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 90g 水将金属氧化物层 (硅氧化物层) 施涂于反应产物上, 其中经 4 小时将反应混合物加热至 75°C。

[0231] 有机聚合物涂层 - 本发明实施例 2b

[0232] 将 177g 的涂有硅氧化物的上述湿法化学氧化的铝效应颜料 (具有 57 重量% 的固体含量, 对应于 100g 铝效应颜料) 分散于 323g 异丙醇中。其后加入 1.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 将混合物加热至 90°C 并在该温度下搅拌 1 小时。其后经 3 小时计量加入由如下组分组成的混合物: 1.12g 2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丙酸) 二甲酯 (商品名 V601; 可由 WAKO Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 得到)、21.9g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 7.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 用异丙醇加满至 180ml 的体积。

在 90℃ 下进行搅拌另外 3 小时,然后将产物分离,干燥并用具有 71- μm 目宽的筛筛分。

[0233]

实验编号	SiO ₂ 含量	塑料含量	比 SiO ₂ :Al ₂ O ₃	Helos D ₁₀ /D ₅₀ /D ₉₀
实施例 2b	11.2 重量%	28 重量%	1:3.4	7.7/16.3/27.8

[0234] 实施例 3

[0235] 湿法化学氧化和金属氧化物涂层 - 对比例 3a

[0236] 将 144g 铝效应颜料 - 石油溶剂糊 (D₅₀:20 μm ;69.3 重量%固体含量,30.7 重量%石油溶剂,对应于 100g 铝效应颜料) 分散于 200g 异丙醇中并搅拌 30 分钟。然后加入 35g 水和 3.5g 乙二胺并加热至 60℃ 7 小时。随后使用 28.8g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 22.5g 水将金属氧化物层 (硅氧化物层) 施涂于反应产物上,其中经 4 小时将反应混合物加热至 75℃。

[0237] 有机聚合物涂层 - 本发明实施例 3b

[0238] 将 100g 的涂有硅氧化物的上述湿法化学氧化的铝效应颜料分散于 400g 异丙醇中。其后加入 1.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,将混合物加热至 90℃ 并在该温度下搅拌 1 小时。其后经 3 小时计量加入由如下组分组成的混合物:1.12g2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(商品名 V601;可由 WAKO Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 得到)、21.9g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 7.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,用异丙醇加满至 180ml 的体积。在 90℃ 下进行搅拌另外 3 小时,然后将产物分离,干燥并用具有 71- μm 目宽的筛筛分。

[0239]

实验编号	SiO ₂ 含量	塑料含量	比 SiO ₂ :Al ₂ O ₃	Helos D ₁₀ /D ₅₀ /D ₉₀
实施例 3b	7.5 重量%	26.1 重量%	1:4.7	8.8/19.3/33.4

[0240] 实施例 4

[0241] 湿法化学氧化和金属氧化物涂层 - 对比例 4a

[0242] 将 250g 铝效应颜料 - 石油溶剂糊 (D₅₀:20 μm ;70 重量%固体含量,30 重量%石油溶剂,对应于 175g 铝效应颜料) 分散于 800g 异丙醇中并搅拌 30 分钟。然后加入 100g 水和 5.6g 乙二胺并加热至 60℃ 7 小时。随后使用 55.2g TEOS 和 22.5g 水将金属氧化物层 (硅氧化物层) 施涂于反应产物上,其中经 4 小时将反应混合物加热至 75℃。

[0243] 有机聚合物涂层 - 本发明实施例 4b

[0244] 将 100g 的涂有硅氧化物的上述湿法化学氧化的铝效应颜料分散于 400g 异丙醇中。其后加入 1.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,将混合物加热至 90℃ 并在该温度下搅拌 1 小时。其后经 3 小时计量加入由如下组分组成的混合物:1.12g2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(商品名 V601;可由 WAKO Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 得到)、21.9g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 7.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,

用异丙醇加满至 180ml 的体积。在 90°C 下进行搅拌另外 3 小时,然后将产物分离,干燥并用具有 71- μm 目宽的筛筛分。

[0245]

实验编号	SiO ₂ 含量	塑料含量	比 SiO ₂ :Al ₂ O ₃
实施例 4b	7.3 重量%	28.7 重量%	1:4.7

[0246] 实施例 5

[0247] 湿法化学氧化和金属氧化物涂层 - 对比例 5a

[0248] 将 250g 铝效应颜料 - 石油溶剂糊 (D₅₀:20 μm ;70 重量%固体含量,30 重量%石油溶剂,对应于 175g 铝效应颜料) 分散于 800g 异丙醇中并搅拌 30 分钟。然后加入 100g 水和 10g 三乙胺并加热至 60°C 7 小时。随后使用 55.2g TEOS 和 22.5g 水将金属氧化物层(硅氧化物层)施涂于反应产物上,其中经 4 小时将反应混合物加热至 75°C。

[0249] 有机聚合物涂层 - 本发明实施例 5b

[0250] 将 100g 的涂有金属氧化物的上述湿法化学氧化的铝效应颜料分散于 400g 异丙醇中。其后加入 1.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,将混合物加热至 90°C 并在该温度下搅拌 1 小时。其后经 3 小时计量加入由如下组分组成的混合物:1.12g2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(商品名 V601;可由 WAKO Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 得到)、21.9g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 7.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,用异丙醇加满至 180ml 的体积。在 90°C 下进行搅拌另外 3 小时,然后将产物分离,干燥并用具有 71- μm 目宽的筛筛分。

[0251]

实验编号	SiO ₂ 含量	塑料含量	比 SiO ₂ :Al ₂ O ₃
实施例 5b	7.3 重量%	28.7 重量%	1:5.2

[0252] 实施例 6

[0253] 湿法化学氧化和金属氧化物涂层 - 对比例 6a

[0254] 将 286g 铝效应颜料 - 石油溶剂糊 (D₅₀:15 μm ;70.0 重量%固体含量,30 重量%石油溶剂,对应于 200g 铝效应颜料) 分散于 850g 异丙醇中并搅拌 30 分钟。然后加入 110g 水和 12g 三乙胺并加热至 60°C 7 小时。随后使用 68.5g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 28g 水将金属氧化物层(硅氧化物层)施涂于反应产物上,其中经 4 小时将反应混合物加热至 75°C。

[0255] 有机聚合物涂层 - 本发明实施例 6b

[0256] 将 178g 涂有硅氧化物的上述湿法化学氧化的铝效应颜料(具有 56 重量%的固体含量,对应于 100g 铝)分散于 650g 异丙醇中。其后加入 1.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,将混合物加热至 90°C 并在该温度下搅拌 1 小时。其后经 3 小时计量加入由如下组分组成的混合物:2.3g2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(商品名 V601;可由 WAKO Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 得到)、21.9g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 7.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,用异丙醇加满至 180ml 的体积。在 90°C 下进行搅拌另外 3 小时,将产物分离,干燥并用具有 71- μm 目宽的筛筛分。

[0257]

实验编号	SiO ₂ 含量	塑料含量	比 SiO ₂ :Al ₂ O ₃
实施例 6b	12 重量%	26.1 重量%	1:4.62

[0258] 实施例 7

[0259] 湿法化学氧化和金属氧化物涂层 - 对比例 7a

[0260] 将 286g 铝效应颜料 - 石油溶剂糊 (D₅₀:15 μm; 70.0 重量% 固体含量, 30 重量% 石油溶剂, 对应于 200g 铝效应颜料) 分散于 850g 异丙醇中并搅拌 30 分钟。然后加入 110g 水和 10g 三乙胺并加热至 60°C 7 小时。随后使用 94.5g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 39g 水将金属氧化物层 (硅氧化物层) 施涂于反应产物上, 其中经 4 小时将反应混合物加热至 75°C。

[0261] 有机聚合物涂层 - 本发明实施例 7b

[0262] 将 178g 的涂有硅氧化物的上述湿法化学氧化的铝效应颜料 (具有 56 重量% 的固体含量, 对应于 100g 铝) 分散于 650g 异丙醇中。其后加入 1.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 将混合物加热至 90°C 并在该温度下搅拌 1 小时。其后经 3 小时计量加入由如下组分组成的混合物: 2.3g 2, 2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯 (商品名 V601; 可由 WAKO Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss 得到)、21.89g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和 7.25g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 用异丙醇加满至 180ml 的体积。在 90°C 下进行搅拌另外 3 小时, 将产物分离, 干燥并用具有 71-μm 目宽的筛筛分。

[0263]

实验编号	SiO ₂ 含量	塑料含量	比 SiO ₂ :Al ₂ O ₃
实施例 7b	15.7 重量%	26.1 重量%	1:3.31

[0264] 应用实施例 1: 后氧化

[0265] 将根据对比例 1a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料和根据实施例 1b 的本发明颜料储存在室温下 6 个月。在此之后, 起初颜色非常近似的颜料显示出它们在着色方面的显著差别。与类似生产的相比, 新颜料批料显示出本发明颜料不具有明显的变色, 而未涂覆的湿法化学氧化的铝效应颜料的固有颜色明显改变。

[0266] 应用实施例 2: 粉末涂料

[0267] 应用实施例 2a: 可施涂性

[0268] 借助 ThermoMix (Vorwerk) 将各效应颜料与粉末涂料 AL96 (DuPont) 和 0.2% Aeroxide Alu C (Evonik) 或 Acematt OK412 (Evonik) 以等级 4 结合在一起 4 分钟。颜料含量为 3.0 重量%。

[0269] 混合机中粉末涂料的总量为 300g 加 0.6g Aeroxide Alu C 或 Acematt OK412。Aeroxide Alu C 为由 Al₂O₃ 颗粒组成的流动剂。Acematt OK412 为基于二氧化硅的流动剂。粉末涂料在市售粉末涂料室中使用 OptiSelect (ITWGema) 施涂。为评估施涂性能, 施涂在 100kV 和 100 μA 下进行 10 秒, 然后进行基质的涂覆, 然后通过对比评估在电极和挡板上的附着力。关于实际定向上漆期间颜料的长期行为的结论可由该方法得到。此外, 借助经烘焙的粉末涂层评估喷纹。首先注意过程, 因此注意表面结构的平滑度以及黑色显微小缺陷, 所谓的黑点。通过效应颜料的不均匀分布而产生的粉末涂层表面上的区域称为黑点。由于

这些现象是宏观范围内的,该现象的评估通过眼睛评估。具有非常平滑的过程且不具有黑点现象的非常光滑的结构是特别优选的。

[0270] 目测评估施涂行为、黑点的存在和粉末涂层的结构或过程。

[0271] 作为颜料,铝效应颜料在此处在根据对比例 (CE) 3a(不具有 SiO₂ 涂层) 湿法化学氧化以前(应用对比例 (ACE) 2.1) 和以后 (ACE2.2 和 ACE2.3) 施涂。此外,施涂根据实施例 3b(应用实施例 (AE) 2.4) 和实施例 4b(AE2.5 和 AE2.6) 的本发明颜料。

[0272] 表 A2-1 :应用实施例 :粉末涂料 - 可施涂性

[0273]

实施例	颜料	流动剂	结果
ACE2.1	铝效应颜料	Acematt OK 412	容易施涂
ACE2.2	根据 CE3a 的湿法化学氧化的铝效应颜料	Acematt OK 412	非常强的附着力
ACE2.3	根据 CE3a 的湿法化学氧化的铝效应颜料	Aeroxide Alu C	轻微的附着力
AE2.4	实施例 3b	Acematt OK 412	容易施涂
AE2.5	实施例 4b	Acematt OK 412	容易施涂
AE2.6	实施例 4b	Aeroxide Alu C	容易施涂

[0274] AE :应用实施例

[0275] ACE :应用对比例

[0276] 应用实施例 2b :化学品试验

[0277] 将涂覆的试板处于水平位置。将 5 滴 10% HCl 以 180、150、120、90 和 60 分钟的暴露时间应用。此外将 5 滴 1M NaOH 以 180、120、60、30 和 15 分钟的暴露时间应用。

[0278] 其后将该滴用水除去并视觉上对比先前覆盖的表面与未覆盖的表面。此处使用 0-3(对于各单独点)的评定等级(0 = 未侵袭,3 = 颜料的最大分解)。然后合计测定的点。

[0279] 表 A2-2 :应用实施例 :粉末涂料 - 化学品试验

[0280]

实验编号	化学品试验
实施例 1b	0
对比例 2a	9
实施例 2b	0
实施例 3b	0
实施例 4b	0

实施例 6b	0
实施例 7b	0

[0281] 应用实施例 3 :湿清漆

[0282] 应用实施例 3a :化学品试验

[0283] 将根据对比例 5a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料、根据对比例 5a 的具有硅氧化物涂层的铝效应颜料和根据实施例 5b 的本发明铝效应颜料在水性清漆 (ZW-42-11000-01, BASF SE) 中施涂于载玻片上。在清漆固化以后,使涂覆的试板处于水平位置。将 5 滴 10% HCl 以 180、150、120、90 和 60 分钟的暴露时间应用。此外将 5 滴 1M NaOH 以 180、120、60、30 和 15 分钟的暴露时间应用。

[0284] 其后将该滴用水除去并视觉上对比先前覆盖的表面与未覆盖的表面。此处使用 0-3 (对于各单独点) 的评定等级 (0 = 未侵袭, 3 = 颜料的最大分解)。然后合计测定的点。

[0285] 表 A3-1 :应用实施例 :湿清漆 - 化学品试验

[0286]

实验编号	化学品试验
根据对比例 5a 湿法化学氧化的铝效应颜料 (不具有 SiO ₂ 涂层)	19
对比例 5a	6
实施例 5b	1

[0287] 应用实施例 3b :光谱测定

[0288] 将根据对比例 4a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料和根据实施例 4b 的本发明铝效应颜料在水性清漆 (ZW-42-11000-01, BASF SE) 中施涂于载玻片上。在清漆固化以后,施用 10% HCl 溶液以及在另一位置上施用 2M NaOH 溶液。在 3 小时以后,借助 Minolta CM-700d 分光光度计测定未暴露表面、通过 HCl 溶液处理的表面和通过 NaOH 溶液处理的表面的色度。

[0289] 表 A3-2 :应用实施例 :湿清漆 - 光谱测定

[0290]

	根据 CE4a 湿法化学氧化的铝效应颜料			实施例 4b		
	未暴露	HCl	NaOH	未暴露	HCl	NaOH
L	79.99	64.73	77.13	78.76	78.22	78.86
a	-0.17	0.69	-0.02	-0.20	-0.18	-0.20
b	7.20	6.69	7.18	7.08	7.08	7.10
ΔE		15.29	2.86		0.54	0.10

[0291] CE :对比例

[0292] 尽管由于盐酸和氢氧化钠溶液的作用,本发明颜料的颜色几乎不变,但在湿法化学氧化的铝效应颜料的情况下,颜色显示出色值方面的严重偏差。因此,本发明颜料甚至在非常侵蚀性条件下显示出明显更好的颜色稳定性。

[0293] 应用实施例 4 :化妆品配制剂

[0294] a. 硅氧烷包水身体洗剂

[0295] 表 A4-1 :应用实施例 - 硅氧烷包水身体护肤水

[0296]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
环五硅氧烷(和)聚二甲基硅氧烷醇	Dow Corning 1501	11.20	Dow Corning
环五硅氧烷	Xiameter PMX-0245 Cyclosiloxane	5.75	Dow Corning
环五硅氧烷 (和)PEG/PPG-18/18 聚二甲基硅氧烷	Dow Corning 5225 C	13.80	Dow Corning
C30-45 烷基聚甲基硅氧烷	Dow Corning Cosmetic Wax AMS-C30	3.45	Dow Corning
	根据实施例 1b 的本发明 铝效应颜料	1.00	
相 B			
聚山梨醇酯 20	Tween 20	0.60	Croda
苯氧基乙醇(和)羟苯甲酯(和)羟苯乙酯(和)羟苯丁酯(和)羟苯丙酯(和)羟苯异丁酯	Uniphen P-23	0.35	Induchem
氯化钠	氯化钠	0.75	VWR
水	水	63.10	

[0297] 本发明铝效应颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.2-2.5 重量%使用。余量可由水构成。

[0298] 将相 A 混合并加热至 75°C,在混合以后将相 B 加热至 70°C,然后将相 B 缓慢地加入相 A 中,同时均化。将乳液冷却,同时搅拌,并导入合适的容器中。

[0299] b. 眼影膏

[0300] 表 A4-2 :应用实施例 - 眼影膏

[0301]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
蓖麻油	蓖麻油	43.70	Honeywell Riedel-de Haen
棕榈酸乙基己酯	Cegesoft C24	6.00	Cognis
椰子(Cocos Nucifera)油	Lipovol C-76	7.00	Lipo Chemicals
白蜂蜡	Ewacera 12	6.00	H. Erhard Wagner
羊毛脂酸异丙酯	Ewalan IP	5.00	H. Erhard Wagner
鳄梨(Persea Gratissima)油和 氢化植物油	Avocado Butter	7.00	Impag
硬脂酸镁	硬脂酸镁	3.00	Sigma-Aldrich
双-羟基乙氧基丙基聚二甲基 硅氧烷	Dow Corning 5562 Carbinol Fluid	7.00	Dow Corning
聚二甲基硅氧烷/乙烯基聚二 甲基硅氧烷交联聚合物和二氧 化硅	Dow Corning 9701 Cosmetic Powder	5.00	Dow Corning
苯氧基乙醇(和)羟苯甲酯(和) 羟苯乙酯(和)羟苯丁酯(和)羟 苯丙酯(和)羟苯异丁酯	Uniphen P-23	0.30	Induchem
相 B			
	根据实施例 1b 的本发 明铝效应颜料	10.00	

[0302] 本发明铝效应颜料可以以相对于配制剂的总重量 5-22.0 重量%使用。余量由蓖麻油构成。

[0303] 将相 A 混合并加热至 85°C,然后将相 B 加入相 A 中,同时搅拌。在导入相应容器中以后,将混合物冷却至室温。

[0304] c. 洗浴凝胶

[0305] 表 A4-3 :应用实施例 - 洗浴凝胶

[0306]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
	根据实施例 1b 的本发明 铝效应颜料	0.50	
水	水	58.10	
丙烯酸酯共聚物	Carbopol Aqua SF-1	5.50	Lubrizol
相 B			
氢氧化钠	NaOH (10 重量%)	1.50	
相 C			
月桂醇聚醚硫酸钠	Texapon NSO	22.00	Cognis
椰油酰胺丙基甜菜碱	Tego Betain F 50	6.00	Evonik
PEG-7 甘油基椰油酸酯	Emanon HE	2.00	Kao Corp.
月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠	Setacin 103 Spezial	2.00	Zschimmer & Schwarz
相 D			
苯氧基乙醇(和)吡罗克酮乙醇胺 盐	Nipaguard PO 5	0.60	Clariant
芳香剂	Water Lily OA	0.20	Bell Flavors and Fragrances
氯化钠	氯化钠	1.60	VWR

[0307] 本发明铝效应颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.01-1.0 重量%使用。余量可由水构成。

[0308] 将相 A 混合并搅拌。其后加入相 B, 并将混合物搅拌直至实现均匀的外观。分开地称出相 C, 混合并加入相 AB 中。然后可再次搅拌混合物并单独地加入相 D。

[0309] d. 眼影饼

[0310] 表 A4-4 :应用实施例 - 眼影饼

[0311]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
云母	Silk Mica	17.00	VWR
一氮化硼	Softouch CCS 102	2.50	Momentive
硬脂酸锌	硬脂酸锌	7.00	VWR
滑石	滑石粉	43.50	Sigma-Aldrich
	根据实施例 1b 的本发明 铝效应颜料	20.00	
相 B			
聚二甲基硅氧烷	Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 5cs	5.00	Dow Corning
环五硅氧烷(和)聚二甲 基硅氧烷交联聚合物	Dow Corning 9040 Elastomer	5.00	Dow Corning

[0312] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 5.0-40.0 重量%使用。余量由滑石构成。

[0313] 将相 A 在高速混合机中以 2,500rpm 混合 30 秒。然后加入相 B,并将混合物在相同混合机中以 3,000rpm 混合 60 秒。最后,借助眼影膏压机在 150 巴下压制 30 秒而将粉末混合物压成形状。

[0314] e. 彩色染发膏 (Hair mascara)

[0315] 表 A4-5 :应用实施例 - 彩色染发膏

[0316]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
聚季铵盐-16	Luviquat FC 905 (Luviquat Excellence)	2.70	BASF
丙二醇	1,2-丙二醇	1.80	VWR
羟苯甲酯	4-羟基苯甲酸甲酯	0.20	Sigma-Aldrich
水	水	64.45	
相 B			
鲸蜡硬脂醇	Lanette O	5.00	Cognis
聚二甲基硅氧烷	Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 350cs	1.00	Dow Corning
鲸蜡硬脂醇聚醚-25	Cremophor A 25	2.00	BASF
羟苯丙酯	4-羟基苯甲酸丙酯	0.10	Sigma-Aldrich
相 C			
羟丙基纤维素	Klucel G	0.50	Ashland
硅酸铝镁	Veegum HV	0.50	R. T. Vanderbilt
水	水	19.00	
相 D			
	根据实施例 1b 的本发明铝 效应颜料	2.50	
苯氧基乙醇(和)羟苯甲酯(和) 羟苯丁酯(和)羟苯乙酯(和)羟 苯丙酯(和)羟苯异丁酯	Phenonip	0.20	Clariant
芳香剂	Blue Shadow ÖKO	0.05	Bell Flavors and Fragrances

[0317] 颜料可以以相对于制剂的总重量 1.0-10.0 重量%使用。余量可由来自相 A 的水构成。

[0318] 将相 A 和相 B 分开地加热至 80°C,然后将相 B 缓慢地加入相 A 中。在分开的容器中,将 Klucel 和 Veegum 加入相 C 的水中。然后将相 AB 冷却至 40°C,在冷却期间加入相 C 和相 D,同时搅拌。

[0319] f. 发用凝胶

[0320] 表 A4-6 :应用实施例 - 发用凝胶

[0321]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
	根据实施例 1b 的本发明铝效 应颜料	0.10	
丙烯酸二甲基牛磺酸铵/VP 共聚物	Aristoflex AVC	1.40	Clariant
柠檬酸	柠檬酸	0.10	VWR
水	水	55.10	
相 B			
PVP	Luviskol K 30 Powder	1.50	BASF
丙二醇、双(羟甲基)咪唑烷基脲、 羟苯甲酯、羟苯丙酯	Germaben II	0.20	International Speciality Products
三乙醇胺	三乙醇胺	1.20	VWR
水	水	40.40	

[0322] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.01-2.0 重量%使用。余量可由水构成。

[0323] 将颜料用来自相 A 的水搅拌,加入 Aristoflex AVC 和柠檬酸,同时搅拌,并以 800rpm 的速度混合 15 分钟。将相 B 溶解直至形成均匀溶液,然后将相 B 加入相 A 中并混合。

[0324] g. 爽身粉

[0325] 表 A4-7 :应用实施例 - 爽身粉

[0326]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
云母	Silk Mica	58.70	VWR
滑石	滑石粉	18.00	Sigma-Aldrich
一氮化硼	Softouch CCS 102	5.00	Advanced Ceramics
尼龙-12	Orgasol 2002 D/Nat	8.00	Arkema
硬脂酸镁	硬脂酸镁	6.00	Sigma-Aldrich
羟苯甲酯、羟苯丙酯	Rokonsal SSH-1	0.30	ISP Biochema
	根据实施例 1b 的本发明铝效应颜料	2.00	
相 B			
硬脂酸十三烷基酯(和)偏苯三酸十三烷基酯(和)二聚季戊四醇六辛酸酯/六癸酸酯	Lipovol MOS-130	2.00	Lipo Chemicals

[0327] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.2-5.0 重量%使用。余量可以由 Silk Mica 构成。

[0328] 将相 A 混合,然后将相 B 加入相 A 中,然后将混合物倒入合适的容器中。

[0329] h. 润唇膏

[0330] 表 A4-8 :应用实施例 - 润唇膏

[0331]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
氯化聚异丁烯(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	79.00	Calumet Penreco
霍霍巴 (Simmondsia Chinensis) 籽油	Jjoba Oil-Natural/Golden	2.00	BioChemica
辛基聚三甲基硅氧烷	Silcare Silicone 31M50	7.00	Clariant
硬脂基聚二甲基硅氧烷	Silcare Silicone 41M65	3.20	Clariant
氯化聚癸烯	Nexbase 2002	4.00	Jan Dekker
肉豆蔻酸异丙酯	肉豆蔻酸异丙酯	4.50	VWR
相 B			
	根据实施例 1b 的本发明铝效应颜料	0.10	
羟苯丙酯	4-羟基苯甲酸丙酯	0.20	Sigma-Aldrich

[0332] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.10–8.00 重量%使用。余量可由 Versagel ME750 构成。

[0333] 将相 A 加热至 85°C, 然后将相 B 的组分单独地加入相 A 中, 搅拌直至形成均匀的稠度, 然后倒入润唇膏容器中。

[0334] i. 唇线笔

[0335] 表 A4-9 :应用实施例 – 唇线笔

[0336]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
氢化椰油甘油酯类	Softisan 100	12.35	Sasol Wax
小烛树(Candelilla Cera)蜡	Ewacera 42	14.00	H. Erhard Wagner
硬脂酸镁	硬脂酸镁	6.00	Sigma-Aldrich
硬脂酸	Kortacid 1895	8.50	Akzo Nobel
氢化椰子油	Lipex 401	8.00	Aarhus Karlshamn
鲸蜡醇棕榈酸酯	Kahlwax 7157	7.00	Kahl
辛酸/癸酸甘油三酯	Liponate GC-K	3.60	Lipo Chemicals
大豆甘油酯类(和)牛油果树 (Butyrospermum Parkii)果脂	Lipex L'sens	15.00	Aarhus Karlshamn
生育酚乙酸酯	dl- α -生育酚乙酸酯	0.25	Jan Dekker
羟苯甲酯; 羟苯丙酯	Rokonsal SSH-1	0.30	ISP Biochema
相 B			
	根据实施例 1b 的本发 明铝效应颜料	25.00	

[0337] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 15-25 重量%使用。作为选择,除颜料外,还可加入其它色料和 / 或效应颜料。然而,应不超过最大颜料含量。

[0338] 将相 A 加热至 85°C,然后将相 B 加入相 A 中,同时搅拌,直至产生均匀材料。其后将混合物倒入棒模具中。

[0339] j. 唇膏

[0340] 表 A4-10 :应用实施例 - 唇膏

[0341]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
巴西棕榈蜡	Ewacera 34	4.50	H. Erhard Wagner
白蜂蜡	Ewacera 12	3.50	H. Erhard Wagner
小烛树(Candelilla Cera)提取物	Ewacera 42	4.00	H. Erhard Wagner
微晶蜡	TeCero-Wax 1030 K	7.20	TH.C. Tromm
鲸蜡醇棕榈酸酯	Kahlwax 7157	2.00	Kahl
氢化椰油甘油酯类	Softisan 100	5.00	Sasol Wax
矿脂	Penreco Blond	5.80	Calumet Penreco
鲸蜡硬脂醇乙基己酸酯	Luvitol EHO	10.70	BASF
生育酚乙酸酯	dl- α -生育酚乙酸酯	0.50	Jan Dekker
蓖麻油	蓖麻油	46.60	Honeywell Riedel-de Haen
相 B			
	根据实施例 1b 的本发明铝效应颜料	10.00	
羟苯甲酯、羟苯丙酯	Rokonsal SSH-1	0.20	ISP Biochema

[0342] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.5-21.0 重量%使用。余量可由蓖麻油构成。

[0343] 将相 A 加热至 85°C,然后将相 B 加入相 A 中并混合。然后将该混合物在 75°C 的温度下倒入唇膏模具中。

[0344] k. 眼线液

[0345] 表 A4-11 :应用实施例 - 眼线液

[0346]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
水	水	66.70	
水/炭黑分散体	MBD 201	3.00	Geotech
丙烯酸酯共聚物	Covacryl E14	10.00	LCW
硅酸铝镁	Veegum HV	1.00	C. H. Erbslöh
相 B			
丙二醇	1,2-丙二醇	3.00	VWR
三乙醇胺	三乙醇胺	1.40	VWR
相 C			
黄原胶	Keltrol CG-T	0.30	CP Kelco
相 D			
	根据实施例 1b 的本发明 铝效应颜料	3.00	
云母	Silk Mica	2.00	VWR
相 E			
硬脂酸	Kortacid 1895	2.80	Akzo Nobel
甘油硬脂酸酯	Aldo MS K FG	0.80	Lonza
油醇	HD-Ocenol 90/95 V	0.50	Cognis
苯氧基乙醇(和)羟苯甲酯(和) 羟苯乙酯(和)羟苯丁酯(和)羟 苯丙酯(和)羟苯异丁酯	Uniphen P-23	0.50	Induchem
相 F			
聚二甲基硅氧烷(和)三硅氧烷	Xiameter PMX-1184 Silicone Fluid	5.00	Dow Corning

[0347] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.5-8.0 重量%使用。余量可由水构成。

[0348] 将 Veegum 分散于相 A 中并搅拌 15 分钟,其后将相 B 加入相 A 中,然后将相 C 加入相 AB 中并再次搅拌 10 分钟。然后将相 D 加入相 ABC 中并加热至 75°C。现在同样将相 E 加热至 75°C 并加入相 ABCD 中。在冷却至 60°C 以后,加入相 F 并将混合物倒入合适的容器中。

[0349] 1. 摩丝

[0350] 表 A4-12 :应用实施例 - 摩丝

[0351]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
环五硅氧烷	Xiameter PMX-0245 Cyclosiloxane	8.60	Dow Corning
氯化聚异丁烯	MC30	4.00	www.sophim.com
聚二甲基硅氧烷(和)聚二甲基硅氧烷交联聚合物	Dow Corning 9041 Silicone Elastomer Blend	37.14	Dow Corning
角鲨烷	角鲨烷	5.74	Impag
异壬酸异壬酯	Dermol 99	10.16	Alzo International
氯化霍霍巴油	Jjoba Butter LM	2.15	Desert Whale
氯化霍霍巴油	Jjoba Butter HM	1.00	Desert Whale
C30-45 烷基聚甲基硅氧烷(和)C30-45 烯烃	Dow Corning AMS-C30 Cosmetic Wax	1.15	Dow Corning
硬脂基聚二甲基硅氧烷	Dow Corning 2503 Cosmetic Wax	0.47	Dow Corning
环五硅氧烷(和)聚丙基硅倍半氧烷	Dow Corning 670 Fluid	5.00	Dow Corning
相 B			
聚二甲基硅氧烷/乙烯基聚二甲基硅氧烷交联聚合物	Dow Corning 9506 Powder	16.02	Dow Corning
二甲基甲硅烷基化硅石	Covasilic 15	0.17	LCW

[0352]

滑石	滑石粉	5.00	Sigma-Aldrich
	根据实施例 1b 的本发明铝效应颜料	3.00	
相 D			
丙二醇、双(羟甲基)咪唑烷基脲、羟苯甲酯、羟苯丙酯	Germaben II	0.40	International Speciality Products

[0353] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.1-8.0 重量%使用。余量可由 Dow

Corning9041Elastomer 构成。

[0354] 将相 A 混合并加热直至每种事物都熔融。分开地称出相 B 并用高速混合机以 2,400rpm 混合 60 秒。将一半的熔融相 A 加入相 B 中并再次在混合机中以 2,400rpm 混合 30 秒。然后同样将其余部分的相 B 加入相 A 中并再次以 2,400rpm 混合 30 秒。最后将相 C 加入相 AB 中并再次在高速混合机中以 2,400rpm 混合 30 秒。

[0355] m. 指甲油

[0356] 表 A4-13 :应用实施例 - 指甲油

[0357]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
	根据实施例 1b 的本发明铝效应颜料	2.00	
相 B			
乙酸丁酯(和)乙酸乙酯(和)硝基纤维素(和)异丙醇	International Lacquers Nailpolish & Care Base 359	98.00	International Lacquers

[0358] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.1-10.0 重量% 使用。余量可由 International Lacquers Nailpolish 构成。

[0359] 将相 A 和相 B 混合,然后倒入合适的容器中。

[0360] n. 具有“柔软触感”效果的指甲油

[0361] 表 A4-14 :应用实施例 - 具有“柔软触感”效果的指甲油

[0362]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
	根据实施例 1b 的本发明铝效应颜料	2.00	
	Ceraflour 913	5.00	Byk Chemie
相 B			
乙酸丁酯(和)乙酸乙酯(和)硝基纤维素(和)异丙醇	International Lacquers Nailpolish & Care Base 359	93.00	International Lacquers

[0363] 颜料可以以相对于配制剂的总重量 0.1-10.0 重量% 使用。余量可由 International Lacquers Nailpolish 构成。

[0364] 应用实施例 31 :应用实施例 - 含水指甲油

[0365] 颜料可以根据 W02007/115675A2 应用实施例 1 用于含水指甲油中。颜料含量在此处相对于配制剂的总重量为 0.1-10.0 重量%,例如 1.5 重量%。

[0366] o. 眼影液

[0367] 表 A4-15 :应用实施例 - 眼影液

[0368]

INCI 名称	产品名	重量%	厂商/供应商
相 A			
水	水	70.10	
甘油	Pricerine 9090	6.00	Croda
相 B			
PEG-800	Polyglycol 35000 S	0.60	Clariant
尿囊素	尿囊素	0.30	3V
丙烯酰二甲基牛磺酸铵/VP 共聚物	Aristoflex AVC	0.80	Clariant
丙烯酸酯共聚物	Worlee Micromer CEK	5.00	Worlee

[0369]

	20/50		
相 C			
	根据实施例 1b 的本发明铝效应颜料	10.00	
二乙烯基聚二甲基硅氧烷/聚二甲基硅氧烷共聚物、C12-C13 链烷醇聚醚-3、C12-C13 链烷醇聚醚-23	Dow Corning HMW 2220 Non-Ionic Emulsion	6.00	Dow Corning
芳香剂	Water Lily OA	0.20	Bell Flavors and Fragrances
苯氧基乙醇(和)羟苯甲酯(和)羟苯丁酯(和)羟苯乙酯(和)羟苯丙酯(和)羟苯异丁酯	Phenonip	1.00	Clariant

[0370] 颜料可以以 0.10-17.00 重量%使用。余量可由水构成。

[0371] 搅拌相 A, 然后将相 B 的组分单独地加入相 A 中并搅拌直至形成均匀的稠度。其后将相 C 的组分单独地加入相 AB 中并搅拌直至再次形成均匀的稠度。

[0372] 应用实施例 5 :带卷涂覆

[0373] 应用实施例 5a :化学品试验

[0374] 根据对比例 3a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料、根据对比例

3a 的具有硅氧化物涂层的铝效应颜料和根据实施例 3b 的本发明铝效应颜料用于带卷涂覆方法中。将 8.0g 铝效应颜料糊和 8.0g Solvesso150 用刮刀彻底地分散直至混合物无斑点。然后加入 84.0g 聚酯清漆 42-00001 (PE 清漆) 或 84.0g 聚偏二氟乙烯并搅拌混合物, 然后用 5.0g Solvesso150 稀释。用有齿环搅拌器以 500rpm 进行搅拌 3 分钟。在 DIN4 杯中的粘度为 $100'' \pm 10$ 。

[0375] 使用螺旋刮片将这批清漆刮涂在 Alcan 铝 DIN A4 板 (编号 11) 上。将板立即转移至 280° 热烘箱中 55 秒。然后将板在水浴 (RT) 中骤冷。在最早 24 小时以后, 然后进行化学品试验。

[0376] 使涂覆的试板处于水平位置。在每种情况下将 1 滴盐酸 (HCl) 5% 和 1 滴氢氧化钠溶液 (NaOH) 5% 应用于板上。液滴尺寸的直径应为 20-25mm。然后将液滴用表面玻璃覆盖并保持 24 小时。其后将该滴用水除去并视觉上对比先前覆盖的表面与未覆盖的表面。此处使用 0-3 的评定等级 (0 = 无侵袭, 3 = 颜料的最大分解)。

[0377] 表 A5-1 : 应用实施例带卷涂覆 - 化学品试验

[0378]

实施例	颜料		化学品试验
ACE 5.1	根据 CE 3a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料	PE 清漆	3
ACE 5.2	CE 3a	PE 清漆	3
AE 5.3	实施例 3b	PE 清漆	0
ACE 5.4	根据 CE 3a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料	聚偏二氟乙烯	2
ACE 5.5	CE 3a	聚偏二氟乙烯	1
AE 5.6	实施例 3b	聚偏二氟乙烯	0

[0379] AE : 应用实施例

[0380] ACE : 应用对比例

[0381] 应用实施例 5b : 光谱测定

[0382] 根据对比例 3a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料、根据对比例 3a 的具有硅氧化物涂层的铝效应颜料和根据实施例 3b 的本发明铝效应颜料用于带卷涂覆方法中。将 8.0g 铝效应颜料糊和 8.0g Solvesso150 用刮刀彻底分散直至混合物无斑点。然后加入 84.0g 聚偏二氟乙烯并搅拌混合物, 然后用 5.0g Solvesso150 稀释。用有齿环搅拌器以 500rpm 进行搅拌 3 分钟。在 DIN4 杯中的粘度为 $100'' \pm 10$ 。

[0383] 使用螺旋刮片将这些清漆批料刮涂在 Alcan 铝 DIN A4 板 (编号 11) 上。将板立即转移至 280° 热烘箱中 15 秒或 95 秒。其后将板在水浴 (RT) 中骤冷。在最早 24 小时以后, 通过 Minolta CM-700d 分光光度计测定加热 15 秒的板的色值与加热 95 秒的板的那些的差。

[0384] 表 A5-2 : 应用实施例带卷涂覆 - 光谱测定

[0385]

实施例	颜料	清漆	色值	
			a	b
ACE 5.7	根据 CE 3a 湿法化学氧化且不具有硅氧化物涂层的铝效应颜料	PE 清漆	-0.48	-0.87
ACE 5.8	CE 3a	PE 清漆	-0.45	-0.73
AE 5.9	实施例 3b	PE 清漆	-0.18	-0.50

[0386] AE :应用实施例

[0387] ACE :应用对比例

[0388] 因此,具有和不具有硅氧化物涂层的湿法化学氧化的铝效应颜料显示出绿色(负 Δa 值)和蓝色(负 Δb 值)方向上色值的明显改变。另一方面,本发明颜料显示出在高热负荷的情况下明显更高的颜色稳定性。

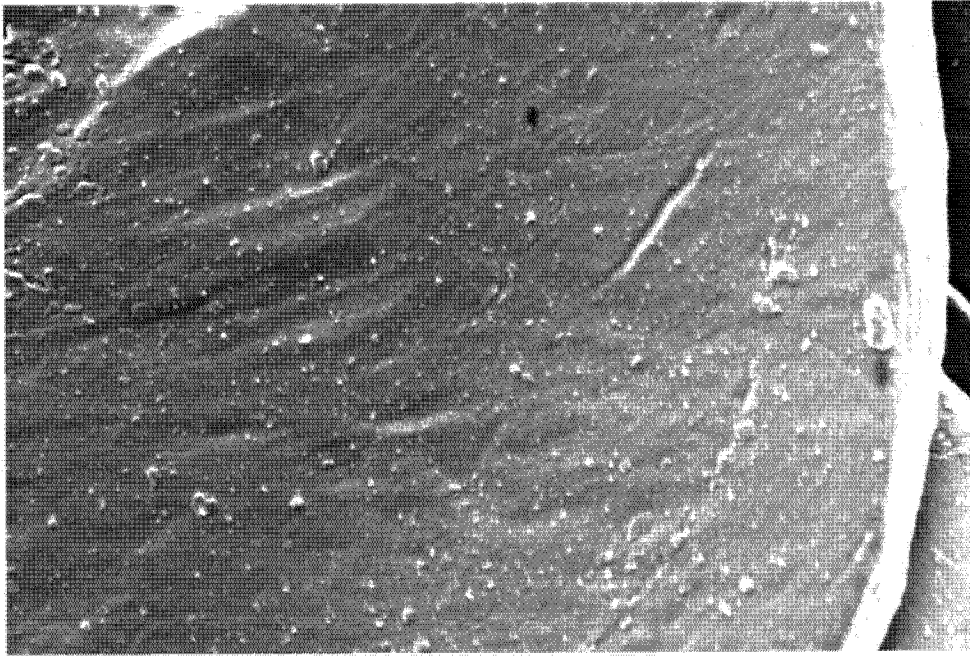


图 1

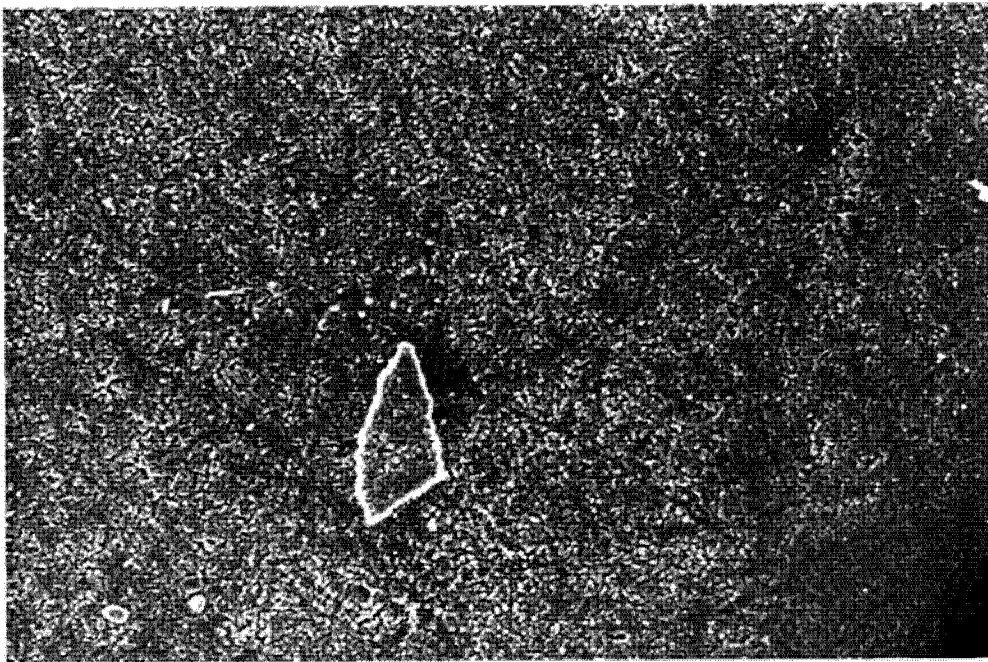


图 2

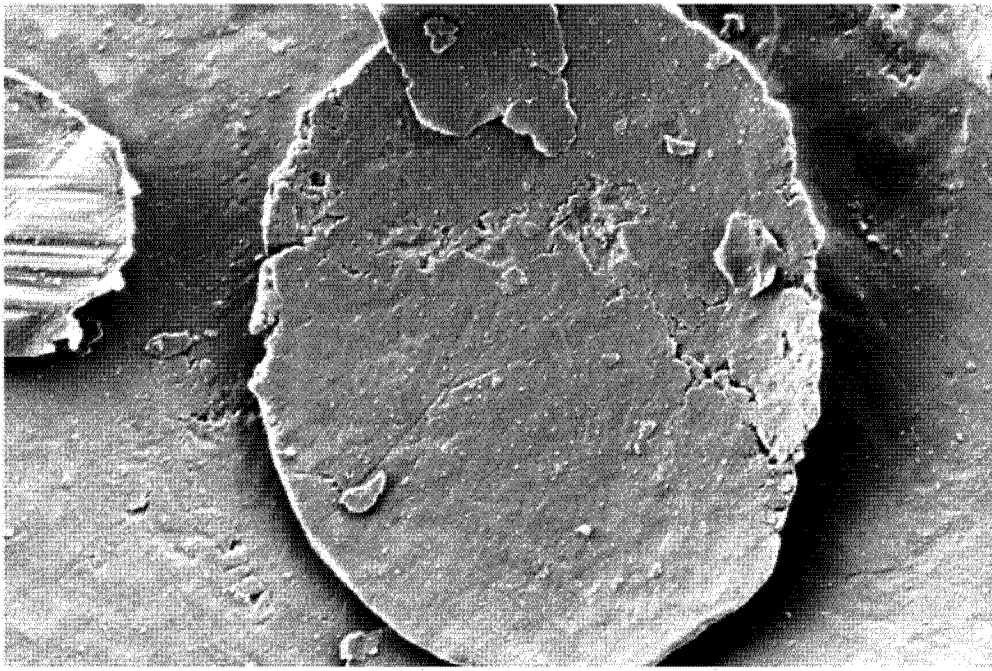


图 3

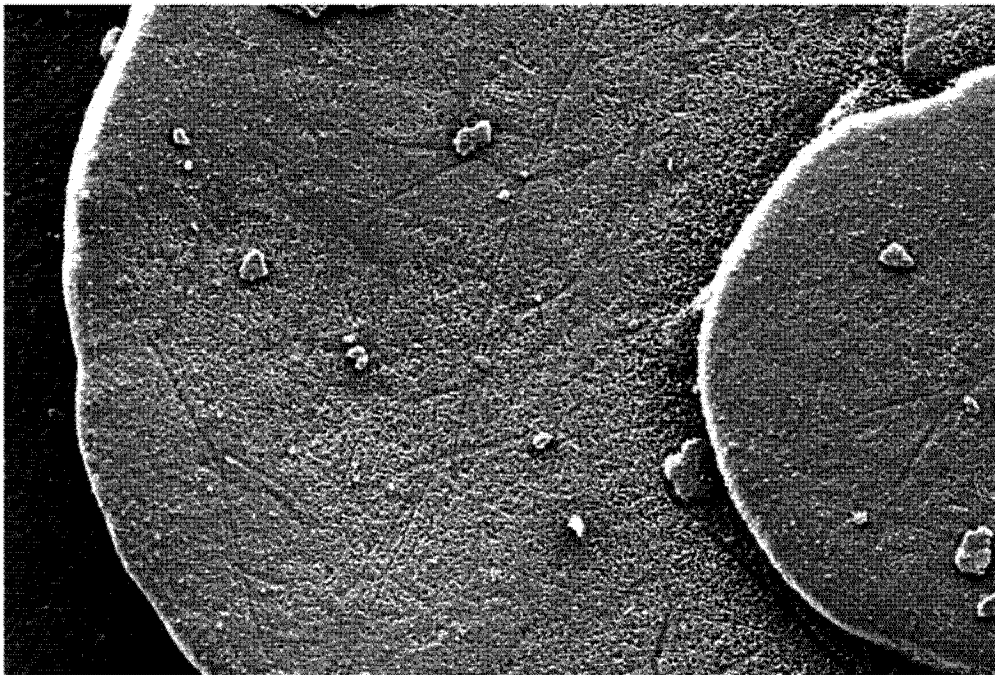


图 4

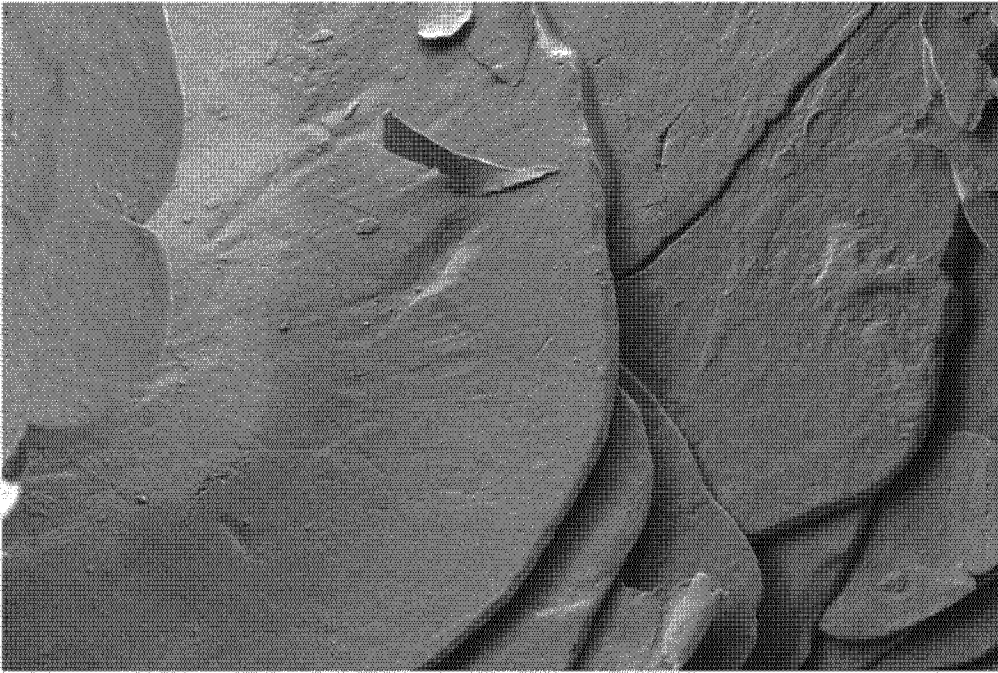


图 5



图 6

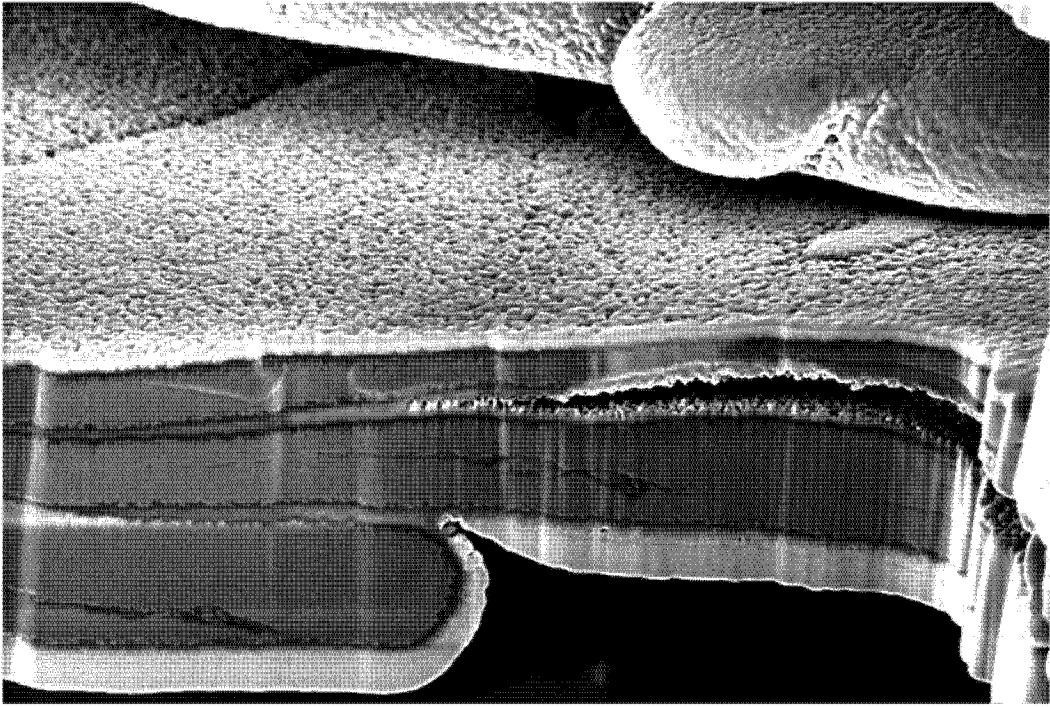


图 7

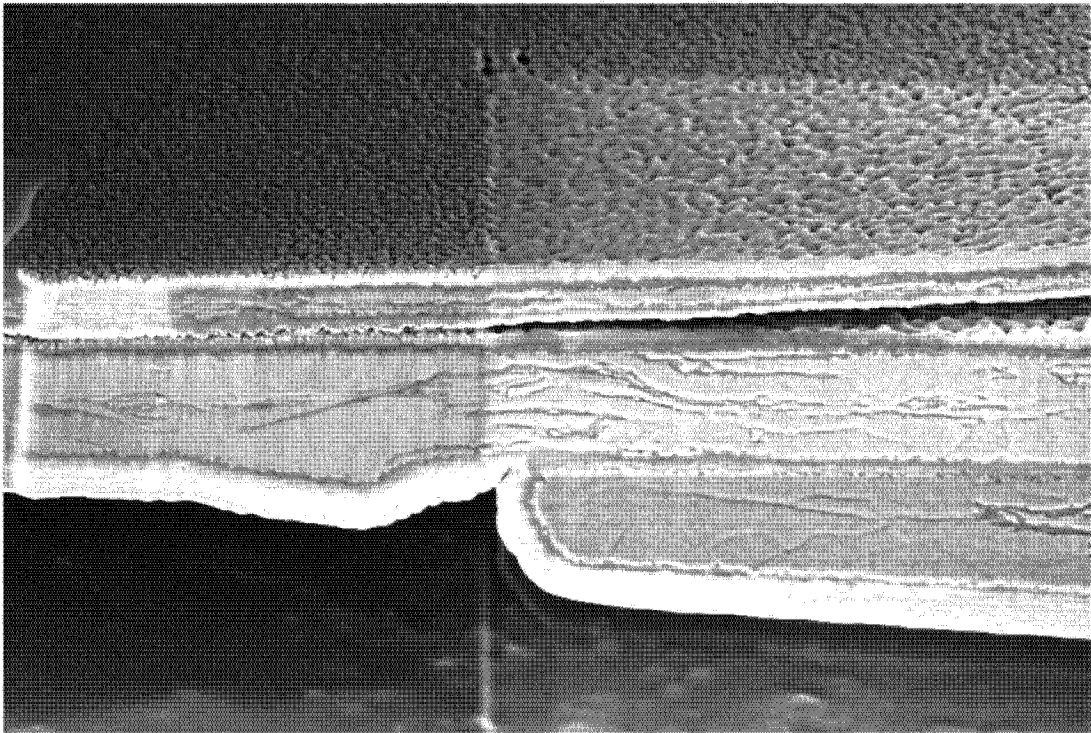


图 8

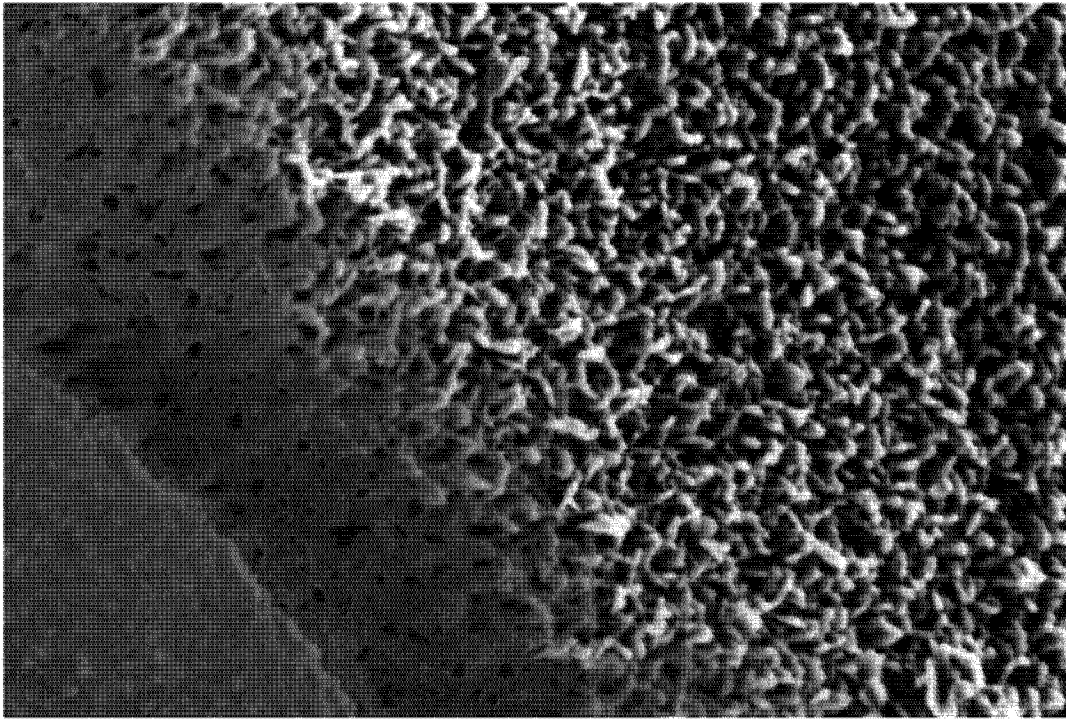


图 9

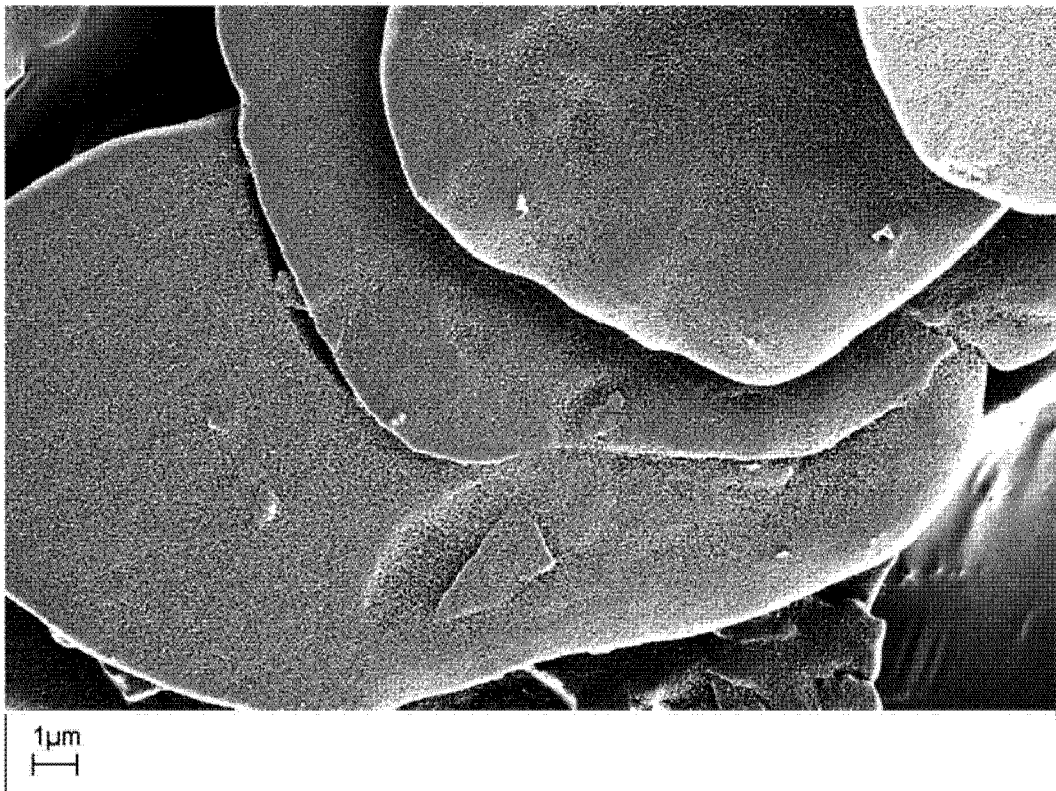


图 10

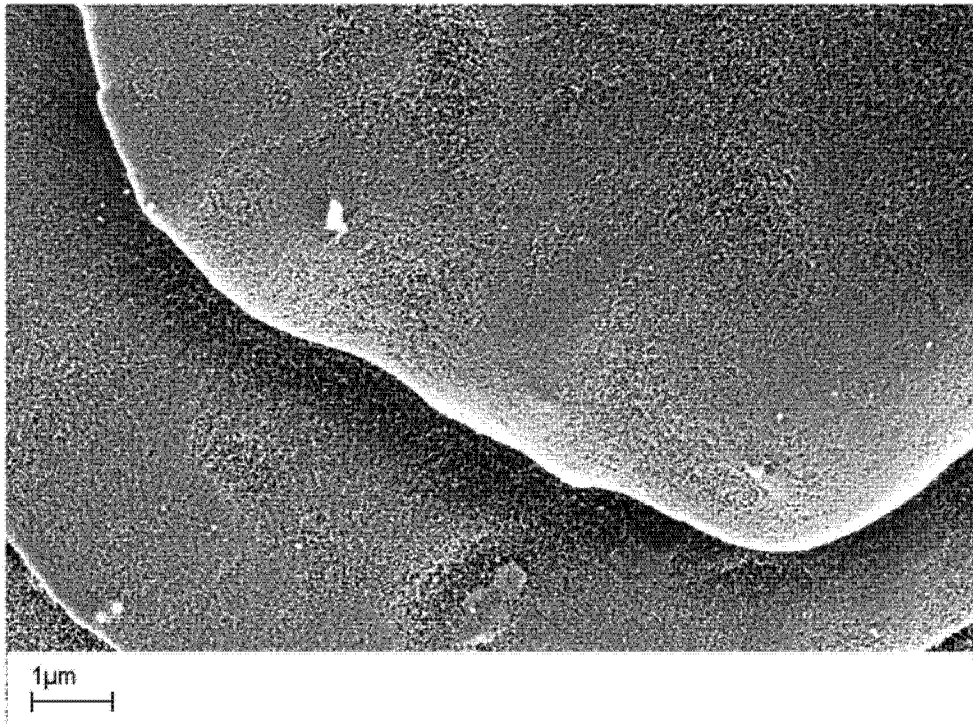


图 11

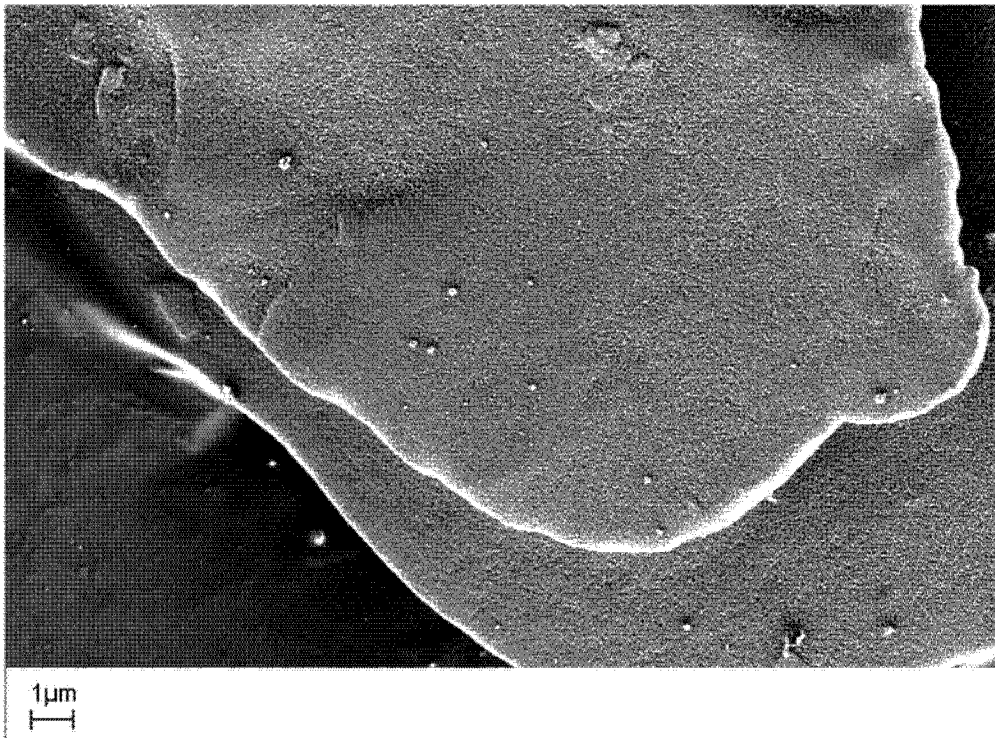


图 12

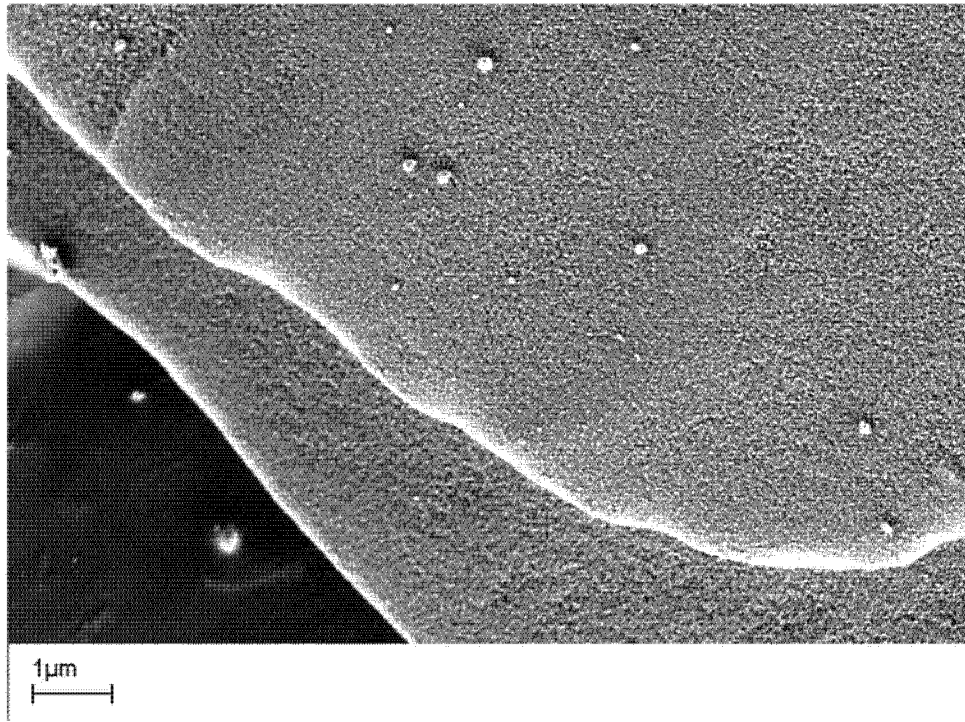


图 13

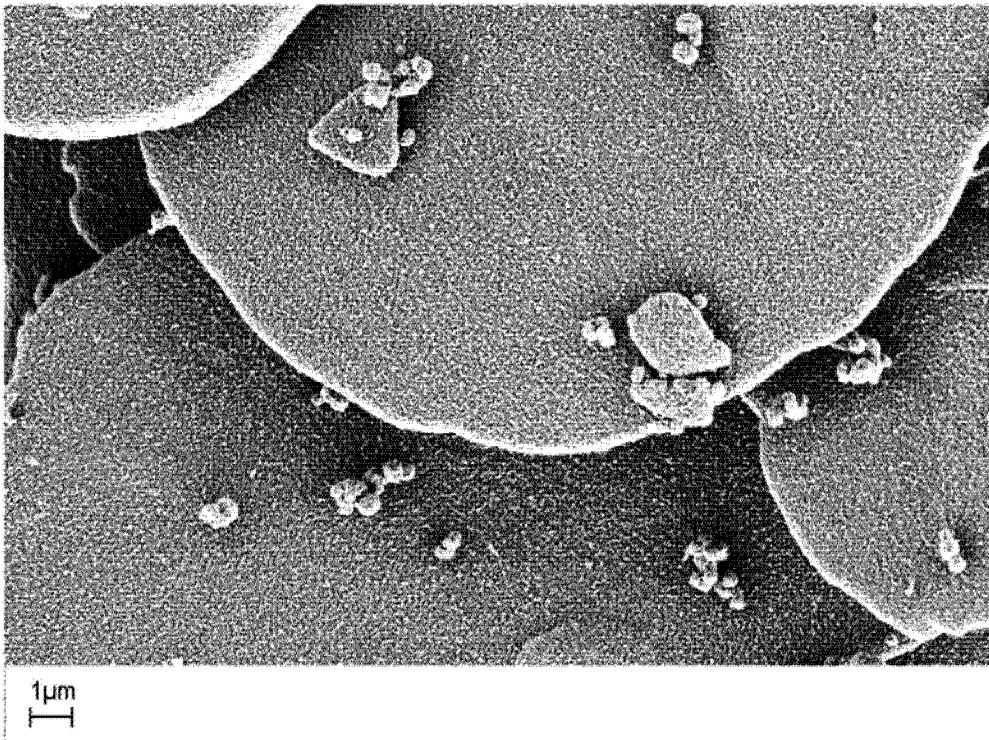


图 14



图 15