



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102443285 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 09

(21) 申请号 201110259368. 6

A61K 8/29 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 05

A61K 8/26 (2006. 01)

(71) 申请人 福州坤彩精化有限公司

地址 350314 福建省福清市城头镇海城路  
(元洪投资区)

(72) 发明人 袁占辉 谢秉坤 王莉玮

(74) 专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 11394

代理人 唐曙晖 刘明芳

(51) Int. Cl.

C09C 3/06 (2006. 01)

C09C 1/40 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

C09D 11/00 (2006. 01)

C08K 9/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

普鲁士蓝珠光效果颜料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由普鲁士蓝 ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) 包覆的透明或半透明无机片状材料,包括天然云母,合成云母,玻璃片,二氧化硅,氧化铝,氧化铁和氯化铋晶体以及由这些片状材料经过金属或金属氧化物包覆构成的物质等,形成的具有较高色浓度和光亮度的新型珠光效果颜料。其中上述的无机片状材料的粒径为 5-1000 微米,厚度为 0.1-5 微米厚,包覆的普鲁士蓝薄膜的厚度为 1-100 纳米。由普鲁士蓝制备的珠光效果颜料被广泛的应用于涂料,化妆品,油墨,塑料和皮革等行业。

1. 一种普鲁士蓝效果颜料的制备方法,其特征在于:将作为基片的无机片状材料以 1 : 4-8 固液比添加到反应器中的水中进行混合搅拌并升温至 60-95°C,优选 78-88°C,得到悬浮液;选自氯化铁、硝酸铁和硫酸铁中的铁盐溶液从反应器中的上述悬浮液的上部且在液面之上或之下加入,同时伴有亚铁氰化钾溶液从上述悬浮液的底部加入,并在反应过程中用氢氧化钠溶液保持反应体系  $\text{pH} = 3-5$ ,再过滤洗涤,烘干,得到普鲁士蓝效果颜料。

2. 根据权利要求 1 的制备方法,其中,铁盐是氯化铁。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的制备方法,其中,选自氯化铁、硝酸铁和硫酸铁中的铁盐与亚铁氰化钾以化学计量比添加。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的制备方法,其中,铁盐溶液的浓度 20-50wt%。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的制备方法,其中,亚铁氰化钾溶液的浓度 5-30wt%。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的制备方法,其中,无机片状材料为天然云母、合成云母、玻璃片、二氧化硅、氧化铝、氧化铁或氯氧化铋晶体,或在上述材料上涂覆有色或无色金属氧化物而成的材料,或它们的混合物。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的制备方法,其中,无机片状材料的平均粒径为 5-1000 微米,平均厚度为 0.1-5 微米。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的制备方法,其中,所得到的普鲁士蓝效果颜料中包覆的普鲁士蓝薄膜的平均厚度为 1-100 纳米。

9. 由权利要求 1-8 中任何一项的方法所制备的普鲁士蓝效果颜料。

10. 权利要求 9 的普鲁士蓝珠光效果颜料用于涂料、化妆品、油墨、塑料和皮革中的用途。

## 普鲁士蓝珠光效果颜料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种普鲁士蓝系列珠光效果颜料,具体而言由普鲁士蓝( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) 包覆的透明或半透明无机片状材料。

### 背景技术

[0002] 18 世纪有一个名叫狄斯巴赫的德国人,将黄色的晶体亚铁氰化钾  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  加入三氯化铁的溶液中,便产生了一种颜色很鲜艳的蓝色沉淀,第一个发明了普鲁士蓝。从此以后普鲁士蓝作为颜料被广泛的应用。

[0003] 自从上个世纪 60 年代,杜邦公司发明了珠光颜料以来,珠光颜料被广泛的应用于涂料,化妆品,塑料,皮革和油墨等领域。所有这些制备的珠光颜料,都是在天然云母,合成云母,玻璃片,二氧化硅,氧化铝,氧化铁和氯氧化铋晶体等无机透明或半透明片状材料的表面包覆钛,铁,锡等金属氧化物,光线经过这些薄膜的表面形成折射和反射的共同作用,最后由于薄膜厚度的不同,形成黄,红,紫,蓝,绿等颜色。通过上述原理形成的珠光颜料,它的蓝色效果是通过光学原理由光线形成的衍射色,因此此类珠光颜料的色浓度较低。

[0004] 为了克服上述珠光颜料的缺点,能够制造出具有较高蓝色色浓度的珠光颜料,专利(德国专利 No. 1192353 和美国专利 2995459) 提出了用有机色浆通过化学沉积的方式,制备出了以无机片状材料为基材的具有较高色浓度珠光颜料。但此种方式不适合制备高光亮度的珠光颜料,因为以这种着色方式包覆的珠光颜料,包覆在无机片材上的有机色浆的化学物质颗粒较大,使产生的珠光颜料的光亮度有较大的损失。同时,由这种方式制备的珠光颜料,由于大量的使用有机染料,对于人类生存的环境有巨大的破坏作用,因此此产品的规模化生产将被限制。

[0005] 寻找环保可靠的生产高色度蓝及相关的珠光颜料,成为精细化工企业的挑战课题。德国默克公司在美国专利 3951679 中揭示了用化学沉积法制备普鲁士蓝( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) 并在液相中将普鲁士蓝分子均匀的包覆在天然云母或包覆有带  $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  天然云母的表面,制备出高色度和高光亮度蓝及相关的珠光颜料。它采用的方法是,先将二价铁的磷酸盐经过化学沉积在云母或包覆有钛或锆的氧化物的云母表面形成一层薄膜,再加入亚铁氰化钾溶液( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ),形成亚铁氰化亚铁  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的白色物质。最后再加入氧化剂,比如氯酸钾( $\text{KClO}$ ) 等,形成普鲁士蓝( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) 薄膜。此方法采用间接法在云母或包覆有  $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  的天然云母的表面形成普鲁士蓝,工艺和过程复杂,同时引入过多的化学物质,对生产的废物处理以及环保都有影响。

[0006] 另外,美国专利申请公开号 US2009257816 公开了一种油墨,该油墨含有板状颜料颗粒,该板状颜料颗粒包括珠光颗粒,该珠光颗粒具有含选自普鲁士蓝等中的材料的涂层。该申请没有公开珠光颗粒的涂层是如何形成的。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是使用直接法提供化学原料环保、工艺过程简单、生产成本低廉的

制备普鲁士蓝效果颜料的方法。

[0008] 本发明的普鲁士蓝效果颜料的制备方法特征在于：将作为基片的无机片状材料以 1：4-8 固液比添加到反应器中的水中进行混合搅拌并升温至 60-95℃，优选 78-88℃，得到悬浮液；选自氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>)、硝酸铁 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 和硫酸铁 (Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 中的铁盐溶液从反应器中的上述悬浮液的上部且在液面之上或之下加入，同时伴有亚铁氰化钾 (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) 从上述悬浮液的底部加入，并在反应过程中用氢氧化钠 (NaOH) 溶液保持反应体系 pH = 3-5，再过滤洗涤，烘干。

### 具体实施方式

[0009] 本发明的普鲁士蓝系列珠光颜料制备方法包括：

[0010] 将作为基片的透明或半透明无机片状材料与水以 1：4-8 固液比在反应器中进行混合搅拌并升温至 60-95℃，优选 78-88℃，得到悬浮液；将一定浓度的选自氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>)、硝酸铁 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 和硫酸铁 (Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 中的铁盐溶液从反应器中的上述悬浮液的上部且在液面之上或之下加入，同时将一定浓度的亚铁氰化钾 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液从上述悬浮液的底部（即靠近反应器的底部）加入，并且同时添加浓度为 1% -10%（质量百分比）的 NaOH 溶液以保持整个的反应体系的 pH = 3-5。经目测反应结束，过滤洗涤，烘干（例如在 90-150℃ 下，优选 100-120℃ 下），即得所需的产品。

[0011] 其中，铁盐优选是氯化铁。

[0012] 优选的是，选自氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>)、硝酸铁 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 和硫酸铁 (Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 中的铁盐与亚铁氰化钾 (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) 以按照化学反应计量比的用量添加。

[0013] 优选的是，FeCl<sub>3</sub> 溶液的浓度 20-50%（重量百分比）。

[0014] 优选的是，亚铁氰化钾 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液的浓度 5-30%（重量百分比）。

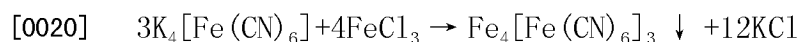
[0015] 优选的是，透明或半透明无机片状材料为天然云母、合成云母、玻璃片、二氧化硅、氧化铝、氧化铁或氯化铋晶体，或在上述材料上涂覆有色或无色金属氧化物而成的材料，或它们的混合物。

[0016] 优选的是，无机片状材料的粒径为 5-1000 微米，厚度为 0.1-5 微米厚。

[0017] 优选的是，包覆的普鲁士蓝薄膜的厚度为 1-100 纳米。

[0018] 本发明的特点是采用直接法，化学原料环保，工艺过程简单，生产成本低廉。本发明的由普鲁士蓝制备的珠光效果颜料被广泛的应用于涂料，化妆品，油墨，塑料和皮革等行业。

[0019] 以下用氯化铁为例来说明化学反应机理：



[0021] 以亚铁氰化钾和三氯化铁为原料，按照上述的化学计量比添加。其中亚铁氰化钾的浓度在 5% -30%（重量百分比），最佳浓度在 10% -20%。三氯化铁的浓度在 20% -50%（重量百分比），最佳浓度 30% -40%。作为基片，适用于本发明的透明或半透明的无机片状材料或者在此材料上涂覆有色或无色金属氧化物而成的一种颜料。该无机片状材料如是天然云母，合成云母，玻璃片，二氧化硅，氧化铝，氧化铁，氯化铋晶体，上述材料涂覆有色或无色金属氧化物而成的材料，或它们的混合物。其中上述的无机片状材料的平均粒径为 1-1000 微米，优选 5-1000 微米，更优选 8-800 微米范围，更优选在 10-500 微米范围，进

一步优选在 12-250 微米,再进一步优选在 15-100 微米范围,尤其在 20-80 微米范围。基片的平均厚度为 0.1-5 微米厚,优选 0.5-5 微米,尤其优选 1-4 微米。包覆的普鲁士蓝薄膜的厚度为 1-100 纳米,优选 2-80 纳米,更优选 3-70 纳米,进一步优选 5-65 纳米,更进一步优选 8-60 纳米,尤其优选 10-60 纳米,特别优选 15-55 纳米,最优选 20-50 纳米。

[0022] 在本发明中反应温度一般设定在 60-95℃,优选 78-88℃。设定在 78-88℃ 获得了特别好的总体效果,例如反应速度合适,包覆层致密、平整,色浓度好。

[0023] 在本发明中,玻璃基片的平均粒径是通过使用马尔文公司的 MasterSizer 2000 来测量的。

[0024] 颜料产品的普鲁士蓝包覆层厚度测定:

[0025] 取样品用作为粘结剂的聚氨酯树脂和作为溶剂的乙醇调配成涂料进行刮涂,干燥,用微切片机进行切片,然后用 SEM(扫描电子显微镜)测定切片中每个包覆粒子的普鲁士蓝包覆层厚度,针对随机选取的 10 个颗粒的测定值取平均值。

[0026] 色度的测量

[0027] 使用聚氨酯树脂(作为粘结剂)和乙醇(作为溶剂)来分散颜料使其浓度达到 3wt. %。制作刮涂卡(draw-down card),使用 Minolta 色彩分析仪(CR300)测定色度。测试红-绿指数和黄-蓝指数,通过下面的公式 1 计算得到色度 C,其中 a 是红-绿指数,而 b 是黄-蓝指数。

[0028] (公式 1)  $C = \sqrt{a^2 + b^2}$ 。

[0029] 色差的检查:

[0030] 用色差仪检验以上制作的刮涂卡(色卡)颜色,与标准色卡样比较,符合  $\Delta L$ (亮度)  $\pm 0.6$ 、 $\Delta a$ (红绿度)  $\pm 0.3$ 、 $\Delta b$ (黄蓝度)  $\pm 0.3$  的公差范围。

[0031] 以下实施例用于进一步说明本发明,但不限制本发明。

[0032] 实施例 1

[0033] 在反应器中,200 克平均粒度为 20um 天然云母包覆  $TiO_2$  干涉蓝珠光颜料(KC225)作为包覆基片加入 800 克的水进行搅拌(-400rpm/min),升温到 85℃,得到悬浮液。38%浓度(w/w)  $FeCl_3$  溶液以 7.5ml/min 的速度从悬浮液的上方且在液面之下加入,同时 29%浓度  $K_4Fe(CN)_6$  溶液以 0.5ml/min 的速度从悬浮液的下方(悬浮液的底部,即靠近反应器的底部)加入,并用 10% NaOH 溶液保持体系的 pH = 3.3,边加料边搅拌反应。当反应进行到 120 分钟,停止反应(用色差仪测量色值来判断),上述的体系呈现深蓝色。将上述的体系经过过滤,洗涤,在 120℃下烘干干燥 1 小时,就可得到具有高色浓度蓝色的珠光效果颜料。普鲁士蓝包覆层平均厚度为 35 纳米。

[0034] 实施例 2

[0035] 重复实施例 1,只是以 200 克平均粒度为 30um 天然云母包覆  $Fe_2O_3$  金色珠光颜料(KC300)作为包覆基片,反应的时间为 80 分钟,即可得到绿色珠光效果颜料。普鲁士蓝包覆层平均厚度为 30 纳米。

[0036] 实施例 3

[0037] 重复实施例 1,只是以 30um 天然云母包覆  $TiO_2$  干涉红珠光颜料(KC219)为包覆基材,即可得到蓝紫双色珠光效果颜料。普鲁士蓝包覆层平均厚度为 37 纳米。

[0038]

---

色度评价	色度
实施例 1	45.0
实施例 2	43.6
实施例 3	41.7
<b>Iriodin®221</b>	<b>29.7</b>

[0039] **Iriodin®** 221 :Merck KGaA, Darmstadt 制造的具有平均粒径为 11.4  $\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  单层涂层的具有蓝色干扰色的珍珠光泽颜料。